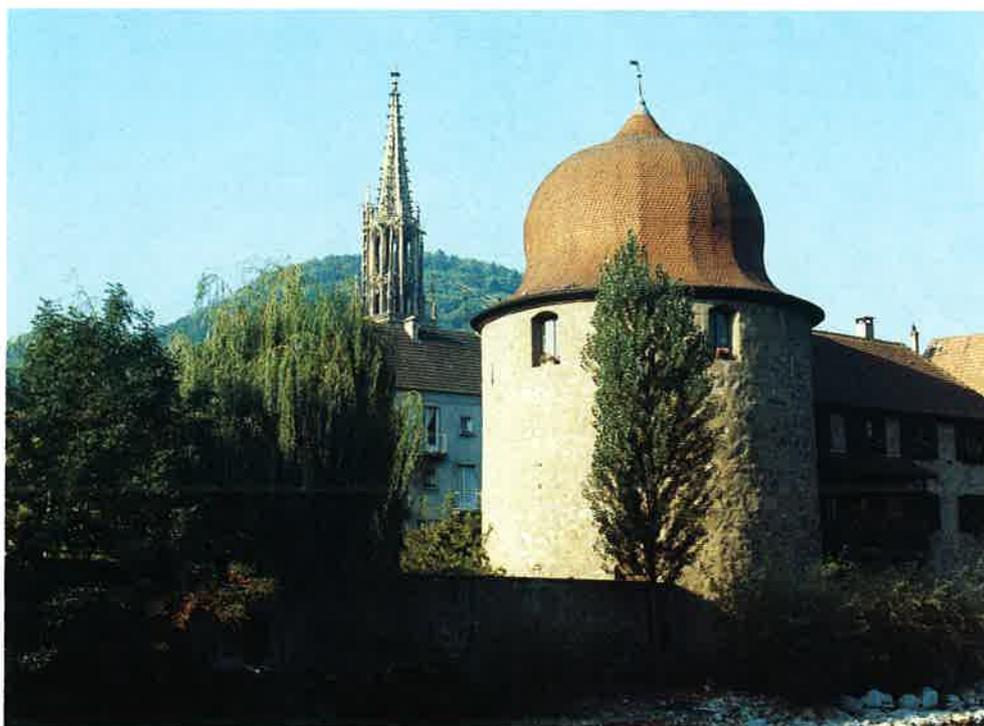


l'actualité chimique

MULHOUSE - THANN, France
3-6 octobre 1989

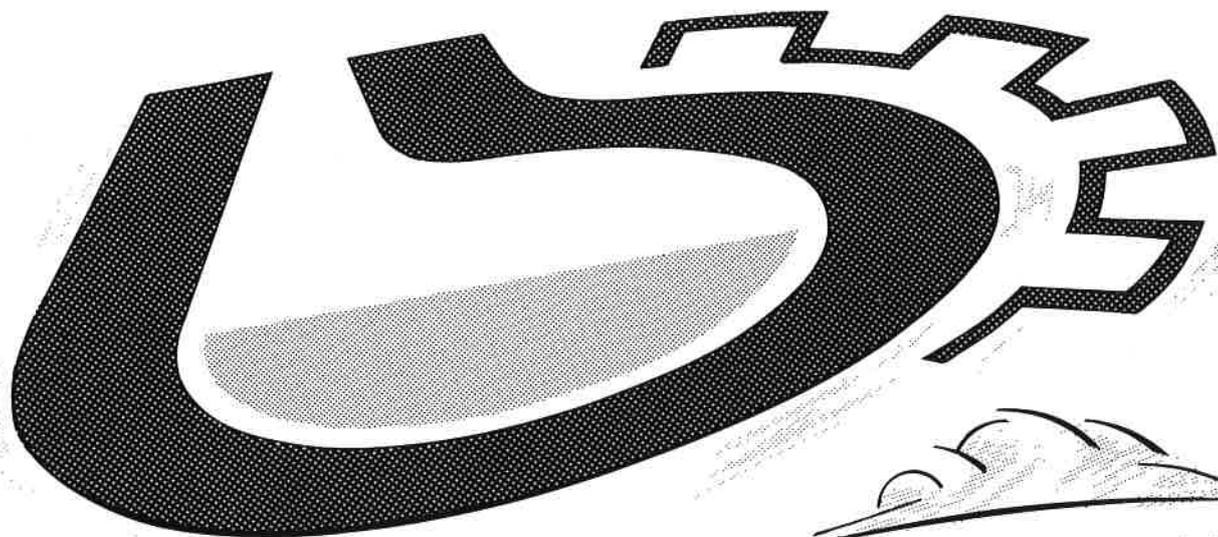
ORGABROM 89



p. 125

INTERCHIMIE 89

UN MONDE D'AVANCE



Le carrefour des sciences,
des techniques et de la
santé.

Avec Interchimie, profitez
du Salon du Laboratoire, de
Physique 89 et d'Hôpital-
Expo. A ne pas manquer.

Avec INTERCHIMIE 89, Paris devient capitale mondiale
de la chimie du 4 au 8 décembre.

Pendant 4 jours, venez prendre le pouls de la chimie
d'aujourd'hui et de demain.

Venez découvrir les secteurs de pointe, les matériels les plus
performants, les procédés inédits...

Venez rencontrer ceux qui cherchent et qui inventent, ceux
qui innovent et qui gagnent, ce sont vos partenaires de demain...

Venez suivre un cycle de conférences sur le futur de la chimie...

Avec INTERCHIMIE 89, un monde d'avance s'ouvre à vous.

Un monde de savoir faire et d'innovations. Un formidable
tremplin pour préparer votre avenir.



INTERCHIMIE 89

EXPOSITION INTERNATIONALE DES PROCÉDES ET MATÉRIELS DE GENIE CHIMIQUE

4-8 DEC 1989 PARIS-NORD VILLEPINTE

COMMUNICATION SEPIC - 17, RUE D'UZES - 75002 PARIS - TEL.: 45.08.03.21

| | |
|--|-------|
| A propos par M. Bohy, | V |
| Informations générales | VI |
| Manifestations | IX |
| • Rappel des manifestations | XIII |
| Informations didactiques pour les enseignements supérieurs de chimie | XVIII |
| Livres | XX |
| Articles généraux | |
| • Aspect biologique du transport de l'oxygène : modélisation M. Momenteau | 95 |
| • Comparaison entre bibliographie informatisée et bibliographie manuelle en chimie. Exemple choisi : acide pyroglutamique et dérivés S. Jugé et D. Bouis | 111 |
| • Les caractères spécifiques de la réactivité du brome J.-R. Desmurs, I. Jouve, B. Gérard et P. Zimmermann | 121 |
| • Il y a cinquante ans, la découverte du francium J.-P. Adloff | 127 |
| Enseignement | |
| • Contribution de l'informatique à l'enseignement de la théorie des groupes ponctuels M. Chabanel | 130 |
| Petites annonces | 134 |
| Table des annonceurs | 134 |
| Fiches catalyse | |
| • N° 18 : Les mesures de surface et de porosité | XXIII |

Comité de rédaction

Président : Marcel Bohy
rédactrice,
adjointe au président :
Thérèse Chaudron

Roland Audebert
ESPCI (Paris)

Jean-Pierre Billon

Paul Caro
CNRS Meudon

Alain Chauvel
IFP (Rueil-Malmaison)

Marc Chérest
délégué publications (SFC)

Pierre Clément

Henri Dangeard

Jean-Claude Depezay
Paris V

Pierre Fillet
vice-président de la SFC

Roland Gauguin

Michel Goffier
Université Paris-Sud

Georges Maire

Jacques Metzger
IPSOI et Université Marseille

Jacques Millet
EDF

André Picot
ICSN (Gif-sur-Yvette)

Jean Weill-Raynal

Fabrication

Jacqueline Zundel

Relations extérieures, promotion et publicité

Gérard Perreau

Directeur de la publication

Jacques Metzger



Publication analysée par
Chemical Abstracts Service

Abonnements 1989

(6 numéros)

Membres de la SFC et de la SCI
Les membres des deux sociétés bénéficient
d'un prix d'abonnement préférentiel de 430 F
(TTC) à cette revue.

Non-membres

France 750 F (TTC)

Europe et autres pays 850 F

(envoi par avion + 200 F)

Chèques au nom de la SFC, CCP 7078-60 U
Paris

En vente uniquement au siège de la SFC.

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : (1) 43.25.20.78.

Télécopie : (1) 43.25.87.63.

On peut réussir sans la Presse Professionnelle. Mais tellement moins vite.

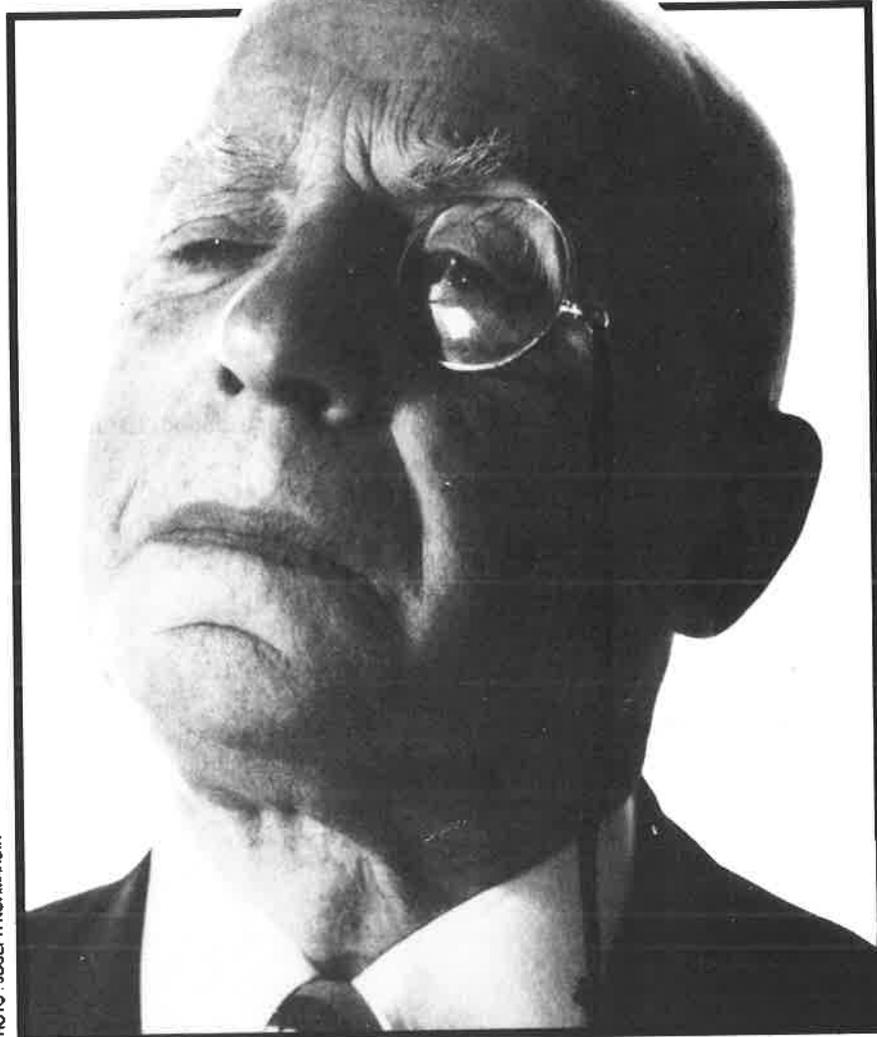


PHOTO : JOSEPH NORMANDIN

La Presse Professionnelle s'engage en permanence sur la qualité de sa rédaction. C'est sa raison d'être.
Tout ce qui est nouveau, utile, performant est d'abord dans cette presse-là.
Avec elle, on progresse plus vite.

La Presse Professionnelle sait mettre en valeur tous les acteurs d'une profession. C'est sa vocation.
Tout ce qui bouge, se fait, se dit, c'est d'abord dans cette presse-là.
Avec elle on réussit plus vite.

Moteur de tous les progrès et de tous les succès, la Presse Professionnelle est
le miroir fidèle de chaque profession.

La Presse Professionnelle, le média de tous les succès.



A PROPOS...

Peugeot/Rhône Poulenc : des paris risqués ?

Lorsque l'on vend, directement ou indirectement, des produits de grande consommation, peut-on encore être rationnel, mesuré, objectif dans ce que l'on en dit ?

Depuis trois ans, Rhône-Poulenc a choisi de défendre le bien-fondé de l'emploi d'un des composants essentiels des lessives ménagères : le tripolyphosphate de soude (TPP). Certes, un chiffre d'affaires important (de l'ordre du GF) est en jeu. Seuls les fâcheux (mais il y en a) s'en of-fusqueront.

Après avoir rappelé autrefois que les lessives ne sont qu'un parmi d'autres (et pas le plus important) des apports de P_2O_5 à l'environnement, et qu'à tout prendre, le mieux est de déphosphater un maximum d'effluents ménagers, industriels et agricoles, Rhône Poulenc choisit aujourd'hui, d'une part, de montrer que le lien P_2O_5 -eutrophisation est bien moins évident qu'il n'y paraît et, d'autre part, que les substituts du TPP ne sont pas sans inconvénients.

Henkel, le «lessivier» allemand qui a racheté en France la marque *Le Chat* propose cette poudre «sans phosphates» comme «respectueuse de l'environnement» et il a compris que le slogan de Rhône-Poulenc «Faut pas prendre les verts pour des bleus» pourrait bien lui être destiné.

A vrai dire, Henkel commercialise en France bien d'autres marques (celles de Cotelte et Foucher : *Supercroix*, *Mir*, *Xtra*), qui ne sont pas sans phosphates et, dans une certaine mesure, elle exporte en France pour tenter d'exploiter ce qu'elle a mis au point en RFA pour plaire aux «Grünen».

Degussa, qui produit la Zéolithe A, substitut présenté comme «écologique» du TPP (et qui offre aussi le NTA, ce chélatant folklorique mis en avant dans les années 60 quand on craignait d'être encombré par HCN sous-produit de l'acrylonitrile), reste plus discret pour l'instant, laissant le lessivier de Cologne faire de la propagande de son produit et attendant tranquillement que les législateurs interdisent les phosphates (comme en Suisse, mais des Suisses ont aussi limité la teneur en NTA parce que pas encore «tout à fait sûr»!).

Jacques Calvet, lui aussi, persiste et signe. Depuis longtemps, il s'est fait le porte-parole de ceux qui pensent que les pots catalytiques sont une solution coûteuse à un faux problème, ou plus exactement à un problème mal posé. Aujourd'hui, on pense que c'est parce que le plomb est nocif qu'on le supprime des carburants ou que (comme le dit le président de Peugeot lui-même), c'est à cause des «pluies acides» que la mécanique bruxelloise s'est mise en route. Tout le monde oublie que c'est de la côte ouest des USA que tout est parti.

Il est vrai qu'on va consommer massivement d'une ressource rare : Pt et Rh, mal recyclable (en fait, c'est probablement surtout l'acier inox des pots qui intéressera les ferrailleurs). Il est vrai qu'on consomme aujourd'hui en France dans les diesels presque autant de gas-oil, pour lequel on ne fait rien (pudiquement, il ne faut pas embêter les transporteurs), que

de super pour lequel on va faire les pieds au mur. On va réduire les taxes sur le super «sans plomb» - soit, mais 0,5 franc de moins par litre, c'est 10 GF de moins par an pour le Trésor. Il faudra bien les trouver ailleurs, même si c'est transitoire.

En réponse à une question du *Monde*, Jacques Calvet affirme : «Certains, quand ils ne se jugent pas assez forts pour s'opposer, collaborent : ce n'est pas mon cas». C'est courageux de le dire et c'est bien de mettre au point des petits moteurs «propres». Cependant, les choses ne sont pas simples et il faut aussi avoir le courage de reconnaître que le doublement de la part de marché de Peugeot l'an dernier en Finlande doit bien davantage aux cabrioles de Vaatanen qu'à la mise au point d'un moteur propre et économe. Pire encore, on sait bien que ce qui a manqué cruellement au Lion et au double chevron ces dernières années, ce sont des modèles «haut de gamme» dont les «150 de moyenne» ne seront guère écologiques», pot ou pas.

Renault est plus prudent, même s'il n'en pense pas moins. C'est sans doute plus sage, même si c'est moralement décevant et scientifiquement frustrant. J'ai eu l'occasion de le dire dans ces colonnes, la publicité pour les automobiles saura, le moment venu, utiliser l'écologie comme elle a manié hier l'argument sécurité ou comme, en ce moment, elle manipule l'instinct de puissance. Ceci traduit le fait qu'il ne peut y avoir de lien rationnel et stable entre l'évolution technologique et le comportement commercial en matière des biens de consommation.

Nous sommes maintenant entrés dans une période, qui sera probablement longue, de contestation systématique du progrès technologique. Il ne faut ni s'en lamenter, ni s'en réjouir. C'est simplement une dimension nouvelle, certainement pas totalement inutile, que tous ceux qui sont engagés dans la mise en œuvre des applications de la science doivent maintenant prendre en compte.

Poursuivant une large «aggiornamento», l'Académie des Sciences, après avoir, il y a trois ans, mis en place un Comité des Applications de l'Académie des Sciences (CADAS), vient de créer, avec un groupe d'industriels, la Fondation pour le Développement de la Science et de ses Applications.

L'Académie souhaite ainsi «contribuer au dialogue indispensable entre le monde de la recherche et les milieux économiques et industriels».

On ne peut que se réjouir de cette nouvelle initiative. Il est vrai que malgré les grands progrès accomplis, il reste encore beaucoup à faire pour que le développement des connaissances scientifiques et celui des compétences techniques aillent de pair et que les deux domaines se fertilisent l'un l'autre pleinement. Cela étant, cependant, on restera entre «techniciens».

Au-delà des conséquences technologiques et économiques de la science, n'est-ce pas aujourd'hui son impact «sociologique» qu'il devient essentiel de prendre en considération et urgent de corriger pour, tout de même, le bien de tous ?

M. Bohy

INFORMATIONS GÉNÉRALES

Les plastiques en France et en Europe

1988, année bonne partout et pour tout, sinon pour tous, l'a été, naturellement, aussi pour les matières plastiques.

La production mondiale a dépassé les 80 Mt, l'Europe restant le premier consommateur avec 25,5 Mt contre 24,5 aux USA et 10 au Japon.

La consommation française a été de 3,3 Mt. La production, qui a dépassé les 4 Mt a permis un bel excédent d'export (importations 1,9 Mt - exportations 2,66 Mt), laissant un solde positif de près de 5 GF.

Les grands thermoplastiques représentent plus de 80 % de notre production, mais moins de 75 % de nos besoins, le reste étant constitué par les thermodurcissables et les thermoplastiques spéciaux (polyamides, polyacétals, polycarbonates, silicones, etc.).

Le chiffre d'affaires des producteurs est de l'ordre de 30 GF. La transformation qui en dérive réalise de son côté un chiffre de l'ordre de 70 GF qui, évidemment, ne comprend pas l'activité des transformateurs intégrés, fort importante en particulier dans l'emballage alimentaire : pots de yaourt et bouteilles d'eau sont réalisés «en ligne».

Par grands types de polymères, la situation de la production française se présente de la manière suivante.

PVC : il demeure notre plus grand produit, devançant largement, avec plus de 1 Mt, le PEbd qui reste en deçà des 800 000 t, alors qu'en Europe, les deux polymères sont à égalité avec 4,5 Mt.

Les polyéthylènes restent dominés par le PE conventionnel basse densité : 785 000 t et par le haute densité 240 000 t, mais le basse densité linéaire progresse rapidement et atteint maintenant 150 000 t.

Contrairement aux basses densités dont le niveau de consommation laisse un large excédent exportable, le polyéthylène haute densité est le seul polymère dont nos besoins dépassent notre production. Nous n'avons jamais cru vraiment au PEhd, alors que notre consommation : 300 000 t atteint la moitié de celle du PEbd conventionnel : 600 000 t, notre production se situe à 240 000 t seulement.

En revanche, avec 575 000 t, nous sommes le plus important producteur européen de **polypropylène** dont la croissance continue de dépasser celle des autres thermoplastiques.

Le **polystyrène** enfin se situe à 370 000 t pour les qualités injection et extrusion et à 165 000 t pour l'expansible.

Avec plus de la moitié des emplois, l'emballage et le bâtiment sont les plus grands

consommateurs de thermoplastiques.

Produits «classiques» et emplois «de masse» sont les apparences auxquelles chacun est confronté quotidiennement en ce qui concerne les «plastiques». Éléments de confort, ceux-ci apparaissent aujourd'hui (ou certains veulent les faire apparaître) comme objets de nuisances. En fait, les polymères (plastiques, fibres et élastomères) sont un peu comme un iceberg à l'envers. Une énorme part visible cache une fraction immergée extrêmement complexe dans sa composition et dans ses emplois. Si les statistiques professionnelles cernent bien la première, les caractéristiques de la seconde demeurent largement confidentielles. Ces deux mondes ne s'ignorent pas ; cependant, leurs caractéristiques sont très différentes.

Aucun grand chimiste mondial n'est absent du domaine, mais la façon de s'y développer

diffère considérablement selon les firmes. Les désengagements (et inversement les engagements) spectaculaires se sont multipliés ces dernières années dans les produits de masse où les acteurs sont encore trop nombreux, en Europe en particulier. En revanche, dans les polymères spéciaux, les leaders mondiaux sont jusqu'ici peu nombreux et stables, ce qui signifie que les profits que l'on retire de ce genre d'activité ne sont pas aussi grands que l'imaginent les tenants des produits «à haute valeur ajoutée» qui oublient, ou qui ne savent pas, que ce sont également des produits «à hauts coûts ajoutés» et aussi «à haute compétence incorporée».

Malheureusement, la France, faute d'une recherche importante et persévérante depuis 50 ans, ne brille pas dans ce domaine comme dans celui des produits de masse. Après tout, on ne peut être partout à la fois.

Neste : un pétrochimiste finlandais efficace

La Finlande, on l'oublie (ou, souvent, on l'ignore) est, comme l'Autriche ou la Suède, membre de l'Association Européenne de Libre Echange. Elle ne commerce pas davantage avec son grand voisin de l'Est qu'avec la RFA ou la Suède. Grande (les deux tiers de la France), peu peuplée (à peine 5 millions d'habitants), sa principale richesse est le bois. Si le papier ne représentait que 25 % des exportations de l'industrie forestière en 1950, il constitue aujourd'hui l'essentiel (70 %) des ventes. Si la Finlande est au sixième rang mondial pour la production de pâte, elle atteint le deuxième rang, juste après le Canada, pour la production de papier, en particulier pour l'impression des magazines, ce qui explique que Rhône-Poulenc soit allé exploiter là-bas, dans une filiale commune avec Neste, son excellent know-how dans le domaine des latex butadiène styrène pour le couchage du papier (la papeterie finlandaise consomme près de 100 000 t d'émulsions diverses pour le couchage sur machine).

La chimie finnoise est celle d'un petit pays (elle «pèse» environ 10 % de la nôtre) et se concentre en un petit nombre d'entreprises dominées par deux groupes aux ambitions internationales affirmées : Kemira dans les engrais et Neste en pétrochimie.

Kemira fait les 2/3 de son chiffre d'affaires à l'étranger. Sa capacité de production d'engrais (8 Mt/an) le place au second rang européen après Norsk Hydro. Ses implantations en Belgique et au Royaume-Uni (par acquisitions) posent cependant de difficiles problèmes d'adaptation et de modernisation, de même que la production en Fin-

lande, approvisionnée en ammoniac soviétique. On notera que Kemira a démarré une unité de gazéification de tourbe (le procédé HTW de URBK) pour alimenter un petit tube de synthèse de 80.000 t/an de NH_3 .

Neste est un peu le Elf finlandais : entreprise à capitaux publics, elle importe (d'URSS) et raffine la dizaine de millions de tonnes de brut consommées annuellement pour le pays.

Porvoo est le plus grand complexe industriel de Neste, et le plus important de Scandinavie. La raffinerie est équilibrée et moderne ; ses deux distillations (capacité totale 10Mt/an) sont flanquées d'un craqueur et d'un réformeur catalytiques, d'une unité d'essence d'alkylation et d'un atelier de 80 000 t/an de MTBE. On est prêt pour le «sans plomb», déjà largement distribué.

La pétrochimie voisine est fondée sur un craqueur moyen : 230 000 t/an d'éthylène. Il alimente une production de 180 000 t/an de polyéthylène basse densité (procédé classique haute pression National Distillers) et un nouvel atelier de polypropylène (120 000 t/an, procédé Himont). Des petites unités de PVC (80 000 t) et de polystyrène (35 000 t) travaillent sur monomère importé. Une unité de phénol au cumène de 85 000 t alimente une activité phénoplastes (et aminoplastes) importante.

Lorsque Union Carbide s'est désengagé de la pétrochimie en Europe dans les années 70, c'est Neste qui a acquis l'usine de Stegnunsund, en Suède, qui a été le berceau du développement industriel du procédé basse pression lit fluidisé de polymérisation de l'éthylène. Aujourd'hui, on ignore souvent que Stegnunsund est probablement le com-

plexe le plus moderne et le plus puissant de production de polyéthylène européen, avec une capacité de 440 000 t/an (il reçoit une partie de son éthylène, 250 000 tonnes, du craqueur voisin que Statoil a racheté à Esso).

Pour poursuivre son développement européen, Neste allait saisir des opportunités majeures en Belgique (que, curieusement, les Finnois situent en «Central Europe») en acquérant en 1986 l'unité de 120 000 t de PP de Himont à Beringen. Sur ce site, une nouvelle ligne de 120 000 t (qui, comme Porvoo, utilise le nouveau procédé Spheripol de Himont) située Neste parmi les 5 producteurs européens au dessus de 350 000 t/an.

En s'alliant avec Petrofina dans Finaneste (dont le finlandais détient le tiers) dans les vapocraqueurs d'Anvers, Neste s'assure, lorsqu'un nouveau craqueur projeté sera construit, une ressource de 350 000 t/an d'éthylène. Last but not least, la prise de contrôle de l'essentiel de la pétrochimie portugaise fait dès à présent de Neste un des plus gros producteurs européens de PE, à égalité avec BP et Enichem.

Par cette opération, Neste s'assure 300 000 t/an d'éthylène, 180 000 t/an de PEbd (haute pression CdF Chimie), 60 000 t de PP (procédé japonais). L'ensemble n'a eu jusqu'ici que des résultats médiocres. On peut penser que, sous la houlette ferme et réaliste des finlandais, ceux-ci s'amélioreront, mais il faudra investir...

Par certains côtés, le développement de la pétrochimie de Neste rappelle celui d'ATO ou de CdF Chimie dans les années 60-70. Cependant, sans marché intérieur, il a fallu que Neste essaime très vite hors de ses frontières. C'est probablement sa chance aujourd'hui d'être installé (et raisonnablement intégré) de la Suède au Portugal. Belle et surprenante réussite à suivre pour un pétrolier... qui n'a pas de pétrole !

Les labradors détecteurs de fuites d'éthylène !

L'usine de polyéthylène de Neste à Stegnun-sund en Suède, consomme environ 400 000 t d'éthylène annuellement. Les rejets d'hydrocarbures à l'atmosphère autorisés pour l'unité s'élèvent à 1 800 t/an. Les pertes actuelles sont estimées à 1 000 t et Neste a décidé de les réduire à 500 t/an d'ici à 5 ans.

En dehors des équipements de détection classiques utilisés par les rondiers, Neste a recours aux services de deux chiens labrador pour détecter rapidement les petites fuites. Leur sensibilité olfactive et leur mobilité leur permettent de déceler des fuites de 20 g/heure, considérées comme indécélables par les moyens classiques (en ordre de grandeur, on notera que 20 g/h, c'est deux tonnes/an). Le dressage des chiens n'est pas terminé. C'est donc une expérience encore en cours. L'avenir dira si elle est un succès ou si on y renonce comme les Hollandais l'ont fait pour la recherche des fuites de gaz naturel.

Les verres non oxygénés pour la transmission dans l'IR

La mise en oeuvre de matériaux vitreux transparents dans le moyen infrarouge fait l'objet de nombreuses recherches en raison, en particulier, de l'intérêt pratique que présenteraient de tels matériaux (microchirurgie utilisant le laser à CO₂ par exemple). Trois conditions doivent être réunies :

- 1) pertes optiques réduites permettant de transmettre des puissances suffisantes ;
- 2) vitrification aisée autorisant la préparation de préformes de taille importante pour la préparation de fibres ;
- 3) durabilité chimique notamment vis-à-vis des solutions aqueuses afin d'éviter les pertes par absorption entraînées par les vibrations O-H.

Les verres chalcogénés ont fait l'objet d'études nombreuses. S'ils répondent aux conditions 2 et 3, ils possèdent en revanche des atténuations importantes dues probablement à des transitions électroniques.

Les verres halogénés ont des caractéristiques intéressantes. Les verres fluorés, par exemple, possèdent une transparence supérieure à celle des verres silicatés. Leur utilisation est cependant limitée à 3 µm en raison de la masse trop faible de l'ion halogène qui entraîne des absorptions dues à des vibrations cation-fluor situées à des fréquences relativement élevées. Les verriers ont donc envisagé des verres chlorés, bromés ou iodés. On peut citer les verres à base de chlorure de zinc ou de chlorure de bismuth. Ces matériaux répondent aux critères 1 et 2, mais malheureusement pas au critère 3. En raison de leur hygroscopicité, ils n'ont pas connu de développement industriel.

Dans une note à l'Académie des Sciences (*CR Acad. Sci.*, Paris, t.309, Série II, p. 191-194, 15 juin 1989), Brigitte Tsoigny, Jean-Jacques Videau, Bernard Tanguy et Josik Portier ont montré que la préparation d'eutectiques de sulfure et d'halogénures (Br, I) de plomb permettait de préparer des verres répondant de façon satisfaisante aux trois conditions précitées. La température de fusion de PbS est trop élevée (1114 °C) pour accepter une vitesse de trempe raisonnable, mais l'eutectique PbS, PbI₂, riche en iodure, fond à 374 °C.

Les spectres IR de Pb₃S₂I₆ cristallisé et celui du verre proche impliquent une analogie structurale qui conduit à penser que ces matériaux seraient plutôt des vitrocéramiques contenant de très petits nodules de Pb₃S et PbI₂.

Orkem devient le numéro un européen des verres et résines acryliques

«Une transaction exemplaire dans un cadre européen» et qui préfigure des opérations du même genre a été signée en juillet entre Orkem et Enimont. Cet accord prévoit un échange d'activité entre les deux groupes.

Enimont prendra le contrôle des activités d'Orkem dans les domaines du polyéthylène basse densité radicalaire (390 000 t dans les deux sites de Dunkerque et de Carling/St-Avoid) et du polyéthylène basse densité linéaire standard (100 000 t à Dunkerque), ainsi que les moyens de recherche et de commercialisation liés en Europe à ces activités.

Pour sa part, Orkem reprendra à Enimont la société Vedril, qui produit en Italie et en RFA du polyméthacrylate de méthyle.

Les deux partenaires partageront la propriété du vapocraqueur de Dunkerque (capacité actuelle d'éthylène 270 000 tonnes/an, devant atteindre d'ici octobre 1989, 320 000 tonnes/an). Au cours du deuxième semestre 1989, les modalités de leur coopération dans l'exploitation et le développement de ce vapocraqueur seront mis au point.

Cet accord entre dans les stratégies d'Enimont et d'Orkem visant à l'internationalisation et à la rationalisation de leurs activités, stratégie nécessaire pour créer dans la CEE des groupes compétitifs sur les marchés mondiaux.

Enimont a été constitué à la fin de 1988 pour regrouper les activités chimiques du groupe pétrolier italien nationalisé ENI et la majeure partie des opérations chimiques et de raffinage de Montedison. Enimont occupe une position dominante en Europe, dans le secteur des matières plastiques. Le groupe qui produit 1,35 Mt d'éthylène est déjà le leader européen. Il étudiera par la suite de relier Dunkerque au réseau européen d'éthylène. Sa production de PE atteint 1 million de tonnes, soit 13 % de la capacité européenne (leader européen), celle-ci atteindra désormais 19 %.

Orkem projette de faire de Vedril sa base en Italie. Grâce à cet apport, le groupe va également pratiquement doubler sa capacité de production de méthacrylate de méthyle et deviendra le numéro un en Europe (environ 25 % du marché).

Rhône-Poulenc Chimie fabriquera la cyclodextrine sous licence japonaise

Rhône-Poulenc a acquis une licence exclusive pour la fabrication et la commercialisation des cyclodextrines auprès de l'institut Riken et de la société Nihon Shokuhin Kako. Ce contrat couvre l'Europe de l'Ouest, l'Amérique du Nord et du Sud et l'Afrique.

Les cyclodextrines (des oligosaccharides cycliques dérivés de l'amidon par transformation enzymatique) ont des propriétés permettant de stabiliser et de protéger les molécules actives, de réduire la volatilité des arômes et des parfums ou de masquer les mauvais goûts et les mauvaises odeurs.

Le procédé original de l'institut Riken est biochimique et sans utilisation de solvant, il permet de fabriquer, dans des conditions économiques très compétitives, des cyclodextrines très pures.

Rhône-Poulenc, qui commercialise déjà sous

la marque *Rhodocap* les cyclodextrines de Nihon Shokuhin Kako, développera la même gamme de produits à partir de ce procédé, dans son usine de Melle, dès 1990.

Cet accord entre dans le cadre de la stratégie de renforcement de Rhône-Poulenc Chimie sur le marché des additifs alimentaires, avec le lancement de nouvelles spécialités à forte valeur ajoutée.

la fabrication de complexes coextrudés. Dans des applications comme l'emballage de viandes, de poissons, de plats cuisinés ou les bouteilles de sauces et de condiments, ces complexes se substituent avantageusement aux matériaux traditionnels.

par une croissance interne - qui s'est accélérée depuis les années 80 - et par des acquisitions vers des activités complémentaires.

Rappelons que 80 % de la production de Rhône-Poulenc sont exportés et que la croissance annuelle de ce secteur s'élève en moyenne à 8 %.

L'industrie automobile (nouvelles applications) et les fluides modifiés (taux de développement le plus rapide) sont les deux marchés dont la croissance est la plus forte.

Socabu : augmentation de la capacité de caoutchouc éthylène-propylène à Notre-Dame-de-Gravenchon

La société Socabu, filiale d'Exxon Chemical et de Total Chimie, prévoit de porter la capacité de production de caoutchouc éthylène-propylène (EPR) de son usine de Notre-Dame-de-Gravenchon de 65 000 à 80 000 tonnes/an. La mise en service est prévue pour la fin de 1990. Le projet comportera également des améliorations de la qualité des produits et du contrôle du procédé.

La demande en EPR a été plus importante que prévue et devrait continuer à croître de 4 à 5 % par an dans les années 1990. L'expansion de Socabu représente une étape des projets mondiaux d'Exxon Chemical concernant l'EPR, qui incluent l'expansion de la capacité de production récemment annoncée de l'usine de Baton Rouge à 85 kt/an.

Aérosols, CFC et ozone

Le Comité Français des Aérosols tient à apporter les précisions suivantes :

à l'échelon mondial, seulement 25 % du tonnage de CFC produits sont utilisés par l'industrie des aérosols, les autres secteurs en consommant 75 %. Pour être efficaces, les mesures doivent donc être globales, et porter sur l'ensemble des utilisations.

En ce qui concerne la France, soucieuse des problèmes de l'environnement, notre industrie s'est engagée volontairement, le 7 février dernier, à réduire l'usage des CFC de 90 %, dans un délai de moins de deux ans, soit d'ici le 31 décembre 1990.

Dans un délai de quelques mois, notre industrie va donc être désengagée de cette importante question.

Orkem/Monsanto : anhydride maléique à Dunkerque

Orkem envisage de construire une unité d'anhydride maléique à Dunkerque sous procédé Monsanto (oxydation catalytique du butane en lit fixe). L'opération sera menée en coopération avec Monsanto qui participera au capital. La capacité initiale s'élèvera à 54.000 t/an.

Pour ce projet, Monsanto et Orkem ont choisi la sécurité du réacteur tubulaire traditionnel et non le nouveau procédé d'oxydation Du Pont-Monsanto en lit transporté.

Air Products construit une unité d'alcool polyvinylique

La société Air Products and Chemicals, Inc., a entrepris les études pour la réalisation d'une unité d'alcool polyvinylique de 30.000 t/an de capacité. La production de cette installation, qui sera située aux Etats-Unis sur la côte du Golfe du Mexique, s'ajoutera aux 50 000 t/an de production de l'usine de Calvert City, dans le Kentucky.

Rhône-Poulenc construit un centre d'étude et de développement des matériaux silicone

Rhône-Poulenc Chimie a entrepris la construction d'un laboratoire de recherche : le Centre d'étude et de développement des matériaux silicones. Un nouveau bâtiment comportant deux types d'espace, l'un figé pour les machines, l'autre modulable pour la recherche, va regrouper les activités de son secteur Silicone provenant :

- d'une part, de la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc qui a démarré ses premières fabrications industrielles suite à des accords de procédés passés avec General Electric, en 1948, et qui s'est implantée en 1953 à Saint-Fons (le secteur sud, ex-Usine Silicones Rhodorsils-USR),

- d'autre part, de l'héritage de la société Saint-Gobain, travaillant sur procédés Dow Corning, également situé à Saint-Fons après l'entrée de Saint-Gobain dans le groupe Rhône-Poulenc (secteur nord de Saint-Fons, ex-SISS).

Héritière du savoir-faire des deux leaders mondiaux de la profession, Rhône-Poulenc a, par la suite, développé son propre réseau de filiales dans le monde.

Aujourd'hui, ce secteur d'activité de Rhône-Poulenc Chimie réalise un CA de 2,2 GF (avec 11% du marché mondial). Rhône-Poulenc occupe la 3^e place dans le monde et est également le leader européen.

La politique du groupe est de se développer

L'AFPIC Chimie et le recrutement des jeunes

L'AFPIC Chimie organise et finance, dans le cadre du dispositif de la formation en alternance, des cycles de perfectionnement post BTS-DUT chimie physique ou biologie, avec l'aide des organismes suivants : IUT Orsay, ENCPB, ESG, ESTBA.

L'AFPIC Chimie indemnise la quasi-totalité des dépenses engagées pour former et rémunérer le jeune recruté.

Elle peut présenter une sélection de candidats munis de l'une des formations complémentaires qui suit : contrôle et régulation, méthodes physico-chimiques d'analyse, microbiologie industrielle, instrumentation - maintenance - qualité, bioexpérimentation industrielle, hygiène de la production et contrôle de qualité des produits agro-alimentaires.

Fabrice Dubot, AFPIC Chimie, 40, avenue Hoche, 75008 Paris. Tél. : 45.63.60.41.

Atochem/Nippon Gohsei : collaboration dans les copolymères éthylène-alcool vinylique (EVOH)

Atochem et Nippon Gohsei (groupe Mitsubishi) étudient la construction d'une unité de production européenne d'EVOH.

Cette unité, dont le démarrage pourrait intervenir fin 1991, serait implantée sur un site de production d'Atochem qui en serait l'opérateur.

Conçue selon un procédé mis au point et déjà utilisé par Nippon Gohsei à Mizushima (Japon), la nouvelle installation disposerait d'une capacité de production initiale de 10 000 tonnes/an.

L'EVOH est un des matériaux plastiques les plus performants comme barrière aux gaz (oxygène et gaz carbonique notamment). Il est utilisé dans l'emballage alimentaire de longue conservation où ses qualités lui valent un essor très rapide, en particulier dans

L'Actualité Chimique
(1) 43.25.20.78
Fax : (1) 43.25.87.63

MANIFESTATIONS À VENIR

22^e Assemblée générale de la GDCh

BONN (RFA), 18-22 septembre 1989

Renseignements : Gesellschaft Deutscher Chemiker, Abteilung Tagungen, Varrentrappstrasse 40-42, Postfach 90 04 40 (télécopie : (069) 7917-475.

JEPO 17

AMBLETEUSE, 25-29 septembre 1989

Les 17^e Journées d'études des polymères sont organisées par le GFP. Elles sont un lieu de rencontres où les discussions sont les plus larges possibles.

La tradition est que chaque participant présente une communication orale sur ses travaux ou, pour les industriels, sur des travaux plus généraux liés à l'activité de leur entreprise. Les JEPO regroupent en général une cinquantaine de participants.

Renseignements : C. Loucheux et M. Morcellet, Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, URA/CNRS n° 351, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : 20.43.49.64.

Aspects nouveaux de la naissance d'un médicament : l'apport de l'informatique

PARIS, 28 septembre 1989

Cette journée des ISF fera le point de l'amélioration de la spécificité, de l'efficacité et de la réduction des coûts de la recherche pharmaceutique qu'apporte l'informatique. Dans chaque secteur d'application, les différents moyens matériels et logiciels disponibles seront présentés et objectivement comparés.

L'accroissement résultant du potentiel et de la qualité d'un centre de recherche sera ainsi mis en évidence.

Pour conclure, un exposé prospectif sur les besoins de l'an 2000, suivi d'une table ronde, donnera un éclairage actualisé sur la puissance des méthodes de recherche d'aujourd'hui et sur leur évolution.

Plusieurs sociétés spécialisées exposeront leurs produits, matériels et logiciels et présenteront des démonstrations expérimentales sur des cas types.

Renseignements : Francine Laborie, ISF, 19,

rue Blanche, 75009 Paris. Tél. : (1) 48.74.83.56.

Séminaire et exposition sur la conception moléculaire assistée par ordinateur

LONDRES, 5-6 octobre 1989

La conception moléculaire assistée par ordinateur évolue très rapidement et une mise à jour des connaissances et des derniers développements est essentielle. C'est l'objectif de cette manifestation.

Renseignements : IBC Technical Services, Bath House (3rd Floor), 56 Holborn Viaduct, London EC1A 2EX, Grande-Bretagne.

Philosophie et histoire

VIENNE (Autriche), 6-7 octobre 1989

Ce 2^e Symposium est organisé par l'Institut de Chimie Analytique de l'université technique de Vienne et par la Société Autrichienne de Microchimie et de Chimie Analytique. La manifestation est patronnée par le groupe de travail «Chimie analytique» de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes.

Thèmes retenus :

- philosophie de la chimie analytique,
- histoire de la chimie analytique,
- la chimie analytique et le 21^e siècle,
- tendances futures dans l'enseignement de la chimie analytique.

Renseignements : Prof. M. Grasserbauer, Institut für Analytische Chemie, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Autriche.

1^{re} Journées européennes sur les apports de la thermodynamique contemporaine (JETC)

COMPIEGNE, 11-13 octobre 1989

Les JETC sont organisées par le Club Thermodynamique du Comité des Relations Industrielles (CRIN-CNRS), avec la participa-

tion du Club CRIN «Maîtrise de l'énergie», le Centre Européen de Réflexion et d'Etude en Thermodynamique (CERET) et l'Université de Technologie de Compiègne (UTC).

Renseignements : Centre Européen de Réflexion et d'Etude en Thermodynamique, Ecole des Mines de Paris, 60, boulevard Saint Michel, 75272 Paris Cedex 06.

Les résidus dans l'industrie chimique, quel avenir?

MARSEILLE, 13 octobre 1989

Cette journée technique des ingénieurs de l'Ecole Supérieure de Chimie de Marseille est une journée d'information et d'échanges entre universitaires et industriels sur l'évolution récente de la gestion des résidus de l'industrie chimique. Les problèmes essentiels qui se posent pour l'avenir seront présentés.

Thèmes abordés :

- Rôle des pouvoirs publics : politiques incitatives, réglementation sur les Installations Classées.
- Enjeux économiques.
- Gestion médiatique et communication : relation avec les élus et le public.
- Transport, traitement et valorisation des résidus. Applications récentes.

Renseignements : Association des anciens élèves de l'Ecole Supérieure de Chimie de Marseille, avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 13.

Biotechnica

HANOVRE (RFA), 17-19 octobre 1989

Environ 500 exposants seront présents (sociétés industrielles, instituts de recherche et établissements scientifiques) à Biotechnica 89. Le congrès international Biotechnica s'orientera cette année autour de trois thèmes :

- les procédés chromatographiques,
- la production et les utilisations des polysaccharides et oligosaccharides,
- et l'ingénierie des protéines.

Renseignements : Deutsche Messe AG, 5, rue de Stockholm, 75008 Paris. Tél. : (1) 43.87.69.83.

Sitef 89

TOULOUSE, 17-22 octobre 1989

Le SITEF 89 se caractérise par un certain nombre de nouvelles orientations : une sélection «high tech» des exposants ainsi que des produits et techniques présentés, et un regroupement des secteurs d'activités (aéronautique et spatial - informatique, robotique et productique - électronique et micro-électronique - énergie, transport et génie urbain - chimie, biotechnologies et sciences de la vie - transfert de technologies).

Citons les colloques internationaux suivants :

- en partenariat avec l'ADEBIO : Les verrous en biotechnologies : Nouvelles approches et nouvelles perspectives dans la purification et l'analyse des biomolécules (1ère session) 17 et 18 octobre 1989 et (2ème session) 19 et 20 octobre 1989.

- en partenariat avec le COFREND : Les avancées européennes en essais non-destructifs, 17-19 octobre 1989.

Renseignements : SITEF, Chambre de Commerce et d'Industrie de Toulouse, 2, rue Alsace-Lorraine, 31002 Toulouse. Tél. : 61.33.66.56 (M. Sender).

Surmat 89

PARIS, 18-20 octobre 1989

La conférence annuelle Surmat, consacrée aux revêtements techniques, est organisée à l'initiative de l'Association Française des Traitements de Surface.

Renseignements : MCI, 8, rue l'Isly, 75008 Paris. Tél. : (1) 42.94.27.67.

Matrices et fibres polymères, nouveaux aspects chimiques et physiques

SOPHIA ANTIPOLIS, 23-24 octobre 1989

Prendre connaissance des acquis et des axes de recherche actuels dans les polymères afin de stimuler les approches et idées nouvelles dans le domaine des composites, tels sont les objectifs de ce colloque où une large place sera consacrée à des discussions et à l'information, dans l'esprit d'une «école» ou d'une «Gordon conference».

Renseignements : M.F. Grenier Loustalot, LCOP URA 474, 2 rue du Président Angot, 64000 Pau Cedex. Tél. : 59.84.38.39 (télécopie : 59.84.42.96).

Machevo 89

UTRECHT (Pays-Bas), 23-27 octobre 1989

X L'actualité chimique - Juillet-Août 1989

Les technologies agro-industrielles et le génie chimique seront les secteurs vedettes du prochain salon Machevo.

Renseignements : Foire Néerlandaise, Jaarbeursplein, Postbus 8500, 3503 RM Utrecht, Pays-Bas.

Biocorrosion, prévention et maintenance

Strasbourg, 26-27 octobre 1989

Le Centre Français de la Corrosion, l'Electricité de Strasbourg et l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries de Strasbourg organisent deux journées d'étude.

Renseignements : Cefracor, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.

11^e Salon international plastique + caoutchouc

DUSSELDORF, 2-9 novembre 1989

Plus de 1900 exposants en provenance de 40 pays seront présents à K'89. 200 000 visiteurs spécialisés sont attendus à cette exposition des plastiques et du caoutchouc.

Renseignements : Düsseldorf Messegesellschaft mbH, Nowea, Postfach 32 02 03, Stockumer Kirchstrasse, D-4000 Düsseldorf 30, RFA.

19^e Colloque national du GFP

NAMUR (Belgique), 6-8 novembre 1989

Le colloque nationale 1989 aura lieu pour la première fois en Belgique. Il est organisé conjointement par le Laboratoire des hauts polymères de l'université catholique de Louvain (Louvain la Neuve) et le Laboratoire de chimie théorique appliquée des Facultés universitaires de Notre Dame de la Paix de Namur. Le programme scientifique du colloque est consacré aux polymères de spécialité. Trois thèmes spécifiques ont été retenus : les polymères pour hautes températures, pour membranes et à squelette non carboné.

Renseignements : M.J. Devaux, Laboratoire de physique et de chimie des hauts polymères, Université Catholique de Louvain, Place Croix du Sud 1, B-13498 Louvain-la-Neuve. Tél. : (10) 47.35.60 (télécopie : 10.45.15.93).

2^e Forum production automatisée

ARLES, 6-10 novembre 1989

Cette manifestation biennale est le carrefour

des constructeurs européens, américains et japonais. Elle regroupe une exposition et un colloque, les 6 et 7 novembre, et 9 séminaires, les 8, 9 et 10 novembre. En outre, la journée du 8 novembre est réservée aux conférences constructeurs.

Ces journées techniques sont organisées par l'Institut de Régulation et Automatisation.

Renseignements : IRA, chemin des Moines, 13644 Arles. Tél. : 90.93.60.49 (télécopie : 90.96.07.10).

5^e Festival international du film scientifique

PALAISEAU, 7-17 novembre 1989

Ce rendez-vous annuel des créateurs, des chercheurs, des cinéastes, des industriels, des professionnels du monde de l'audiovisuel et de la communication permet de faire le point sur les images scientifiques réalisées de par le monde.

Renseignements : 5^e Festival international du film scientifique, Mairie de Palaiseau, BP n° 6, 91125 Palaiseau. Tél. : (1) 60.14.22.22.

2^e Forum national SPORE

TOULON, 8-10 novembre 1989

Le 1^{er} Forum, à l'automne 1987, avait mis en présence chercheurs, financiers et jeunes formés par la recherche d'où le slogan de SPORE : «chercheurs, industriels, financiers, ensemble, avec les jeunes formés par la recherche, préparons l'avenir».

Le Forum est destiné aux jeunes à la recherche d'un emploi, de contact avec le milieu industriel ou désirant créer leur propre entreprise. De nombreuses sociétés seront présentes sur les stands.

SPORE, c'est aussi des conférences et des tables rondes sur des sujets d'actualités, avec les meilleurs spécialistes nationaux et la présentation d'exemples concrets.

Trois journées sont au programme :

- industrie-recherche,
- les jeunes ingénieurs ou universitaires formés par la recherche,
- financements et sponsorisations de la recherche appliquée.

Renseignements : Association Bernard Gregory, Université de Toulon et du Var, 83130 La Garde. Tél. : 94.21.44.92 (télécopie : 94.21.22.23, code Spore).

L'Actualité Chimique

(1) 43.25.20.78

Fax : (1) 43.25.87.63

Partenariat et qualité, deux mots clés pour Interchimie

M. Pierre Fillet, commissaire général d'Interchimie 89, a présenté en juin dernier Interchimie, l'exposition internationale des procédés et matériels de génie chimique, organisée par la nouvelle équipe du SEPIC.

Le salon Interchimie 89 se tiendra pour la première fois à Villepinte, près de l'aéroport de Roissy, du 4 au 8 décembre 1989 (cf. *L'Actualité Chimique*, mars-avril 1989, p. XXIII). Les organisateurs se sont fixé pour objectif de donner à ce salon la place qu'il doit avoir en Europe. Pour cela, faire d'Interchimie une exposition aux dimensions non exagérées où la visite sera mieux organisée qu'à l'Achema.

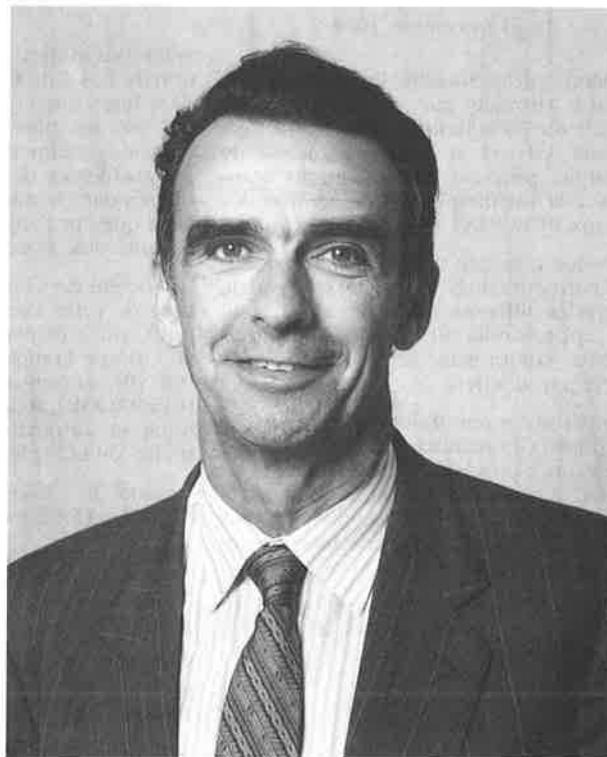
En 1989, seront introduits des microconférences entre utilisateurs, universitaires et constructeurs et des petits colloques moins formels sur des thèmes précis qui sont prévus pour faire travailler ensemble des personnes d'origine différente, ainsi, le club «Procédés et Industrialisation» de la Société de Chimie Industrielle a suggéré l'organisation de rencontres entre fabricants de matériels et utilisateurs industriels. Les conférences habituelles telle la Conférence internationale des Arts Chimiques organisée par la Société de Chimie Industrielle sont bien sûr toujours au programme.

Le style propre d'Interchimie, style nouveau, proposé par Monsieur P. Fillet, mettra l'accent sur les avancées technologiques très importantes qui seront mises en lumière. Dans dix ans, l'industrie sera «une industrie à technologie avancée», capable de mesurer, d'analyser et de contrôler des procédés par des moyens avancés. C'est pourquoi on verra à Interchimie des systèmes de conduites de procédés, les grands de la chimie, des techniques nouvelles, des matériaux nouveaux. On y verra, également, les écoles, les universités, le CNRS.

En 1992, le salon suivant partira sur une base très différente avec plus de place, mais pas dans le style de l'Achema. En outre, Interchimie étant triennal et le Salon du laboratoire devenant biennal, ces deux prochaines expositions ne seront pas programmées la même année.

Interchimie doit se mettre «dans les grands courants de la chimie et être excellent, mais sur un plan mondial», d'où l'impératif d'aller vers plus de qualité, c'est déjà le mot d'ordre de l'industrie chimique qui montre actuellement un excellent état de santé et qui se prépare à de profondes mutations technologiques.

M. Jean-Marc Bruel, directeur général de Rhône-Poulenc (notre photo), en a donné un exemple, celui de son groupe qui se prépare non seulement à l'échéance de 93, mais aussi au développement de sa mondialisation. M. J.M. Bruel a montré les exigences du marché de la concurrence dans tous les domaines et a exposé l'objectif «maîtrise totale de la qualité» lancé il y a quelques années par Rhône-Poulenc. Les techniques utilisées exigent que tous les programmes d'actions soient mesurés, que les programmes internes soient accompagnés par les fournisseurs. Il faut donc établir un partenariat : Rhône-Poulenc a depuis longtemps des relations suivies avec ses fournisseurs, soit à travers ses équipes chargées de l'ingénierie au sein de Rhône-Poulenc Industrialisation basée à Decines, soit par l'intermédiaire de ses bureaux d'étude en usines. La collaboration est établie avec



les fournisseurs français ou étrangers, et bien souvent avec des entreprises locales, mais aussi avec des organismes tels que l'Institut Français des Techniques Séparatrices, la Société Française de Filtration, le Groupe Intersyndical des Fournisseurs pour l'Industrie Chimique. Rhône-Poulenc a même créé un conseil technologique (50% de Français, 50% d'étrangers), présidé par J. Villermaux.

Rhône-Poulenc apporte à ses fournisseurs la possibilité de travailler avec l'étranger et leur assure une certaine continuité dans les commandes qui peuvent souvent être à long terme. En contrepartie, les fournisseurs apportent l'assurance d'être à jour avec la technologie développée et de l'intégrer dans son plan de travail.

La formation du personnel sur chaque site est aussi toujours une priorité.

Les organisateurs d'Interchimie restent en contact très étroit avec ceux de l'Achema. L'exposition française apporte quelque chose de différent : plus de souplesse, plus de disponibilité et, surtout, le visiteur pourra dans sa journée voir l'essentiel et se placer au centre des grands courants de la chimie. L'objectif est «d'être excellent, mais sur le plan mondial, alors que la chimie va continuer à croître à l'aube d'une chimie nouvelle où la qualité sera une priorité essentielle». La coopération des grands de la chimie est acquise, elle est indispensable.

Engineering Solutions for Corrosion in Oil and Gas applications

MILAN (Italie), 14-17 novembre 1989

L'objectif de ce 2e Symposium européen de la NACE sera d'étudier la nature des problèmes de corrosion dans l'industrie du pétrole et du gaz et les méthodes techniques pour résoudre ces problèmes.

Renseignements : NACE Europe, 174 High Street, Guilford, Surrey, GU1 3HW, Grande-Bretagne.

Projection plasma

PARIS, 20-22 novembre 1989

Cette 2e Conférence internationale est organisée par l'Institut Industriel de Transfert de Technologie. Principaux thèmes : aspects fondamentaux, modélisation, nouveaux procédés, instrumentation, revêtements, applications...

Renseignements : IITT-International, 40, promenade Marx-Dormoy, 93460 Gournay sur Marne. Tél. : (1) 45.92.17.71 (télécopie : (1) 45.92.92.15).

Congrès européen sur les matériaux avancés et les procédés

AIX-LA-CHAPELLE (RFA),
22-24 novembre 1989

La Fédération des Sociétés Européennes de Matériaux (fondée par la Deutsche Gesellschaft für Metallkunde (RFA), l'Institute of Metals (GB) et la Société Française de Métallurgie, propose le 1er Congrès européen sur la technologie et la science des matériaux EUROMAT 89.

Une session générale avec des conférenciers invités permettra de faire le point sur l'état de l'art dans les différents domaines choisis, qui seront approfondis au cours de réunions parallèles comprenant des présentations orales et par affiches.

Les communications traiteront des aspects scientifiques des matériaux dans les domaines suivants : procédés avancés, matériaux spéciaux, sciences des matériaux dans la technologie des composants et des systèmes électroniques, phénomènes de base, développements récents en microscopie.

Renseignements : Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.v., Adenauerallee 21, D-6370 Oberursel (RFA).

Supraconductivité

PARIS, 23-24 novembre 1989

Le but de cette conférence internationale est, d'une part, de résumer les résultats récents et, d'autre part, de discuter les actualités du sujet.

Renseignements : IITT International, 40, promenade Marx-Dormoy, 93460 Gournay-sur-Marne. Tél. : (1) 45.92.17.71 (télécopie ((1) 45.92.92.15).

Applications de la catalyse à la polymérisation et à la synthèse organique

LIEGE (Belgique) 4-5 décembre 1989

Cette manifestation marque la création des «Journées de Catalyse» qui se présenteront sous forme d'une série de réunions annuelles rassemblant les milieux universitaires et industriels. En 1989, les journées seront consacrées à des conférences générales destinées à illustrer l'impact de la catalyse dans des domaines aussi variés que la chimie des polymères, la synthèse organique fine et les réactions biomimétiques.

Renseignements : Prof. A.J. Hubert, Laboratoire de synthèse organique et de catalyse, Institut de Chimie, BP 6, Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique.

15^e Conférence Internationale des Arts Chimiques

PARIS-NORD VILLEPINTE,
5-8 décembre 1989

Selon la tradition, la 15^e Conférence Internationale des Arts Chimiques se tiendra pendant Interchimie. Cette année, l'accent sera mis sur les plus récents développements dans le domaine du génie des procédés, sur les problèmes de durabilité des matériaux utilisés dans la mise en œuvre des procédés ainsi que sur l'apport de l'informatique à la sécurité des procédés.

La Société de Chimie Industrielle, organisatrice de cette 15^e Conférence, a fait appel pour la mise en place des différentes sessions au Groupe Français de Génie des Procédés (GFGP), au Centre Français de la Corrosion (CEFRACOR), au groupe de travail «Informatique et automatisation en chimie industrielle» de la Société de Chimie Industrielle;

Session 1 : Informatique et sécurité des procédés (5 décembre 1989).

Session 2 : L'outil informatique au service des procédés et Coeur du procédé, le réacteur chimique n'est plus un mythe (6 décembre 1989).

Session 3 : Méthodes modernes de séparation : un domaine qui bouge (7 décembre 1989).

Session 4 : Bioprocédés, quelle alternative ? (8 décembre 1989).

Session 5 : Corrosion.

Renseignements : Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 45.55.69.46 (télécopie : (1) : 45.55.98.62).

Applications pratiques de la RPE aux matériaux organiques et biomatériaux

LYON, 10-11 janvier 1990

Ce colloque européen est le premier organisé en France ; son originalité est d'aborder les applications pratiques de la résonance paramagnétique électronique aux matériaux organiques et biologiques. Il se propose de faire sortir du seul domaine de la recherche de base une méthodologie qui, par sa simplicité de mise en œuvre et par la diversité des informations qu'elle fournit, peut rendre de grands services aussi bien aux industriels qu'aux chercheurs.

Le colloque est en quatre sessions consacrées aux capteurs de radicaux, à l'utilisation des sondes et marqueurs paramagnétiques, à la reconnaissance des espèces paramagnétiques, enfin à une séance de communications par affiches et à une table ronde.

Renseignements : M. B. Catoire, Groupe d'application de la RPE (GARPE), ITF Lyon, BP 60, 69132 Ecully Cedex. Tél. : 78.33.34.55 (télécopie : 78.43.39.66).

Club CRIN Cryogénie et supraconductivité

AUSSOIS, 10-12 janvier 1990

Le Club CRIN «Cryogénie et supraconductivité» organise une réunion concernant tous les chercheurs français dans ces domaines.

Parmi les thèmes retenus (matériaux, réfrigération, instrumentation, applications), une session particulière «Applications des supraconducteurs courants faibles» fait l'objet d'une préparation conjointe SEE-Club CRIN.

Renseignements : Françoise Mahieux, CNRS, BP 166 X, 38042 Grenoble Cedex. Tél. 76.88.79.25.

16^e Journées d'équilibres entre phases

MARSEILLE, 21-22 mars 1990

La Faculté de pharmacie de Marseille organise les 16^e Journées d'études des équilibres entre phases (16^e JEEP).

Renseignements : J. Pastor ou J. Kaloustian, laboratoire de chimie analytique, Faculté de pharmacie, 27, bd J. Moulin, 13385 Marseille Cedex 5. Tél. : 91.79.91.40, poste 533).

Chimie des organosilicium

EDINBURGH (Grande-Bretagne),
16-20 juillet 1990

Ce 9^e Symposium est organisé par la Royal Society of Chemistry à l'Université d'Edinburgh.

Renseignements : Dr. J.F. Gibson, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London W1V 0BN, Grande-Bretagne.

13^e Symposium IUPAC de photochimie

COVENTRY (Grande-Bretagne),
22-27 juillet 1990

Renseignements : Dr. John F. Gibson, Royal Society of Chemistry, Burlington House, London W1V 0BN, Grande-Bretagne.

Zeocat 90

LEIPZIG (RDA), 20-23 août 1990

L'Académie des sciences de RDA et l'Université Karl Marx organisent cette conférence

internationale sur la catalyse et l'adsorption par les zéolithes.

Domaines couverts : nouvelles voies en catalyse, applications des nouvelles zéolithes dans la séparation des liquides et gaz, synthèse et structure, acidité.

Langue : anglais.

Renseignements : Dr. B. Staudte, Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Physik, Linnesstrasse 5, Leipzig 7010, RDA.

7e Symposium international de catalyse homogène

LYON, 3-7 septembre 1990

L'Institut de Recherches sur la Catalyse organise le symposium ISHC-7, en collaboration avec le CNRS et l'Ecole Normale Supérieure de Lyon.

Renseignements : J.M. Basset, Institut de Recherches sur la Catalyse, 2, av. Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

RAPPEL DES MANIFESTATIONS ANNONCÉES

| DATE ET LIEU | SUJETS | RENSEIGNEMENTS |
|--|--|---|
| 11-15 septembre 1989 VANDŒUVRE LES NANCY | 44e Réunion Internationale Modélisation des propriétés et structures moléculaire en chimie physique et en biophysique (mars-avril 1989, p. V, mai-juin 1989 p. XV). | C. Troyanowsky, SFC/division Chimie physique, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 47.07.54.48. (télécopie : (1). 43.31.42.22) |
| 12-14 septembre 1989 KARLSRUHE (RFA) | Filtech 89 (novembre-décembre 1988, p. XXV). | Maureen Duck, Pressaids Limited, Bridge House, 181 Queen Victoria Street, London EC4V 4DN, Grande-Bretagne. |
| 12-15 septembre 1989 GENEVE (Suisse) | 7e Conférence internationale sur les métaux lourds dans l'environnement (novembre-décembre 1988, p. XXV). | Heavy Metals Secretariat, CEP Consultants Ltd, 26-28 Albany Street, Edinburgh EH1 3QH, Grande-Bretagne. |
| 14-15 septembre 1989 CADARACHE | Brais et matériaux, mésophasiques (mars-avril 1989, p. XXII). | MM J. Lahaye ou P. Ehrburger, Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides, 24, avenue du Président Kennedy, 68200 Mulhouse. Tél. : 89.42.01.55. |
| 17-22 septembre 1989 KYOTO (Japon) | 40e Congrès de l'international Society of Electrochemistry (janvier-février 1988, p. XXXV). | M. Chemla, Université Paris VI, Laboratoire d'électrochimie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 43.36.25.25, poste 31-17. |
| 18-20 septembre 1989 NICE | Séminaire de microencapsulation (mai-juin 1989, p. XIV). | Prof. J.P. Benoit, laboratoire de pharmacie galénique, Faculté de pharmacie, 16, bd Daviers, 49100 Angers. Tél. : 41.48.14.22. |
| 18-22 septembre 1989 PARIS | 14e Congrès international de géochimie organique (septembre-octobre 1988, p. XVI). | Mlle Y. Rondot, IFP, Direction des relations extérieures, BP 311, 92506 Rueil Malmaison Cedex. Tél. : (1) 47.49.02.14. |
| 18-22 septembre 1989 NOVOSIBIRSK (URSS) | International Conference on Nitroxide Radicals (mars-avril 1989, p. XXII). | Dr V.V. Martin, ICRN-89, Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk 630 090, URSS. |
| 19-21 septembre PALAISEAU | Journées de chimie organique (JCO 89) de la SFC (mai-juin 1989, p. XIV). | Bernard Cazes, Laboratoire de chimie organique I, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne |
| 19-21 septembre 1989 BIRMINGHAM (G-B) | Séparation des gaz (mars-avril 1989, p. XXII). | Dr John F. Gibson, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London W1V 0BN, Grande-Bretagne. |
| 21-22 septembre 1989 CAEN | Forum EIFANS sur les supraconducteurs (novembre-décembre 1988, p. XXV). | M. Paul Laveant, EC2-Expermat, 269, rue de la Garenne, 92009 Nanterre. Tél. : 47.80.70.00. |

| DATE ET LIEU | SUJETS | RENSEIGNEMENTS |
|---|---|--|
| 25-27 septembre 1989 RENNES | Congrès annuel de la Société Française de Spectrométrie de Masse (mai-juin 1989, p. XIV). | Pierre Gueunot, CRMPO, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 99.28.63.18. |
| 25-28 septembre 1989 LEEDS (G-B) | Computer Integrated Process Engineering (mars-avril 1989, p. XXII). | Prof. Colin McGreavy, The University of Leeds, Leeds LS2 9JT, Grande-Bretagne. |
| 25-29 septembre 1989 PISE (Italie) | 6e Symposium international sur les relations entre la catalyse homogène et hétérogène (novembre-décembre 1988, p. XXV). | Prof. Glauco Sbrana, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Risorgimento 35, 56100 Pisa, Italie. |
| 25-29 septembre 1989 KONIGSTEIN KAUNUS (RFA) | New Perspectives in Organometallic Chemistry (janvier-février 1989, p. XVIII). | P. Braunstein, Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex. Tél. : 88.41.60.30. |
| 25-29 septembre 1989 LIMOGES | 4e Carrefour international céramique (janvier-février 1989, p. XVIII). | Comité Régional d'Expansion Economique du Limousin CREEL, 27, boulevard de la Corderie, 87000 Limoges. Tél. : 55.45.18.30. |
| 25-29 septembre 1989 LYON | Congrès de la Société Française de Physique (mars-avril 1989, p. XXII). | CAST, bât 705, 20, avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex. Tél. : 78.93.24.45. |
| 25-30 septembre 1989 LOUVAIN-LA-NEUVE (Belgique) | 1er Cours européen «Frontières en chimie et biologie» (mai-juin 1989, p. XIV). | Pierre Potier, ISCN/CNRS, BP 1, 91198 Gif sur Yvette. Tél. : (1) 69.82.30.95. Pr. Léon Ghosez, Laboratoire Orsay, bât Lavoisier, 1, place L. Pasteur, Université catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique. |
| 27-29 septembre 1989 VERSAILLES | Euro Food Chem V (janvier-février 1989, p. XVIII). | GAMS, 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris. Tél. : (1) 45.63.93.04. |
| 27-29 septembre 1989 BERLIN (RFA) | Ingénierie des réactions de polymérisation (mai-juin 1989, p. XIV). | Berlin Workshop 1989, c/o Institut für Technische Chemie, Technische Universität Berlin, Sekr. TC3, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, RFA. |
| 28 septembre 1989 GIF-SUR-YVETTE | Journée SFC-CEA (mai-juin 1989, p. V). | M. Drifford, CEA, CEN/Saclay, DLPC/SCM, bât. 125, 91191 Gif-sur-Yvette. Tél. : (1) 69.08.61.17. |
| 28 septembre 1989 PARIS | Aspects nouveaux de la naissance d'un médicament : l'apport de l'informatique (mai-juin 1989, p. XIV). | Francine Laborie, ISF, 19, rue Blanche, 75009 Paris. Tél. : (1) 48.74.83.55. |
| 28-29 septembre 1989 BANDOL | 8e journées d'études sur le vieillissement des polymères (mai-juin 1989, p. XV). | Station d'essais de vieillissement naturel, M. Michel Beraud, B.P. F. 83150 Bandol. |
| 28-29 septembre 1989 LILLE | 3e Journées franco-belges de pharmaco-chimie (mars-avril 1989, p. XXII). | Secrétariat des Journées franco-belges de pharmaco-chimie, Institut de Chimie Pharmaceutique, université de Lille II, rue du Professeur-Laguesse, 59045 Lille Cedex. Tél. : 20.95.30.07. |
| 1-2 octobre 1989 VENISE (Italie) | European Chemical Industry (mai-juin 1989, p. XV). | O.A. Hoogkamp, Akzo Nederland bv, P.O.B. 9300, NL-6800 SB Arnhem, Pays-Bas. |
| 1-6 octobre 1989 FLORENCE (Italie) | OMCOS V (mai-juin 1989, p. XV). | Prof. A. Ricci, Dipartimento di Chimica Organica, Università di Firenze, Via G. Capponi 9, 50121 Firenze, Italie. |
| 2-3 octobre 1989 UTRECH (Pays-Bas) | 9e Congrès européen de la corrosion (mai-juin 1989, p. XV). | Royal Netherlands Industries Fair, Congress Bureau, P.O. Box 8500, 3500 RM Utrecht, Pays-Bas. |
| 3 octobre 1989 CHATENAY-MALABRY | Actualités de chimie analytique (mai-juin 1989, p. XV). | Mme D. Baylocq-Ferrier, Laboratoire de chimie analytique, Faculté de pharmacie, rue J.B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry Cedex. |

| DATE ET LIEU | SUJETS | RENSEIGNEMENTS |
|--|--|---|
| 3-6 octobre 1989 LYON | New Trends in Asymmetric Synthesis and Related Processes (janvier-février 1989, p. XVIII). | Prof. A. Collet, ENS Lyon, 46, allée d'Italie, 69634 Lyon Cedex 07. Tél. : 72.72.81.59. |
| 3-6 octobre 1989 MULHOUSE | Congrès international sur la chimie organique du brome et ses applications (juin-juillet 1988, p. X). | M. Jean Klapuch, ENSC Mulhouse, 3, rue Alfred Werner 68093 Mulhouse Cedex. |
| 9-14 octobre 1989 DUSSELDORF (RFA) | Interkama 89 (septembre-octobre 1988, p. XVI). | Interkama, Stockumer Kirchstrasse 61, Postfach 32 02 03, D-4000 Düsseldorf 30, RFA. |
| 11-17 octobre 1989 BEIJING (Chine) | ACHEMASIA 89 (janvier-février 1989, p. XVIII). | Dechema e. V. Organization, POB 97 01 46, D-6000 Frankfurt/M 97. |
| 16-18 octobre 1989 LISBONNE (Portugal) | Colloque international sur les enseignements supérieurs de chimie dans les pays de langues internationales d'origine latine (novembre-décembre 1988, p. XIII). | SESDIC, Faculté des Sciences, Lab Chimie XIII, 40, av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. : 49.46.26.30, poste 613. |
| 19 octobre 1989 PARIS | Symposium sur la CCC : la chromatographie de partage centrifuge (mai-juin 1989, p. XV). | Prof. R. Rosset, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05. |
| 19-20 octobre 1989 MARSEILLE | Les phénols dans l'environnement (mars-avril 1989, p. XXII). | Olivier Cerclier, Université de Provence, Laboratoire de chimie et-environnement, 3, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3. Tél. : 91.95.90.71 p. 317. |
| 22-27 octobre 1989 KNOXVILLE (Tenn, USA) | 6e Symposium sur la science de la séparation et la technologie pour les applications énergétique (novembre-décembre 1988, p. XXVI). | Dr J.T. Bell, Oak Ridge National Laboratory, P.O. Box 2008, Oak Ridge, Tennessee 37831-6268, Etats-Unis. |
| 23-24 octobre 1989 SOHIA-ANTIPOLIS | Matrices et fibres polymères (mai-juin 1989, p. XVI). | Edith Peuvrel, CEMEF, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, 06565 Valbonne Cedex. |
| 23-27 octobre 1989 ANTIBES | ECASIA 89 (janvier-février 1989, p. XVIII). | Société Française du Vide, 19, rue du Renard, 75004 Paris. Tél. : (1) 42.78.15.82. |
| 24-27 octobre 1989 NICE | Phirama 89 (mars-avril 1989, p. XXII). | Phirama, 35, rue Sainte-Victoire, 13006 Marseille. Tél. : 91.37.14.70. |
| 24-28 octobre 1989 LYON | Congrès international de l'emballage (mai-juin 1989, p. XVI). | Annette Freidinger-Legay ou Sophie Letourneau, IFEC-Promotion, 3, rue de la Terrasse, 75017 Paris. Tél. : (1) 43.80.92.77. |
| 25-27 octobre 1989 PARIS | Applications de l'intelligence artificielle (mai-juin 1989, p. XVI). | G. d'Aumale, EC2, 269-287, rue de la Garenne, 92000 Nanterre. Tél. : (1) 47.80.70.00 (télécopie : (1) 47.80.66.29). |
| 14-15 novembre 1989 MADRID (Espagne) | Le polypropylène et son avenir (mai-juin 1989, p. XVI). | The Plastics and Rubber Institute, 11, Hobart Place, London SW1W OHL, Grande-Bretagne. |
| 16-17 novembre 1989 NEW DELHI (Inde) | Biotechnologie, frontières biologiques et biochimie (mars-avril 1989, p. XXIII). | Dr Vijay M. Bhatnagar, Alena Enterprises of Canada, P.O Box 1779, Cornwall, Ontario K6H 5V7, Canada. |
| 21-22 novembre 1989 GIF-SUR-YVETTE | Journées d'étude «Batteries d'accumulateurs» (mars-avril 1989, p. XXIII). | M. Lucien Deschamps, EDF/DER, Service matériel électrique, 1, avenue du Général-de-Gaulle, 92140 Clamart. Tél. : (1) 47.65.32.00 (télécopie : (1) 47.65.32.51). |
| 21-22 novembre 1989 PARIS | COFERA, 6e Journées d'études sur les aérosols (mai-juin 1989, p. XVI). | GAMS, 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris. Tél. : (1) 45.63.93.04. |
| 21-23 novembre 1989 PARIS | Métrologie 89 (mars-avril 1989, p. XXIII). | Géraldine de Tastes, AFCIQ. Tél. (1) 42.91.59.53. |

| DATE ET LIEU | SUJETS | RENSEIGNEMENTS |
|---|--|---|
| 22 novembre 1989 GRENOBLE | 1er Symposium sur la rhéologie des fluides complexes et ennoblissement du papier (janvier-février 1989, p. XVIII). | M. Trouvé, Société Française Hoechst, Centre de recherches et d'applications, 48bis, avenue G. Monmousseau, 93240 Stains. Tél. : (1) 48.21.61.88. |
| 23-24 novembre 1989 ORLEANS | 14e Journées Neuropeptides : perspectives (mai-juin 1989, p. XVI) | A. Buzas, UFR Sciences, Laboratoire de synthèse organique, BP 6759, 45067 Orléans Cedex 2. Tél. 38.41.70.78 |
| 30 novembre - 1er décembre 1989 MONTPELLIER | Progrès récents dans la chimie des amino-acides et des peptides (mars-avril 1989, p. XXIII). | Professeur R. Jacquier, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex. Tél. : 67.14.38.03 (télécopie : 67.54.30.79). |
| 4-8 décembre 1989 PARIS-NORD | 5e Congrès de Chimie Analytique (janvier-février 1989, p. XV, et mars avril 1989, p. XXIII). | GAMS, 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris Tél. : (1) 45.63.93.04. |
| 4-8 décembre 1989 PARIS-NORD | Interchimie 89 (mars-avril 1989, p. XXIII). | Interchimie, SEPIC, 17, rue d'Uzès, 75002 Paris. Tél. : (1) 40.39.15.15 (télécopie : (1) 42.36.20.60). |
| 4-8 décembre 1989 PARIS-NORD | Physique 89 (mars-avril 1989, p. XXIII). | Société Française de Physique, 33, rue Croulebarbe, 75013 Paris. Tél. : (1) 47.07.32.98. |
| 6-7 décembre 1989 PARIS | Polymères hydrosolubles (mars-avril 1989, p. XXIV). | Mme F. Lafuma, Laboratoire de physico-chimie macromoléculaire, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 45.87.06.23. |
| 10-13 décembre 1989 WAGENINGEN (Pays-Bas) | Physiologie des cellules immobilisées (mars-avril 1989, p. XXIV). | J.A.M. de Bont, Agricultural University, Division of Industrial Microbiology, Department of Food Science, P.O. Box 8129, 6700 Wageningen, Pays-Bas. |
| 13-14 décembre 1989 VERSAILLES | Quo Vadis Chromatographia (mars-avril 1989, p. XXIV). | Chrompak France, ZA de Courtaboeuf, 5, rue de la Terre de Feu, Boîte Postale 20, 91941 Les Ulis Cedex. Tél. : (1) 69.07.36.52 (télécopie : (1) 69.07.75.40). |
| 15-17 janvier 1990 NAMUR (Belgique) | Colloque en synthèse organique (mai-juin 1989, p. XVI). | Mme D. Gerimont, Service des relations publiques, 53, rue de Bruxelles, B 5000 Namur (Belgique). Tél. : 081/22 90 61, poste 2100 (télécopie : 081/23 03 91). |
| 3-5 avril 1990 NOORDWIJKERHOUT (Pays-Bas) | ANATECH'90 (mai-juin 1989, p. XVI). | Professor Willem E. van der Linden, Laboratory for Chemical Analysis-CT, Twente University of Technology, P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede, Pays-Bas. |
| 16-20 avril 1990 SEOUL (Corée) | 2e Conférence de chimie Europe/Asie (mars-avril 1989, p. XXIV). | Professeur Youngkyu Do, EuAsC ₂ - 1990, Dept. of Chemistry, KAIST, Cheongryang, P.O. Box 150, Seoul 130-650 Corée. |
| 22-25 mai 1990 DIJON | 3e Colloque européen du Groupe Français de Bio-Chromatographie (novembre-décembre 1988, p. XXVI). | Groupe Français de Bio-Chromatographie, Institut Pasteur, Unité d'immuno-allergie, 28, rue du Docteur Roux, 75724 Paris Cedex 15. Tél.: (1) 45.68.80.00 poste 7143. |
| 29-31 mai 1990 ANGERS | Spectrogams 90 (mars-avril 1989, p. XXIV). | GAMS, 88, bd Malesherbes, 75008 Paris. Tél. : (1) 45.63.93.04 (télécopie : (1) 49.53.04.34). |
| 5-8 juin 1990 NICE | 5e Congrès mondial de la filtration (mars-avril 1989, p. XXIV). | Société Française de Filtration, 21, avenue de la Division Leclerc, 94230 Cachan. Tél. : 46.65.18.34 (télécopie (1) 46.63.26.00). |
| 12-14 juin 1990 PARIS | Conférence internationale du caoutchouc IRC 90 (septembre-octobre 1988, p. XVIII). | Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 45.55.69.46. |
| 25-27 juin 1990 PETTEN (Pays-Bas) | User Aspects of Phase Diagrams (mai-juin 1989, p. XVII). | Ms A. Knibb, CO 12, The Institute of Metals, 1 Carlton House Terrace, London SW1Y 5DB Grande-Bretagne (télécopie : 01-839 2289). |

| DATE ET LIEU | SUJETS | RENSEIGNEMENTS |
|---|--|---|
| 8-13 juillet 1990 MONTREAL (Canada) | Symposium international IUPAC sur les macromolécules (mai-juin 1989, p. XVII). | IUPAC Macro 90 Secretariat, Dept. of Chemical Engineering, Mc Gill University, 3480 University Street, Montréal, Québec, H3A 2A7, Canada. |
| 8-14 juillet 1990 TORONTO (Canada) | 2e Congrès mondial de la WATOC (janvier-février 1989, p. XVIII). | WATOC, c/o Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada M5S 1A1. |
| 19-28 juillet 1990 BORDEAUX | 15e Congrès de l'Union Internationale de Cristallographie (mars-avril 1989, p. XXIV). | Laboratoire de cristallographie, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération 33405 Talence Cedex 05. |
| 23-27 juillet 1990 HELSINKI (Finlande) | 8e Conférence internationale IUPAC de synthèse organique (mai-juin 1989, p. XVII). | Prof. T.A. Hase, c/o Travel-Experts Ltd, P.O. Box 722, SF-00101 Helsinki, Finlande. |
| 7-11 août 1990 CHANGCHUN (Chine) | 1er Symposium international de Changchun (mars-avril 1989, p. XXIV). | Gesellschaft Deutscher Chemiker, Abteilung Tagungen, Varrentrappstr. 40-42, P.O. Box 90 04 40, D-6000 Frankfurt/Main 90. |
| 13-18 août 1990 GERA (RDA) | Chimie de coordination - 28e ICCG (mars-avril 1989, p. XXIV). | Dozent Dr D. Walther, Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Steiger 3, Haus III, Jena 6900, RDA. |
| 27-31 août 1990 COME (Italie) | 11e Conférence IUPAC de thermodynamique chimique (mars-avril 1989, p. XXV). | c/o Dip. to Chimica Fisica Applicata, Politecnico di Milano, Via Golgi 39, 20133 Milano MI, Italie. |
| 10-12 septembre 1990 BRISTOL (G-B) | Faraday Division General Discussion n°90 Colloidal Dispersions (mars-avril 1989, p. IV). | Professor R. H. Ottewill School of Chemistry University of Bristol, Bristol BS8, Grande-Bretagne. |
| 2-5 octobre 1990 POITIERS | Catalyse hétérogène et chimie fine (mars-avril 1989, p. XXV). | J. Barrault ou D. Duprez, laboratoire de catalyse en chimie organique (URA CNRS DO 350), université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. : 49.46.06.11 et 49.46.26.30. |
| 9-11 octobre 1990 VILLEURBANNE | 2e Salon Matériel de laboratoire physico-chimique (mai-juin 1989, p. XVII). | Michel Magnin, Campex SA, INSA, bât 705, 20 avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex. Tél. : 72.44.60.00 (télécopie : 72.44.60.50). |
| 4-9 novembre 1990 BARCELONE (Espagne) | EXPOQUIMIA (mai-juin 1989, p. XVII). | Fira de Barcelona, Avda Reina M ^a Cristina, 08004 Barcelona, Espagne. |
| 16-21 juin 1991 KARLSRUHE (RFA) | 4e Congrès mondial du génie chimique (mars-avril 1989, p. XXV). | Dechema, POB 97 01 46. D-6000 Frankfurt 97, RFA. |

INFORMATIONS DIDACTIQUES POUR LES ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS DE CHIMIE

Cette rubrique placée sous la responsabilité du Service Enseignements Supérieurs-Didactique de la Chimie (SESDiC) est ouverte en accord avec la Société Française de Chimie.

Le service SESDiC (l'une des structures issues du réseau interuniversitaire ReCoDic *) y communiquera sous forme d'abrévés les principales informations à caractère didactique utiles aux enseignements supérieurs de chimie. Notamment des documents d'intérêt didactique réalisés hors édition commerciale seront signalés.

La priorité sera donnée aux informations issues des diverses structures dont la création et les activités restent soutenues par la direction des Enseignements supérieurs (ministère de l'Éducation nationale), les services du Premier ministre chargés de la Francophonie (Comm. Gén. Langue Fr.), la direction du Français (ministère des Affaires étrangères) et la direction DIST (ministère de la Recherche et de la Technologie).

En effet, ces soutiens ont considérablement aidé le développement concret d'une "didactique de la chimie" répondant à des besoins de l'enseignement (en langue française) dans les universités, écoles d'ingénieurs, etc. :

maintenant, "chemical education" se dit en français : "didactique de la chimie".

* *ReCoDic : Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie (Réseau interuniversitaire francophone créé en 1976 - cf. L'Act. Chim., 1976, n° 9, p. 27). Les activités des structures issues de l'évolution de ce réseau seront prochainement présentées dans cette même rubrique.*

A la veille de l'Europe de 1993 :

Enseignement supérieur de la chimie et enjeux linguistiques

En décembre 1985, dans le cadre de la lecture sur "Le Français peut-il être encore une langue d'expression scientifique ?", le Prof. Paul Germain, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, signalait aussi le projet, pour 1989, du Colloque international "Enseignement supérieur de chimie dans les langues internationales d'origine latine" (ESCLIOL).

"... le réseau * pour l'instant s'appuie sur l'espace francophone. Mais le prochain colloque qu'il organise en 1989 sera consacré à l'enseignement de la chimie en langues latines. L'action en faveur d'une expression en langue française est nécessairement une action en faveur d'une expression multilingue..."

Le Colloque international ESCLIOL a été annoncé dans la rubrique de *L'Actualité Chimique* "Informations didactiques pour les enseignements supérieurs de chimie" (voir la dernière annonce dans le numéro de mai-juin 1989).

Organisé à Lisbonne, du 8 au 10 novembre 1989, on peut noter parmi les membres de son comité d'honneur, la participation des professeurs Jean-Marie Lehn, Prix Nobel de chimie 1987, et Federico Mayor, directeur général de l'UNESCO (mais aussi, biochimiste).

Ce Colloque international présentera, parmi d'autres particularités, celle d'être "multilingue" ** ; on relève en effet sur la circulaire de première annonce :

"les langues du colloque sont le portugais, le français et l'espagnol :

– l'origine latine commune de ces langues permettra la compréhension mutuelle,

* Réseau interuniversitaire francophone (Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie) ReCoDiC.

** Parmi d'autres expériences de "multilinguisme" de ce type déjà développées par des chimistes, on peut signaler les réunions, depuis plusieurs années, des "chimistes théoriciens d'expression latine" et, plus récemment (1987) en "chimimétrie", la réunion de Barcelone qui rassemblait des participants des pays européens d'expression latine.

– le soutien systématique des exposés, par des documents écrits (distribués, ou projetés sur écran), facilitera encore plus cette compréhension. Une traduction simultanée n'est donc pas prévue".

Dans ces conditions, il est intéressant de connaître, sur cette question des relations entre les langues et la science, une opinion exprimée par Jean-Marie Lehn, dès 1983 (soit 10 ans avant l'échéance européenne de 1993, délibérément évoquée dans le titre de cet article).

Pour ce faire, nous communiquons ici un texte extrait de la 2^e annonce de ce Colloque international de Lisbonne, ESCLIOL 1989.

**

Langue de la science et sciences des langues : multilinguisme ou langue unique ?

le point de vue d'un utilisateur

“...

C'est donc à un savant dosage des thèmes, du choix de la langue, des termes utilisés, que se voit confronté le scientifique. Il est en droit de demander une liberté complète dans le choix du vecteur linguistique utilisé avec ses pairs, mais il a, envers sa langue et sa culture, la responsabilité de rendre accessibles ses connaissances et les résultats de ses travaux au plus grand nombre dans sa communauté linguistique.

“...

Pour conclure, et résumer cette brève présentation, je réaffirmerai tout d'abord un principe de base : "la science est supranationale", et son corollaire : "la langue doit servir de support à la science et non l'inverse".

...
Finalement, quelques propositions (non exhaustives) peuvent être formulées, qui seraient de :

1 - laisser les scientifiques utiliser, au sein de la communauté scientifique internationale, les moyens de communication qu'ils ou elles jugent bon d'utiliser, leur premier devoir étant de communiquer ;

2 - les inciter à utiliser leur langue, quelle qu'elle soit, le plus souvent possible, mais en compatibilité avec le devoir de communiquer d'abord ;

3 - les inciter dans tous les cas à forger les mots nouveaux dont ils ont besoin, en harmonie avec leur langue, ou mieux à partir de racines communes à plusieurs langues ;

4 - les inciter à publier dans leur langue des articles destinés à un public plus large ; l'utilisation de la langue propre se présente donc d'abord à l'interface entre la science et la communauté linguistique.

...
Et pour terminer, je formulerai un vœu, celui que l'on incite le maximum de personnes à apprendre le plus de langues possible et que soit favorisé l'enseignement des langues, clé de l'ouverture sur les autres peuples.

Pour sa part, la Science impose l'interdépendance et force à l'ouverture ; richesse majeure du patrimoine de l'humanité, elle tisse des liens entre les peuples, entre les cultures, et donc entre les langues !

...
Ce texte est communiqué ici avec l'autorisation de l'auteur, Jean-Marie Lehn, Prix Nobel de chimie 1987.

Il est extrait de "Traduire" (revue française de traduction), n° 116, 1983.

Dans le cadre de la préparation du Colloque international de Lisbonne, Jean-Marie Lehn a bien voulu nous faire connaître son opinion actuelle (1989) sur cette question si importante pour l'Europe de 1993, du multilinguisme en sciences.

Le texte de cette contribution, dont nous lui sommes reconnaissants, sera communiqué au Colloque de Lisbonne, pour ce qui concerne notamment l'enseignement supérieur de la chimie.

COMMUNIQUE

En 1985, deux milliards de photocopies ont privé la Presse Française d'un milliard de francs de chiffre d'affaires (d'après les études INFRATEST et BIPE). Et depuis le phénomène n'a fait que s'accroître avec la progression du parc de machines, augmentant d'autant le préjudice causé.

De toute évidence, les publications destinées aux entreprises et aux professionnels - qui constituent essentiellement un véhicule d'information "utile" - sont parmi les principales victimes du "photocopillage".

Il faut donc bien savoir que l'abus de la photocopie risque, à terme, de condamner une forme de presse qui demeure le principal moyen de formation permanente des acteurs de la vie économique et sociale.

Il faut aussi considérer que distribuer des photocopies c'est communiquer une information appauvrie dans la mesure où elle est privée de l'enrichissement apporté par le contenu rédactionnel et publicitaire de la revue dont elle est extraite.

Il ne faut pas oublier enfin que, aux termes de la loi du 11 mars 1957, toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon.

AVANT DE PHOTOCOPIER
PENSEZ A TOUT CELA



technisciences



LIBRAIRIE INTERNATIONALE
103, rue La Fayette 75010 PARIS
TÉL. : (1) 42.85.50.44

CHIMIE

●
**INDUSTRIES
CHIMIQUES**

●
BIOLOGIE

●
PHARMACIE

●
INFORMATIQUE

*Tous ouvrages
français et étrangers*

*Abonnements
aux périodiques
de tous pays*

*Guides Dictionnaires
Annuaire*

**Sur simple demande,
service gratuit
de nos catalogues**

**Conditions spéciales
aux abonnés
de l'actualité chimique**

LIVRES

Note importante

La plupart des analyses d'ouvrages faisant l'objet de cette rubrique émanent de la librairie **Technisciences** qui se tient à votre disposition pour vous les procurer. **Technisciences**, 103, rue Lafayette, 75010 Paris. Tél. : (1) 42.85.50.44. Pour le Benelux, s'adresser à STBC, 12, rue de Neufchâtel, B - 1060 Bruxelles, Belgique. Tél. : (02) 537.94.74 et 93.90.

Dechema : Corrosion Handbook Corrosive Agents and Their Interaction with Materials

Vol. 2

Ce manuel - une série d'au moins douze volumes grand format (21 cm × 28 cm) - décrit le comportement à la corrosion de matériaux techniquement importants et souvent employés et montre les possibilités d'empêcher et de combattre la corrosion. Il s'agit là d'un ouvrage de référence, général, fiable et actuel, non seulement pour l'ingénieur de construction dans l'industrie chimique mais aussi pour les ingénieurs dans d'autres branches de l'industrie, les scientifiques des matériaux dans la recherche et l'enseignement. Voici le second volume de la série. Chaque volume contient un index cumulatif donnant accès à toute l'information déjà publiée.

1988, 340 p.

Corrosion Inhibitors An Industrial Guide

Ernest W. Flick

Cet ouvrage décrit environ 750 inhibiteurs de corrosion et agents anti-rouille actuellement disponibles pour usages industriels. Les informations proviennent de nombreuses compagnies industrielles et autres organisations. Les données incluses dans ce livre sont issues des descriptions des fabricants et ont été choisies en toute indépendance ; seules les informations les plus récentes ont été prises en compte.

1988, 479 p.

Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams

G. Petzow et G. Effenberg

Vol. 1 : Ag-Al-Au to Ag-Cu-P

Vol. 2 : Ag-Cu-Pb to Ag-Zn-Zr

Cette série de livres fournit au lecteur des présentations complètes, concises et cohérentes des diagrammes de phase avec tableaux des données cristallographiques et descriptions des alliages ternaires. Chaque volume propose les résultats d'évaluations critiques des données publiées ; les deux premiers volumes traitent de 445 systèmes Ag-X-Y avec des informations sur les équilibres non variants, les phases solides et autres.

1988, vol. 1 : 612 p. ; vol. 2 : 624

Quantitative Analysis by Gas Chromatography

2^e édition

(Chromatographic Science Series, 41)

Joseph Novak et Piet A. Leclercq

La seconde édition, complètement remise à jour, de cet ouvrage introduit maintenant un nouveau schéma de classification des détecteurs chromatographiques ; elle contient également un nouveau chapitre sur la sensibilité de l'analyse chromatographique et décrit de façon plus approfondie l'automatisation du traitement des données ; elle discute de la réponse molaire relative vis-à-vis des facteurs de réponse de masse.

1988, 304 p.

A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis

J.P. Sibilía

Écrit à la fois pour le débutant et le scientifique expérimenté, cette petite encyclopédie décrit brièvement plus d'une centaine de méthodes de l'analyse chimique et physico-chimique et les techniques physiques de tests. Chaque technique est présentée en termes d'utilisation, des exigences de l'échantillonnage et des principes d'ingénierie sous-jacents à la méthodologie. Des descriptions d'applications concrètes permettent une évaluation de l'importance et de l'utilisation de

la technique ainsi que de ses limites. Parmi les points forts de l'ouvrage, citons l'analyse des polymères, les technologies d'analyse de surfaces et la microscopie.

1988, 300 p.

High Performance Liquid Chromatography Advances and Perspectives

Vol. 5

Csaba Horvath

Les progrès récents et les tendances en chromatographie liquide à haute performance démontrent amplement l'importance de cette technique dans les sciences de la vie comme outil d'analyse et de purification de biopolymères. Cette série d'ouvrages présente des revues récentes de divers thèmes en CLHP.

1988, 314 p.

Biological Applications of Raman Spectroscopy

Vol. 3 : Resonance Raman Spectra
of Heme Proteins
and other Metalloproteins

T.G. Spiro

Voici le dernier volume de cet ouvrage qui traite des applications de la spectroscopie Raman à l'étude des protéines héminiques et autres métalloprotéines.

1988, 528 p.

Methods of Surface Analysis Techniques and Applications

J.M. Walls

Ce livre est une introduction aux principales techniques d'analyse de surfaces et aux moyens de les utiliser pour résoudre des problèmes de surfaces, d'interfaces, de films minces et de revêtements de surface. Il comprend un ensemble de chapitres écrits par des spécialistes des diverses techniques utilisées : spectroscopie photoélectronique X, spectroscopie électronique Auger, spectrométrie de masse des ions secondaires - statique et dynamique -, spectroscopie de diffusion ionique et diffusion en retour Rutherford.

1988, 300 p.

**Isotopes :
Essential Chemistry
and Applications II**
(Special Publication N° 68)

J.R. Jones

Dans les années qui se sont écoulées depuis la publication de la première édition de cet ouvrage, des progrès importants ont été établis. Cette nouvelle édition révisée et actualisée présente la synthèse de nombreux produits marqués, les méthodes analytiques utilisées et diverses applications importantes.

1988, 270 p.

**Merck FT-IR Atlas
A Collection of FT-IR Spectra**

K.G.R. Pachler, F. Matlok
et H.U. Gremlich

Depuis 1984, Bruker offre aux spectroscopistes plusieurs bibliothèques de spectres FT-IR sous forme digitale soit sur disquettes soit sur disque dur. Ces bibliothèques sont spécialement préparées et formatées pour le programme BIRSY.

1988, 1 152 p.

Catalysis of Organic Reactions
(Chemical Industries Series/33)

Paul N. Rylander, Harold Greenfield
et Robert L. Augustine

Cet ouvrage présente les derniers développements dans l'étude de la catalyse concernant la synthèse organique et décrit des applications dans les principaux procédés industriels ; il propose une nouvelle catalyse de double alkylation, une nouvelle réaction de diorganozincique avec les organométalliques et décrit les progrès dans la synthèse catalytique de diesters.

1988, 456 p.

Organic Luminescent Materials

B.M. Krasovitskii et B.M. Bolotin

Ce guide pratique familiarise le lecteur avec les techniques de synthèse des luminophores, explique leurs propriétés de luminescence et décrit de nombreuses applications. Il aide le chimiste à concentrer ses efforts sur la synthèse de luminophores d'intérêt pratique. La première partie de l'ouvrage est une compilation des principales classes de matériaux organiques luminescents. La seconde partie reflète les tendances modernes et les utilisations technologiques dans les applications. De plus le livre prend aussi en compte les utilisations en chimie analytique, biologie et médecine.

1988, 329 p.

Vient de paraître

Organic Reaction Mechanisms, sous la direction de A.C. Knipe, W.E. Watts.
656 p., relié.
John Wiley & Sons, 1989.

Inorganic Syntheses, vol. 25, sous la direction de Harry R. Allcock.
321 p., relié.
Wiley Interscience, 1988.

Chitin Sourcebook : A Guide to the Research Literature, par E.R. Pariser, Donald P. Lombardi.
543 p., relié.
Wiley Interscience, 1989.

Metal ions in Biological Systems, vol. 25 : **Interrelations among Metal Ions, Enzymes, and Gene Expression**, sous la direction de Helmut Sigel, Astrid Sigel.
590 p., relié.
Marcel Dekker, 1989.

Advances in Polymer Science : Polymer Characterization/Polymer Solution, vol. 89, sous la direction de H.J. Cantow, H. Fujita, Henrici-Olive.
177 p., relié.
Springer Verlag, 1989.

Structure and Bonding, vol. 70 : **Bioorganic Chemistry**, sous la direction de J.B. Goodenough, J.B. Neilands, M.J. Clarke.
194 p., relié.
Springer Verlag, 1989.

Modern Drug Research. Path to Better and Safer Drugs, sous la direction de Y. Connolly Martin, E. Kutter, V. Austel.
528 p., relié.
Marcel Dekker, 1989.

Nitrones, Nitronates and Nitroxides, par E. Breuer, H.G. Aurich, A. Nielsen (Updates from the chemistry of Functional Groups).
445 p., relié.
John Wiley & Sons, 1989.

Interfacial Phenomena in Coal Technology, sous la direction de G.D. Botsaris, Y.M. Glazman (Surfactant Science Series, vol. 32).
464 p., relié.
Marcel Dekker, 1988.

The Chemistry of Organic Silicon Compounds, sous la direction de S. Patai, S. Rapoport (The Chemistry of Functional Groups).
1691 p., relié.
John Wiley & Sons, 1989.

Electrochemistry, Past and Present, sous la direction de J.T. Stock (ACS Symposium Series n° 390).
599 p., relié.
American Society, 1989.

Metalloproteins. Chemical Properties and Biological Effects, sous la direction de S. Otsuka, T. Yamanaka (Bioactive Molecules, 8).
586 p.
Elsevier Science Publ., 1989.

Matériaux composites. Introduction à l'usage des ingénieurs et techniciens.
288 p., broché.
Teknea, 1989.

Éléments de cinétique et de catalyse, par B. Frémaux.
231 p., broché.
Technique et Documentation, Lavoisier, 1989.

Polymeric Materials : Chemistry for the Future, par J. Alper, G.L. Nelson.
123 p., relié.
American Chemical Society, 1989.

Biogenic Sulfur in the Environment, sous la direction de E.S. Saltzman, W.J. Cooper (ACS Symposium Series n° 393).
530 p., relié.
American Chemical Society, 1989.

Perspectives in Biochemistry, vol. 1, par H. Neurath.
50 p., broché.
American Chemical Society, 1989.

Surfactant-Based Separation Processes, sous la direction de J.F. Scamehorn, J.H. Harwell (Surfactant Science Series, vol. 33).
369 p., relié.
Marcel Dekker, 1989.

La détonation des explosifs condensés, tome 2, par R. Chéret (série scientifique).
292 p., relié.
Masson, 1989.

Relaxation Process in Molecular Excited States, sous la direction de J. Fünfschilling (Physics and Chemistry of Materials).
285 p., relié.
Kluwer Academic Publ., 1989.

Chemistry of Tin, par P.J. Harrison.
450 p., relié.
Blackie and Sons, 1989.

Atmospheric Ozone Research and its Policy Implications, sous la direction de T. Schneider (Proceedings of the 3rd US-Dutch International Symposium, Nijmegen, The Netherlands, May 9-13, 1988).
1066 p.
Elsevier Science Publ., 1989.

Les médiateurs chimiques. Leurs incidences sur la bioécologie des animaux, par G. Strebler (coordonnateur).
256 p.
Technique et Documentation, Lavoisier, 1989.

The Logic of Chemical Synthesis, par E.J. Corey, X.M. Cheng
John Wiley & Sons, 1989.

Catastrophes ? non merci !, par J.L. Nicolet, A. Carnino, J.Cl. Wanner.
256 p., broché.
Masson, 1989.

Advances in Chromatography, vol. 28, sous la direction de J. Calvin Giddings, E. Grushka, P.R. Brown.
392 p., relié.
Marcel Dekker, 1989.

Flow Injection Atomic Spectroscopy (Practical Spectroscopy Series, vol. 7), sous la direction de José Luis Burguera.
368 p., relié.
Marcel Dekker, 1989.

AUX ÉDITIONS DU CNRS

HERBES, DROGUES ET ÉPICES EN MÉDITERRANÉE

Ouvrage collectif

Des jardins d'Adonis aux tiroirs des apothicaires, des caravanes du Caire au XVIII^e siècle aux cales des chippers américains, herbes, drogues et épices furent toujours, au cours des siècles, l'objet d'une curiosité particulière autant que d'un commerce actif et lucratif, suscitant de grandes rivalités entre marchands. Les nombreux aspects - botanique, économique, social et culturel - de l'histoire de ces denrées, soulignent leur rôle important dans les sociétés méditerranéennes.

16 × 24 - 186 pages

Prix : 130 F

ISBN 2-222-04238-0

BON DE COMMANDE

à compléter et à retourner accompagné de votre règlement aux PRESSES DU CNRS 20-22, rue Saint-Amand - 75015 Paris.

Prénom _____

Profession _____

Société ou Organisme _____

N° _____ Rue _____ Commune _____

Code Postal _____ Bureau distributeur _____ Pays _____

N° de téléphone _____ N° de télex _____

| Titre | N° ISBN | Quantité | Prix unitaire | Montant |
|-------|-------------|----------|---------------|---------|
| _____ | 2.222 _____ | _____ | _____ | _____ |
| _____ | 2.222 _____ | _____ | _____ | _____ |
| _____ | 2.222 _____ | _____ | _____ | _____ |

Participation aux frais de port

- 15 F pour la France
- 25 F pour l'Étranger

pour un ouvrage

- 10 F pour la France
- 20 F pour l'Étranger

pour les ouvrages suivants

Ci-joint mon règlement de _____ francs à l'ordre des PRESSES du CNRS par :

chèque bancaire

chèque postal

mandat

Je vous autorise à débiter mon compte carte bleue Visa

N° _____

Date de validité de votre carte _____

Date : _____ Signature obligatoire

Aspect biologique du transport de l'oxygène : modélisation

Michel Momenteau

Dans le cadre des cours de perfectionnement scientifique de l'Institut de Chimie des Sciences Naturelles, un cycle de conférences sur l'Oxygène et la vie a été organisé en 1983 au CNRS de Gif-sur-Yvette. "Aspect biologique du transport de l'oxygène : modélisation" reprend la conférence de Michel Momenteau de l'Institut Curie d'Orsay. D'autres thèmes de ce cycle de formation seront publiés ultérieurement dans L'Actualité Chimique. Ces mises au point, qui ont été réactualisées par leurs auteurs, constituent des compléments pédagogiques de ces enseignements et ne doivent pas être considérées comme des monographies exhaustives.

André Picot
(ICSN, CNRS, Gif-sur-Yvette)

I. Introduction

L'oxygène est indispensable à la vie. Les êtres vivants les plus simples (insectes, par exemple) comptent sur la diffusion de l'oxygène entre le milieu environnant et leur cellules pour leur survie. Avec l'augmentation de la forme et de la complexité de l'organisme, les composés, qui permettent tant le transport que le stockage de l'O₂, sont devenus très sophistiqués. L'évolution a

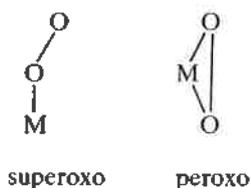
retenu trois groupes différents de composés (tableau 1) :

- les hémérythrine (vers marins),
- les hémocyanine (arthropodes, gastéropodes),
- les hémoprotéines : hémoglobines, myoglobines, chlorocruorines (vertébrés et invertébrés).

II. Classification des complexes oxygénés

Lorsque l'oxygène est coordonné à un métal, deux états d'oxydation peuvent être décrits : un état superoxo (O₂⁻) et un état peroxy (O₂²⁻)

Ces deux états se différencient par la longueur de la liaison O-O et, par voie de conséquence, par sa fréquence de vibration (tableau 2).



III. Composés naturels pour la fixation de l'oxygène

A. Hémérythrine [1,2]

Elles sont trouvées dans les érythrocytes de certains vers marins. En général, elles sont sous forme octamérique. Chaque sous-unité

TABLEAU 1. - Composés naturels pour le transport et le stockage de l'oxygène.

| | Site actif | Nombre de sous-unités | MM/ sous-unité | État redox de la forme déoxy | Propriété magnétique-électronique déoxy oxy | $P_{1/2}^{(20^\circ\text{C})}$ (Torr) |
|---|----------------------|-----------------------|----------------|------------------------------|---|---------------------------------------|
| 1) Invertébrés (non hémique) Hémocyanine Arthropodes) Hémocyanine (Mollusques) | 2 Cu :O ₂ | 48 | 70.000 | I | d ¹⁰ , S=0 diamagnétique | 4,3 |
| | 2 Cu :O ₂ | 160 | 50.000 | I | | |
| 2) Invertébrés (non hémique) Hémérythine (vers marins) | 2 Fe :O ₂ | 8 | 13.500 | II | H.S., S=2 μ_{eff} dépend de la température | 4 |
| 3) Invertébrés (porphyrine) Hémoglobine (intracellulaire)* Erythrocrurine (extracellulaire)* Chlorocruorine ⁺ | Fe :O ₂ | 4-8 | 17.000 | II | { H.S., S=2 diamagnétique | - |
| | Fe :O ₂ | 200 | 17.000 | II | | |
| | Fe :O ₂ | Elevé | 17.000 | II | | |
| 4) Vertébrés (porphyrine) Hémoglobine* Myoglobine* | Fe :O ₂ | 4 | 17.000 | II | { H.S., S=2 diamagnétique | 2,5 0,65 |
| | Fe :O ₂ | 1 | 17.000 | | | |
| 5) Plantes (porphyrine) Leghémoglobine* | Fe :O ₂ | 1 | 17.000 | II | H.S., S=2 diamagnétique | 0,05 |

* Protoporphyrine, + Chlorocruoroporphyrine

TABLEAU 2.

| | 0-0 (Å) | ν_{0-0} (cm ⁻¹) | |
|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------|
| O ₂ moléculaire (g) | 1,21 | 1556 | |
| superoxo { | KO ₂ (s) | 1,28 | 1145 |
| | MO ₂ | 1,26 | 1100 - 1200 |
| peroxo { | H ₂ O ₂ | 1,48 | 738 |
| | MO ₂ | 1,49 | 740 - 900 |

té, de masse moléculaire 13500, contient deux atomes de fer directement liés à des résidus amino-acides de la protéine et fixe une molécule d'oxygène. Les mesures de susceptibilité magnétique et les spectres Mossbauer montrent que la forme réduite déoxy a les deux atomes de fer dans un état d'oxydation +2. Les mêmes techniques, appliquées à la forme oxy, indiquent que les deux atomes de fer sont alors couplés antiferromagnétiquement. L'ensemble de ces résultats suggère deux structures possibles du complexe oxygéné, avec toujours les deux atomes d'oxygène dans des environnements différents.



B. Hémocyanines [3]

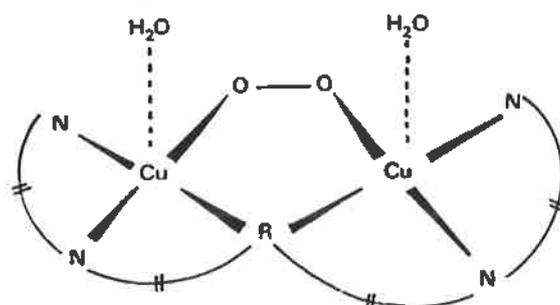
Elles constituent les métalloprotéines qui transportent l'oxygène

chez les arthropodes et les gastéropodes. Le site de fixation de l'oxygène contient deux atomes de Cu(I) liés à la protéine. Chaque sous-unité fixe une molécule d'oxygène suivant la réaction :



La présence d'un état redox formel Cu(II) et d'un ion peroxy (O₂²⁻) est supportée par les mesures de spectroscopie de résonance Raman et d'absorption optique.

De récentes études d'EXAFS (spectroscopie d'absorption de rayons X) sur le complexe oxygéné indiquent que les deux atomes de cuivre distants de 3,55 Å sont pontés par les deux atomes d'oxygène impliquant une configuration μ -peroxy.



C. Hémo protéines

Ces protéines libres (non liées à des membranes) assurent le transport de l'oxygène dans le flux sanguin (hémoglobine) et son stockage dans les tissus (myoglobine).

Elles sont constituées d'une chaîne polypeptidique (apo-protéine ou globine) ménageant au groupe prosthétique une poche tapis-

sée de résidus hydrophobes. Ce groupe, connu sous le nom d'hème ou protoporphyrine IX de fer (II) est un macrocycle tétrapyrrolique substitué par des groupements vinyles (positions 3, 8), méthyles (positions 2, 7, 12, 18) et acides propioniques (positions 13, 17). La chlorocruorine, présente chez certains vers, contient une porphyrine dans laquelle l'un des groupes vinyle (position 3) est remplacé par un groupe formyle [4].

On a longtemps cru que de telles protéines n'existaient que dans

le règne animal. Cependant, une protéine, isolée des nodules de racines de plantes légumineuses, a des caractéristiques spectrales identiques à celles de l'hémoglobine. Elle reçut le nom de leghémoglobine. Elle est le produit de la symbiose plante-bactérie (les nodules ayant l'unique capacité de fixer l'azote atmosphérique) puisque le protohème est synthétisé par la bactérie alors que la globine l'est par la plante.

IV. Hémoglobines et myoglobines des vertébrés [5,6,7]

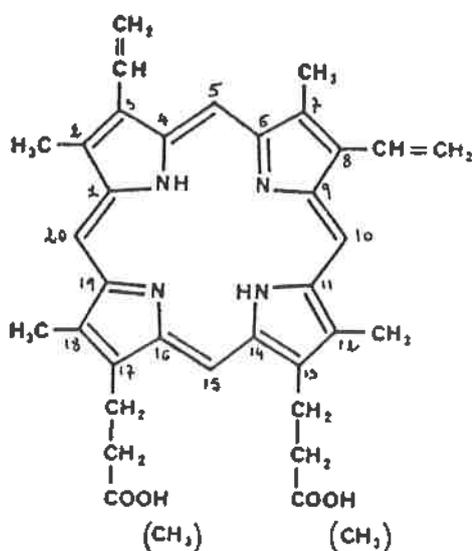
L'hémoglobine a été la première métalloprotéine à être cristallisée (1849). La découverte de ses propriétés physiologiques, transport de l'oxygène et du dioxyde de carbone, date respectivement de 1864 et 1904. Elle est l'une des premières protéines dont les structures primaire et secondaire ont été déterminées (vers 1930). Enfin, M. Perutz, en 1960, détermina les structures tertiaire et quaternaire de l'hémoglobine par diffraction de rayons X.

A. Description

L'hémoglobine est une protéine tétramérique qui transporte l'oxygène des poumons aux tissus et facilite le retour du dioxyde de carbone des tissus vers les poumons. Elle est constituée par deux sous-unités, dites α , et deux sous-unités, dites β , ayant respectivement 141 et 146 résidus amino-acides. Dans chaque sous-unité, de masse moléculaire de 17500, la protéine entoure un complexe de fer (II) de la protoporphyrine IX (hème) qui correspond au groupe prosthétique sur lequel se fixe l'oxygène. Les chaînes α et β se distinguent par leur affinité différente pour l'oxygène (figure 1).

La myoglobine qui stocke l'oxygène au niveau des tissus est en revanche monomérique. La protéine, composée de 160 résidus amino-acides, entoure également un hème.

L'hème est le siège de la fixation de l'oxygène. Quatre des sites de coordination de l'ion métallique sont occupés par les azotes de la porphyrine. Les deux autres sites de coordination suivant



$R_3=R_8=H$: deutéroporphyrine IX,
 $R_3=R_8=-CH_2-CH_3$: mésoporphyrine,
 $R_3=R_8=-CHOH-CH_3$: hématoporphyrine IX.

FIGURE 1. - Protoporphyrine IX.

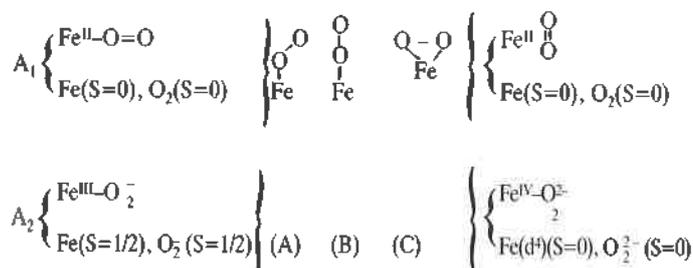
l'axe z du complexe, perpendiculaire au plan de l'hème, sont respectivement occupés par un atome d'un cycle imidazole, d'un résidu histidine dite proximale, et par l'oxygène dans la forme oxygénée.

Dans la forme déoxygénée, cette dernière position est vacante. L'ion ferreux (d^6) se trouve dans un état magnétique de spin maximal ($S = 2$). Les analyses par diffraction de rayons X indiquent que le métal est situé en dehors du plan moyen du macrocycle à environ 0,6 Å, vers l'histidine proximale. La face opposée, dite distale, est constituée par une cavité hydrophobe tapissée de résidus amino-acides n'ayant jamais d'interaction directe avec le fer. Ils constituent un encombrement stérique dont l'importance se fait sentir lors de la fixation de l'oxygène et du monoxyde de carbone et sur la stabilisation du complexe oxygéné (interaction hydrogène avec le noyau imidazole de l'histidine distale E7) (figure 2).

Lors de la fixation de l'oxygène, celui-ci vient occuper le sixième site de coordination de l'ion ferreux. Cette fixation, qui s'effectue sans oxydation de l'ion métallique, se traduit par le déplacement de celui-ci vers le centre du macrocycle, conduisant à un raccourcissement de la liaison entre l'ion de fer et l'histidine. Comme le retour du fer dans le plan moyen du cycle tétrapyrrolique est de 0,5 à 0,7 Å et que la liaison Fe-N_{im} est diminuée de 0,2 Å, c'est donc de près de 1 Å que varie la distance entre le plan moyen de l'hème et l'histidine proximale lors du processus d'oxygénation. Ceci doit se répercuter nécessairement sur l'ensemble de la protéine. Il s'opère ainsi un glissement des résidus amino-acides tant sur la face proximale (la liaison Fe-N_{im} devient alors normale au plan de l'hème) que sur la face distale. Cette modification structurale se propage également à la surface de la protéine, dont les interactions avec les sous-unités voisines sont profondément modifiées. Un changement de structure de celles-ci est obtenu dont les conséquences seront décrites par la suite.

B. Structure du complexe oxygéné

Les mesures de susceptibilité magnétique du complexe oxygéné montrent qu'il est diamagnétique, $S = 0$. Trois configurations peuvent être formulées pour rendre compte de cet état magnétique :



Les configurations (B) et (C) sont des cas limites. Dans la configuration (C), la molécule d'oxygène est placée parallèlement au

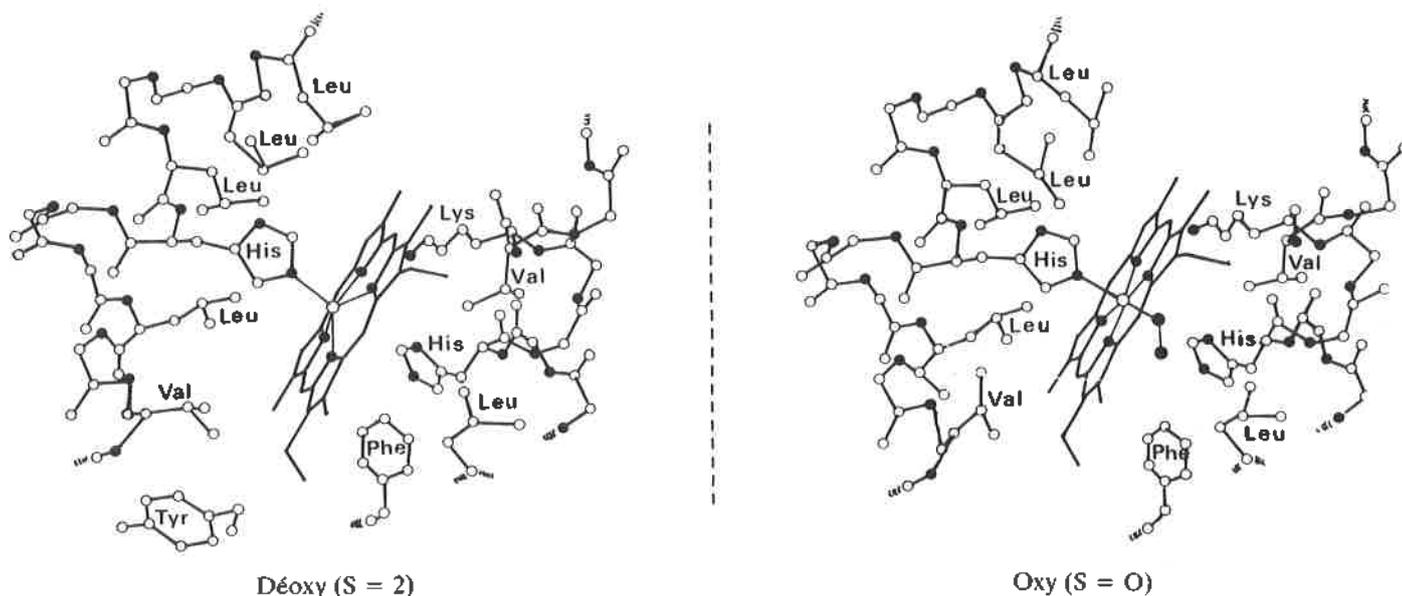


FIGURE 2. - Environnement protéique de l'hème de la myoglobine.

plan de la porphyrine. L'ion ferreux est alors heptacoordonné. Cette structure, décrite par Griffith (1954) [8], est un complexe π du fer (II) ou encore un complexe peroxy du fer (IV), avec des longueurs de liaisons Fe-O différentes du fait de l'interaction de l'oxygène avec la protéine. Il y aurait un transfert d'électrons vers l'oxygène par l'intermédiaire d'orbitales de type $(dxz \rightarrow \pi^*_2)$. Le second cas (B) est représenté par un complexe dans lequel la molécule d'oxygène est placée normalement au plan de l'hème. Ce type d'arrangement, inconnu en chimie organique, correspondrait à un fort transfert d'électrons de l'ion de fer vers l'oxygène pour remplir les orbitales π^* de l'oxygène. Le complexe n'est pas stable vis-à-vis de l'oxydoréduction. Même stable et réversible, il correspondrait à une structure paramagnétique en désaccord avec l'expérience.

La structure acceptable est donc celle proposée par Pauling (1948) [9] correspondant à une géométrie coude de l'oxygène (A₁) comme l'indiquent les structures des oxyhémostoprotéines et des oxyhèmes modèles établies par diffraction de rayons X, dans lesquelles l'axe de la molécule d'oxygène fait un angle de 120° avec la direction de la liaison Fe-O normale au plan de l'hème. La molécule d'oxygène attachée de façon très asymétrique deviendrait fortement polaire, d'autant plus qu'elle est liée par interaction hydrogène à l'histidine distale. Dans ce cas, la liaison entre l'oxygène et le fer a un double caractère σ et π . Le transfert partiel d'électron vers la molécule d'oxygène conduisant à la structure Fe(III)-O₂⁻ (A₂), comme le propose Weiss [10]. Toutefois, la formation d'un tel complexe neutre de l'ion superoxyde est thermodynamiquement peu favorable.

C. Mécanisme de fixation de l'oxygène

La fixation de l'oxygène sur une chaîne isolée de l'hémoglobine ou sur la myoglobine suit une relation simple et correspond à l'équilibre d'une molécule d'oxygène avec un ion ferreux



avec une valeur de pression partielle d'oxygène à demi-saturation ($P_{1/2}^{\text{O}_2}$) comprise entre 0,4 et 0,7 Torr. Si on porte la fraction des sites oxygénés en fonction de la pression partielle d'oxygène, la courbe est hyperbolique (figure 3). La saturation en oxygène est obtenue à basse pression.

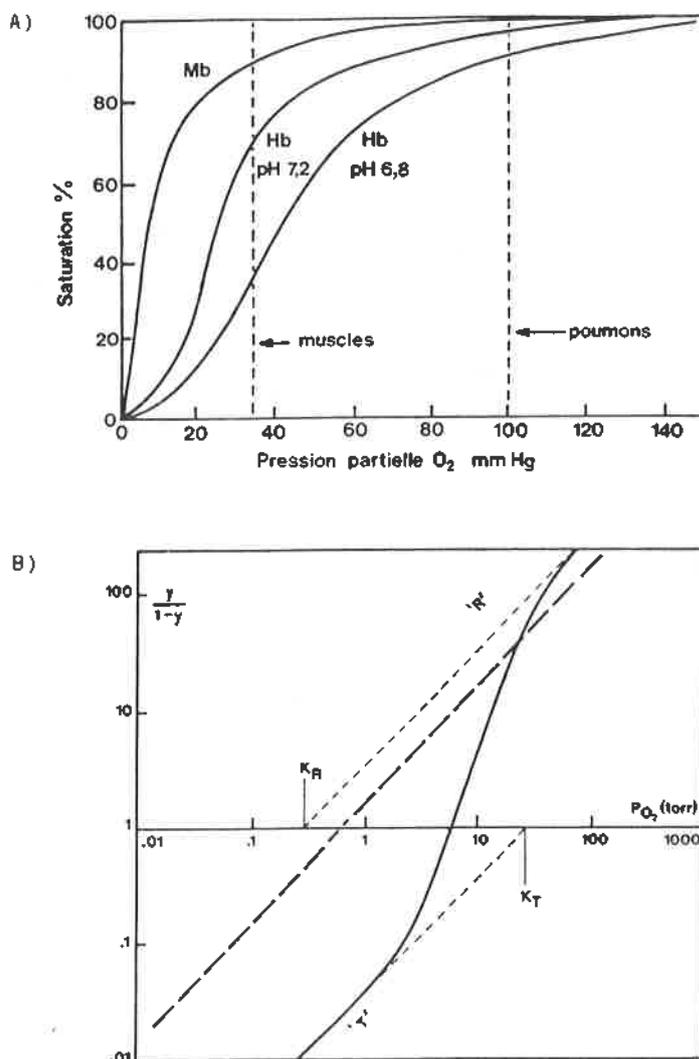


FIGURE 3. - A) Variation du pourcentage de la saturation des sites de fixation en fonction de la pression partielle de O₂. B) Représentation de Hill pour la fixation de l'oxygène. Myoglobine (---), hémoglobine (—).

En revanche, la courbe pour l'hémoglobine est sigmoïdale, ce qui laisse penser que la fixation de l'oxygène sur une sous-unité influence la fixation sur les autres. Ainsi, si les premières molécules d'oxygène sont fixées avec une faible affinité, le phénomène s'accélère par augmentation de la pression gazeuse. Ce diagramme met également en évidence les différences physiologiques entre l'hémoglobine et la myoglobine. Si à la pression d'oxygène artérielle les deux molécules sont presque entièrement saturées, à la pression des veines la myoglobine perd environ 10 % de son oxygène tandis que l'hémoglobine en relâche près de la moitié. On constate aussi que, pour une pression d'oxygène donnée, la myoglobine a toujours une plus grande affinité pour l'oxygène que l'hémoglobine.

L'affinité des deux hémoprotéines peut être déterminée en portant le logarithme du rapport de la concentration des sites oxygénés (Y) à celle des sites déoxygénés en fonction du logarithme de la pression partielle en oxygène.

$$Y = \frac{K_{O_2} P_{O_2}^n}{1 + K_{O_2} P_{O_2}^n} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{Y}{1-Y} = K_{O_2} P_{O_2}^n \\ \log \frac{Y}{1-Y} = n \log P_{O_2} + \log K_{O_2} \end{array} \right.$$

La représentation de Hill permet également d'accéder à la valeur de coopérativité. Si, dans une telle représentation, la courbe obtenue pour la myoglobine est une droite dont la pente (nombre de Hill) est égale à $n = 1$, c'est-à-dire que la fixation de O_2 est non coopérative, pour l'hémoglobine elle est non linéaire, indicative de l'interaction entre les sous-unités. Aux pressions intermédiaires d'oxygène, la valeur calculée de n est voisine de 3, indiquant une coopérativité positive. L'extrapolation de la linéarité (pente = 1) à la fois pour les basses et hautes pressions d'oxygène permet d'estimer les affinités pour la forme déoxygénée (ou forme T) et pour la forme presque entièrement oxygénée (ou forme R) respectivement.

La dépendance de l'affinité de l'hémoglobine pour l'oxygène provient des interactions hème-hème des sous-unités. A partir des données cristallographiques des hémoprotéines elles-mêmes et des modèles moléculaires, Perutz [5, 7] a proposé un mécanisme stéréochimique pour une interaction coopérative basée sur le modèle de deux états allostériques de Monod, Wyman et Changeux [11]. Dans ce modèle, pour chaque sous-unité, deux structures sont possibles :

- une structure de basse énergie ou état tendu (T),
- une structure de haute énergie ou état relaxé (R).

Ces deux états diffèrent à la fois par la conformation des chaînes isolées (structure tertiaire) et par leur orientation relative (structure quaternaire) qui sont tous deux présents à l'équilibre. En absence d'oxygène, l'état T est plus stable que l'état R. Toutes les sous-unités se trouvent exclusivement dans la forme T. La fixation de la première molécule d'oxygène sur une des sous-unités α induit un changement de la configuration de celle-ci, similaire à celui observé lors de l'oxygénation de la myoglobine. Ce changement de la structure tertiaire de la chaîne protéique altère les interactions entre sous-unités, induisant alors des modifications de la structure tertiaire (T \rightarrow R) des sous-unités voisines. Ainsi, plus l'oxygène se fixe sur l'hémoglobine, plus grande est la probabilité pour que la protéine soit dans la forme R. Comme l'affinité de la forme R pour l'oxygène est approximativement identique à celle des sous-unités isolées, l'affinité de l'hémoglobine presque entièrement oxygénée sera alors proche de celle-ci. Le degré de coopérativité exprimé par le coefficient de Hill (n) apparaît donc refléter les détails du processus de coordination, ainsi que la nature et le type des interactions qui se font jour au cours du processus d'oxygénation.

Bien que le mécanisme intime qui régit les interactions hème-hème soit encore sujet à controverse, celui proposé par Perutz paraît le plus réaliste. Suivant les observations de William et

d'Hoard, Perutz utilise les résultats expérimentaux des états de l'hémoglobine combinés aux études des systèmes hémiques modèles pour proposer un mécanisme de "déclat" (Trigger mechanism) afin d'interpréter l'interaction coopérative. Au moment de l'oxygénation, le fer de l'hème qui est au-dessus du plan de la porphyrine (état magnétique de spin élevé, $S = 2$) vient se placer au centre du macrocycle, induisant un changement de l'état magnétique [état à spin faible ($S = 0$)]. En d'autres termes, le fer est retenu dans un état pentacoordonné "tendu" par la protéine avant oxygénation, et la tension est relâchée après fixation de l'oxygène. L'ensemble de ces modifications stéréochimiques est ressenti au niveau des autres sous-unités, par l'intermédiaire des ponts salins interunités, dont la structure tertiaire se trouve alors modifiée. Une relaxation de la chaîne protéique (déplacement de l'imidazole de l'histidine proximale vers le centre du macrocycle) diminue les contraintes stériques pour le mouvement de l'ion ferreux. Du changement structural de la forme T à la forme R résulte donc une réduction des contraintes stériques qui induit une augmentation de l'affinité de la macromolécule pour l'oxygène.

D. Effet Bohr

L'affinité de l'hémoglobine pour l'oxygène est diminuée par les ions hydrogène, les anions et, plus particulièrement, les phosphates organiques (cas du diphosphoglycérate-2,3 -DPG- ou de l'inositol hexaphosphate -IHP-). En se combinant à un site spécifique de la déoxyhémoglobine, ils diminuent l'affinité du tétramère pour l'oxygène en stabilisant la forme T. La courbe d'oxygénation devient plus sigmoïdale.

E. Autres fonctions

Lors de la libération de l'oxygène dans les tissus, l'hémoglobine se combine avec des protons. Environ deux protons sont fixés pour quatre molécules d'oxygène libérées. Un processus inverse prend place dans les poumons. Ce processus est la clé du mécanisme de transport du dioxyde de carbone (CO_2) qui est la seconde grande fonction physiologique de l'hémoglobine. Le dioxyde de carbone est trop insoluble pour être transporté comme tel lors de sa libération dans les tissus ; mais il peut être rendu plus soluble par combinaison avec l'eau pour former un ion bicarbonate. Cette réaction est catalysée par la zince carbonique anhydrase présente dans les globules rouges :



Ainsi, le gaz carbonique, sous forme de HCO_3^- , se combine avec les fonctions amines terminales des chaînes protéiques pour donner des groupes carbamino ($-NH-CO_2^-$).

Le monoxyde de carbone (CO) se combine avec le fer de l'hème au même site de coordination que l'oxygène, avec une affinité environ 150 fois supérieure. Ainsi, le CO peut-il aisément déplacer l'oxygène, ce qui explique sa toxicité. Chez les grands fumeurs, jusqu'à 20 % des sites de fixation de l'oxygène peuvent être bloqués par CO ; il en résulte une perte non négligeable d'oxygène transporté par le sang et une moindre oxygénation des tissus. Le catabolisme de l'hème des vieux érythrocytes produit la biliverdine, un tétrapyrrole linéaire, avec libération de CO. Ainsi, les hémoprotéines transporteurs d'oxygène doivent "exister" avec un poison potentiel provenant de leur propre dégradation métabolique.

Certains résidus amino-acides dans la poche distale au-dessus de l'hème (histidine E7 et valine E11) induisent un encombrement stérique pouvant interférer lors de la fixation des coordinats, principalement avec celle du monoxyde de carbone. Une discrimination entre les fixations de O_2 et CO en découlerait. Les

récentes études structurales des dérivés carbonylés ont montré que cet encombrement oblige le monoxyde de carbone à prendre une géométrie coudée, alors que dans tous les complexes synthé-

tiques connus une configuration linéaire et normale au plan de l'hème est toujours trouvée.

V. Modèles synthétiques du site actif des hémoglobines et myoglobines

Alors que la grande quantité de données structurales et biologiques recueillies avait permis d'avoir une image précise des rapports entre structure et fonctions de l'hémoglobine et de la myoglobine, la connaissance approfondie des cinétiques et des mécanismes intimes de fixation de l'oxygène par leur groupe prosthétique restait encore incertaine. Afin d'avoir une meilleure connaissance des relations structure-réactivité de cette classe d'hémo protéines, principalement d'évaluer l'importance relative des contraintes exercées par l'histidine proximale et celle de l'encombrement stérique de la face distale de l'hème sur la réactivité à l'égard des coordinats gazeux (O_2 et CO) ou encore des facteurs de stabilisation de l'oxygène, l'approche bio-organique s'est largement développée au cours des quinze dernières années. Cette approche a consisté en la conception, la synthèse et la caractérisation (incluant la réactivité chimique) de petites molécules intégrant les différents facteurs chimiques et stéréochimiques présents dans le proche environnement biomoléculaire du site actif et paraissant indispensables à l'activité des métalloprotéines. La comparaison de leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène (et du monoxyde de carbone) à celle des hémo protéines devrait ainsi permettre de répondre aux questions restées en partie en suspens.

A. Porphyrines de fer (II) (hèmes)

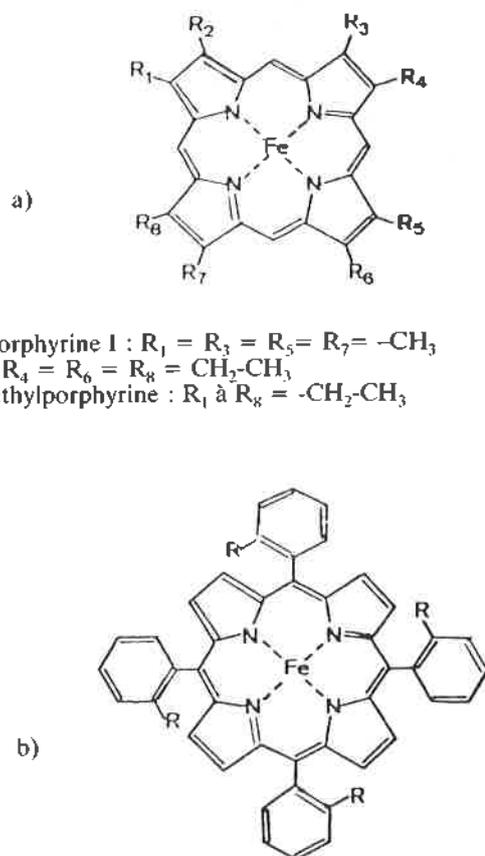
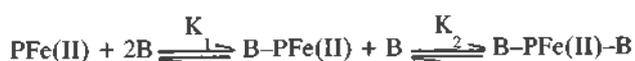
La structure du site actif des sous-unités de l'hémoglobine et de la myoglobine suggère au moins quatre conditions qui devraient être réunies dans un modèle réaliste :

- 1) la pentacoordination axiale du fer de l'hème ;
- 2) la protection stérique des deux faces de l'hème afin d'éviter l'oxydation irréversible du fer (II) lors de la fixation de l'oxygène ;
- 3) le contrôle chimique de l'environnement de la molécule d'oxygène ;
- 4) l'interférence de l'encombrement stérique à la fixation de l' O_2 et CO .

Les porphyrines possédant des analogies structurales avec la protoporphyrine IX (deutéro-, méso- ou hémato porphyrine IX, sous la forme d'ester diméthylé) et celles obtenues par synthèse totale (étioporphyrine, octaéthylporphyrine ou tétraphénylporphyrine-5, 10, 15, 20) ont été largement utilisées comme premiers modèles (figure 4). Ces composés sont solubles en milieu organique aprotique et apolaire, milieu qui tend à simuler l'environnement hydrophobe de l'hème au sein des structures biologiques.

Les nombreuses tentatives d'utilisation des complexes de fer (II) de ces porphyrines ont été décevantes. Deux problèmes majeurs ont été observés.

Le premier concerne la formation d'un complexe pentacoordonné permettant d'étudier sans ambiguïté la fixation de l'oxygène. En solution, la fixation de coordinats du type base organique azotée (imidazole, pyridine...) à une porphyrine de fer (II) tétra-coordonnée conduit rapidement à la formation d'un complexe symétrique hexacoordonné (hémochrome). Ceci est dû à la plus grande constante d'équilibre K_2 pour l'addition du second coordinaat que K_1 pour l'addition du premier [12]



a)
Etioporphyrine I : $R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = -CH_3$
 $R_2 = R_4 = R_6 = R_8 = -CH_2-CH_3$
Octaéthylporphyrine : R_1 à $R_8 = -CH_2-CH_3$

b)
Tétraphénylporphyrine-5, 10, 15, 20 (TPP) : $R = -H$
Tétra (o-hydroxyphényl) porphyrine -5, 10, 15, 20 : $R = -OH$
Tétra (o-aminophényl) porphyrine -5, 10, 15, 20 : $R = -NH_2$

FIGURE 4.

Les complexes hexacoordonnés à bas spin ($S = 0$) sont favorisés thermodynamiquement par stabilisation du champ cristallin. A partir de ceux-ci, les complexes oxygénés n'ont jamais pu être obtenus du fait de la faible constante d'affinité de l'oxygène. Toutefois, les complexes carbonylés asymétriques hexacoordonnés peuvent être formés par substitution de l'un des coordinats B car la constante de fixation du CO est toujours supérieure à K_2 .

Seule, la fixation d'un coordinaat stériquement encombré, comme le méthylimidazole-2, permet d'accéder à la structure pentacoordonnée [13]. L'interaction stérique entre le groupe méthyle du coordinaat et le cycle tétrapyrrolique empêche l'ion ferreux de rentrer dans le plan de la porphyrine. On peut assimiler un tel complexe à celui présent dans la forme T de l'hémoglobine où le fer est maintenu hors du plan grâce à la contrainte de la protéine par l'intermédiaire de l'histidine proximale. De tels complexes ont été cristallisés. Les données structurales obtenues par diffraction de rayons X sont voisines de celles des hémo protéines dans leur forme déoxy [14] (figure 5).

La seconde difficulté dans l'utilisation des simples porphyrines

Fe(TPP) (2-Melm)

Myoglobine
 Fe—Ct : 0,42Å
 Fe—N_p : 2,03Å
 Fe—N_r : 2,22Å

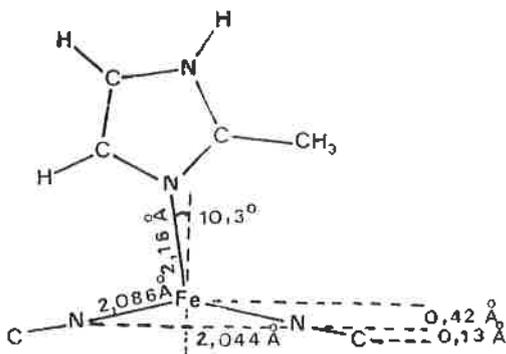


FIGURE 5.

de fer (II) comme modèles de site actif d'hémoprotéines concerne leur stabilité redox lors de la fixation de l'oxygène.

A l'inverse des hémoprotéines qui fixent réversiblement l'oxygène sans modification redox du fer, les hèmes simples sont rapidement et irréversiblement oxydés lorsqu'ils sont mis en présence d'oxygène à température ambiante. Des complexes dimères μ -oxo du fer (III) sont formés. Sur des bases cinétiques et de RMN, il a été montré que le mécanisme d'autoxydation passe par un complexe dimère μ -peroxo formé au cours d'une étape bimoléculaire correspondant à l'attaque d'un hème oxygéné par un second hème [15, 16].

Dans les hémoprotéines, la stabilité du complexe oxygéné est due à la séparation des hèmes par la protéine, les empêchant d'entrer en contact. Partant de cette observation, trois voies ont été proposées pour prévenir les contacts qui induisent les réactions d'oxydation et parvenir à des complexes oxygénés stables :

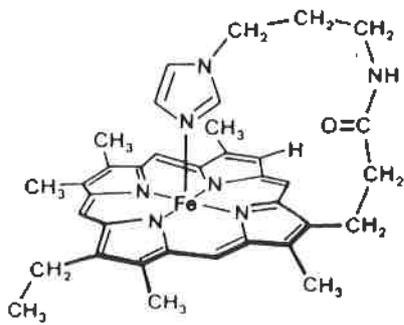
- l'immobilisation dans les polymères,
- les réactions à basse température,
- la synthèse de composés stériquement encombrés.

B. Immobilisation dans des polymères

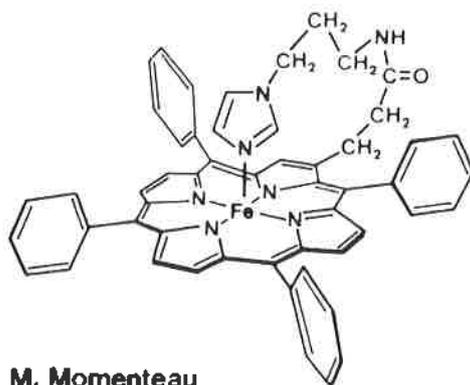
Dans cette approche, l'hème est attaché à la surface d'un support solide ou polymérique, de telle sorte que deux molécules ne puissent s'approcher l'une de l'autre.

Wang [17] fut le premier à incorporer un hème dans du polystyrène en présence d'imidazole et de CO. L'élimination de CO donne un hème capable de fixer réversiblement l'oxygène.

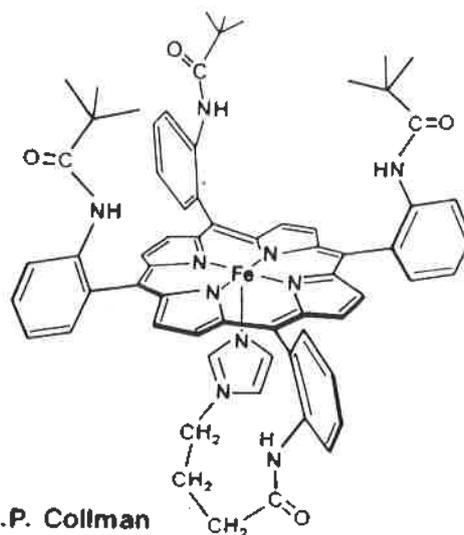
De nombreuses autres tentatives ont été effectuées. Mais la synthèse la plus remarquable fut celle décrite par Bayer [18]. Dans le composé synthétisé, deux hèmes, sur lesquels sont greffées une chaîne imidazole et une histidine, sont attachés par covalence aux extrémités d'un polyéthylène glycol bis-(glycine ester) par l'intermédiaire de liaisons amides. Outre le fait que chaque hème est immobilisé dans le polymère, on retrouve l'environnement proche du groupe prosthétique des hémoprotéines avec un imidazole qui simule l'histidine "proximale" et une histidine en



T.G. Traylor



M. Momenteau



J.P. Collman

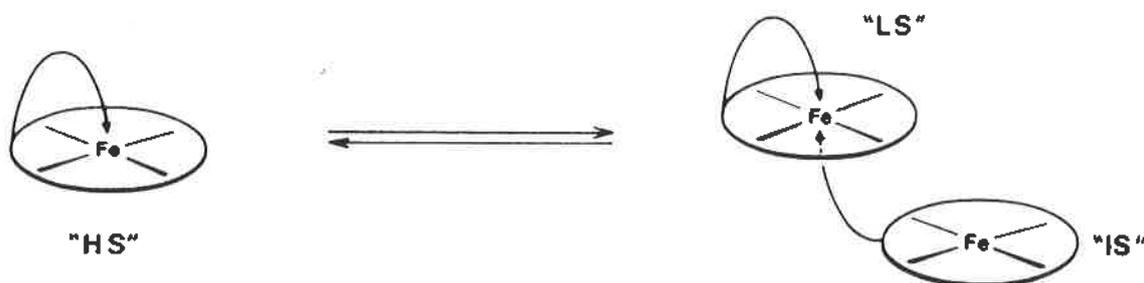


FIGURE 6. - Modèles "Hèmes-base"

position trans mimant l'histidine "distale". Ce composé, soluble en milieu aqueux, fixe réversiblement l'oxygène en donnant une courbe de fixation sigmoïdale, dans la représentation de Hill (peut-être révélatrice d'une certaine coopérativité).

C. Réactions à basse température

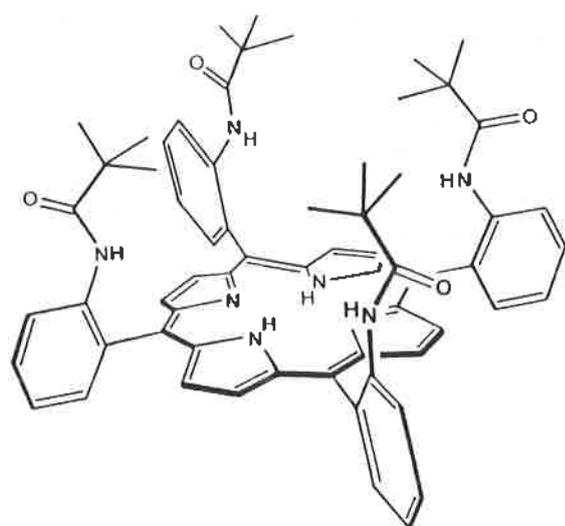
Cette technique fut utilisée afin de diminuer considérablement la vitesse de formation du complexe dimère μ -peroxo. Elle fut principalement appliquée aux hèmes-base (figure 6). Ces composés, d'abord développés par T. Traylor à San Diego [19], comportant une base (imidazole ou pyridine) greffée au cycle porphyrinique, devaient permettre de retrouver la pentacoordination de l'ion ferreux. A des températures inférieures à $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, ils fixent réversiblement l'oxygène. Leur autoxydation irréversible est observée aux températures supérieures. De plus, ils présentent l'inconvé-

nient majeur de former des associations intermoléculaires. En effet, leur étude par spectroscopie UV-visible [20] et par RMN [21] révélèrent que le complexe monomérique pentacoordonné est en équilibre avec une forme dimère (mélange de complexes tétra- et hexacoordonnés) obtenue par la fixation intermoléculaire de la base d'une molécule sur l'ion ferreux d'une seconde molécule, dont les proportions relatives dépendent de la concentration du produit initial et de la température. Ceci limite donc leur utilisation pour l'étude de la fixation directe de l'oxygène.

D. Composés stériquement encombrés

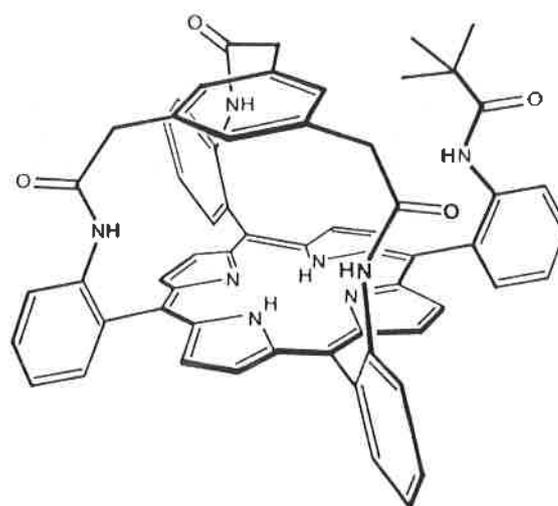
1. Porphyrines protégées sur une face

Afin d'éviter les réactions d'autoxydation, différents composés furent par la suite proposés dans lesquels une cavité hydrophobe



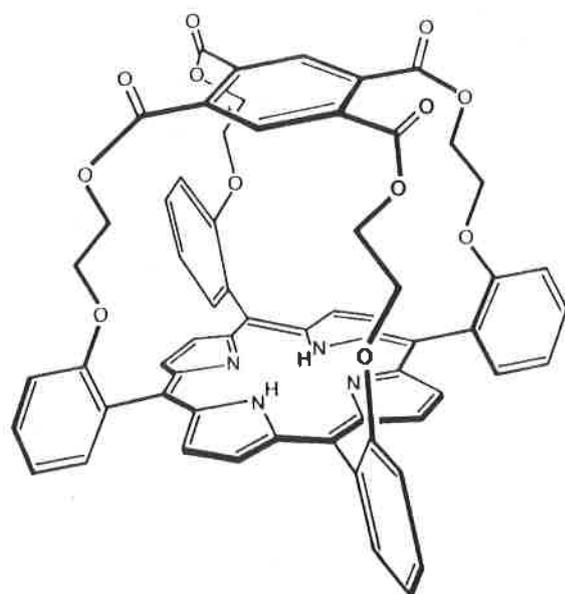
Picket Fence

and



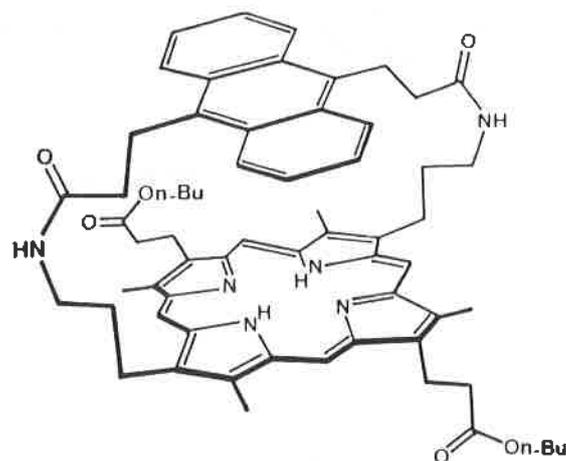
Pocket porphyrins

(J.P. Collman)



Capped porphyrin

(J.E. Baldwin)



Cyclophane porphyrin

(T.G. Traylor)

FIGURE 7.

était construite afin d'accepter l'oxygène, sans possibilité d'interaction intermoléculaire, la superstructure interdisant la réaction de formation du complexe μ -peroxo observée avec les hèmes simples (figure 7). Dans ce domaine, les porphyrines à "piquets" (picket fence porphyrins), décrites par J.-P. Collman à Stanford [22], furent les premiers systèmes dans lesquels les substituants pivalamido sur une face de la porphyrine interdisent l'autoxydation irréversible par réaction binucléaire aussi longtemps que l'autre face non protégée est occupée par une base azotée, qui favorise par ailleurs l'oxygénation réversible. Par la suite, de nombreux autres composés de ce type furent développés ("Capped" [23], "Bridged" [24], "Cyclophane" [19] porphyrines...).

De telles superstructures, outre le rôle protecteur, interdisent le libre accès d'une base azotée. Ceci conduit à une forte diminution de la seconde constante de fixation K_2 qui devient alors bien plus faible que la constante de fixation, K_1 , de la base sur la face non protégée.

Les complexes oxygénés des porphyrines à "piquets" ont pu être isolés à l'état solide et caractérisés par différentes méthodes physiques (susceptibilité magnétique, spectroscopie Mossbauer, spectrophotométries infrarouge et Raman). En général, ces mesures montrent une grande analogie entre les complexes oxygénés modèles et les composés naturels. De même, l'analyse structurale par diffraction de rayons X indique que l'oxygène lié est coulé comme dans le modèle théorique de Pauling et dans l'oxyhémoglobine [25].

En solution, la stabilité de tels complexes oxygénés dépend largement de la concentration et de la nature de la base ajoutée. A faible concentration, par exemple, leur temps de vie est limité car la décooordination de la base laisse place à un site de fixation libre pour l'oxygène. Ceci conduit à l'autoxydation irréversible du composé et à la formation du complexe dimère μ -oxo sur la face non protégée.

2. Porphyrines stériquement encombrées sur les deux faces

L'ensemble des composés décrits au paragraphe précédent ne répondait pas à toutes les conditions requises pour une parfaite analyse de leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène ou du monoxyde de carbone. En particulier, la présence d'un large excès de base compliquait considérablement les études cinétiques.

Ceci nous conduisit à développer des composés dans lesquels les deux faces de l'hème sont stériquement encombrées. En établissant ainsi autour de l'ion métallique central une cage hydrophobe, on se rapprocherait de la structure du site actif des hémoprotéines et éliminerait la possibilité d'oxydation par réaction binucléaire.

Ces composés, dit porphyrines "à anses de panier", sont dérivés de la tétraphénylporphyrine-5, 10, 15, 20 dans lesquels deux groupes phényles opposés sont pontés par une anse de nature purement aliphatique ou partiellement aromatique de part et d'autre du macrocycle [26, 27]. Deux séries de composés furent ainsi synthétisées. Elles diffèrent par le mode de liaison des anses au macrocycle qui peut être soit du type éther, soit du type amide (figure 8).

En solution, la stabilité de leurs complexes de fer (II) est remarquable quand ils sont exposés à l'oxygène moléculaire. Par exemple, en absence de méthylimidazole-1, les demi-temps de vie des complexes tétracoordonnés varient de 1,5 à 10,5 minutes, suivant la nature chimique des anses (et donc de l'encombrement stérique facial) et sont considérablement plus élevés que ceux mesurés dans les mêmes conditions avec les simples porphyrines de fer (II) ou les hèmes protégés sur une seule face (1 à 10 secondes) [26]. La présence des anses interdisant la formation de complexes dimères ; leur oxydation lente conduit à des dérivés hématiniques ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}^{\cdot}$), comme dans l'hydroxymétmyoglobine.

Afin de privilégier la pentacoordination de l'ion métallique central, un noyau pyridine ou imidazole a été inséré dans l'une des anses [28, 29]. Cette double fixation covalente de la base doit :

- 1) assurer un haut degré de pentacoordination axiale du fer (II) ;
- 2) éliminer la nécessité d'avoir un excès de base libre en solution pour réaliser la pentacoordination ;
- 3) interdire les associations intermoléculaires observées avec des hèmes-base.

De tels composés intégrés marquent un important raffinement dans la conception et la synthèse de composés modèles du site actif des hémoprotéines fixatrices d'oxygène car l'incorporation du coordinaat axial azoté dans l'une des anses simule leur base proximale tandis que l'encombrement stérique de la seconde face crée une cavité distale protégeant la molécule d'oxygène (figure 9).

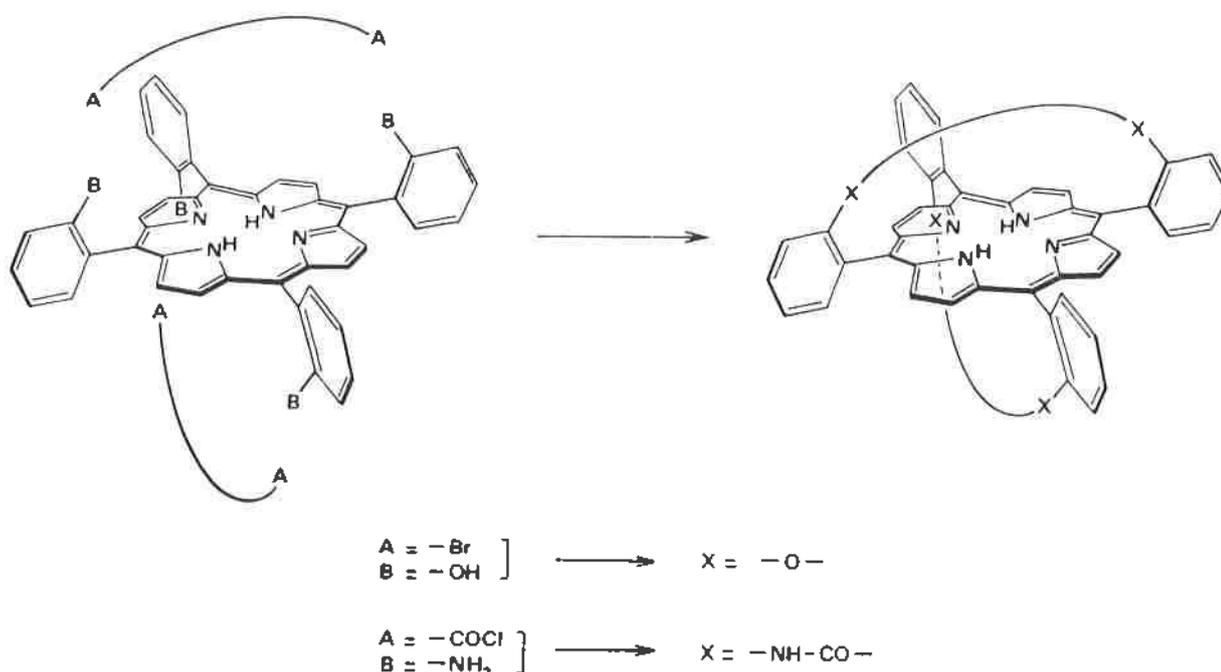
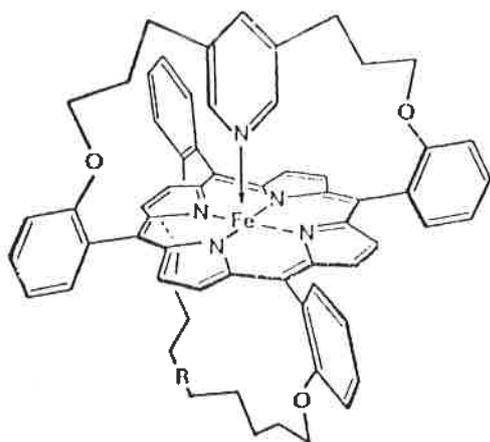


FIGURE 8. - Porphyrines à "anses de panier".

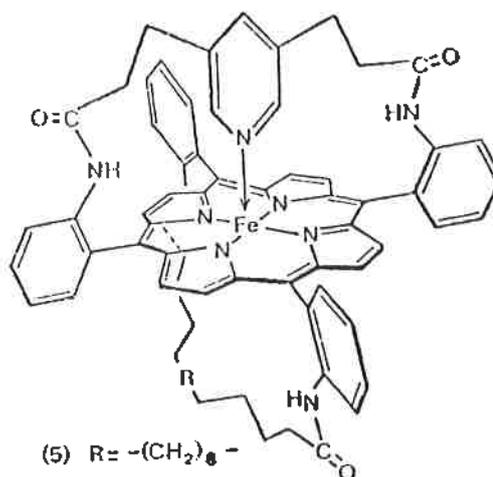


(1) $R = -(CH_2)_{10}-$

(2) $R = -(CH_2)_{12}-$

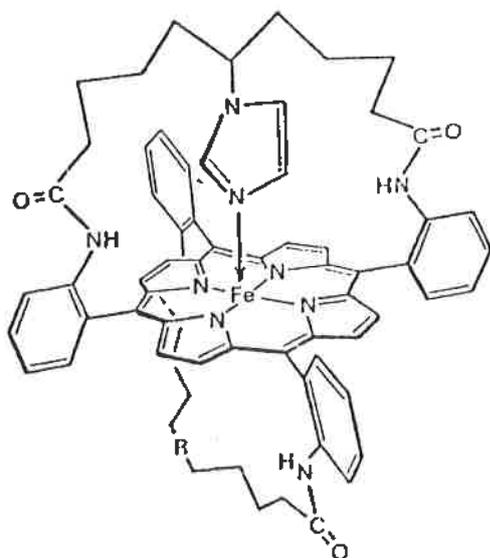
(3) $R = -(CH_2)_3-C_6H_4-(CH_2)_3-$

(4) $R = -(CH_2)_4-C_6H_4-(CH_2)_4-$

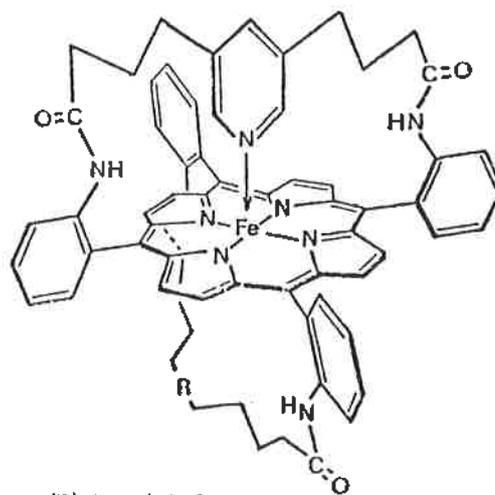


(5) $R = -(CH_2)_8-$

(6) $R = -(CH_2)_{10}-$



(8) $R = -(CH_2)_{16}-$



(7) $R = -(CH_2)_{10}-$

FIGURE 9. - Modèles à "anses de panier et à base suspendue".

E. Etude de la fixation de l'oxygène et du monoxyde de carbone

Avec les porphyrines "à anses de panier et à base suspendue", nous disposons de toute une série de composés qui diffèrent les uns des autres par le mode de fixation des anses au macro-cycle, la longueur et la rigidité des anses, la nature de la base proximale. Ces facteurs chimiques et stéréochimiques, qui peuvent être individuellement contrôlés, devaient donc permettre de quantifier l'influence de la contrainte et la nature de la base proximale, de l'encombrement stérique ou de la polarité de la cage distale sur la fixation de l'oxygène et du monoxyde de carbone. De plus,

comme ces systèmes ne nécessitent pas l'emploi de base organique azotée libre en solution, les constantes d'équilibre et cinétiques de la fixation des coordinats gazeux peuvent être aisément déterminées soit par titrage photométrique direct, soit par la technique de remplacement de coordinats obtenus par photolyse éclair-laser, technique introduite par Gibson pour l'étude des hémoprotéines [30, 31].

Dans un système en équilibre de la forme



la détermination de la constante d'affinité K , qui est égale au

rapport des deux vitesses de réaction (k^+/k^-), ne dépend que de la proportion des espèces en présence. Mais on n'obtient aucune information sur la cadence des échanges incessants entre les formes associées et les formes dissociées. En revanche, les données cinétiques permettent d'y accéder et on peut montrer que la vitesse des échanges est déterminée par la constante cinétique de dissociation k^- et que la durée d'existence de la forme associée est égale à $1/k^-$. En plus, l'accès à la constante d'association k^+ apporte des indications sur l'accessibilité du site de fixation (rôle de l'encombrement stérique de la face distale, par exemple).

La détermination des constantes d'équilibre ou cinétiques de la fixation de l'oxygène peut être rendue difficile, pour certains composés, du fait de leur plus ou moins grande instabilité vis-à-vis de l'oxydation. Afin d'y accéder plus aisément, la technique d'échange CO/O_2 par photolyse éclair-laser, est maintenant très largement utilisée [30].

Cette technique est fondée sur le principe suivant (figure 10). Si en solution dans un solvant non-coordinant, tel que le toluène, le composé pentacoordonné est mis en présence d'un mélange oxygène/monoxyde de carbone en proportion convenable, l'espèce stable à l'équilibre est le complexe carbonylé. La photodissociation de celui-ci par éclair-laser (20 nanosecondes) conduit

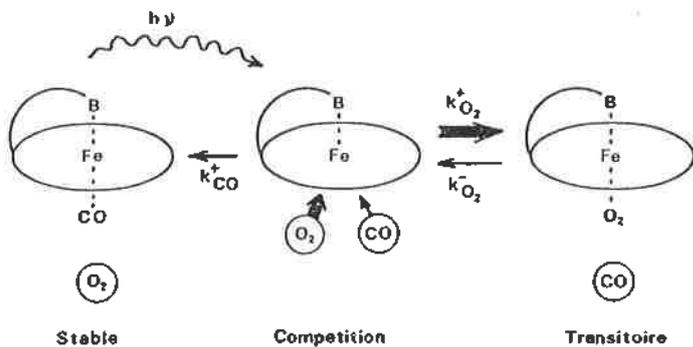


FIGURE 10. - Formation transitoire de l'oxyhémochrome après photodissociation du carboxyhémochrome en présence d'oxygène.

au complexe initial pentacoordonné pour lequel la recombinaison de O_2 et CO entre en compétition. Toutefois, celle de l'oxygène est plus rapide que celle du monoxyde de carbone. On obtient ainsi une espèce transitoire oxygénée qui redonne, par la suite, le complexe carbonylé stable à l'équilibre par échange O_2/CO . Si on observe les variations de l'absorption optique en fonction du temps, en se plaçant à l'un des points isobestiques des spectres des complexes pentacoordonné et carbonylé, seule apparaîtra la variation de l'absorption liée à l'espèce oxygénée. La fixation de l'oxygène s'effectue à des échelles de temps inférieures à la microseconde, tandis que l'échange O_2/CO dure plusieurs millisecondes (1 à 100). Un simple traitement mathématique permet d'accéder facilement aux constantes cinétiques d'association et de dissociation de l'oxygène, et à celle de dissociation du monoxyde de carbone, si sa constante cinétique d'association a été déterminée auparavant par simple photodissociation du complexe carbonylé.

La comparaison de l'ensemble des résultats ainsi obtenus permet de mettre en évidence les différents facteurs (stériques, électroniques, polaires...) affectant la réactivité de ces composés vis-à-vis de l'oxygène et du monoxyde de carbone [32].

Les constantes d'équilibre de la fixation de ces coordinats dépendent fortement de l'encombrement stérique de l'anse de protection distale. C'est ainsi que la présence d'une anse aromatique diminue leur vitesse d'association et augmente celle de dissociation : une diminution de l'affinité pour O_2 et CO en résulte.

De même, les effets électroniques de la base proximale déterminent les affinités. Le remplacement de la pyridine par le noyau imidazole augmente les constantes d'équilibre par un facteur 5 résultant exclusivement d'une diminution de la constante cinétique de dissociation.

Comme il a été indiqué précédemment, la molécule d'oxygène dans les formes oxymyoglobine et oxyhémoglobine est en interaction hydrogène avec l'imidazole de l'histidine distale E7. La comparaison des données thermodynamiques et cinétiques d'un composé de la série amide avec son analogue de la série éther, qui incluent tous deux la même chaîne distale et la même base proximale, révèle que les groupes polaires amides proches du site de coordination affectent la constante d'équilibre pour la fixation de l'oxygène, sans modifier celle du monoxyde de carbone. En

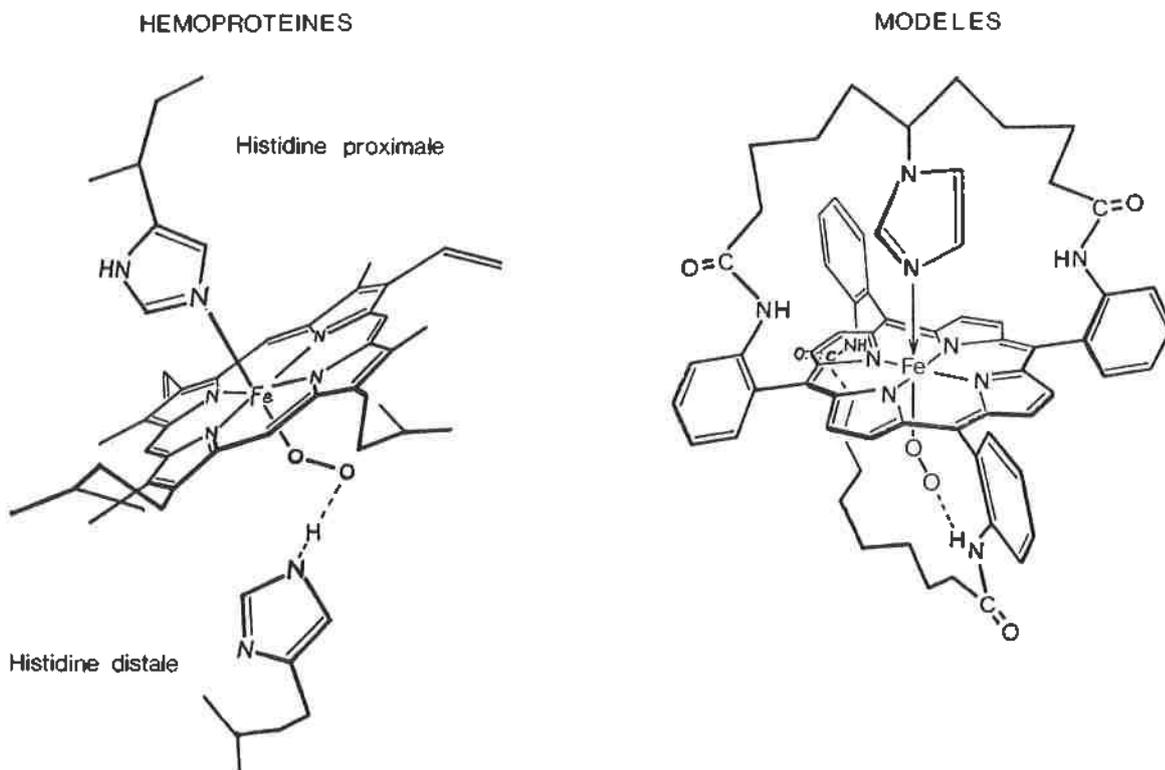


FIGURE 11.

fait, le changement de l'affinité pour l'oxygène est dû à une réduction de sa constante cinétique de dissociation. Cette stabilisation de l'oxygène dans les composés de la série amide est due à une liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène non lié au fer et l'un des protons amide. Cette interaction, identique à celle impliquée dans les formes oxygénées des hémoprotéines (figure 11), a pu être mise en évidence par RMN et IR [33, 34].

Enfin, une augmentation des degrés de liberté de la base proximale tend à avoir un effet inverse : le composé 7 qui possède une anse proximale d'une plus grande flexibilité (deux groupes méthylènes supplémentaires par rapport au composé 6) perd les avantages acquis au niveau des interactions distales de l'oxygène.

F. Modèles simulant la contrainte stérique centrale des hémoprotéines

L'analyse des données cinétiques et d'affinité, tant pour l'oxygène que pour le monoxyde de carbone, en utilisant le formalisme thermodynamique dit de "relations linéaires d'énergie libre" [32] indique que l'ensemble des modèles "à anses de panier" (et ceux développés par ailleurs - porphyrines "à piquets" principalement) différent des hémoprotéines sur deux points essentiels :

- pour l'oxygène, à affinité égale, les modèles ont des vitesses de réaction plus élevées que les hémoprotéines ;
- pour le monoxyde de carbone, les vitesses sont non seulement trop élevées, mais les affinités sont aussi trop grandes.

La régulation de la fixation de l'oxygène et du monoxyde de carbone par l'hémoglobine et la myoglobine semble dépendre d'une façon très stricte des contraintes stériques au niveau de la poche distale. Ces contraintes introduites par certains résidus aminoacides (histidine E7 et valine E11) seraient responsables de la forte diminution de l'affinité pour CO, de la configuration coudée de l'entité Fe-C-O [35] par rapport à la normale au plan de l'hème et de la faible valeur du coefficient de partition $M = K^{CO}/K^O$. Ce coefficient, compris entre 20 et 200 pour les hémoprotéines, est au moins 100 fois supérieur pour les composés modèles précédemment décrits et dans lesquels l'entité Fe-C-O est toujours linéaire et normale au plan du macrocycle.

En fait, dans tous ces composés, les superstructures ne représentent pas un obstacle suffisant pour diminuer l'affinité et la vitesse d'association du monoxyde de carbone. Dans le cas des porphyrines "à anses de panier", par exemple, le déplacement latéral de l'anse par rapport à une position centrale doit laisser la cavité largement ouverte à l'arrivée des coordinats.

Afin de mieux comprendre le rôle de la contrainte stérique centrale, une grande variété de composés modèles ont été synthétisés : "pocket" porphyrines [36] (figure 7), porphyrines cofaciales [37] ou porphyrines "hybrides" [34]. Ces derniers composés, développés dans notre laboratoire, comportent une anse distale de longueur variable qui se trouve bloquée dans un plan vertical par deux "piquets" greffés sur la même face du macrocycle (figure 11), de part et d'autre de celle-ci. A la différence des composés "à anses de panier" ayant la base proximale insérée dans une anse, la pentacoordination de l'ion ferreux est assurée grâce à l'addition d'une base organique (1 méthylimidazole) à la solution.

De toutes ces molécules nouvelles, celle dont la protection distale est assurée par la plus courte anse, a pu être cristallisée et caractérisée par susceptibilité magnétique, spectroscopie Mossbauer et diffraction de rayons X [38]. Sa structure indique, en particulier, que le fer, bien que hors du plan moyen de la porphyrine (0,34 Å), l'est moins que dans les complexes pentacoordinés comportant un imidazole stériquement encombré comme base proximale (TPP-Fe (II) - 2MeIm). A partir des données structurales, ainsi que des constantes d'affinité et cinétiques pour la fixation de O₂ et CO, il apparaît que ce complexe représente le premier modèle se rapprochant le plus du site réactionnel de

l'état R de l'hémoglobine. Il est intéressant de noter que, du point de vue de la position relative du fer par rapport au plan du macrocycle, les complexes 2-méthylimidazole représentent de bons modèles structuraux de l'état T de l'hémoglobine tandis que les complexes 1-méthylimidazole le sont pour l'état R. Le déplacement du fer, ainsi que la position du noyau imidazole de l'histidine proximale, apparaissent être les facteurs structuraux clef du mécanisme de la fixation coopérative de l'oxygène par l'hémoglobine (figure 12).

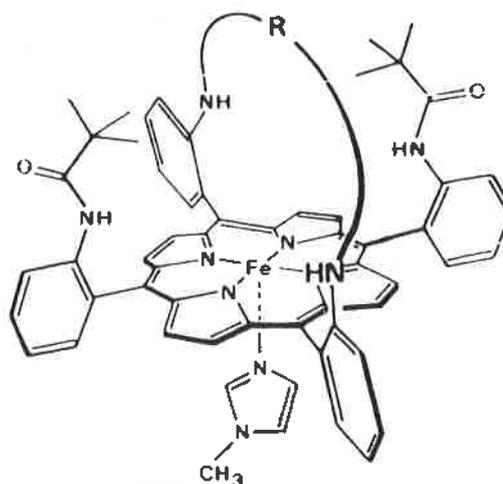


FIGURE 12.

- 9 : R = CO-(CH₂)₁₀-CO ;
- 10 : R = CO-(CH₂)₈-CO ;
- 11 : R = CO-(CH₂)₇-CO ;
- 12 : R = CO-(CH₂)₆-CO.

La décroissance systématique de la cavité distale induit une diminution des constantes d'affinité pour le monoxyde de carbone qui sont abaissées d'un facteur 100 par rapport à celles mesurées avec les composés "à anses de panier". Ces réductions apparaissent entièrement associées aux constantes cinétiques d'association. En revanche, celles de l'oxygène ne sont pratiquement pas affectées. La valeur du coefficient de partition M varie de 5000 à 7 (composés 9-12), révélant une corrélation directe avec l'augmentation de l'encombrement stérique central. Les corrélations d'énergie libre sont pratiquement identiques à celles des hémoprotéines. Elles correspondent à des composés dont la chaîne est maintenue approximativement à 4 Å du plan de l'hème, distance sensiblement égale à celle des protons du noyau imidazole de l'histidine distale des composés biologiques.

Par ailleurs, ces nouveaux complexes nous ont permis d'apporter des éléments spectroscopiques directs sur la structure électronique de la molécule d'oxygène liée à l'hème, objet de discussions depuis plusieurs décennies. Nous avons vu précédemment que plusieurs structures électroniques étaient possibles pour décrire les propriétés diamagnétiques globales (S = 0) des complexes oxygénés. Ce problème a pu être résolu par l'étude RMN de l'oxygène 17, en utilisant une molécule marquée ¹⁷O₂ [39]. Les spectres, les premiers obtenus avec ce type de complexes, présentent deux résonances parfaitement distinctes de la molécule d'oxygène fixée (1755 et 2488 ppm) en parfait accord avec une structure coudée de l'entité Fe-O-O. Sur la base de considérations théoriques et des déplacements chimiques insensibles à la température, il est conclu, sans ambiguïté, que la structure Fe (II)-O₂ est la seule possible, comme le proposait Pauling, excluant tout transfert électronique aboutissant à une configuration du type superoxyde de l'oxygène.

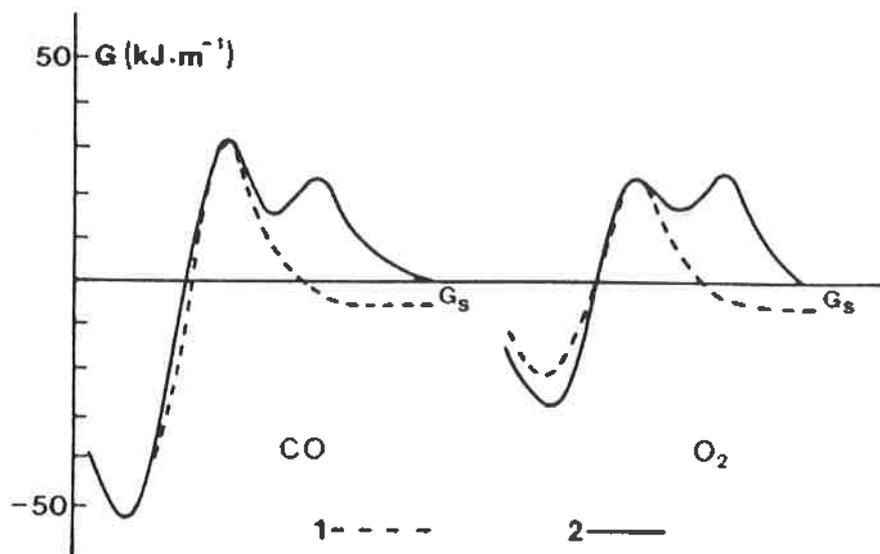
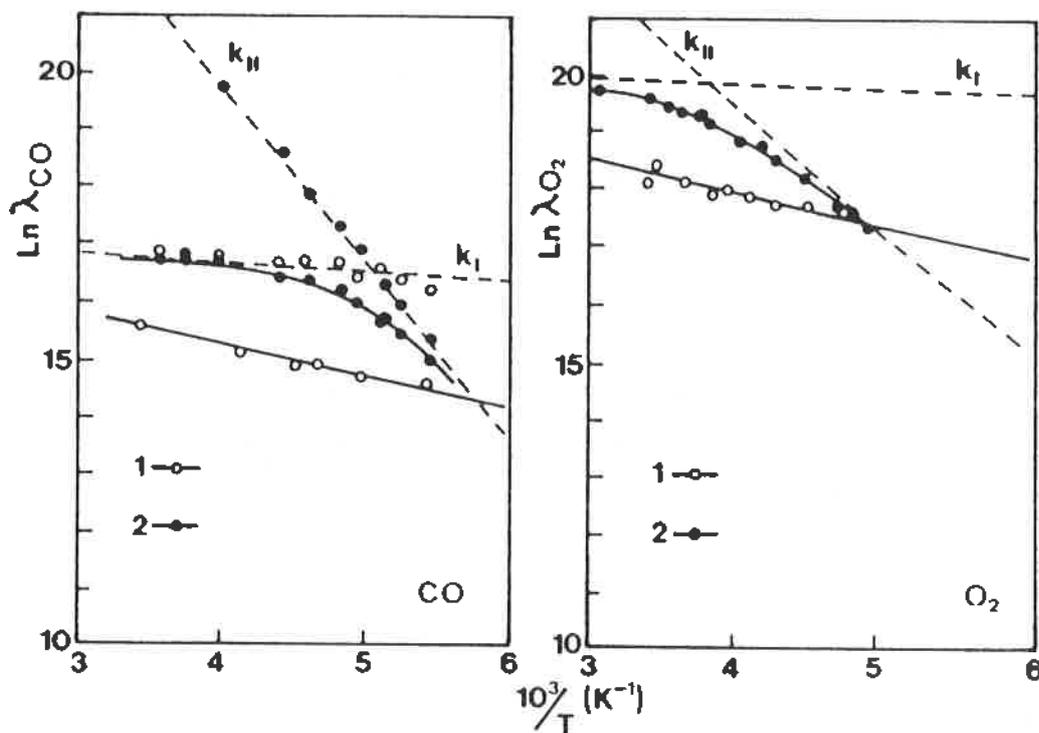
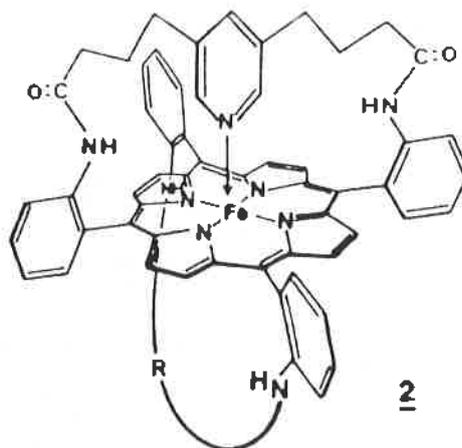
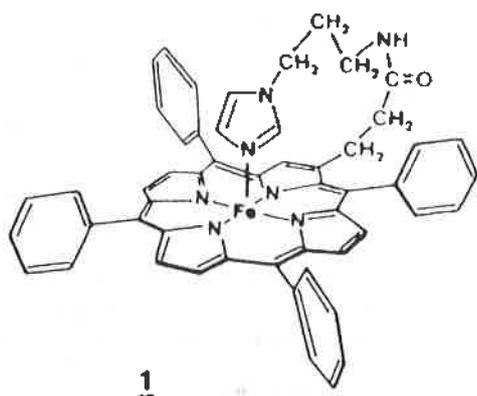


FIGURE 13. - Variation de la constante d'association de O₂ et CO en fonction de la température et barrières du potentiel à 25 °C pour la fixation de O₂ et CO sur des complexes modèles avec ou sans protection distale.

G. Etude thermodynamique et barrières de potentiel

Au cours de la réaction de l'oxygène et du monoxyde de carbone avec les hémoprotéines, le coordinaat doit surmonter une série de barrières d'énergie successives [40]. Les barrières externes sont liées à la migration du coordinaat à partir du solvant et à travers la protéine. Celle la plus interne correspond au processus de formation de la liaison fer-coordinaat. Aux températures physiologiques, il semble que ce soit cette dernière qui contrôle l'ensemble de la réaction.

La simulation de la réactivité des hémoprotéines par les hèmes modèles était déjà assez satisfaisante avec les porphyrines "à anses de panier" pour se demander si celle-ci était fortuite ou bien si elle reposait sur une ressemblance physique réelle des étapes énergétiques. La mise en évidence de telles barrières d'énergie libre demande des études cinétiques de la coordination dans un large domaine de températures. En pratique, elles ont été effectuées dans le toluène entre + 30 et - 90 °C [41].

La figure 13 montre la variation de la constante d'association pour O₂ et CO en fonction de la température, pour deux types de composés : un modèle hème-base dépourvu d'encombrement stérique et un modèle "à anses de panier" entièrement protégé. Nous remarquons que, pour le premier, une simple loi d'Arrhénius est obtenue pour les deux coordinaats, en parfait accord avec

des processus de réaction en une seule étape. En revanche, les points relatifs au composé protégé se situent sur une courbe qui présente deux asymptotes correspondant chacune à un processus simple, soit deux étapes énergétiques pour la réaction globale.

Dans ce cas, la représentation des barrières d'énergie libre à la température standard de 25 °C montre que la barrière externe a la même valeur pour les deux coordinaats gazeux. Comme chez les hémoprotéines, c'est la barrière interne qui fait la différence. L'origine de cette différence entre les deux coordinaats dépend donc des différentes contributions à l'énergie libre ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) de ΔH l'enthalpie et de ΔS l'entropie des systèmes.

Ainsi, la formation des liaisons Fe-O₂ et Fe-CO ne demande pas d'énergie, l'enthalpie dans les deux systèmes étant pratiquement nulle ($\Delta H = 0$). La différence entre O₂ et CO tient donc aux valeurs d'entropie. Cela ne doit pas surprendre puisque l'on sait que l'entité Fe-O-O coudée peut occuper deux positions dirigées vers les amides opposés de l'anse distale, alors qu'il n'existe qu'une possibilité pour la liaison rectiligne Fe-C-O.

Quant à la barrière externe, elle nécessite une forte dépense d'énergie (ΔH) presque identique pour les deux coordinaats, en grande partie compensée par les termes entropiques. La migration du coordinaat implique probablement le déplacement latéral de la chaîne distale. Ainsi, la présence d'une protection distale confère aux modèles superstructurés des propriétés qui reproduisent d'une façon simplifiée quelques caractéristiques dynamiques observées avec les hémoprotéines.

VI. Conclusion

Les études physico-chimiques, structurales ou réactionnelles des complexes modèles et leur comparaison avec celles effectuées sur les hémoprotéines permettent de définir un certain nombre de facteurs essentiels qui régissent la fixation de l'oxygène moléculaire et du monoxyde de carbone par les composés naturels et la stabilité des complexes formés. Toutefois, il semble qu'une subtile balance entre ces différents facteurs paraisse indispensable à leur réactivité.

Par ailleurs, il est remarquable que les composés synthétiques développés dans notre laboratoire présentent une complexité suffisante pour les placer à la limite entre petites et macromolécules. Leurs superstructures semblent capables de fournir l'équivalence d'une matrice, comparable à la protéine des composés biologiques, qui s'oppose à la migration du coordinaat, sans toutefois interférer avec la formation de la liaison fer-coordinaat.

Bibliographie

- [1] Stenkamp (R.E.) et Jensen (L.J.), "Advances in Inorganic Biochemistry", vol. I., p. 219 et 235, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [2] Kurtz (D.M.), Shriver (D.F.) et Klotz (I.M.), *Coordination Chemistry Reviews*, 1977, 24, 145.
- [3] Lamy (J.), "Invertebrate Oxygen-binding Proteins", Dekker, New York, 1981.
- [4] Chung (M.C.M.) et Ellerton (M.D.), *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, 1979, 35, 53.
- [5] Perutz (M.F.), *Nature (London)*, 1970, 228, 726.
- [6] Antonini (E.) et Brunori (M.), "Hemoglobin and Myoglobin in Their Reactions with Ligands", North Holland, Amsterdam, 1971.
- [7] Perutz (M.F.), *Sci. Amer.*, 1978, 239, 68, ou *Pour la Science*, 1979, 16, 23.
- [8] Griffith (J.S.), *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1956, 235, 23.
- [9] Pauling (L.) et Coryell (C.D.), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1936, 22, 210.
- [10] Weiss (J.J.), *Nature (London)*, 1964, 203, 83 et 183.
- [11] Monod (J.), Wyman (J.) et Changeux (J.P.), *J. Mol. Biol.*, 1965, 12, 88.
- [12] Brault (D.) et Rougee (M.), *Biochemistry*, 1974, 13, 4591 et 4598.
- [13] Collman (J.P.) et Reed (C.A.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 2048.
- [14] Hoard (J.L.) et Scheidt (W.R.), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1973, 70, 3919.
- [15] Alben (J.O.), Fuchsmann (W.H.), Beaudreau (C.A.) et Caughey (W.S.), *Biochemistry*, 1968, 7, 624.
- [16] Chen (D.H.), La Mar (G.N.) et Balch (A.L.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 4344.
- [17] Wang (J.H.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 3168.
- [18] Bayer E. et Holzbach (G.), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1977, 16, 117.
- [19] Taylor (T.G.), *Acc. Chem. Res.*, 1981, 14, 102.
- [20] Momenteau (M.), Rougee (M.) et Looock (B.), *Eur. J. Biochem.*, 1976, 71, 63.
- [21] Collman (J.P.), Brauman (J.I.), Doxsee (K.M.), Halbert (T.R.), Bunnenberg (E.), Linder (R.E.), La Mar (G.N.), Del Gaudio (J.), Lang (G.) et Spartalian (K.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 4182.
- [22] Collman (J.P.), Gagne (R.R.), Reed (C.A.), Halbert (T.R.), Lang (G.) et Robinson (W.T.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1427.
- [23] Almog (J.), Baldwin (J.E.) et Huff (J.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 226 et 1975, 97, 227.
- [24] Battersby (A.R.), Buckley (D.G.), Hartley (S.G.) et Turnbull (M.D.), *J. C.S. Chem. Comm.*, 1976, 879.
- [25] Jameson (G.B.), Rodley (G.A.), Robinson (W.T.), Gagne (R.R.), Reed (C.A.) et Collman (J.P.), *J. Inorg. Chem.*, 1978, 17, 850.
- [26] Momenteau (M.), Looock (B.), Mispelter (J.) et Bisagni (E.), *Nouv. J. Chim.*, 1979, 3, 77.

- [27] Momenteau (M.), Mispelter (J.), Looock (B.) et Bisagni (E.), *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1983**, 189.
- [28] Momenteau (M.), Mispelter (J.), Looock (B.) et Lhoste (J.M.), *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1985**, 61.
- [29] Momenteau (M.), Mispelter (J.), Looock (B.) et Lhoste (J.M.), *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1985**, 221.
- [30] Gibson (Q.H.) et Ainsworth (S.), *Nature*, -1957, *180*, 1416.
- [31] Lavalette (D.) et Momenteau (M.), *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1982**, 385.
- [32] Lavalette (D.), Tetreau (C.), Mispelter (J.), Momenteau (M.) et Lhoste (J.M.), *Eur. J. Biochemistry*, **1984**, *145*, 555.
- [33] Mispelter (J.), Momenteau (M.), Lavalette (D.) et Lhoste (J.M.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5165.
- [34] Momenteau (M.), Looock (B.), Tetreau (C.), Lavalette (D.), Croisy (A.), Schaeffer (C.), Huel (C.) et Lhoste (J.M.), *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1987**, 249.
- [35] Kuriyan (J.), Wilz (S.), Karplus (M.) et Petsko (G.A.), *J. Mol. Biol.*, **1986**, *192*, 133.
- [36] Collman (J.P.), Brauman (J.), Iverson (B.L.), Sessler (J.L.), Morris (R.M.) et Gibson (Q.H.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3038.
- [37] Ward (B.), Wang (C.B.) et Chang (C.K.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 5236.
- [38] Momenteau (M.), Scheidt (W.R.), Eigenbrot (C.W.) et Reed (C.A.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1207.
- [39] Gerothanassis (I.P.) et Momenteau (M.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6944.
- [40] Austin (R.H.), Beeson (K.W.), Eisenstein (L.), Frauenfelder (H.) et Gunsalus (I.C.), *Biochemistry*, **1975**, *14*, 5355.
- [41] Tetreau (C.), Lavalette (D.), Momenteau (M.) et Lhoste (J.M.), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1987**, *84*, 2267.

Autres revues

- B.R. James, in "The porphyrins" (D. Dolphin, Ed.), Vol. 5, 205, Academic Press Orlando (Floride), **1978**.
- R.D. Jones, D.A. Summerville et F. Basolo, *Chemical Reviews*, **1979**, *79*, 139.
- J.A. Ibers et R.H. Holm, *Science*, **1980**, *209*, 223.
- J.P. Collman, T.R. Halpert et K.S. Suslick, in "Metal ion activation of dioxygen", WileyInterscience, New York, **1980**.
- H. Dugas et C. Penney, in "Organic Chemistry, A Chemical approach to Enzyme Action", Springer-Verlag, Berlin, **1981**.
- T.G. Traylor et P.S. Traylor, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, **1982**, *11*, 105.
- K.S. Suslick et T.J. Reiwert, *J. Chem. Education*, **1985**, *62*, 974.
- M. Momenteau, *Pure and Applied Chem.*, **1986**, *58*, 1493.

ENTROPIE

L'identification exacte des
mécanismes cinétiques par
la mesure de la vitesse de réaction.
La modélisation par les
lois de l'entropie des probabilités de réaction permet
de représenter des systèmes simples à deux paramètres, β
et θ - en regardant les équivalents des paramètres
empiriques dans le tableau. Cette représentation
constitue la base de modélisation théorique développée
ci-dessous.

1. MODÈLE DES TRANSFERTS THERMIQUES

1.1 Généralités - État des connaissances

Dans un fluide réel soumis à un
gradient de température, les transferts
thermiques sont gouvernés par les lois de Fourier
et de Fick. Les transferts par convection
sont gouvernés par les lois de Newton et de Fick.
Les transferts par rayonnement sont gouvernés
par la loi de Stefan-Boltzmann.

A ces résultats généraux
les lois de conservation des
masses et de l'énergie s'ajoutent.

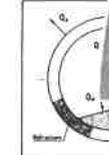


Fig. 1. Transferts de chaleur dans un cylindre à paroi mince.

Enfin, dans le cas d'un fluide en mouvement, les forces
visqueuses, les forces de diffusion et les transferts
(11) (14). Ces relations sont gouvernées par des
lois empiriques de type, respectivement logarithmiques ou
linéaires, mais qui ne sont valables que pour des
écoulements en régime laminaire ou turbulent. Les
relations globales sont-elles gouvernées par les lois de
Fourier et de Fick? (15) (16) (17). Le
transfert par convection est gouverné par les lois de
Newton et de Fick.

Les résultats
obtenus sont
présentés en
fonction de
la température
et de la pression.
Les résultats
obtenus sont
présentés en
fonction de
la température
et de la pression.

2. MODÈLE DES TRANSFERTS THERMIQUES

2.1 Généralités - État des connaissances

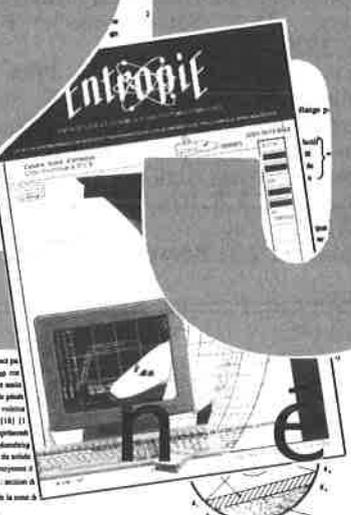
Dans un fluide réel soumis à un
gradient de température, les transferts
thermiques sont gouvernés par les lois de Fourier
et de Fick. Les transferts par convection
sont gouvernés par les lois de Newton et de Fick.
Les transferts par rayonnement sont gouvernés
par la loi de Stefan-Boltzmann.

A ces résultats généraux
les lois de conservation des
masses et de l'énergie s'ajoutent.



Fig. 1. Transferts de chaleur dans un cylindre à paroi mince.

Enfin, dans le cas d'un fluide en mouvement, les forces
visqueuses, les forces de diffusion et les transferts
(11) (14). Ces relations sont gouvernées par des
lois empiriques de type, respectivement logarithmiques ou
linéaires, mais qui ne sont valables que pour des
écoulements en régime laminaire ou turbulent. Les
relations globales sont-elles gouvernées par les lois de
Fourier et de Fick? (15) (16) (17). Le
transfert par convection est gouverné par les lois de
Newton et de Fick.



L'entropie de la chaleur de dissolution d'un fluide dans un autre
est gouvernée par les lois de Fourier et de Fick. Les transferts
thermiques sont gouvernés par les lois de Fourier et de Fick.
Les transferts par convection sont gouvernés par les lois de Newton et de Fick.
Les transferts par rayonnement sont gouvernés par la loi de Stefan-Boltzmann.

2. MODÈLE DES TRANSFERTS THERMIQUES

2.1 Généralités - État des connaissances

Dans un fluide réel soumis à un
gradient de température, les transferts
thermiques sont gouvernés par les lois de Fourier
et de Fick. Les transferts par convection
sont gouvernés par les lois de Newton et de Fick.
Les transferts par rayonnement sont gouvernés
par la loi de Stefan-Boltzmann.

A ces résultats généraux
les lois de conservation des
masses et de l'énergie s'ajoutent.

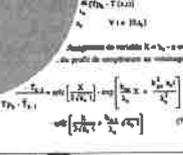


Fig. 1. Transferts de chaleur dans un cylindre à paroi mince.

Enfin, dans le cas d'un fluide en mouvement, les forces
visqueuses, les forces de diffusion et les transferts
(11) (14). Ces relations sont gouvernées par des
lois empiriques de type, respectivement logarithmiques ou
linéaires, mais qui ne sont valables que pour des
écoulements en régime laminaire ou turbulent. Les
relations globales sont-elles gouvernées par les lois de
Fourier et de Fick? (15) (16) (17). Le
transfert par convection est gouverné par les lois de
Newton et de Fick.

génie

énergétique - chimique - agro-
alimentaire - biologique - des
procédés industriels de trans-
formation de la matière

450 pages/7numéros

ABONNEMENT ♦ VENTE AU NUMERO

ENTROPIE • BP. 63 • 94002 Créteil Cedex
tél : (1) 48 99 10 58

Comparaison entre bibliographie informatisée et bibliographie manuelle en chimie

S. Jugé (1)
D. Bouis (2)

Exemple choisi : acide pyroglutamique et dérivés

Depuis maintenant plus de 10 ans, de nombreux services informatiques permettent d'accéder à l'information et à la documentation scientifique [1].

Cette information est particulièrement abondante dans le domaine de la chimie et l'un des problèmes qui se posent lorsqu'on souhaite réaliser un suivi de l'information sur un sujet donné, est de sélectionner rapidement la bonne information et, si possible, uniquement celle-là.

La source d'information la plus complète en chimie est, sans conteste, le fonds documentaire produit par l'organisme américain Chemical Abstracts Service. Ce fonds documentaire, couramment appelé *Chemical Abstracts*, donne lieu à l'édition de 2 versions :

– une version sur support papier vendue chaque année à plusieurs milliers d'exemplaires (bibliothèques, centres de documentation, etc.),

– plusieurs versions sur support bande magnétique, dont certaines possèdent des résumés accompagnant les références bibliographiques et qui sont vendues à un nombre d'exemplaires beaucoup plus restreint ; les informations contenues sur ces bandes sont transcrites sur disques magnétiques d'ordinateurs et constituent ce que nous appellerons la version informatisée. Cette version est vendue à deux types d'organismes :

● ceux qui l'exploitent eux-mêmes, soit pour leur propre compte, soit pour diffuser certaines informations qu'ils en ont extrait : le Centre National de l'Information Chimique (CNIC) en est un exemple. Les bandes magnétiques, avec résumés qu'il exploite, correspondent au CRAIS File de CAS (Computer Readable Abstract and Index Search File) ;

● ceux qui, appelés serveurs ou centres serveurs, disposant d'ordinateurs puissants et de logiciels de gestion d'informations adaptés, donnent ainsi naissance à la banque de données *Chemical Abstracts* qui porte les noms CAS et EURECAS sur le serveur Questel, CAS ONLINE sur le serveur STN, CHEMABS sur le serveur ASE (Agence Spatiale Européenne), etc.

Cette banque de données devient alors interrogeable dans le monde entier par tout utilisateur potentiel disposant d'un terminal ou d'un micro-ordinateur. Dans ce dernier cas, seul le serveur STN exploite des bandes magnétiques avec résumés.

Chacune de ces versions de *Chemical Abstracts* permet de réali-

ser un suivi systématique des informations publiées sur un sujet donné. En effet, les mises à jour de ces différentes versions sont effectuées toutes les deux semaines. Le suivi peut être réalisé, pour la version informatisée, à partir de ce que l'on appelle un profil de diffusion sélective d'information (DSI). Ce profil est constitué d'un ensemble de termes (mots clefs) liés les uns aux autres par des opérateurs booléens ou des indicateurs de proximité. Leur association constitue une équation de recherche que l'on demande au serveur de mettre en mémoire afin d'en réexécuter les différentes étapes à chaque mise à jour de la banque de données. Cette opération qui est réalisée sans intervention de l'utilisateur, permet ainsi de sélectionner et d'éditer tous les nouveaux documents relatifs au sujet qu'avait défini l'utilisateur.

Ce service, qui fournit ainsi de manière bimensuelle des résumés *Chemical Abstracts* d'articles originaux, permet aux ingénieurs, chercheurs et enseignants d'être tenus informés rapidement des principales nouveautés relatives à leur sujet d'étude.

Bien que ne se substituant pas complètement à un support papier plus convivial, il faut reconnaître que ce mode de documentation en élargit les possibilités et se trouve particulièrement adapté à une PME disposant de moyens documentaires limités, ou éloignée des centres scientifiques du CNRS et de l'université. L'utilisation de telles techniques informatiques appliquées à l'information, concerne également l'étudiant ou l'élève ingénieur qui doit dès à présent y être préparé.

C'est pourquoi, nous rapportons cet exemple d'évaluation d'une bibliographie traitée de 1979 à 1988 sur le thème "l'acide pyroglutamique et ses dérivés". Trois méthodes ont été testées afin d'en comparer les résultats :

– méthode classique (recherche documentaire manuelle) dans les index et fascicules papier *Chemical Abstracts* ;

– recherche documentaire informatisée par le système DSI du CNIC (Centre National de l'Information Chimique), utilisant une combinaison de Registry Numbers et de mots clefs ;

– recherche documentaire informatisée sur banque de données CAS ONLINE avec mise en place d'un profil de DSI sur cette banque.

La comparaison effectuée permet notamment de montrer l'incidence de la formulation d'un profil de DSI sur la qualité des résultats obtenus.

(1) Laboratoire de synthèse organique, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.

(2) Service DECIBEL, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex.

I. Introduction sur l'acide pyroglutamique

L'existence de l'acide pyroglutamique 2 dans les organismes vivants est connue depuis le début du siècle [2], mais a suscité relativement peu d'intérêt dans la littérature, en comparaison de l'acide glutamique 1 dont il dérive (figure 1).

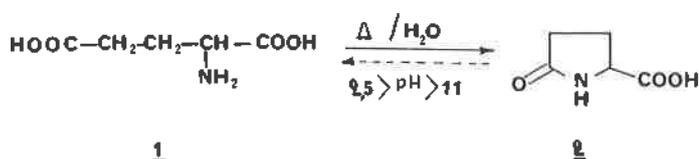


FIGURE 1. - Préparation de l'acide pyroglutamique 2 à partir d'acide glutamique 1.

Le nombre total de publications citées dans *Chemical Abstracts* pour l'acide pyroglutamique et ses dérivés est d'environ 650 jusqu'en 1970, et de l'ordre de 12 000 en janvier 1989.

Les conditions d'hydrolyse de l'acide pyroglutamique 2 (pH < 2,5 ou pH > 11) [3] montrent que ce composé n'est pas une forme *ad hoc* de l'acide glutamique 1, si bien qu'il possède des propriétés et des applications spécifiques [2].

L'intérêt économique et scientifique de ce composé naturel s'est développé il y a une vingtaine d'années, principalement pour les raisons suivantes :

- Propriétés hydratantes et antistatiques de l'acide pyroglutamique ou des sels de sodium (Nalidone, Prodew), potassium, ammonium... utilisés comme additifs en cosmétiques ou dans le textile.
- Absence de caractère zwitterionique et propriétés complexantes du pyroglutamate, utilisé comme contre ion naturel (non minéral / parfaitement assimilable), dans les spécialités pharmaceutiques telles que *Mag 2*, *Effical*...
- Découvertes de nombreux peptides naturels dont la structure incorpore en position N-terminal le groupe pyroglutamyle. On peut citer le Bradykinin Pot. B (hypotenseur), la Gastrine (responsable de la sécrétion acide de l'estomac), l'Interféron ou les neurohormones de l'hypothalamus Neurotensine et Thyrolibérine (TRH) [4a-c]. L'importance de la découverte de ces hormones hypothalamiques peptidiques fut récompensée par l'attribution du prix Nobel de médecine 1977 à R. Guillemin et A.V. Schally. La production mondiale d'acide pyroglutamique est estimée à 1 000 t/an et principalement assurée par Ajinomoto (Japon) et UCIB (France).

II. Étude de la bibliographie selon la méthode classique (recherche documentaire manuelle)

1. La définition des têtes de chapitre pour cette étude nécessite de bien connaître la nomenclature du composé et de ses dérivés. Ainsi, bien que le nom acide pyroglutamique soit trivial, ce composé est indexé depuis 1961 au chapitre 5-oxo proline. Afin d'illustrer le problème de la nomenclature pour l'étude bibliographique qui suit, nous avons reporté dans le *tableau 1*, tous les synonymes connus du seul isomère L-5-oxo-proline.

Heureusement, tous les synonymes du *tableau 1* ne sont pas nécessaires pour effectuer la bibliographie selon la méthode classique et l'usage a permis de sélectionner quatre têtes de chapitres A, B, C, D (*tableau 2*), pour l'acide pyroglutamique et ses dérivés, dont la représentation structurale est donnée par la *figure 2*.

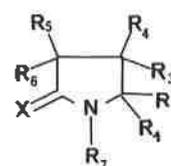
Il est important de signaler pour l'étude comparative qui suit,

TABLEAU 1. - Synonymes de l'acide pyroglutamique.

| |
|--|
| L-Proline, 5-oxo- |
| L-5-Carboxy-2-pyrrolidinone |
| L-Pyroglutamic acid |
| L-2-Pyrrolidone-5-carboxylic acid |
| Proline, 5-oxo, L- |
| L-Pyrrolidonecarboxylic acid |
| L-Pyrrolidinonecarboxylic acid |
| L-5-Oxoproline |
| (-)-Pyroglutamic acid |
| Glutimic acid |
| Glutimonic acid |
| 2-Pyrrolidinone-5-carboxylic acid |
| Pyroglutamic acid |
| Oxoproline |
| Pyrrolidinonecarboxylic acid |
| 5-Oxoproline |
| Pyrrolidonecarboxylic acid |
| Pyrrolidone-5-carboxylic acid |
| 2-Pyrrolidone-5-carboxylic acid |
| 5-Pyrrolidinone-2-carboxylic acid |
| L-5-Oxo-2-pyrrolidinecarboxylic acid |
| 5-Carboxy-2-pyrrolidinone |
| 5-Oxo-L-proline |
| L-Glutamic acid, gamma lactam |
| PCA |
| Ajidew A-100 |
| 2-L-Pyrrolidone-5-carboxylic acid |
| L-Glutimic acid |
| L-Glutimonic acid |
| (S)-Pyroglutamic acid |
| (S)-5-Oxo-2-pyrrolidinecarboxylic acid |
| Pidolic acid. |
| 5-Keto-pyrrolidinecarboxylic acid |
| Glutaminic acid |

TABLEAU 2. - Têtes de chapitre pour la recherche bibliographique selon la méthode classique.

| Entrées | Têtes de chapitre |
|---------|--------------------------------|
| A | Acide pyroglutamique/proline |
| B | Prolinamide |
| C | Bradykinin Potentiator A, B, E |
| D | Pyrrolidine, pyrrolidinone-2 |



X = O, S, N-R₈,
R₂ à R₈ = H, OH, alkoxy, halogène, alkyl, aryl, sulfonyl, acyl...
R₁ = COOH, CN, COCl, SO₃H, ester, CH₂OH, amide, CH₂-Cl...

FIGURE 2. - Représentation structurale du motif pyroglutamyl de base servant à l'étude bibliographique selon la méthode classique.

que nous n'avons recensé qu'une fois chaque référence, en l'attribuant à une seule entrée bibliographique et en respectant l'ordre de priorité suivant : A, B, C, D. Ainsi, une publication signalée aux entrées bibliographiques A (5-oxo proline) et B (prolinamide) ne sera comptabilisée qu'en A dans cette étude.

2. Évolution du nombre de citations (ou publications)

L'analyse du nombre total de citations montre une augmentation spectaculaire à partir de 1970, qui s'explique facilement par la découverte et l'étude des hormones peptidiques à groupement pyroglutamyle en position N-terminale (courbe B, figure 3).

La courbe A (figure 3) représente le nombre de citations indexées sous la nomenclature 5-oxo proline ou pyroglutamique et concerne l'acide ou ses dérivés simples (sels, esters...). On en remarque la progression régulière qui s'explique en partie par l'intérêt croissant de l'acide L-pyroglutamique comme agent de dédoublement [2, 5], ou comme intermédiaires de synthèse peptidique [2, 6], d'azaprostaglandines [2, 7], de lactames [2, 8]... Les courbes C et D (figure 3) correspondent aux citations indexées aux entrées Bradykinin pot. et pyrrolidine qui ne donnent pas lieu à une évolution significative.

III. Étude de la bibliographie obtenue par interrogation du fichier informatisé Chemical Abstracts

L'interrogation du fichier informatisé *Chemical Abstracts* est réalisée de deux manières différentes selon que l'on questionne le système DSI du CNIC, ou la banque de données CAS ONLINE sur le serveur STN.

Ainsi l'interrogation du système DSI-CNIC a été faite depuis 1979 par l'utilisation successive de 3 profils α , β , γ (tableau 3),

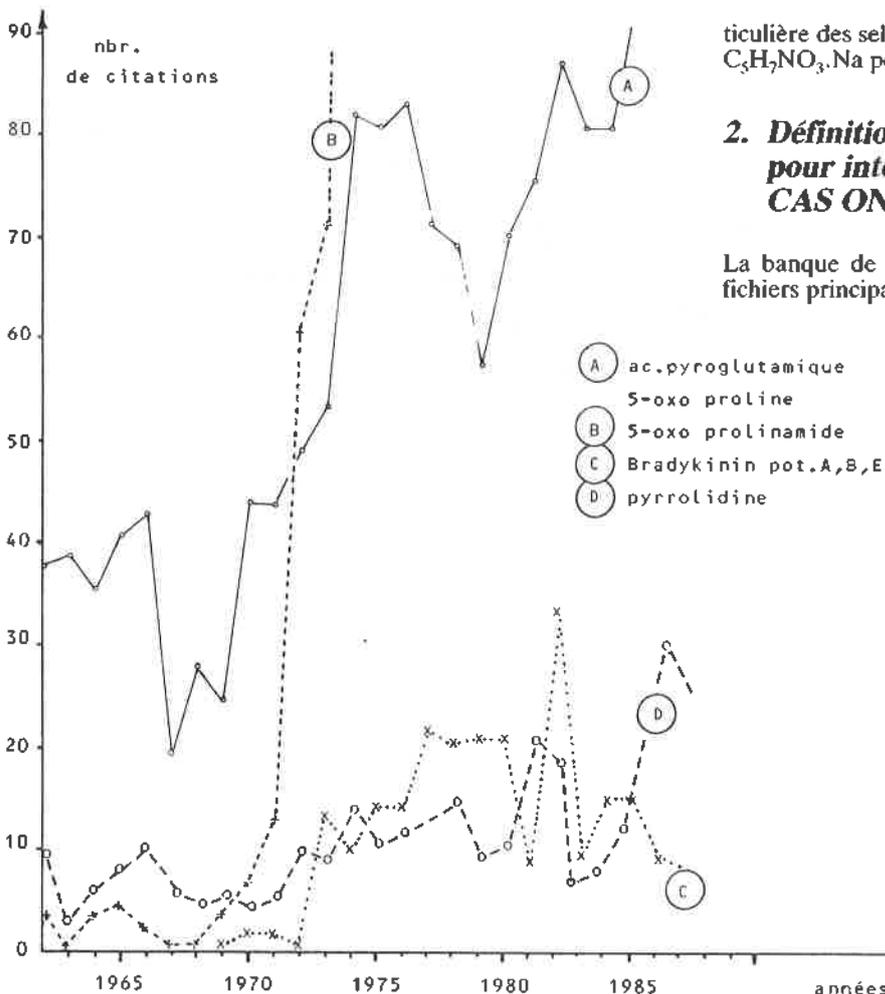


FIGURE 3. - Évolution du nombre de citations pour chacune des entrées bibliographiques A, B, C, D définies au tableau 2.

alliant des termes d'indexation (mots clefs) et des Registry Numbers (RN). Dans l'autre cas, l'interrogation directe de la banque de données CAS ONLINE est réalisée par définition d'une "sous-structure" telle que 3, qui a été étudiée ici uniquement sur le volume 104 du fichier bibliographique.

1. Formulation des profils de diffusion sélective d'information sur système CNIC

Le tableau 3 présente la formulation des profils α , β , γ , avec lesquels le fichier informatisé *Chemical Abstracts* a été traité. La différence entre α et β réside principalement dans l'élaboration des mots clefs tandis que γ utilise un plus grand nombre de Registry Numbers (RN) (36 contre 6 pour β). Les RN ont été obtenus par examen des indexes et résumés de *Chemical Abstracts*, des publications, ainsi qu'à partir des fichiers informatisés CANOM (dictionnaire) et EURECAS (structures). Toutefois, devant le nombre de produits concernés (> 10 000), l'interrogation de ces fichiers a été volontairement limitée pour permettre l'édition des réponses, ce qui entraîne l'absence de quelques RN clefs. Par ailleurs, il faut signaler que l'utilisation des renseignements de ces fichiers peut prêter à confusion devant l'absence de configuration absolue des produits chiraux (figure 4), et de la formulation par-

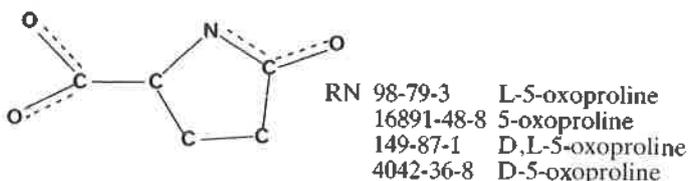


FIGURE 4. - Représentation de structure sans configuration du fichier EURECAS Structure.

ticulière des sels qui diffèrent de la formule brute, par exemple : $C_5H_7NO_3 \cdot Na$ pour $C_5H_6NO_3Na$ de RN 28874-54-3.

2. Définition de la "sous-structure" pour interrogation de la banque de données CAS ONLINE

La banque de données CAS ONLINE est subdivisée en deux fichiers principaux :

- CA FILE contenant les références bibliographiques de documents primaires (actuellement plus de 9 millions de références de 1967 à nos jours),

- REGISTRY FILE contenant les composés chimiques cités dans les documents du CA FILE avec leurs Registry Numbers, leurs différents noms synonymes, leurs formules brutes et développées.

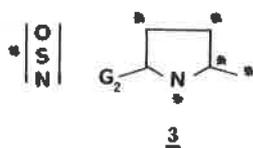
Un suivi d'information dans CAS ONLINE sur un sujet tel que l'acide pyroglutamique et ses dérivés nécessite un travail en plusieurs temps :

- Il faut d'abord définir dans le REGISTRY FILE une sous-structure qui permettra dans un premier temps, de retrouver tous les composés chimiques appartenant à la famille recherchée, et déjà cités dans des documents signalés par *Chemical Abstracts*.

Dans un second temps, il s'agit de détecter tous les nouveaux composés appartenant à la famille recherchée, et ajoutés à chaque nouvelle mise à jour du REGISTRY FILE.

- Les Registry Numbers (RN) des composés ainsi retrouvés sont transférés selon une fréquence à définir, dans le CA FILE afin de sélectionner les nouveaux documents qui les citent.

La sous-structure du composé chimique représente le plus grand commun dénominateur des composés que l'on souhaite retrouver, et nous aurions pu ainsi définir une sous-structure de base du type 3, afin d'obtenir le plus grand nombre de réponses possibles.

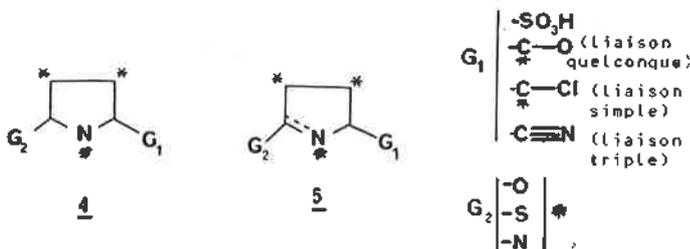


Pour traiter plus facilement notre question - problèmes de dépassement de capacité de l'ordinateur serveur -, nous avons été amenés à la scinder en deux sous-structures 4, 5, pour les raisons suivantes :

- un trop grand nombre de réponses (quelques milliers) est à la fois très coûteux quant à son édition (quelques francs par composé) et très long à exploiter ;

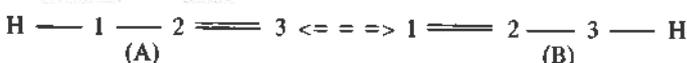
- une sous-structure telle que 3 aurait provoqué au moment de la recherche ce que l'on appelle un dépassement de la capacité allouée par l'ordinateur à chaque utilisateur.

La sous-structure utilisée a donc été définie selon les deux manières suivantes :



La définition de ces deux sous-structures 4, 5 se justifie par la règle adoptée par CAS pour définir la notion de tautométrie [9].

Un ensemble de liaisons est dit tautomère quand il correspond à l'enchaînement suivant :



- H représente un atome d'hydrogène, de deutérium, de tritium ou une charge ;

- 1 et 3 représentent l'un des atomes suivants : N, O, S, Se, ou Te ;

- 2 représente l'un des atomes suivants : C, N, P, As, Sb, S, Se, Te, Cl, Br, I ;

- les liaisons entre 1 et 2, d'une part, et 3 et 4 d'autre part, peuvent être du type suivant :

• liaison simple entre 1 et 2 associée à liaison double entre 2 et 3 (composé A),

• liaison double entre 1 et 2 associée à liaison simple entre 2 et 3 (composé B) ;

- Ces liaisons entre les atomes 1 et 2 et 2 et 3 sont alors considérées comme équivalentes et elles sont dites normalisées ou tautomères.

La présence d'oxygène, de soufre ou d'azote en G2 correspond parfaitement à des possibilités de tautométrie avec l'atome d'azote du cycle. Dans ces sous-structures les atomes porteurs d'astérisques (*) peuvent être substitués par n'importe quels atomes ; en revanche, les symboles G1 et G2 représentent des atomes dont la nature variable ne peut prendre que les valeurs citées ci-dessus.

IV. Résultats de l'étude comparative

Les résultats de cette étude sont présentés en deux parties :

- Comparaison des bibliographies obtenues depuis 1980 selon la méthode classique et par interrogation du fichier informatisé *Chemical Abstracts*, avec les 3 profils définis au tableau 3, par le système DSI-CNIC ;

- Comparaison des bibliographies obtenues sur le volume 104 selon la méthode classique et par voie informatisée (profil DSI-CNIC et recherche par sous-structure sur CAS ONLINE).

Les tableaux 4 et 5 comparent les nombres de citations obtenues par les bibliographies selon la méthode classique et par le système DSI-CNIC avec les profils α , β , γ . Dans le tableau 5, la comparaison a été détaillée pour chacune des entrées bibliographiques A, B, C, D (voir tableau 2), en distinguant pour les deux premières, les brevets des autres publications. Ceci avait, notamment, pour but de comparer la performance des différentes techniques bibliographiques utilisées vis-à-vis de la sélection des citations d'articles ou de brevets. De la même manière, les renseignements concernant la bibliographie sur le volume 104 de *Chemical Abstracts* ont été rassemblés dans les tableaux 6 et 7, en incluant cette fois les résultats obtenus par interrogation de sous-structure sur CAS ONLINE.

1) Comparaison bibliographie classique-système DSI-CNIC

a) Efficacité des profils bibliographiques α et β

Ces deux profils ont été utilisés respectivement de janvier 1980 à juin 1981 pour α , et de juin 1981 à juin 1983 pour β . Le nombre de citations obtenues en interrogeant le fichier *Chemical Abstracts* avec ces profils, représentent 9,9 % et 13 % des références relevées par bibliographie classique (ligne 6, tableau 4). On constate que les articles et brevets correspondent majoritairement à l'entrée bibliographique A (5-oxo proline) pour 55 à 79 % ligne 4 et 7, tableau 5).

La performance de ces profils pour les autres entrées bibliographiques B, C, D sont insignifiantes (0 à 6 %, lignes 3, 16, 19 tableau 5). On remarque également que quelques citations d'articles sont signalées alors qu'ils ne portent pas sur le sujet (1,3 % et 16,3 % respectivement pour α et β (ligne 11 tableau 4), tandis que d'autres ne sont justement cités que par la bibliographie informatisée (6,4 % et 1,3 % - ligne 9 tableau 4).

b) Efficacité du profil bibliographique

Plus de 91 % de toutes les références citées par la bibliographie classique sont signalées par l'interrogation du fichier informatisé *Chemical Abstracts* avec ce profil, de juillet 1983 à décembre 1985 (ligne 6, tableau 4).

TABLEAU 4. - Comparaison des références obtenues avec le système DSI-CNIC et selon la méthode classique.

| Année | | 1980 | | | 1981 | | | 1982 | | | 1983 | | | 1984 | | 1985 | | 1986 | | 1987 | ligne |
|--|-------------|----------|-----|-----|---------|-----|-----|----------|-----|-----|------|-----|--------|------|-----|------|--|------|--|------|-------|
| Volume CA | | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 | 106 | | | | 1 | |
| Profils d'interrogation | | α | | | β | | | γ | | | | | | | | | | 2 | | | |
| Nbre total des références (a) | | 242 | 254 | 234 | 242 | 247 | 234 | 249 | 236 | 251 | 291 | 286 | 278 | 250 | 304 | 233 | | | | 3 | |
| Nbre total des références (b) | | 23 | 23 | 32 | 30 | 45 | 30 | 49 | 368 | 430 | 502 | 476 | 493 | 382 | 128 | 134 | | | | 4 | |
| Nombre de références commune entre (a) et (b) | | 22 | 22 | 28 | 23 | 37 | 26 | 41 | 198 | 233 | 274 | 262 | 258 | 190 | 62 | 45 | | | | 5 | |
| % par rapport à (a) | | 9,9 % | | | 13 % | | | 91,3 % | | | | | 19,9 % | | | 6 | | | | | |
| % par rapport à (b) | | 92,3 % | | | 82,5 % | | | 54 % | | | | | 40,8 % | | | 7 | | | | | |
| Nombre de références uniquement obtenues par voie informatique CA search | dans le | 1 | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | 2 | 50 | 74 | 93 | 55 | 100 | 60 | 26 | 37 | | | | 8 | |
| | sujet % (c) | 6,4 % | | | 1,3 % | | | 16,4 % | | | | | 24 % | | | 9 | | | | | |
| | hors | 0 | 0 | 1 | 7 | 8 | 4 | 6 | 120 | 123 | 135 | 159 | 135 | 132 | 38 | 52 | | | | 10 | |
| | sujet % (c) | 1,3 % | | | 16,3 % | | | 29,6 % | | | | | 34,3 % | | | 11 | | | | | |

a) bibliographie selon la méthode classique

b) bibliographie par interrogation du fichier informatisé Chemical Abstracts

c) % par rapport aux résultats totaux de (b) (ligne 4)

TABLEAU 5. - Comparaison des références obtenues par voie informatisée et selon la méthode classique, pour les entrées bibliographiques A, B, C, D.

| Volume CA | | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | 104 | 105 | 106 | ligne | |
|-------------------------|---------------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|----------|---------|-----|-----|-------|-----|---------|-----|-----|-------|----|
| Profils d'interrogation | | α | | | β | | | γ | | | | | | | | | | 1 |
| 5 - oxoprolone | brevets | (a) | 8 | 13 | 13 | 13 | 19 | 6 | 10 | 8 | 13 | 24 | 23 | 15 | 11 | 24 | 17 | 2 |
| | | (b) | 5 | 7 | 7 | 6 | 9 | 3 | 8 | 8 | 13 | 24 | 22 | 14 | 11 | 23 | 14 | 3 |
| | | % | 55,88 % | | | 54,17 % | | | 97,59 % | | | | | 90,24 % | | | 4 | |
| ac. pyroglutamique | autre publi. | (a) | 27 | 22 | 29 | 20 | 33 | 30 | 35 | 28 | 20 | 34 | 48 | 29 | 33 | 30 | 34 | 5 |
| | | (b) | 13 | 13 | 18 | 15 | 23 | 21 | 31 | 27 | 20 | 33 | 42 | 25 | 31 | 27 | 27 | 6 |
| | | % | 56,41 % | | | 79,27 % | | | 92,45 % | | | | | 84,4 % | | | 7 | |
| 5 - oxoprolinamide | brevets | (a) | 3 | 1 | 4 | 2 | 4 | 4 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 2 | 1 | 9 | 1 | 8 |
| | | (b) | 1 | 0 | 2 | 1 | 3 | 2 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 2 | 1 | 0 | 0 | 9 |
| | | % | 31,5 % | | | 66,66 % | | | 100 % | | | | | 0 | | | 10 | |
| | autre publi. | (a) | 184 | 207 | 176 | 190 | 170 | 165 | 194 | 189 | 204 | 218 | 196 | 217 | 191 | 216 | 171 | 11 |
| | | (b) | 4 | 3 | 3 | 1 | 2 | 1 | 3 | 187 | 194 | 213 | 189 | 211 | 142 | 5 | 3 | 12 |
| % | 1,76 % | | | 0,97 % | | | 97,16 % | | | | | 2,1 % | | | 13 | | | |
| Bradykinin Pot. | toutes publi. | (a) | 12 | 9 | 6 | 3 | 14 | 18 | 4 | 5 | 8 | 7 | 7 | 8 | 2 | 7 | 7 | 14 |
| | | (b) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 2 | 1 | 2 | 4 | 0 | 3 | 0 | 15 |
| | | % | 0 % | | | 0 % | | | 37,14 % | | | | | 21,4 % | | | 16 | |
| pyrrolidine | toutes publi. | (a) | 8 | 2 | 6 | 14 | 7 | 11 | 4 | 3 | 4 | 4 | 7 | 5 | 12 | 18 | 3 | 17 |
| | | (b) | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | 2 | 5 | 4 | 1 | 18 |
| | | % | 6,25 % | | | 0 % | | | 26 % | | | | | 23,8 % | | | 19 | |

a) Références obtenues par bibliographie selon la méthode classique.

b) Références obtenues par interrogation du fichier informatisé Chemical Abstracts avec les profils α , β , γ .

On constate que toutes ces citations correspondent essentiellement aux articles et brevets signalés aux entrées A (5-oxoprolone) et B (prolinamide), - respectivement 92 et 100 % (lignes 4, 7, 10 et 13, tableau 5). Dans le cas des entrées C (Bradykinin) et

D (pyrrolidine), les résultats constatés sont inférieurs - respectivement 37 et 26 % (lignes 16 et 19, tableau 5) -, mais portent sur un nombre limité d'articles. Le pourcentage de références concernant le sujet et non citées par la bibliographie classique

représente plus de 16 % du total des citations, alors que 29,6 % sont hors du sujet (ligne 9 et 11, tableau 4).

TABLEAU 6. - Comparaison des références obtenues sur le volume CA 104 par voie informatisée (DSI-CNIC, CAS ONLINE) et selon la méthode classique.

| Bibliographie | méthode classique | DSI - CNIC (γ) | CAS on line (sous structure) | ligne |
|--|-------------------|----------------------------|---------------------------------|-------|
| Nombre total des références | 259 (a) | 382 (b) | 516 (c) | 1 |
| Nombre total de réf commune entre (a) et (b) ou (c) | — | 190 | 245 | 2 |
| % | | 73,4 (d) | 94,6 % (d) | 3 |
| Nombre de références commune entre (b) et (c) | — | | 215 | 4 |
| % | | | 56,3 % (e) | 5 |
| Références uniquement obtenues par voie informatisée | | | | |
| Concernant le sujet | — | 60 | 252 | 7 |
| % | | 15,7 % (e) | 48,9 % (f) | 8 |
| Hors Sujet | — | 132 | 19 | 9 |
| % | | 34,5 % (e) | 3,7 % (f) | 10 |

- a) Références obtenues par bibliographie selon la méthode classique.
 b) Références obtenues par interrogation du fichier informatisé Chemical Abstracts avec le profil γ .
 c) Références obtenues par interrogation avec "sous structure" (CAS ONLINE).
 d) Calculé par rapport à (a).
 e) Calculé par rapport à (b).
 f) Calculé par rapport à (c).

En revanche, depuis mai 1986, nous avons constaté une modification des résultats obtenus avec le profil γ , ainsi que le montre l'évolution du nombre total de citations représentées sur la figure 5. On note que cette modification est apparue temporairement aux n° 17, 18 du volume 104 de *Chemical Abstracts*, puis définitivement à partir du n° 21.

2) Efficacité du profil d'interrogation par "sous-structure"

La quasi totalité des références citées par bibliographie classique sont signalées par interrogation de la banque de données CAS ONLINE par "sous-structure" (ligne 3, tableau 6) ; elles correspondent à 47,5 % du total obtenu par CAS ONLINE. On constate que les citations correspondent en majeure partie aux articles et brevets signalés aux entrées bibliographiques A, B, C, et dans une moindre mesure à l'entrée bibliographique D (tableau 7). Parmi les autres citations uniquement obtenues de la sorte, on remarque que majoritairement elles concernent le sujet (ligne 8, tableau 6), et que seulement 3,7 % s'avère être hors du sujet (ligne 10, tableau 6).

V. Interprétation

La similitude des résultats obtenus à partir des profils α , β et la sélectivité constatée envers le sujet A (5-oxoproline), s'explique en premier par les Registry Numbers rappelés ci-dessous (voir aussi tableau 3) :

16891 - 48 - 8 : 5-oxoproline
 98 - 79 - 3 : L-5-oxoproline
 149 - 87 - 1 : DL-5-oxoproline
 16395 - 57 - 6 : 5-oxoprolinamide

Il faut remarquer que les 2 Registry Numbers supplémentaires (4042 - 36 - 8 et 35255 - 51 - 7) ajoutés au profil β correspondent

TABLEAU 7. - Comparaison des références obtenues sur le volume CA 104, par voie informatisée (DSI-CNIC, CAS ONLINE) et selon la méthode classique.

| Bibliographie | | Méthode classique | Fichier informatisé CA (profil γ) | % (d) | CAS ONLINE (sous structure) | % (d) | ligne |
|---------------------------------|---------------------|-------------------|---|-------|-----------------------------|-------|-------|
| 5-oxoproline ac.pyroglutam. (A) | brevets | 11 (a) | 11 (b) | 100 | 10 (c) | 91 | 1 |
| | autres publications | 33 | 31 | 94 | 31 | 94 | 2 |
| 5-oxoprolinamide. (B) | brevets | 1 | 1 | 100 | 1 | 100 | 3 |
| | autres publications | 191 | 142 (e) | 74,3 | 196 | 98 | 4 |
| Bradykinin pot. (C) | toutes publications | 2 | 0 | 0 | 2 | 100 | 5 |
| Pyrrolidine. (D) | toutes publications | 12 | 5 | 41,7 | 5 | 41,7 | 6 |

- a) références obtenues par bibliographie selon la méthode classique.
 b) références obtenues par interrogation du fichier informatisé Chemical Abstracts avec le profil γ .
 c) références obtenues par interrogation avec "sous structure" (CAS ONLINE).
 d) calculé par rapport aux résultats correspondants de la méthode classique.
 e) ce résultat souffre d'anomalies d'édition constatées lors de l'interrogation du fichier informatisé Chemical Abstracts, pour les fascicules N° 17, 18, et 21, 26 du volume 104.

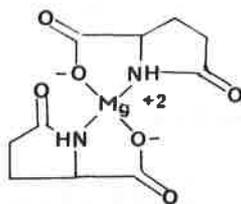
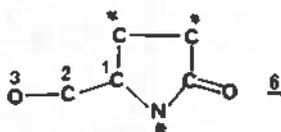


FIGURE 7. - Représentation de la structure du 5-oxoprolinate de Mg correspondant au RN 62003-27-4.

magnésium et les deux atomes d'azote (figure 7). Or dans la formulation de la sous-structure susceptible de retrouver cette molécule, comme par exemple 6, il n'avait pas été demandé de retrouver l'enchaînement d'atomes 1-2-3 engagé dans un cycle : les liaisons 1-2 et 2-3 étant respectivement décrites comme simple et quelconque.



Or cette manière de les décrire, sans autre précision, implique qu'elles soient de type chaîne et non de type cyclique, ce qui correspond parfaitement à la structure de la plupart des sels, mais pas à la totalité d'entre eux.

Dans le deuxième cas, on s'aperçoit que l'indexation du composé dans la banque de données CA a été faite par référence au Registry Number de l'acide DL-5-oxo proline sous la forme 149-87-1D. Le Registry Number 149-87-1 correspond à l'acide et la lettre D qui lui est accolée symbolise la notion de dérivé, qui est dans ce cas un sel de l'ester N-cocoylargininate d'éthyle. La présence de cette lettre D n'ayant pas été explicitement demandée lors de la première formulation de la question sur CAS ONLINE, ce type de dérivés n'a donc pas été retrouvé.

La comparaison des résultats de CAS ONLINE avec ceux obtenus par interrogation avec le profil γ donne d'autres différences tels que CA 104, 4803, 16842, 174360, 47730. L'explication la plus probable de la non-citation de ces articles est la subjectivité de l'indexeur qui a certainement considéré que les composés 5-oxo proline ou leurs dérivés n'intervenaient dans ces articles que pour une raison secondaire du point de vue documentaire ; alors que l'existence de termes littéraires dans le profil γ a permis malgré tout de les sélectionner pour la bibliographie.

VI. Conclusion

Au cours du suivi bibliographique portant sur l'acide 5-oxoproline et ses dérivés, quatre profils d'interrogation informatisés ont été utilisés de 1980 à 1988, et leurs résultats comparés à ceux obtenus selon la méthode classique (recherche documentaire manuelle). Nous avons pu constater que la formulation en termes littéraires des profils α et β , entraînait principalement la citation des articles indexés à "acide 5-oxoproline". L'introduction de 30 Registry Numbers supplémentaires dans le profil γ a permis d'obtenir 91 % de toutes les citations signalées par bibliographie classique du moins jusqu'en 1986. De plus, un grand nombre de références concernant le sujet (soit 16 % du total) ont été uniquement signalées à partir du fichier informatisé *Chemical Abstracts*, car ils portaient sur des composés nouveaux. Néanmoins, plus de 30 % des citations obtenues avec ce profil ne concernent pas directement le sujet et s'expliquent pour l'essentiel par des problèmes de nomenclature ou d'analogues aux propriétés voisines. Au cours de l'année 86, il a été constaté une modification inattendue des résultats obtenus avec le profil γ , dont la raison est à rechercher dans l'exploitation ou la modifica-

tion du contenu des bandes magnétiques éditées par *Chemical Abstracts*.

Lorsque l'interrogation a été réalisée par sous-structure dans la banque de données CAS ONLINE, la quasi totalité des références obtenues selon la méthode classique a été retrouvée (94,6 %, tableau 6), et un nombre très important de citations ne l'a été que par cette voie bibliographique. Dans ce cas, seulement 3,7 % des références se sont avérées être hors du sujet.

Les résultats obtenus au cours de cette étude comparative ne doivent pas obligatoirement inciter à l'emploi d'une formulation de profil d'interrogation trop générale, ou à la définition d'une sous-structure trop large. En effet, une telle démarche se heurte aux limites des systèmes informatiques et peut entraîner des surcoûts d'exploitation. Par ailleurs, le brassage d'un grand nombre de références n'est pas forcément utile. Il ressort que l'étude ou le suivi bibliographique de sujets en utilisant le support papier ou les moyens informatiques devra dépendre de l'importance accordée au critère de rapidité, de coût, de sélectivité ou à l'inverse de généralité, ce qui nécessite évaluation objective et mise au point.

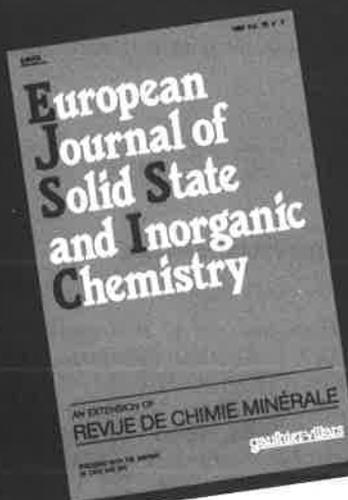
Nous remercions l'Union Chimique d'Ivry-la-Bataille et le Professeur Genet de l'ENSCP qui ont permis la réalisation de cette étude.

Références bibliographiques

- [1] a) Dou (H.J.M.), Hassanaly (P.), *L'Actualité Chimique*, **1982**, 13-19 ; b) Persoz (J.), *L'Actualité Chimique*, **1982**, 29-34 ; c) Deroulède (A.), Dutheil (C.), Jérôme (M.-C.), *L'Actualité Chimique*, **1982**, 33-37 ; d) Deroulède (A.), Dutheil (C.), Seite (B.), *L'Actualité Chimique*, **1984**, 52-56 ; e) Buntrock (R.E.), Valicenti (A.K.), *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1985**, 25, 203-207 ; f) Basset (F.), *Informations Chimie*, **1986**, 276, 137-144 ; g) Mazières (M.F.), *Informations Chimie*, **1987**, 283, 129-132 ; h) Warr (W.A.), Haygarth Jackson (A.R.), *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1988**, 28, 68-72.
- [2] "Documentation analytique de l'acide pyrrolidone carboxylique et de ses dérivés" (780 références), Éd. UCIB, 222, avenue du Maine, 75014 Paris.
- [3] a) Kilbrick (A.C.), *J. Biol. Chem.*, **1948**, 174, 845-849 ; b) Airaud (C.B.), Gayte Sorbier (A.), Armand (P.), *Sci. Tech. Pharm.*, **1984**, 13 (10), 513-518.
- [4] a) *Courrier du CNRS*, **1985**, 34-38 ; Novick (D.), Fischer (D.G.), Mory (Y.), Revel (M.), Rubinstein (M.), *Protein Biol. Fluids*, **1985**, 32, 1049-1052 ; c) Dufy-Barbe (L.), *La Recherche*, **1984**, 15, 1352-1360.
- [5] a) Alberti (C.G.), Camerino (B.), Vercellone (A.), Redealli (S.), *Gazz. Chim. Ital.*, **1953**, 83, 930-940 ; b) Brenner (M.), Rickenbacher (H.R.), *Helv. Chim. Acta*, **1958**, 41, 181-188 ; c) Bernstein (J.), Losee (K.A.), Smith (C.I.), Rubin (B.), *J. Amer. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 4433.
- [6] a) Anderson (J.C.), Barton (M.A.), Hardy (P.M.), Kenner (G.W.), Preston (J.), Sheppard (R.C.), *J. Chem. Soc. C.*, **1967**, 1, 108-113 ; b) Stetler-Stevenson (M.A.), Yang (D.C.), Lipkowski (A.), Mc Cartney (L.), Peterson (D.), Flouret (G.), *J. Med. Chem.*, **1981**, 24, 688-697.
- [7] a) Bruin (J.W.), De Koning (H.), Huisman (H.O.), *Tetrahedron Letters*, **1975**, 51, 4599-4602 ; b) Zoretic (P.A.), Soja (P.), *J. Heterocyclic. Chem.*, **1977**, 14, 1267-1269 ; c) Zoretic (P.A.), Bhakta (C.), Sinha (N.D.), Jardin (J.), *J. Heterocyclic. Chem.*, **1981**, 18, 1643-1644.
- [8] Bachi (M.D.), Breiman (R.), Meshulan (H.), *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 1439-1444.
- [9] Mockus (J.), Stobaugh (R.E.), *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1980**, 20, 18-22.
- [10] N'Guyen (N.T.), Wrona (M.Z.), Dryhurst (G.), *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, 199, 101-126.
- [11] Banyu, Pharm. Co. Ltd. Jpn., 6081, 184.

4 international chemistry journals in one subscription

gauthier-villars

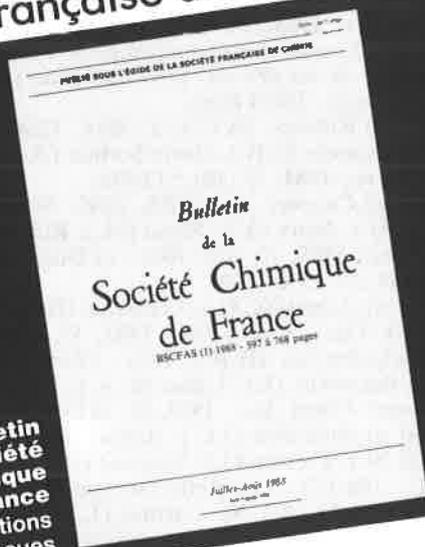


European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry
1989 - Vol. 26
6 issues



New Journal of Chemistry
1989 - Vol. 13
11 issues

Société française de chimie



Bulletin de la Société Chimique de France
2 sections
6 issues



Journal de chimie physique
1989 - Vol. 86
10 issues

All these journals publish papers in English and French

Joint subscription rate 1989 (export) :
US \$ 1080 (U.S.A. & Canada), 6290 FF (rest of the world)

From your local supplier or from

CDR - Centrale des Revues - 11, rue Gossin - 92543 Montrouge Cedex, France.

Jean-Roger Desmurs *
Isabelle Jouve *
Bernard Gérard **
Pierre Zimmermann **

Les caractères spécifiques de la réactivité du brome

Introduction

Les organohalogénés constituent une famille importante de composés chimiques en raison des potentialités qu'ils offrent en synthèse organique du fait de leurs réactivités vis-à-vis des nucléophiles, des métaux... De plus, les nombreuses méthodes décrites dans la littérature permettent un accès relativement aisé à ces composés.

Au travers de l'article qui suit, nous avons essayé d'évaluer l'intérêt plus particulier des organobromes par rapport aux autres organohalogénés.

La spécificité du brome

Pour évaluer la spécificité du brome, nous examinerons successivement un certain nombre de propriétés physico-chimiques et nous illustrerons ces propriétés à travers quelques exemples de réactions chimiques. Les propriétés physico-chimiques les plus caractéristiques des halogènes sont les suivantes :

- la polarisabilité et le potentiel d'oxydation,
- les énergies de liaisons,
- les rayons et longueurs de liaisons,
- les pouvoirs oxydant et réducteur,
- l'électronégativité,
- la réduction des liaisons C-X,
- l'oxydation des liaisons C-X.

Polarisabilité

La configuration électronique du brome se différencie de celle du chlore par la présence d'orbitales 3 d. Le fait que des orbitales de niveaux d'énergie plus élevés soient occupées se traduira par une plus grande polarisabilité du brome par rapport au chlore (figure 1).

Les électrons périphériques de l'iode et du brome étant sur des orbitales de plus hautes énergies, la formation des cations I^+ et Br^+ sera facilitée, comme nous le verrons au niveau des potentiels d'ionisation.

Néanmoins, la polarisabilité des halogènes vis-à-vis des substitutions ou additions électrophiles peut être évaluée par l'existence des cations halogènes. Si les cations I^+ et Br^+ peuvent être facilement générés, le cation Cl^+ n'a été mis en évidence que dans des conditions très particulières.

En jouant sur l'environnement du brome, il est possible de créer de très nombreux agents de bromation dont la réactivité peut être différente (figure 2 et 3).

Énergies de liaisons

La chaleur de dissociation est maximale pour le chlore. Les énergies de formation des liaisons carbone-halogène et hydrogène-halogène croissent du fluor à l'iode (figure 4).

Il résulte de ceci que l'halogénéation des alcanes par les halogènes est thermodynamiquement possible pour le fluor, le chlore, le brome, et impossible pour l'iode (figure 5).

Le radical $Br\cdot$ est un radical beaucoup moins énergétique que le radical $Cl\cdot$: cela se traduit au niveau de la bromation par une sélectivité nettement supérieure à celle de la chloration (figure 6).

L'énergie de la liaison carbone-halogène varie de manière décroissante du fluor à l'iode. Au niveau des réactions de substitution, on observe un ordre de réactivité inverse. Ainsi, dans le cas de substitution des halogénures d'acide par la morpholine, la réactivité décroît de l'iode au fluor (figure 7).

Rayons, longueurs de liaison

Les rayons atomiques et ioniques croissent du fluor à l'iode. Si le fluor est très nettement le plus petit des halogènes, la différence de taille entre le chlore et le brome est faible. Par contre, la liaison C-Br est sensiblement plus longue que la liaison C-Cl, ce qui traduit d'une autre manière une énergie de liaison plus faible pour la liaison C-Br (figure 8).

La nucléofugacité des atomes d'halogènes, très liée à l'énergie de la liaison carbone-halogène suit l'ordre suivant $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ (figure 9).

* Rhône-Poulenc Recherches, Centre de recherches des Carrières, 85, avenue des Frères Perret, 69192 Saint-Fons Cedex.

** Potasse et Produits Chimiques, 95, rue du Général-de-Gaulle, 68800 Thann.

| | F | Cl | Br | I |
|-----------------------------------|--|---|---|---|
| Configuration électronique | 1s ² 2s ² 2p ⁵ | 1s ² 2s ² 2p ⁴ 3s ² 3p ⁴ | 1s ² 2s ² 2p ⁴ 3s ² 3p ⁴ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ | 1s ² 2s ² 2p ⁴ 3s ² 3p ⁴ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ |
| $X \longrightarrow X^\ominus$ | | | | |
| Potentils de 1ère ionisation e.V. | 17,41 | 13,01 | 11,84 | 10,45 |
| Existence de X [⊖] | | Difficilement accessible | Oui | Oui |
| Polarisabilité | | I > Br > Cl > F | | |

FIGURE 1. - Configuration électronique, polarisabilité, potentiels d'ionisation des halogènes.

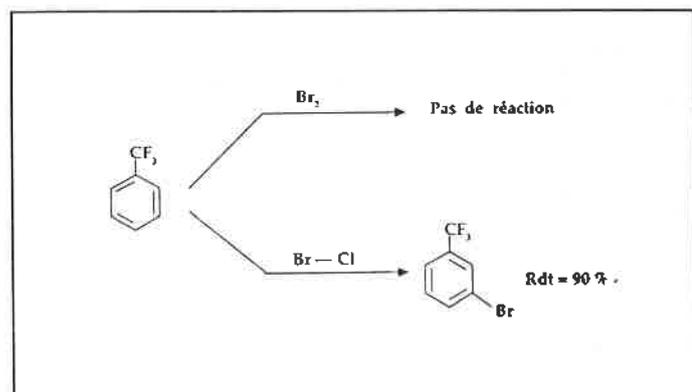


FIGURE 3. - Réactivité comparée de Br₂ et Br-Cl.

| $CH_3-H + X-X$ | $CH_3-X + H-X$ | | |
|------------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | | F ₂ | Cl ₂ |
| ΔH Kcal / mole | | -100 | -25 |
| | | Br ₂ | I ₂ |
| | | -7,5 | 13 |

FIGURE 5. - Énergies de réaction de l'halogénéation des alcanes.

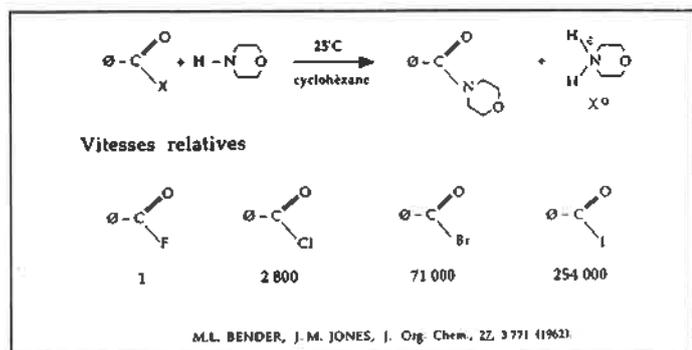


FIGURE 7. - Vitesses relatives de substitutions d'halogénures d'acides.

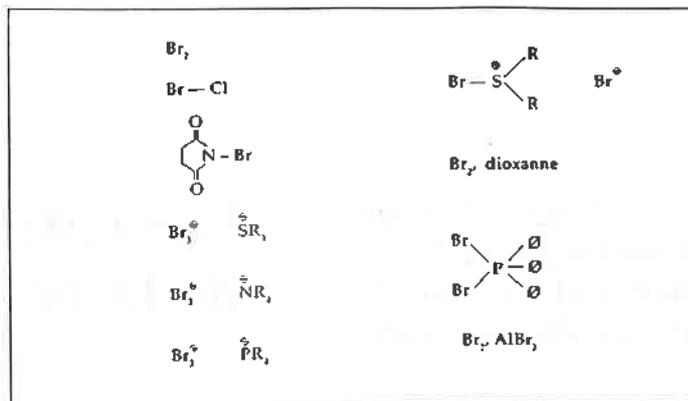


FIGURE 2. - Exemples d'agents de bromation.

| | F—F | Cl—Cl | Br—Br | I—I |
|--|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| ΔH de dissociation Kcal / mole | 38 | 58 | 46 | 36 |
| | CH ₃ —F | CH ₃ —Cl | CH ₃ —Br | CH ₃ —I |
| ΔH de formation Kcal / mole | -106 | -84 | -70 | -56 |
| | H—F | H—Cl | H—Br | H—I |
| ΔH de formation Kcal / mole | -136 | -103 | -87,9 | -71 |

FIGURE 4. - Énergies de liaisons.

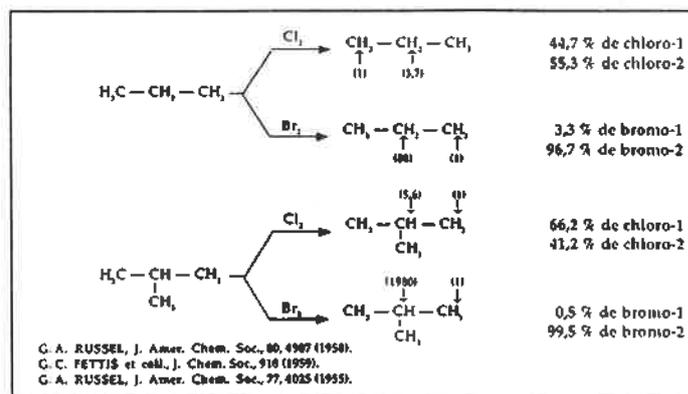


FIGURE 6. - Comparaison des sélectivités de la bromation et de la chloration d'alcane.

| Å | F | Cl | Br | I |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| Rayons atomiques | 0,65 | 1,07 | 1,19 | 1,36 |
| Rayons ioniques | 1,12 | 1,91 | 1,95 | 2,16 |
| Liaison C—X | 1,381 | 1,767 | 1,937 | 2,135 |

FIGURE 8. - Rayons - Longueurs des liaisons carbone-halogène.

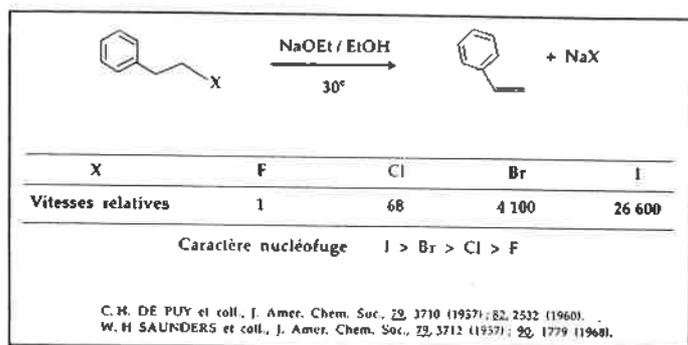


FIGURE 9. - Vitesse relative d'élimination de HX.

| $HOX + H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2 X_2 + H_2O$ | | | | E_0 |
|---|-----|-------|-------|-------|
| | HOF | HOCl | HOBr | HOI |
| E_0 en volt | - | 1,611 | 1,574 | 1,439 |

| $X_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2X^-$ | | | | E_0 |
|--------------------------------------|-------|--------|--------|-------|
| | F_2 | Cl_2 | Br_2 | I_2 |
| E_0 en volt | 2,866 | 1,358 | 1,08 | 0,53 |

Valeurs mesurées à 25°C par rapport à l'électrode H_2/H^+

FIGURE 10. - Potentiels d'oxydo-réduction des entités HOX et X_2 .

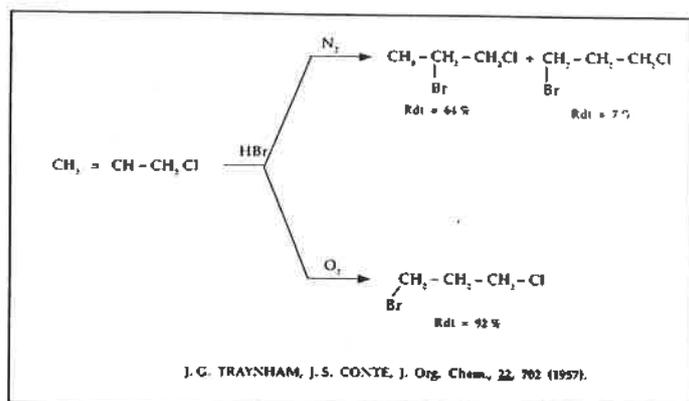


FIGURE 11. - Addition d'HBr en présence d'oxygène.

Vitesses relatives de substitution

| | 0 | F | Cl | Br | I |
|-------------------------------------|------|-----|----|------|------|
| 4-NO ₂ | 50°C | 312 | 1 | 0,85 | 0,36 |
| 2-NO ₂ | 50°C | 722 | 1 | 0,7 | 0,38 |
| 2,4-(NO ₂) ₂ | 0°C | 890 | 1 | 0,69 | 0,15 |

Ordre de réactivité $F > Cl > Br > I$ pour la SNAr

J. MILLER, Aromatic Nucleophilic Substitution, ELSEVIER - AMSTERDAM, 1968.

FIGURE 12. - Vitesses relatives de substitution des halonitrobenzènes.

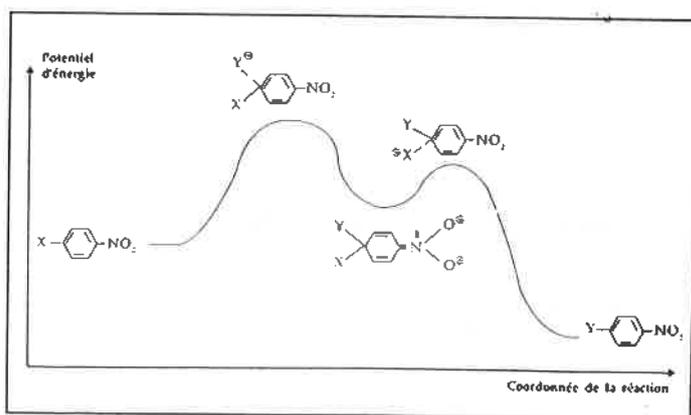


FIGURE 13. - Diagramme d'énergie de la SNAr.

| X | F | Cl | Br | I |
|-----------|---|-------|-------|-------|
| $E_{1/2}$ | | -1,13 | -0,35 | -0,14 |

| X | F | Cl | Br | I |
|-----------|---|-------|-------|-------|
| $E_{1/2}$ | | -2,13 | -1,81 | -1,21 |

Valeurs mesurées dans le DMF / 0,02 M Et₄NBr / Ag / AgBr

FIGURE 14. - Potentiel de réduction des liaisons C-X.

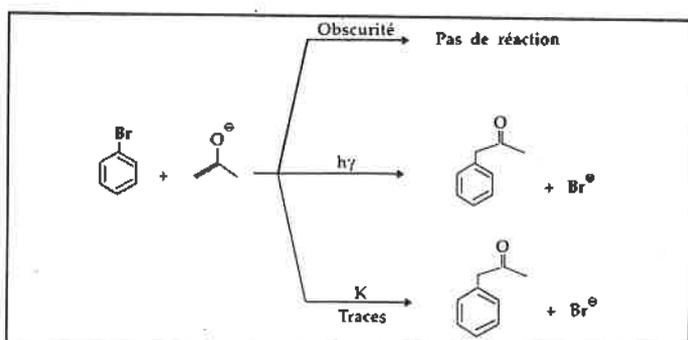


FIGURE 15. - Initiation de $S_{RN}1$.

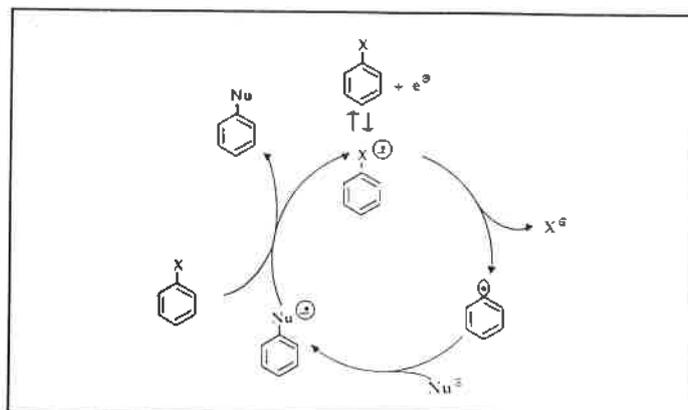


FIGURE 16. - Mécanisme catalytique par transfert d'électrons $S_{RN}1$.

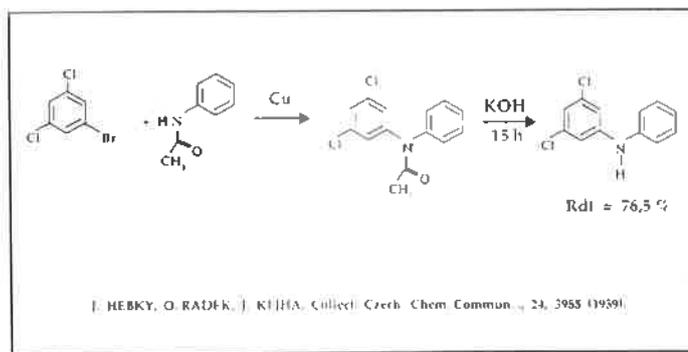


FIGURE 17. - Réactivité comparée de Br et Cl en S_{RNI} .

$C_6H_5X \longrightarrow C_6H_5X^{\cdot+}$

| | C_6H_5F | C_6H_5Cl | C_6H_5Br | C_6H_5I |
|--|-----------|------------|------------|-----------|
| Potentiel Impact électronique | 9,75 | 9,53 | 9,45 | 9,05 |
| Potentiel d'ionisation eV Photoionisation | 9,18 | 9,03 | 8,95 | 8,65 |

FIGURE 18. - Potentiel d'ionisation des halogénobenzènes.

| | F | Cl | Br | I |
|-----------------|-----|-----|-----|----|
| $E_o /$ Volt | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2- |

Valeurs mesurées à 25°C par rapport à l'électrode H_2/H^+ .

FIGURE 19. - Potentiel d'oxydation des halogéoadamantanes.

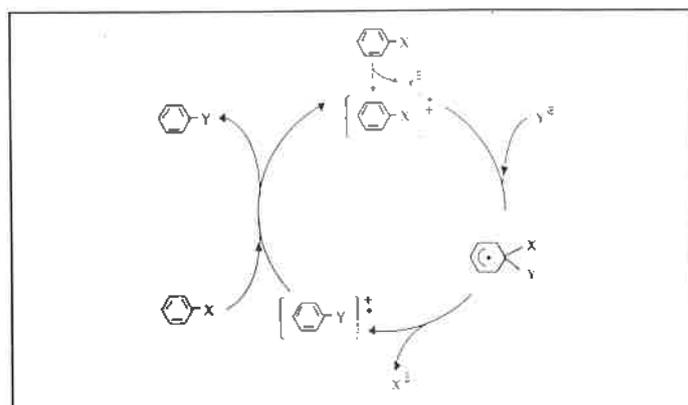


FIGURE 20. - Substitution nucléophile initiée par oxydation.

Pouvoirs oxydant et réducteur

Le potentiel d'oxydo-réduction pour les couples cations halogène/halogène varie entre 1,611 V et 1,439 V. Les valeurs montrent qu'une solution de HOCl et de HOBr ont pratiquement le même pouvoir oxydant (figure 10).

Il n'en est pas de même au niveau des molécules d'halogène où le chlore est nettement plus oxydant que le brome.

Si l'on compare les valeurs de ces potentiels à celles du couple O_2/H_2O en milieu acide, on s'aperçoit que l'oxygène est capable d'oxyder les bromures mais non les chlorures.



Valeurs mesurées à 25 °C par rapport à l'électrode H_2/H^+ .

L'oxygène étant capable d'oxyder les Br^- en Br^{\cdot} , ceci explique que l'addition anti-Markovnikoff de l'acide bromhydrique soit facile à réaliser (figure 11).

Électronégativité

L'électronégativité des halogènes croît de l'iode au fluor.

| | F | Cl | Br | I |
|-------------------|---|----|-----|-----|
| Électronégativité | 4 | 3 | 2,8 | 2,5 |

Échelle de Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 5^e Édition, Cornell University Press, NY, 1960.

C'est d'ailleurs le caractère très électronégatif du fluor qui permet d'expliquer la réactivité des halonitrobenzènes dans le cas de la substitution nucléophile aromatique (figure 12).

Le fluor très électronégatif stabilise mieux l'état de transition intermédiaire (figure 13).

Réduction des liaisons C-X

La substitution nucléophile aromatique nécessite des groupes électroattracteurs, sur le noyau aromatique. Si le noyau aromatique ne possède pas de substituants électroattracteurs, le processus s'effectue via un transfert électronique. La facilité de formation des radicaux anions augmente du fluor à l'iode (figure 14).

Dans un processus par transfert monoélectronique, il faut une initiation du type thermique, photochimique ou catalytique (figure 15).

L'étape d'initiation réalisée, le mécanisme par transfert d'électrons est alors catalytique (figure 16).

Dans une réaction S_{RNI} , le brome est plus facile à substituer que le chlore (figure 17).

Oxydation des liaisons C-X

Au lieu de réduire la liaison C-X pour former un radical anion, il est possible de l'oxyder en radical cation. Les potentiels d'ionisation des halogénoaromatiques ou les potentiels d'oxydation des

halogéoadamantanes montrent que l'arrachement d'un électron est difficile (figure 18 et 19).

Les processus via un radical cation seront des processus rares qui ne pourront être pratiquement initiés que par voie électrochimique (figure 20).

Conclusion

L'intérêt des organobromes en synthèse organique est évident.

La bromation est une réaction souvent très sélective du fait de la moindre réactivité du brome (en comparaison de celle du chlore) et des possibilités de moduler cette réactivité à travers les très nombreux agents de bromation.

D'autre part, la réactivité supérieure des organobromes par rapport aux organochlorés dans les réactions de substitution font des organobromes des intermédiaires particulièrement intéressants pour la synthèse organique.

Organobrom 89

Un symposium sur les dérivés bromés organiques aura lieu, du 3 au 6 octobre 1989, à Mulhouse et Thann : Organobrom 89. Tous les problèmes liés à la chimie organique des organobromes seront abordés au cours de ce colloque, à savoir synthèses, réactivité et utilisations, mais également l'aspect économique et industriel de cette chimie.

Conférences plénières

- The electrophilic bromination of olefins with amine-bromine complexes and with quaternary ammonium tribromides, Pr Giuseppe Bellucci, Université de Pise, Italie.
- Halogens as leaving groups in radical nucleophilic substitution reactions ($S_{RN}1$), Pr René Beugelmans, CNRS, Gif-sur-Yvette, France.
- Bromine in the world, Dr Meir Englert, Dead Sea Bromine, Beer Sheva, Israël.
- Asymmetric synthesis of enantiomerically pure drugs involving organobrominated intermediates, Dr Claudio Giordano, Zambon Group, Cormano, Italie.
- Reactivity of the carbon bromine bond in the perfluorobromomethanes and perfluorobromoethanes, Dr Bernard Langlois, Rhône-Poulenc Recherches, Saint-Fons, France.
- Organic bromo derivatives in organometallic reactions, Pr Jean-François Normant, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Synthesis of alkylbromides via halogen exchange processes, Pr Yoel Sasson, Université de Jérusalem, Israël.
- Organobrominated compounds in the organic synthesis : preparations, economical aspects, Dr Guy Sebban, Potasse et Produits Chimiques, Thann, France.
- Controlled bromination with the help of microporous solids, Pr Keith Smith, University of Swansea, Grande-Bretagne.
- Free radical bromination internal and external return, Pr Dennis D. Tanner, University of Alberta, Edmonton, Canada.
- Mechanism of bromination of phenols, Pr Oswald Tcc, Concordia University, Montreal, Canada.
- Brominated Organic Flame Retardants Synthesis and applications, Dr Tom Fidelle, Great Lakes Chemical, Indiana, USA.

Secrétariat : Mme D. Andres, École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex. Tél. : 89.38.49.78 (télécopie : 89.38.49.98).



SOCIÉTÉ SUISSE
DE CHIMIE
Verlag Helvetica Chimica Acta
Boîte postale, CH-4002 Bâle

HELVETICA CHIMICA ACTA

Souscription

Vol. 72, 1989

Frs.s. 495.- + frais de port
27.- Europe

Frs.s. 495.- + frais de port
45.- Outre-mer

En stock

Réimpressions

Vols 1-27 (1918-1944)

Vol. 28 (1945) épuisé

Vol. originaux

Vols 29-71 (1946-1988)

Veillez demander la liste
des prix-courants

Il y a cinquante ans, la découverte du francium

Jean-Pierre Adloff

1989 est l'année du bicentenaire de la Révolution et du cinquantième de la découverte de la fission à laquelle Joliot et ses collaborateurs ont apporté une contribution décisive. Un autre cinquantenaire se doit d'être rappelé dans notre pays : celui de la découverte du francium en 1939.

Cette année là, trois places du tableau périodique étaient encore inoccupées : celles des éléments de numéro atomique 61, 85 et 87. La recherche du plus lourd des alcalins, l'*ekacésium*, avait donné lieu à une longue suite de pseudodécouvertes. Stimulés par les succès de Bunsen et Kirchhoff qui avaient identifié par l'analyse spectrale le rubidium et le césium, les chimistes recherchaient le dernier alcalin par toutes les méthodes connues dans les minerais de césium qui étaient considérés comme la source la plus probable de l'élément. Parmi la floraison de noms proposés pour l'ekacésium, figurent le russium (1925), l'alcalinium (1924) et le virginium (1930).

Ce sont les analyses par spectroscopie X qui déclenchèrent la plus vive polémique dans l'histoire de l'ekacésium. La loi de Moseley était considérée comme un critère sûr pour identifier un élément. Cependant la résolution des spectroscopes ne permettait pas encore la caractérisation parfaite des raies X émises par un mélange d'éléments. En 1931, J. Papish et E. Wainer annoncèrent la découverte des raies L et M de l'ekacésium dans un échantillon de samarskite [1]. Quelques années plus tard, R. Hirsh mettait en doute ces résultats car, reprenant lui-même l'expérience avec le même cristal analyseur, il s'aperçut que celui-ci avait un défaut [2]. En 1936 et 1937, H. Hulubei crut retrouver, parmi les raies X d'un silicate double d'aluminium et de césium provenant du traitement de pollucite, des raies coïncidant avec celles de l'ekacésium prévues par la loi de Moseley et proposa le nom de *moldavium* pour l'élément [3]. Hirsh répéta sans succès ces expériences et pensa que les raies vues par Hulubei étaient celles du mercure [2]. Il rechercha en vain la raie $L\alpha_1$ de l'élément 87 dans le spectre de fluorescence d'un sulfate de césium extrait d'une lépidolithe. La controverse se poursuivit jusqu'en 1947, époque à laquelle Hirsh considéra comme décisives ses expériences prouvant l'inexistence d'un élément 87 stable [4].

L'acharnement de ces chimistes peut surprendre. En effet, après la découverte de la radioactivité et de celle des radioéléments naturels, il paraissait peu probable que les éléments plus lourds que le bismuth fussent stables. Dans le tableau périodique, l'élément 87 a pour voisins immédiats le radon ($Z = 86$) et le radium ($Z = 88$). Les isotopes de plus longue vie de ces éléments ont des périodes de 3,8 jours et 1 600 ans respectivement.

De leur côté, les radiochimistes misaient sur les lois de "déplacement" de Soddy et Fajans, fort en honneur à cette époque. L'élément 87 pouvait être engendré par la désintégration β de radon ($Z = 86$) ou par l'émission α d'un actinium ($Z = 89$). Les trois émanations naturelles étant des émetteurs α , seule la seconde voie pouvait mener à un ekacésium. Les familles radioactives



comportent deux isotopes de l'actinium : ^{228}Ac et ^{227}Ac . Le premier, qui était aussi dénommé mésothorium 2, est le petit-fils du thorium (^{232}Th) et se désintègre par émission β en ^{228}Th avec une période de 6,13 h. Une très faible activité α aurait été mise en évidence par plusieurs auteurs (J.A. Cranston en 1913, G. Guében en 1932, F. Lux et N. Kaubisch en 1969), sans toutefois qu'il fut fait allusion à la période de l'ekacésium. La valeur la plus récente de l'embranchement α de ^{228}Ac est $5,50 \cdot 10^{-6} \%$, et la période du descendant est 2,8 min.

^{227}Ac , le second isotope naturel de l'actinium, a été découvert en 1899 par André Debierne (cette paternité est cependant contestée [5]). Homologue du lanthane, l'actinium s'apparente aux terres rares par ses propriétés chimiques, accompagnant les lanthanides dans les résidus du traitement des minerais d'uranium. Pendant longtemps, la concentration du radioélément dans le lanthane était restée une opération longue et difficile, faisant appel à des recristallisations fractionnées. En outre, le radioélément ne pouvait pas être mesuré par son propre rayonnement β , en raison de l'énergie très faible des rayons, mais seulement par l'intermédiaire des rayonnements β ou γ de ses descendants, ce qui nécessite une attente de trois mois pour la mise en équilibre radioactif.

La famille de l'actinium était beaucoup moins étudiée que les familles du radium et du thorium. La période même de ^{227}Ac était mal connue, comprise entre 7 et 22 ans. Aussi Marie Curie confia-t-elle, en octobre 1929, à une jeune laborantine, Marguerite Perey, qui venait d'être embauchée à l'Institut du Radium, le soin de préparer un composé de lanthane fortement enrichi en ^{227}Ac .

Agée à peine de 20 ans, Marguerite Perey venait d'obtenir un diplôme de technicien chimiste. Elle était orpheline de père et la plus jeune d'une famille de cinq enfants. Contrainte à gagner sa vie, elle n'avait pu poursuivre des études supérieures. Durant les premières années à l'Institut du Radium, elle acquit sous la direction de Marie Curie, dont elle était la préparatrice particulière, le savoir-faire et l'expérience de la radiochimie.

Les sources d'actinium préparées par Marguerite Perey étaient fort appréciées des physiciens, en particulier de Salomon Rosenblum qui avait découvert la structure fine des rayons α . Non sans prendre de sérieux risques pour sa santé, la jeune technicienne réussit à préparer la source d'actinium la plus intense de l'époque : une dizaine de millicuries dans quelques milligrammes d'oxyde de lanthane. Cette source devait être utilisée pour déterminer le spectre d'émission de l'élément au laboratoire de Pieter Zeeman à Amsterdam. Toutefois, la réalisation de ce projet fut interrompue par le décès de Marie Curie, le 4 juillet 1934.

Marguerite Perey poursuivit alors ses expériences sur l'actinium sous la direction d'André Debierne et Irène Joliot-Curie. Bertrand Goldschmidt a relaté que tous les deux, à l'insu l'un de l'autre, demandèrent au même moment à Marguerite Perey de préparer une source très pure d'actinium [6]. Irène voulait faire une mesure précise de la période de ^{227}Ac ; Debierne poursuivait des recherches mystérieuses sur des "néo-radioéléments", dont le "néo-actinium".

Au cours des traitements destinés à séparer l'actinium de ses descendants radioactifs, Marguerite Perey observa, dans le courant de l'automne 1938, une anomalie dans l'évolution de l'activité β d'un échantillon purifié. Pendant les deux premières heures qui suivent la purification, cette activité augmente avec une période d'une vingtaine de minutes, bien qu'il fût connu que le rayonnement de l'actinium lui-même ne pouvait être décelé. Après de nombreuses vérifications, Marguerite Perey put interpréter ce phénomène inattendu par la croissance dans ^{227}Ac d'un radioélément émetteur de rayons β , qui présentait par ailleurs toutes les caractéristiques chimiques d'un alcalin. Il ne pouvait donc s'agir que de l'ekacésium. Cette conclusion fut confortée par l'observation des rayons α que ^{227}Ac émet dans une proportion de 1,2 %. La relation génétique entre l'actinium et le nouvel élément était donc clairement établie. Il ne subsistait aucun doute sur le nombre de masse (223) et le numéro atomique du nouveau nucléide : c'était le premier isotope de l'élément 87. Selon l'usage de l'époque, Marguerite Perey donna un nom spécifique à la nouvelle espèce radioactive : *actinium K*. Événement unique dans les annales de la chimie contemporaine, une modeste laborantine, sans formation universitaire, venait apporter sa contribution à l'achèvement du tableau périodique.

B. Goldschmidt [6] a raconté les complications qu'a entraînées l'identification de l'élément 87 au sein du laboratoire Curie : "Marguerite Perey qui avait tenu indépendamment Debierne et Irène Joliot-Curie au courant du résultat inattendu et passionnant de son travail, n'avait jamais informé ses deux patrons qu'ils en étaient chacun l'instigateur. C'est ainsi que le jour où Irène Joliot-Curie vint annoncer à Debierne que Marguerite Perey venait de découvrir l'élément 87 à l'occasion d'une étude qu'elle lui avait proposée et qu'elle avait suivie, Debierne entra dans une grande colère, car il avait joué le même rôle".

C'est peut-être pour cette raison que Marguerite Perey signa seule la Note aux *Comptes Rendus* "Sur un élément 87, dérivé de l'actinium", qui fut présentée par Jean Perrin à l'Académie des Sciences au cours de la séance du 4 janvier 1939 [7].

La communication fut accueillie avec un certain scepticisme. Dans le journal *La Lumière* du 20 août 1939, Jean Perrin défend la thèse de Hulubei, lequel, on l'a vu, croyait avoir identifié l'élé-

ment 87 dans le spectre X de la pollicite : "L'élément ainsi découvert, et dont nous poursuivons la concentration encore très faible, est certainement très stable ; il est donc différent de l'élément fugitif caractérisé dans la recherche, du reste très intéressante, de Mademoiselle Marguerite Perey, et qui est probablement un isotope de l'élément découvert par Monsieur Hulubei". Cette confusion illustre bien la difficulté, à l'époque, de l'interprétation correcte des spectres complexes de raies X. D'ailleurs, ces mêmes auteurs pensaient aussi avoir identifié dans la pechblende l'élément 93 "également caractérisé par ses raies et dont l'existence est certaine... [ce corps] existe à l'état naturel en quantité suffisante pour être décelé spectroscopiquement, il est probablement concentrable chimiquement". On sait maintenant qu'il ne peut subsister de neptunium primitif sur la Terre et les traces de ^{237}Np , produites par des réactions nucléaires naturelles et décelées dans certains minerais uranifères, sont inférieures au seuil de détection par spectroscopie X.

Après la découverte de l'actinium K, Marguerite Perey fut libérée de toute obligation professionnelle au Laboratoire Curie pour lui permettre de poursuivre librement ses recherches. Sur les conseils de ses maîtres, elle entreprit durant la guerre des études universitaires. Elle acheva sa licence et soutint, le 21 mars 1946, une thèse de doctorat : "L'élément 87 : actinium K". Le mémoire décrit de manière exhaustive les propriétés radioactives de l'actinium K et les propriétés chimiques de l'ekacésium. Il est tout à l'honneur de l'auteur que les valeurs les plus récentes de l'embranchement α de ^{227}Ac (1,38 %) et de la période de l'actinium K (21,8 min) concordent remarquablement avec celles figurant dans la thèse (1,2 % et 21 min). Rien d'essentiellement nouveau sur les propriétés chimiques de l'élément n'a été ajouté dans les monographies publiées ultérieurement.

A la dernière ligne de la thèse, figure la phrase "Le nom de francium, Fa, est proposé pour la case 87". Cependant l'adoption du nom et du symbole n'a été définitive qu'après un long échange épistolaire avec Frédéric Paneth de l'université de Durham, qui était chargé de la codification des noms et symboles chimiques. Paneth concédait que Marguerite Perey était seule en droit de proposer un nom pour le nouvel élément. Au cours de la soutenance de sa thèse, et sur l'instigation de Debierne, elle avait suggéré le nom de "catium", symbole Cm, parce que l'élément 87, par sa place dans le tableau périodique est le plus électropositif des cations. Peu esthétique, cette dénomination ne souleva pas l'enthousiasme ; en outre le symbole Cm était déjà envisagé pour le curium $Z = 96$, découvert en 1944. Marguerite Perey proposa alors le nom de francium, symbole Fr. Irène Joliot-Curie aurait souhaité que ce symbole restât Fa ou fût Fm (qui deviendra celui du fermium) pour éviter toute confusion avec le fer. Finalement, sur les conseils de Paneth, et en accord avec Marguerite Perey, c'est le symbole Fr qui fut définitivement adopté par la Commission Internationale de Poids Atomiques à Londres, en juillet 1947.

Pour la petite histoire, W. Meggers au NBS à Washington avait déjà fait imprimer une édition du tableau périodique portant le symbole Fa. Il le préférait à Fr qui, disait-il, était l'abréviation courante pour la France et la connection entre le francium ("this very unstable form of matter") et la France lui paraissait bien "inappropriate and unfortunate" !

La carrière scientifique de Marguerite Perey qui avait eu un début magistral devait malheureusement être rapidement interrompue. Nommée dans une chaire de chimie nucléaire créée à son intention à la Faculté des sciences de l'Université de Strasbourg, elle ressentit très tôt la première atteinte d'un mal intermittent, d'acuité et de fréquence croissantes. Les médecins devaient trouver que tout son corps, et notamment le système osseux, émettait les rayonnements caractéristiques des descendants de l'actinium. C'était la rançon de la manipulation durant vingt ans de sources intenses du radioélément. Après de longs et multiples séjours en clinique, Marguerite Perey s'éteignit le 13 mai 1975. Elle avait été comblée d'honneur à la fin de sa vie. En 1962, son élection à l'Académie des sciences comme membre correspondant avait fait sensation. Pour la première fois depuis sa fondation par Colbert en 1666, l'Académie ouvrait à une

femme ses portes qui étaient restées fermées pour Marie Curie et Irène Joliot.

L'actinium K, alias ^{223}Fr , malgré sa période de 21 min, est l'isotope de plus longue vie de l'élément. De ce fait, le francium est le plus instable des 102 premiers éléments du tableau périodique.

Avec le polonium, le radium et l'actinium, le francium est le quatrième radioélément découvert en France ; c'est aussi le dernier élément qui ait été trouvé dans la nature. Sa teneur dans la croûte terrestre est estimée à une vingtaine de grammes.

Quatre éléments du tableau périodique honorent notre pays : le gallium, le lutétium, le francium et le curium.

Bibliographie

- [1] Papish (J.), Wainer (E.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, 53, 3818.
- [2] Hirsh (F.R.), *Phys. Rev.*, **1937**, 51, 584.
- [3] Hulubei (H.), *C.R. Acad. Sci.*, **1936**, 202 ; *ibid.* **1937**, 205, 854 et **1939**, 209, 675.
- [4] Hirsh (F.R.), *Phys. Rev.*, **1943**, 63, 93.
- [5] Kirby (H.W.), *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th Edition Actinium, Supplement Volume 1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1981**, chapter 1, 1.
- [6] Goldschmidt (B.), *Les Rivalités Atomiques 1939-1966*, Fayard, Paris, **1967**.
- [7] Perey (M.), *C.R. Acad. Sci.*, **1939**, 208, 97.

Division de Chimie Analytique

Analyste, souviens-toi...

C'est avec tristesse que le monde de la chimie analytique a appris au cours du printemps de 1989 la disparition de l'un des siens, le professeur J. C. Merlin.

Ingénieur chimiste de l'ESCIL, J.C. Merlin a commencé sa carrière de chercheur au CNRS dans le laboratoire du professeur Paris. Après l'obtention de son doctorat, il est nommé assistant à la faculté des sciences de Lyon, puis très rapidement, alors qu'il a 30 ans, maître de conférences en 1956 et enfin professeur d'une chaire de chimie analytique en 1962.

Il a su promouvoir sa discipline tant dans l'enseignement que dans la recherche. La chimie analytique a ainsi été introduite dans les différents cycles d'enseignement universitaire, puis s'est trouvée confortée avec la création d'un troisième cycle spécifique dès 1966 et tout récemment, en 1987, avec celle d'une Maîtrise de Sciences et Techniques de "Productique Chimique".

Au-travers de ses activités de recherche J.C. Merlin a formé un grand nombre de docteurs-es-sciences dont plusieurs ont eu des carrières de tout premier plan, tant dans l'université que dans l'industrie.

Par ailleurs il a eu le souci d'apporter à l'université une participation active à la gestion de celle-ci.

Parallèlement, J.C. Merlin a assumé d'importantes responsabilités administratives à Saint-Étienne où, notamment, il fut chargé de la mise en place, en 1961, du Collège Scientifique Universitaire et, en 1967, de l'Institut Universitaire de Technologie dont il fut le directeur jusqu'en 1975. Il contribua également à la naissance en 1970 de la nouvelle université de Saint-Étienne.

J.C. Merlin a animé la division de "chimie analytique" de la Société Chimique de France, division dont il fut le président de 1979 à 1981.

Parmi les distinctions qui lui ont été décernées, la Société Chimique de France, pour sa part, l'a honoré du Prix Lebel en 1958 et de la Médaille d'Argent.

Contribution de l'informatique à l'enseignement de la théorie des groupes ponctuels

Martial Chabanel

Le progiciel GROUPONC (Turbo Pascal, version IBM PC) est destiné à obtenir tous les groupes de symétrie finis des molécules à partir d'un nombre minimal d'éléments générateurs. Un sous-groupe G_c du groupe G considéré, dont l'élément générateur unique est C_n ou S_n , sert de base de départ. On choisit n pour que ce sous-groupe soit d'ordre le plus élevé possible. Les groupes G non cycliques se déduisent de G_c en y ajoutant un second élément générateur, sauf quelques groupes centro-symétriques, pour lesquels on doit ajouter l'inversion i comme troisième élément générateur.

A partir de ces données, GROUPONC calcule les matrices de toutes les opérations de symétrie du groupe, la table de multiplication, la séparation en classes, la nature et la direction des éléments de symétrie. Cet outil pédagogique est destiné aux étudiants de second cycle (sciences physiques, chimie physique, chimie). Il devrait être utilisé en même temps que des modèles géométriques (solides, modèles moléculaires).

Introduction

La théorie de la symétrie est un outil mathématique indispensable pour étudier la structure de la matière depuis les particules élémentaires jusqu'au solide.

En second cycle universitaire, on fait appel à la théorie des groupes ponctuels pour les orbitales moléculaires et la spectroscopie. Les étudiants ont besoin de divers supports pour maîtriser au mieux le fonctionnement de cet outil. On peut citer les modèles moléculaires ainsi que les solides géométriques et divers objets

symétriques de la vie courante (balle de tennis, pales de ventilateur...). L'informatique peut aussi apporter un soutien important pour la manipulation des représentations matricielles des opérations du groupe. Dans ce domaine, comme ailleurs, elle permet de faire des calculs trop fastidieux dans le cadre d'un horaire limité. Dans la première partie de cet exposé, on donnera quelques notions sur la génération des groupes. Dans la seconde partie, on montrera les possibilités du progiciel Turbo Pascal GROUPONC.

Génération des groupes : une approche alternative

Les éléments d'un groupe ponctuel sont les opérations de symétrie d'une molécule ou d'un solide. Ils se déduisent par produits successifs d'un nombre limité d'entre eux appelés *éléments générateurs*.

Dans les notations de Schoenflies, les éléments générateurs sont soit des rotations C_n d'un angle $2\pi/n$, soit des rotations impropres

S_n (rotation C_n suivie d'une symétrie plan σ_n , le plan étant perpendiculaire à l'axe). L'opération C_1 est l'identité E . Les opérations S_1 et S_2 sont évidemment la symétrie plan σ et l'inversion i .

Les *groupes cycliques* sont ceux qui possèdent un seul élément générateur R . Par produits successifs, ils donnent les éléments, $R, R^2, \dots, R^{m-1}, R^m = E$. L'algèbre de ces groupes est en principe

connue des étudiants, car ils sont isomorphes du groupe de l'addition des entiers relatifs modulo n . En particulier, les représentations irréductibles ou RI (à une dimension, puisque les groupes cycliques sont abéliens) sont données par des racines n èmes de l'unité. Pour la représentation Γ_k , la matrice de R^k a pour élément unique

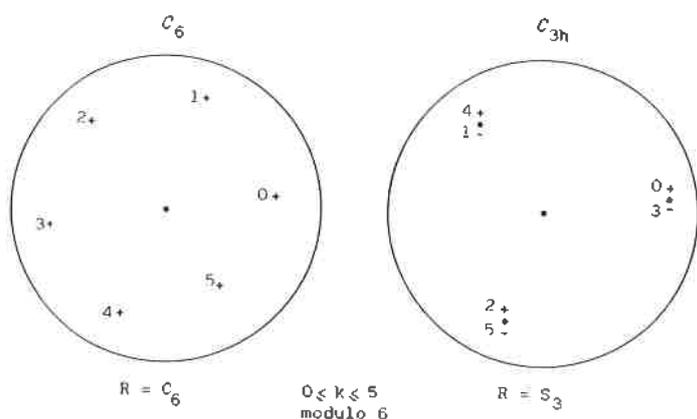
$$\chi_k(R^k) = \exp\left(\frac{2\pi i}{m} \mu k\right) \quad (1)$$

Pour le benzène, par exemple ($m = 6$), cette formule donne les coefficients du développement de l'orbitale moléculaire π de Hückel ψ_μ sur la base des orbitales atomiques $2p_z$.

Le nombre m d'éléments du groupe ponctuel cyclique engendré par C_n ou S_n est en général égal à n ; le groupe est alors désigné par C_n ou S_n . Cependant, si n est impair, $S_n = \sigma_n \neq E$ et $m = 2n$; le groupe engendré par S_n est alors désigné par C_{nh} [1, 2]. Cette notation correspond aux éléments générateurs C_n et σ_n . Comme l'a souligné Théobald [3], cette approche masque l'isomorphisme de C_{nh} (n impair) et de C_{2n} (figure 1a). En particulier, ces groupes ont la même table de caractères donnée par la formule (1) (tableau 1). On choisit le domaine de variation de k de $-n+1$ à n , ce qui permet de regrouper par paires les RI complexes conjugués $\Gamma_{\pm k}$ (figure 1b). L'équivalence des tables de caractères de C_{3h} et de C_6 n'apparaît pas de façon claire dans les tables de caractères usuelles. En effet, les lignes et les colonnes sont placées dans un ordre différent et ϵ désigne $\exp(2\pi i/m)$ avec $m = 3$ ou 6 selon les cas.

A partir des groupes cycliques G_c , on obtient (figure 2) la plupart des autres groupes possédant au plus un axe multiple (ordre ≥ 3) en ajoutant un second élément R_2 auto-inverse (C_2 , σ ou i). Dans ce schéma, σ passe toujours par C_n ou S_n (σ_v ou σ_d). Le groupe G obtenu résulte des produits des éléments des groupes G_c et G_2 (E , R_2). Si R commute avec tous les éléments de G_c , le groupe G est le produit direct de G_c et de G_2 . Dans ce cas, la table de caractère du produit direct se déduit immédiatement de

(a) Espace Physique (Projection stéréographique)



(b) Plan complexe

$$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$$

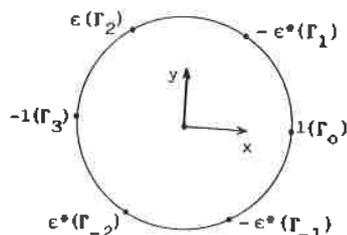


FIGURE 1. - Groupes C_6 et C_{3h} . a) Points homologues générés par R^k ($R = \text{élément générateur}$); b) Image du caractère de R dans le plan complexe pour la RI Γ_μ .

TABLEAU 1. - Table des caractères commune à C_6 et C_{3h} .

$$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$$

| C_{3h} | C_6 | Γ_0 | E | S_3 | C_3^2 | σ_h | C_3 | S_3^2 |
|----------|----------------|---------------|---|---------------|--------------|------------|--------------|---------------|
| | | | E | C_6 | C_3 | C_2 | C_3^2 | C_6^5 |
| A' | A | Γ_0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A'' | B | Γ_3 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| E'' | E ₁ | Γ_1 | 1 | $-\epsilon^*$ | ϵ | -1 | ϵ^* | $-\epsilon$ |
| | | Γ_{-1} | 1 | $-\epsilon$ | ϵ^* | -1 | ϵ | $-\epsilon^*$ |
| E' | E ₂ | Γ_2 | 1 | ϵ | ϵ^* | 1 | ϵ | ϵ^* |
| | | Γ_{-2} | 1 | ϵ^* | ϵ | 1 | ϵ^* | ϵ |

1^{er} générateur

2^e générateur

3^e générateur

GROUPES NORMAUX

n pair = $2m$

| | | |
|-------------|---|--------------|
| $C_n (C_n)$ | $\left\{ \begin{array}{l} C_2 (D_n) \\ \sigma_v (C_{nv}) \\ i (C_{nh}) \end{array} \right.$ | $i (D_{nh})$ |
| $S_n (S_n)$ | $\sigma_d (D_{nd})$ | |

n impair

| | | |
|----------------|---|--|
| $C_n (C_n)$ | $\left\{ \begin{array}{l} C_2 (D_n) \\ \sigma_v (C_{nv}) \end{array} \right.$ | |
| $S_n (C_{nh})$ | $i (D_{nh})$ | |

GROUPES SPÉCIAUX

| | | |
|-------|-------------|-----------|
| C_2 | $C_3 (T)$ | $i (T_h)$ |
| S_4 | $C_3 (T_d)$ | |
| C_4 | $C_3 (O)$ | $i (O_h)$ |
| C_5 | $C_3 (I)$ | $i (I_h)$ |

FIGURE 2. - Génération des groupes. Les noms des groupes sont entre parenthèses. Le 1^{er} générateur est dirigé selon Oz et le 2^e selon Ox s'il y a lieu. La direction d'un plan est celle de sa normale.

celle de G_c (exemple C_{nh}). En particulier, le produit d'un groupe quelconque avec C_i (E , i) est toujours un produit direct. Si R_2 ne commute pas avec tous les éléments de G_c , le résultat est un groupe non commutatif où les éléments doivent être répartis en classes. Les groupes spéciaux, comportant plus d'un axe multiple, se traitent de façon analogue. On remarque que tous les groupes à trois générateurs sont des produits directs de groupes à deux générateurs par C_i .

L'approche ci-dessus de la génération des groupes a l'avantage de réduire dans certains cas le nombre d'éléments générateurs et de donner la priorité à l'axe d'ordre le plus élevé (sauf pour T et T_h , groupes d'intérêt pratique limité, pour des raisons d'homogénéité). Par exemple, le groupe D_{2d} de l'allène (figure 3) est généralement obtenu par adjonction d'un élément σ_d au groupe D_2 . Le second axe C_2 du groupe D_2 (\perp à S_n) est d'ailleurs difficile à

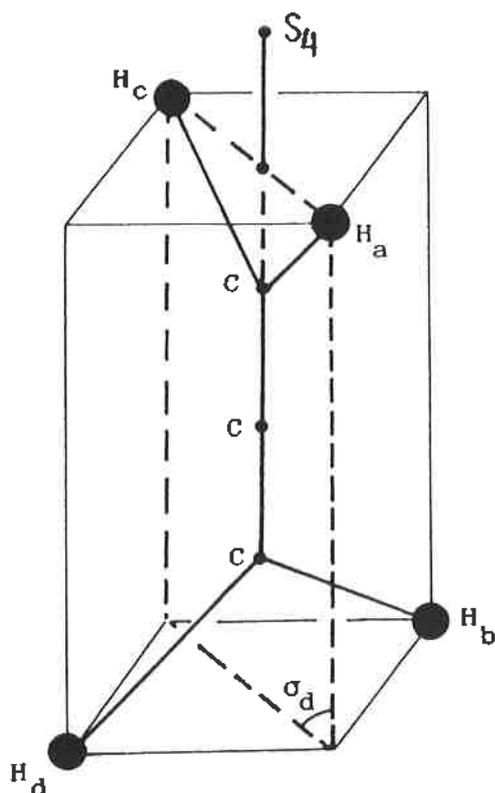


FIGURE 3. - Éléments générateurs (S_4, σ_d) du groupe D_{2d} de l'allène.

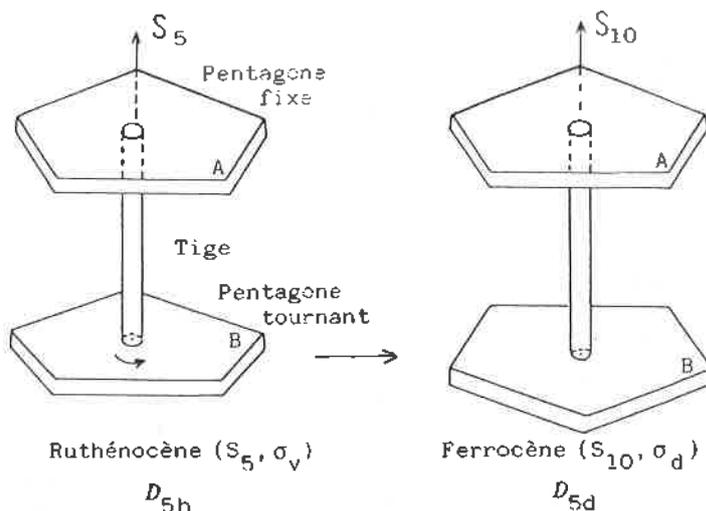


FIGURE 4. - Modèle de molécules montrant le passage de D_{5h} à D_{5d} (les éléments générateurs sont entre parenthèses, A et B désignent deux arêtes homologues par S_5 ou S_{10}).

voir pour l'étudiant. Le groupe est alors présenté comme ayant trois éléments générateurs et S_4 n'apparaît que comme élément dérivé. Au contraire, si l'on introduit S_4 comme élément générateur, un second élément générateur (σ_d) suffit et la priorité donnée à l'axe multiple est conservée. La visualisation des groupes D_{nd} et D_{nh} est facilitée en faisant manipuler aux étudiants des polygones réguliers situés dans des plans parallèles et susceptibles de tourner autour d'un axe (tige) vertical commun (figure 4, exemple ferrocène-ruthénocène, Cotton p. 43).

Représentations et informatique

L'ensemble des matrices représentant les symétries d'un groupe ponctuel constitue une représentation du groupe. Lorsque l'on utilise comme base l'espace physique, on obtient des matrices 3×3 dont les produits reproduisent fidèlement les produits des éléments du groupe. Pour une opération C_n ou S_n , dont l'axe est dirigé selon Oz, la matrice R est donnée par ($\alpha = 2\pi/n$).

$$R = \begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{bmatrix}$$

L'élément R_{33} est égal à +1 ou à -1 selon que $R = C_n$ ou S_n . Par une transformation de similitude, on passe facilement à la matrice représentant une rotation de direction quelconque.

Le programme GROUPONC établit les matrices des éléments générateurs à partir de leur nature (rotation propre ou impropre) et de leur ordre n. On introduit une valeur de n positive pour C_n et négative pour S_n . Pour l'étudiant, ceci a l'avantage de souligner que les opérations σ et i ne sont rien d'autre que S_1 et S_2 . On doit insister cependant sur le fait que l'opération S_n ne doit pas être confondue avec \bar{n} des conventions de Hermann-Mauguin.

Pour l'introduction des éléments générateurs, l'étudiant a le choix entre deux options. Dans l'option "AUTO", il est contraint de suivre l'organigramme de la figure 2. Les éléments sont orientés automatiquement, sans ambiguïté comme le montre l'organigramme. En cas de plan générateur vertical, celui-ci est le plan yOz, qu'il s'agisse d'un plan σ_v ou σ_d . Dans la seconde option, l'étudiant peut choisir sa façon personnelle d'introduire les éléments générateurs, par exemple C_{nh} à partir de C_n et de σ_h .

Mais il doit, alors, préciser leur orientation. Il pourra, par exemple [4], obtenir le groupe O_h à partir des deux seuls éléments générateurs C_{4z} et $\sigma(101)$, mais il est plus clair de former ce groupe à partir de trois générateurs. Cette remarque montre la relativité du choix des éléments générateurs. De plus, elle permet de souligner que, sauf produit direct, le nombre des éléments obtenus n'est pas toujours le produit des nombres d'éléments dans les deux groupes de départ, mais un multiple de ce produit. Par exemple T_d est obtenu à partir de C_4 (4 éléments) et de C_3 (3 éléments) et son ordre est égal à 24.

Les puissances R^k de chaque élément générateur sont ensuite calculées ainsi que les produits avec toutes les opérations antérieures. Une comparaison des matrices permet d'établir si on obtient des opérations nouvelles ou non. Ce procédé permet aussi d'obtenir la table de multiplication (table de Cayley). Le programme reconnaît la nature de chaque élément (C_n ou S_n et la valeur de n), grâce à la trace et au déterminant de la matrice. Il donne également son orientation par ses trois composantes selon Ox, Oy et Oz. Les éléments sont regroupés en classes si le groupe n'est pas abélien.

Dans un cours de théorie des groupes, on suit en détail un seul groupe, C_{3v} , par exemple. Le programme GROUPONC permet à l'étudiant d'en examiner d'autres. Un thème de travaux pratiques peut porter sur la molécule d'éthane. Dans la forme étoilée, le modèle moléculaire fait apparaître deux éléments générateurs (S_6 et σ_d passant par S_6). Les résultats de GROUPONC donnent en particulier toutes les opérations réparties en classes (figure 5). L'étudiant peut les reporter en projection stéréographique ou en perspective. La répartition en classes donne le nombre de lignes et de colonnes de la table des caractères, ainsi que l'en-tête des

GRUPE NON ABELIEN D3d, 12 Eléments
 Produit Direct C3h x i
 6 CLASSES
 (1) E
 (2) S6(z) S6*5(z)
 (3) C3(z) C3*2(z)
 (4) i
 (5) M(yz) M(0.577 -1 0) M(0.577 1 0)
 (6) C2(0.577 1 0) C2(x) C2(0.577 -1 0)

TABLE DE MULTIPLICATION

Numéro des Eléments

| | | |
|------------|-------------------|---------------------|
| 1 = E | 2 = S6(z) | 3 = C3(z) |
| 4 = i | 5 = C3*2(z) | 6 = S6*5(z) |
| 7 = M(yz) | 8 = C2(0.577 1 0) | 9 = M(0.577 -1 0) |
| 10 = C2(x) | 11 = M(0.577 1 0) | 12 = C2(0.577 -1 0) |

| | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 12 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 11 | 12 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 10 | 11 | 12 | 7 | 8 | 9 |
| 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 9 | 10 | 11 | 12 | 7 | 8 |
| 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 7 |
| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 |
| 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 7 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 9 | 10 | 11 | 12 | 7 | 8 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 10 | 11 | 12 | 7 | 8 | 9 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 |
| 11 | 12 | 7 | 8 | 9 | 10 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 |
| 12 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 |

MATRICES

| | | |
|--|--|---|
| $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0.500 & -0.866 & 0 \\ 0.866 & 0.500 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -0.500 & -0.866 & 0 \\ 0.866 & -0.500 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -0.500 & 0.866 & 0 \\ -0.866 & -0.500 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0.500 & 0.866 & 0 \\ -0.866 & 0.500 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -0.500 & 0.866 & 0 \\ 0.866 & 0.500 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0.500 & -1 & 0 \\ 0.866 & -0.500 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0.500 & -0.866 & 0 \\ -0.866 & -0.500 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -0.500 & -0.866 & 0 \\ -0.866 & 0.500 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ |

FIGURE 5. - Résultats affichés par le programme **GROUPONC** (S_6 et σ_d ont été introduits au clavier).

colonnes. Les traces des matrices sont les caractères à établir par une méthode directe. La représentation peut être décomposée à l'aide de la table des caractères. Dans cet exemple, cette décomposition apparaît sur les matrices qui sont formées de blocs diagonaux.

Bibliographie

- [1] Cotton (F.A.), "Application de la théorie des groupes à la chimie", Dunod Université, 1968.
- [2] Schoenland (D.S.), "La symétrie moléculaire", Gauthier-Villars, 1971.
- [3] Théobald (F.), *J. Chem. Educ.*, 1982, 59, 277.
- [4] Burrows (E.) et Clark (M.J.), *J. Chem. Educ.*, 1974, 51, 87.

PETITES ANNONCES

DEMANDE D'EMPLOI

Maître de conférences chimie **échangerait** poste Université Paris XI (Orsay) contre poste équivalent Université Paris VI, VII ou XII (Créteil).

Pour renseignements, écrire sous le n° 310 à la revue qui transmettra.

OFFRE D'EMPLOI

S.A.F. MARTINI & ROSSI recherche pour son Laboratoire Central un(e) **TECHNICIEN(NE) DE LABORATOIRE** en contrat à durée déterminée jusqu'à fin avril 1990.

Qualification : DUT ou BTS chimie, expérience professionnelle en chimie analytique souhaitée, notamment en CPG et CLHP.

Poste à pourvoir rapidement.

Adresser candidature à :

Monsieur LIDDLE,
S.A.F. MARTINI & ROSSI
BP 50,
93401 Saint-Ouen Cedex.

Fiches catalyse

A l'intérieur de la division "Catalyse", *L'Actualité Chimique* a commencé en 1987 la publication d'un ensemble de fiches qui, dans une forme claire et concise, font le point sur les divers aspects des phénomènes catalytiques et sur leurs applications industrielles.

A ce jour, 17 fiches sont parues :

1. Clusters hétérométalliques.
2. Les zéolithes et tamis moléculaires synthétiques.
3. La désulfuration des fractions pétrolières : l'HDS.
4. Synthèse industrielle de l'acide acétique par carbonylation du méthanol.
5. Les procédés Dimersol et Alphabutol.
6. La carbonylation de l'acétate de méthyle.
7. Les zéolithes naturelles.
8. Procédé et catalyse Claus.
9. Le craquage catalytique en lit fluide.
10. Époxydation des oléfines par hydroperoxydes d'alkyle.
11. Traitement catalytique des gaz d'échappement.
12. Supports en alumine - procédés de fabrication.
13. Ligands et complexes.
14. Ligands et catalyse.
15. Catalyse Ziegler-Natta.
16. Texture et structure des catalyseurs par l'image.
17. Microscopie analytique (composition des catalyseurs à l'échelle nanométrique).

Une nouvelle fiche paraît dans ce numéro de *L'Actualité Chimique* :

18. Les mesures de surface et de porosité.

Ces fiches sont disponibles à la Société Française de Chimie au prix unitaire de 20 F TTC.

Table des annonceurs

| | |
|------------------------|--------------|
| CNRS | XXII |
| ENTROPIE | 110 |
| GAUTHIER-VILLARS | 120 |
| HELVETICA CHIMICA ACTA | 126 |
| INTERCHIMIE | II (couv. 2) |
| SPEP | IV, XIX |
| TECHNISCIENCES | XIX |

Directeur de la publication : Jacques Metzger

© Société Française de Chimie. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 11 mars 1957, art. 40 et 41 et Code Pénal art. 425). Toutefois, des photocopies peuvent être réalisées avec l'autorisation de l'éditeur. Celle-ci pourra être obtenue auprès du Centre Français du Copyright, 6 bis, rue Gabriel Laumain, 75010 PARIS, auquel la Société Française de Chimie a donné mandat pour le représenter auprès des utilisateurs.

Les mesures de surface et de porosité

Un solide peut être décrit par différentes caractéristiques : sa composition chimique, sa structure, sa morphologie... sa texture appelée parfois microstructure.

Pour un solide poreux, le terme "texture" comprend la surface spécifique (S, m²/g) (surface géométrique des grains dépendant de la répartition granulométrique + surface développée par les parois des pores), le volume des pores (V, cm³/g) et la répartition du volume ou de la surface des pores en fonction de leurs diamètres (D, nm ou μm) appelée répartition poreuse. Dans un solide poreux, la surface spécifique dépend essentiellement de la répartition poreuse.

L'origine de la porosité peut être due aux vides créés par l'arrangement des atomes dans un cristal – porosité structurale – ou aux vides créés par l'assemblage de grains (cristaux, micelles, agrégats). Si les grains sont maintenus dans l'assemblage par des points de contact, la porosité créée est une porosité vraie appelée porosité intragranulaire ; le diamètre des pores dépendra de la taille des grains, et le volume poreux dépendra de la taille et de l'assemblage des grains. Si les grains sont séparés les uns des autres, la porosité observée est une porosité intergranulaire.

Ces deux caractéristiques texturales – surface spécifique et porosité – peuvent être mesurées. Leur mesure est une application de deux phénomènes connus : l'adsorption physique pour la mesure de la surface spécifique, la capillarité pour la mesure de la porosité.

Mesure des surfaces spécifiques à partir des isothermes d'adsorption physique

L'adsorption physique d'un gaz sur un solide présente la particularité d'être multimoléculaire. Cette adsorption en multicouches a donné naissance à plusieurs théories dont la plus courante est celle de Brunauer-Emmet-Teller (théorie BET).

La mesure de la surface spécifique (S) se ramène à déterminer, à partir de l'isotherme d'adsorption physique, le volume de gaz adsorbé correspondant au recouvrement monomoléculaire (V_m). Connaissant le nombre de molécules constituant la monocouche, l'aire occupée par une molécule de l'adsorbat (A_m) et la masse d'échantillon M, on déduit la surface spécifique.

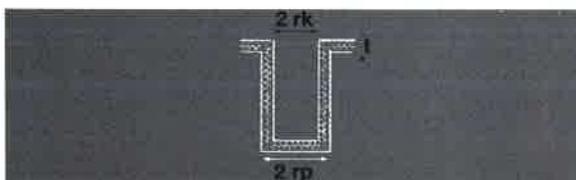
$$S(\text{m}^2\text{g}^{-1}) = 26,86 \times V_{m(\text{cm}^3\text{g}^{-1})} \times A_{m(\text{nm}^2)} \times \frac{1}{M(\text{g})}$$

Les adsorbats les plus couramment utilisés sont l'azote, l'argon et le krypton. Dans le cas de l'azote à la température de l'azote liquide, la valeur généralement admise pour A_m est : 0,1627 nm² par molécule.

Mesure de la microporosité (D < 3 nm) et de la mésoporosité (3 < D < 50 nm) à partir des isothermes

d'adsorption et de désorption physique

Sur les isothermes expérimentales (volume adsorbé V en fonction de la pression relative P/P₀), à chaque pression relative correspond un rayon de pores (r_p) qui est la somme de l'épaisseur de la couche de gaz adsorbé (t) et du rayon du capillaire (r_k) subissant la condensation (ou l'évaporation) capillaire : r_p = r_k + t (voir encadré).



$$1 \quad r_k = \frac{-2 \gamma V_M}{RT \ln(P/P_0)} \quad (\text{équation de Kelvin})$$

γ, V_M : tension superficielle et volume molaire de l'adsorbat liquide
R, T : constante des gaz et température

$$2 \quad t = \sigma \left[\frac{K}{RT \ln(P/P_0)} \right]^{1/3} \quad (\text{équation de Frenkel-Halsey})$$

K : constante dépendant de la nature de l'adsorbat
σ : épaisseur statique de la molécule de l'adsorbat

$$3 \quad r_p = r_k + t$$

A chaque incrément de pression, il est donc possible d'évaluer un rayon moyen des pores et de mesurer expérimentalement le volume de gaz adsorbé (ou désorbé) correspondant. Ces calculs réalisés sur chaque point de l'isotherme expérimentale ($V ; P/P_0$) permettent d'obtenir la répartition du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour le solide étudié.

La répartition poreuse obtenue sur la branche adsorption de l'isotherme est une répartition du volume par rapport aux diamètres des pores à l'intérieur des grains alors qu'avec la branche de désorption la répartition poreuse correspond aux diamètres des pores directement accessibles à l'adsorbat.

d'une pression hydrostatique (P). A chaque pression correspond un rayon de pore (r) ce qui permet d'obtenir la répartition du volume en fonction des diamètres des pores directement accessibles au mercure.

$$r = \frac{-2\gamma\cos\theta}{P} \quad (\text{équation de Washburn})$$

γ : tension superficielle de mercure (480 dynes cm^{-1} à 25 °C)

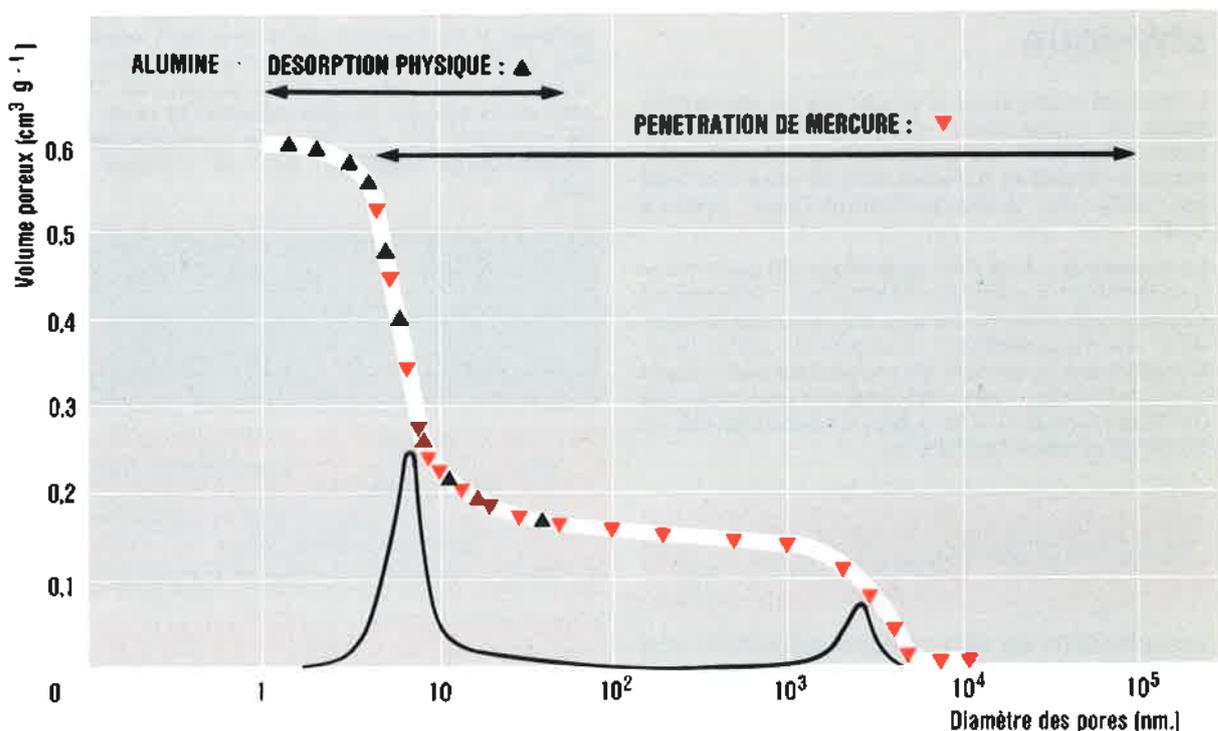
θ : angle de mouillage du mercure (120 à 145 ° selon la nature du solide)

Mesure de la mésoporosité et de la macroporosité ($50 \text{ nm} < D < 150 \mu\text{m}$) par porosimétrie au mercure

Cette technique consiste à mesurer le volume de mercure pénétrant dans les pores sous l'action

Certains porosimètres commerciaux fonctionnent entre 0,1 bar et 4 000 bars (diamètres des pores : 150 μm à 3,7 nm).

Pour les solides ayant des pores compris entre 3,7 et 50 nm, l'isotherme de désorption physique et la pénétration au mercure donnent des répartitions poreuses concordantes, mais la porosimétrie au mercure reste la méthode de choix car elle est simple et rapide (figure).



Pour en savoir plus

— B.G. Linsen : "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", Academic Press (1970).

Cette fiche a été préparée avec le concours de Mlle LE PAGE

VOUS ÊTES CHIMISTE, VOUS ÊTES ANALYSTE...

L'exercice de cette profession vous oblige à consulter régulièrement une documentation appropriée de qualité.

ANALYSIS répond à ce besoin

Revue mensuelle éditée conjointement par la Société Française de Chimie et la Société de Chimie Industrielle.

Chaque année, vous trouverez inscrits à ses sommaires, une centaine de mémoires originaux rédigés en français ou en anglais.

Cette partie scientifique se trouve complétée dans chaque numéro par des articles de mise au point, des informations générales, l'annonce de congrès et expositions, des analyses d'ouvrages et des informations techniques sur les productions de fabricants d'instruments scientifiques et de produits chimiques.

Les articles de fond publiés dans ANALYSIS sont analysés par Chemical Abstracts et les sommaires sont repris dans les Contents Physical and Chemical Sciences.

Prix de l'abonnement : 1 350 F t.t.c.

Prix préférentiel pour les adhérents des Sociétés Editrices : 950 F t.t.c.

Pour tous renseignements, s'adresser à :

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE
250, rue Saint Jacques - 75005 Paris ☎ (1) 43.25.20.78