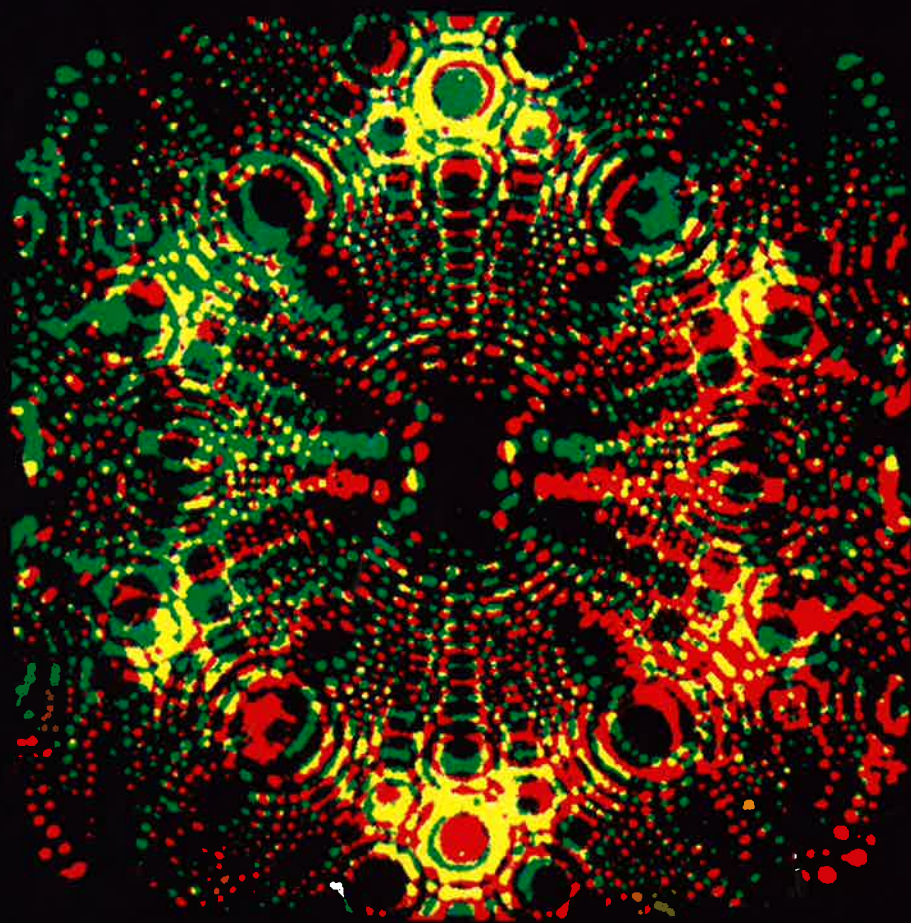


L'actualité  
chimique

publiée  
par la  
Société  
Chimique  
de France

mars 1975  
n° 3





# SICAP 75

du 26 au 31 MAI 1975  
à PARIS

## SALON DES INDUSTRIES DE LA PARFUMERIE DES COSMETIQUES ET DES SAVONS

PARC DES EXPOSITIONS - PORTE DE VERSAILLES

UN RENDEZ-VOUS PRIVILEGIE  
DANS VOTRE CALENDRIER

Produits de bases et produits auxiliaires  
Matériel de laboratoire - Equipements industriels  
Emballage - Conditionnement - Aérosols - P.L.V

POUR LA PARFUMERIE, LA COSMETIQUE LA PARAPHARMACIE

RENSEIGNEMENTS IDEXPO : 657-12-77



POUR ETRE  
VALABLE  
CETTE CARTE DOIT  
ETRE OBLIGATOIREMENT  
REPLIE  
PAR LE  
VISITEUR

### CARTE D'INVITATION

POUR UNE ENTREE GRATUITE

SICAP 75 PARIS 26 AU 31 MAI

PARC DES EXPOSITIONS - PORTE DE VERSAILLES - tous les jours de 9 h à 18 h

NOM ET PRENOM |.....|

ETABLISSEMENT |.....|

ADRESSE PROFESSIONNELLE

RUE |.....| N° |.....|

CODE POSTAL |.....| VILLE |.....| PAYS |.....|



## Sommaire

### 3 Point de vue

*Le français des chimistes*  
par Alain Horeau

### 4 Faisons le point

*Aspects de la chimie organométallique des métaux de transition. Première partie : Synthèse et réactivité*  
par Jean Tirouflet et Pierre Braunstein

### 17 Méthodes et techniques

*Le problème de l'étalonnage en calorimétrie chimique*  
par Henri Tachoire et Paul Cléchet

### 25 Enseignement

*Faut-il encore enseigner la chimie minérale ?*  
par Jacques Barbe

### 27 Pages d'histoire

*Williamson*  
par Chemicus

### 28 Les livres

Analyses des livres reçus

### 32 Communiqués et informations

### 38 Informations S.C.F.

Réunions

Communiqués

Nouveaux membres

Demandes et offres diverses

Sommaires des fascicules de Janvier-Février 1975 du  
B.S.C.F.

Fiche d'inscription à l'Assemblée annuelle

## **Administration - Rédaction Publicité**

250, rue Saint-Jacques  
75005 Paris  
Téléphone : 033.20.78  
325.20.78

Lucien Ducret  
Rédacteur en Chef

## **Comité de patronage**

**Jacques Bénard**  
Ancien Président de l'I.U.P.A.C.  
**Georges Champetier**  
Membre de l'Institut  
**Gaston Charlot**  
Membre de l'Institut  
**Georges Chaudron**  
Membre de l'Institut  
**Raymond Cornubert**  
Correspondant de l'Institut  
**Jacques Duclaux**  
Membre de l'Institut  
**Alain Horeau**  
Président de la S.C.F.  
**Maurice-Marie Janot**  
Membre de l'Institut  
**Paul Laffitte**  
Membre de l'Institut  
**André Michel**  
Ancien Président de la S.C.F.  
**Henri Moureu**  
Membre de l'Institut  
**Henri Normant**  
Membre de l'Institut  
**Raymond Paul**  
Correspondant de l'Institut  
**Charles Prévost**  
Ancien Président de la S.C.F.  
**Jacques Tréfouel**  
Membre de l'Institut  
**Léon Velluz**  
Membre de l'Institut

## **Abonnements**

(pour 10 numéros)

### **Membres de la S.C.F.**

Les Membres de la Société versent une cotisation annuelle de 50 F qui leur donne droit à un abonnement préférentiel de 50 F à cette revue.

### **Non-membres**

France, Europe, Afrique du Nord : 75 F  
Autres pays (envoi par avion) : 125 F

Toute demande de changement d'adresse doit être accompagnée du numéro de code de l'abonné et d'une somme de 10 F (chèque ou timbres).

**C.C.P. Paris : 280.28**

**Prix du numéro : 8 F**

En vente uniquement au siège de la S.C.F.

### Le français des chimistes

par Alain Horeau

Dans le premier numéro de *L'actualité chimique*, en avril 1973, R. Etienne a présenté un article documenté et spirituel, intitulé « Sur le langage de la chimie ». Cet examen tourne à l'honneur des chimistes puisqu'on peut lire notamment : « Rien de ce que j'ai lu, en fait de textes écrits par des chimistes, ne me paraît à cet égard reprochable » (il s'agit de la syntaxe). Il est vrai que l'auteur ajoute : « avouerai-je que je lis peu de chimie ? » Cet aveu n'est que modestie et il est contredit par l'article lui-même. Je serai certes ici moins élogieux, en étalant un matériel abondant recueilli principalement, avec une oreille souvent ahurie, dans nos amphithéâtres parisiens. Il s'agit donc surtout, mais pas toujours, de langage « parlé ».

C'est un fait, on peut l'accepter ou s'en désoler, l'anglais devient la langue internationale, « l'esperanto » des chimistes. Dans une réunion européenne qui se tient annuellement en Suisse depuis dix ans — et à laquelle j'assiste régulièrement — la proportion d'exposés en langue anglaise est passée de 50 % en 1964, à plus de 95 % en 1974. Les Suisses qui ont trois langues officielles en emploient donc une quatrième. Les Allemands et les Italiens parlent aussi anglais. La raison principale est sans doute que les « revues », « mises au point », « livres spécialisés » sont abondants en langue anglaise, mais aussi parce que la grammaire en est simple. Il n'est pas difficile de se faire comprendre d'un étranger, devant un tableau, en utilisant un vocabulaire anglais limité. Hélas, ce n'est pas la même chose pour la prononciation ; mais cela ne paraît guère gêner les échanges, sauf, paradoxalement, avec les citoyens des îles britanniques. Il y a une dizaine d'années, j'ai présenté à Kyoto (Japon) un court exposé dans la langue de Shakespeare, revu et corrigé par un spécialiste. Les Japonais ont très bien compris, mais les Anglais n'ont pas saisi un mot.

La langue anglaise a donc pris la première place dans tous les Congrès, Séminaires et Colloques divers dont l'abondance donne le vertige.

Il est nécessaire, parallèlement, de maintenir pure et sans pollution notre belle langue française. Or on assiste de plus en plus — et c'est inquiétant — à l'introduction dans le vocabulaire parlé de mots dont

l'orthographe est voisin ou identique en anglais et en français, mais dont le sens diffère dans les deux langues ; et ils sont employés avec leur signification anglaise.

Voici, à titre d'exemple, la présentation, un peu caricaturale, d'un conférencier : « Il est inutile d'introduire devant cette audience le Professeur X... Ses travaux précédents supportaient l'hypothèse de la formule A, mais il vient d'en apporter l'évidence... »

On « introduit » une clef dans une serrure, mais pas un conférencier devant une assemblée ; le terme « audience » pour auditoire est également impropre. Quant au verbe « supporter » qui remplace confirmer, venir à l'appui de..., etc., son usage dans le sens anglais est... insupportable. On l'emploie aussi et d'une manière encore plus discutable — dans le sens de « subventionner » (ce travail est supporté par l'organisme Y). Le terme « évidence » utilisé à la place de preuve est franchement désastreux. Souvent, en français, quelque chose d'évident n'a justement pas besoin de preuve. Les oreilles sensibles peuvent être choquées par bien d'autres phrases, par exemple : « En changeant de solvant, Smith et collaborateurs ont obtenu une transformation dramatique ». En français, on ne doit pas omettre le pronom et il faut dire Smith et ses collaborateurs. Quant au drame qui a résulté du changement de solvant, espérons qu'il n'a pas fait de victimes !

En chimie, le « dédoublement » est une opération dans laquelle on sépare les deux énantiomères qui constituent un racémique. Le terme est excellent et traduit parfaitement la manipulation. Pourquoi, par manie anglophone, le remplacer par le terme « résolution » qui est mauvais, vague et imprécis ? Renonçons donc à ce terme : prenons cette bonne... « résolution ».

Souvent, au cours d'un exposé, le conférencier interpelle le préposé aux projections en disant : « prochain cliché » (traduction littérale de « next slide ») au lieu de « cliché suivant » ou, expression correcte : « vous verrez dans le prochain cliché ».

Plus grave est l'emploi, parfois étrange de mots également bien français, comme trivial, formellement, drastique, consistant, fusion (de deux cycles), etc. Je pourrais, hélas, allonger cette liste, mais je termine en disant à mes lecteurs (pourquoi pas ?) :

Avec mes meilleurs regards.

## Faisons le point

### Aspects de la chimie organométallique des métaux de transition

#### Première partie : Synthèse et réactivité

par Jean Tirouflet

(Laboratoire de polarographie organique, Université de Dijon)

et Pierre Braunstein

(Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis-Pasteur, Strasbourg)

La découverte des métallocènes en 1951 avait ouvert une ère nouvelle dans la chimie organométallique des métaux de transition. On peut, en paraphrasant une expression souvent utilisée dans d'autres domaines, considérer que, depuis 1964, est née une troisième génération d'organométalliques. En effet, au cours de la dernière décennie, on a pu accéder à des espèces moléculaires présentant des liens carbone-métal de transition qui auraient paru particulièrement insolites il y a dix ans, même aux chimistes familiers avec les composés « sandwich » ou les complexes «  $\pi$ -allyles ».

On a tout d'abord développé considérablement les voies d'accès aux composés présentant une ou plusieurs liaisons  $\sigma$  carbone-métal sur le même métal, et on a réussi récemment à préparer des composés optiquement actifs de métaux à environnement tétraédrique chiral présentant au moins une liaison carbone-métal.

Les travaux précurseurs de E. O. Fischer sont par ailleurs à l'origine de recherches considérables sur les carbènes et les carbynes.

Enfin, les ylures, certains clusters, et surtout les métallo-carboranes font apparaître des enchaînements carbone-métal très originaux.

#### Quelques types d'arrangements carbone-métal de transition

Composés isoleptiques et hétéroleptiques	Carbènes Carbynes Ylures	Clusters organo-métalliques	Exemple de métallo-carboranes
MR <sub>x</sub> MR <sub>x</sub> R' <sub>x'</sub> LnMR LnMRR'	LnM = C LnM $\equiv$ C LnM—CH—P <sup>+</sup>		

M : métal de transition ; Ln : ligands \* « accessoires ».

● : atomes de carbone ; ○ : atomes de Bore.

\* Dans ce texte, le symbole L représente en général un ligand qui donne deux électrons.

D'autre part, les nouveaux concepts développés en dynamique moléculaire, grâce aux techniques spectroscopiques modernes,

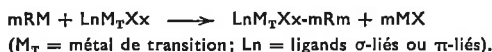
ont eu un très large impact dans les complexes organométalliques qui présentent souvent des possibilités de fluctuations structurales. L'étude des métalloenzymes et l'utilisation des complexes organométalliques en catalyse homogène représentent d'autres aspects fascinants de cette nouvelle chimie. Cette mise au point ne peut prétendre être exhaustive. Elle se propose seulement de décrire certaines données fondamentales et d'apporter des références de base.

## I.1. Synthèse des composés organométalliques à liaison $\sigma$ carbone-métal de transition

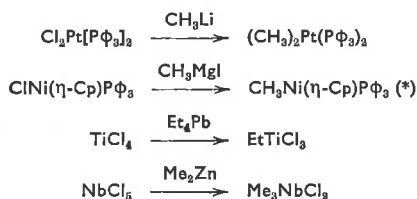
La création d'une liaison  $\sigma$  carbone-métal de transition utilise des méthodes très diverses. Certaines peuvent être considérées comme classiques (action d'agents alcoylants anioniques sur des dérivés halogénés des métaux, réactions d'anions métalliques complexes sur des dérivés halogénés organiques); d'autres sont plus spécifiques (attaque nucléophile sur les oléfines coordonnées, réactions d'addition oxydante, d'insertion et d'*ortho*-métallation). Il existe enfin un grand nombre de méthodes récentes (synthèses directes par action d'atomes métalliques sur les composés organiques, synthèses électrochimiques) dont les possibilités sont encore mal explorées. Nous rappellerons tout d'abord rapidement les méthodes classiques en montrant leurs limites. Ces méthodes ont d'ailleurs fait l'objet de mises au point détaillées (1, 2).

### I.1.1. Actions d'agents alcoylants anioniques sur les dérivés halogénés des métaux

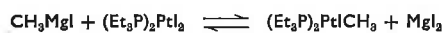
C'est la méthode la plus largement utilisée. Sous la forme la plus générale, la réaction s'écrit :



L'agent alcoylant RM peut être un dérivé organique des métaux alcalins, du magnésium, de l'aluminium, du plomb, du mercure ou du zinc :

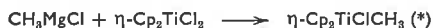


L'équilibre de la réaction n'est parfois pas totalement déplacé vers la formation de l'organométallique souhaité :



Pour éviter cet inconvénient, on a intérêt à utiliser les organomercuriels (3).

Lorsqu'il existe plusieurs groupes partants sur le métal de transition, la réaction est parfois sélective. Par exemple  $WCl_6$  donne  $MeWCl_5$  même en présence d'un excès de  $HgMe_2$  (4). Dans d'autres cas, il est possible de contrôler le degré d'alcoylation en limitant la quantité de l'agent alcoylant :



Le degré d'alcoylation dépend souvent de l'activité du réactif alcoylant. Les organolithiens sont souvent les plus réactifs et conduisent au dérivé complètement alcoylé ou arylé. Par exemple, dans la synthèse des dérivés méthylés du palladium, un excès de  $CH_3Li$  sur  $(P\Phi_3)_3PdBr_2$  donne  $(P\Phi_3)_2Pd(CH_3)_2$ , alors qu'un excès de bromure de méthylmagnésium donne  $(P\Phi_3)_2PdBrCH_3$ . Une méthode détournée d'alcoylation sélective consiste à faire une peralcoylation suivie d'une rupture sélective :

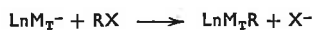


L'alcoylation est limitée essentiellement par la « stabilité » des complexes formés et nous discuterons plus loin des facteurs intramoléculaires qui déterminent cette stabilité. L'acquisition récente la plus intéressante dans ce domaine est l'alcoylation par le triméthylsilylméthyllithium qui permet d'accéder à des composés alcoylés stables y compris ceux des métaux de degré d'oxydation élevé (5, 6) par exemple  $VO(CH_2SiMe_3)_3$ ,  $Cr(CH_2SiMe_3)_4$ ,  $Mo_2(CH_2SiMe_3)_6$  (7).

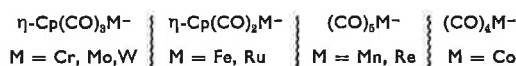
\* Plusieurs propositions ont été faites et sont couramment utilisées pour symboliser la nature des liaisons existant dans les complexes  $\pi$ -liés tels que les cyclopentadiényles :  $\pi-Cp$ ,  $\eta-Cp$ , et  $h^5-Cp$  ( $h^5-Cp$  pour pentahapto  $C_5H_5$ ). Nous utilisons ici de préférence l'un des deux derniers symbolismes.

### I.1.2. Action d'anions métalliques complexes sur les halogénures RX

Cette synthèse utilise un apport symétrique de celui de la méthode précédente :



Les anions métalliques complexes sont obtenus par réduction ( $Hg/Na$  THF) des dérivés binucléaires des métaux carbonylés [par exemple  $Mn_2(CO)_{10} \xrightarrow{2 Na} 2 Na^+Mn(CO)_5^-$ ]. Les plus facilement accessibles portent des ligands carbonylés et sont des espèces à 18 électrons :

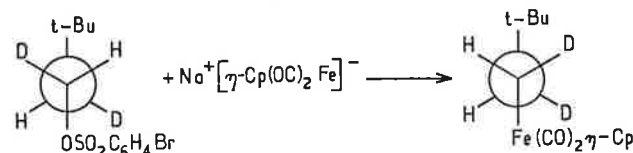


mais on connaît également des anions qui ne portent pas de ligands CO, par exemple  $Py(dmg)_2Co^-$  (8), et on a signalé récemment un nouveau réactif organométallique  $KCo[P(OR)_3]_4$  qui conduit à des composés alcoylés stables tels que  $MeCo[P(OR)_3]_4$  (9).

Le succès de la réaction est lié à la basicité et à la nucléophilie de l'anion. L'analyse des données électrochimiques et la comparaison de vitesses de réactions (10) ont permis de classer ces anions selon une échelle de nucléophilie. Pour les deux séries  $\eta-CpM(CO)_3^-$ , ( $M = Cr, Mo$  et  $W$ ) et  $(CO)_5M^-$  ( $M = Mn$  et  $Re$ ), la nucléophilie croît avec le poids atomique du métal. Nous retrouverons cette séquence lors de l'étude de l'addition oxydante. Mais la séquence est inversée dans la série  $\eta-Cp(CO)_2M^-$  (dans ce cas, le dérivé du fer est plus réactif que celui du ruthénium).

Le remplacement des CO par d'autres ligands ( $\eta-C_5H_5$  ou  $P\Phi_3$ ) fait croître la nucléophilie :  $Mn(CO)_4P\Phi_3^- > Mn(CO)_5^-$ . Cette variation est une conséquence du fort caractère  $\pi$ -accepteur du CO.

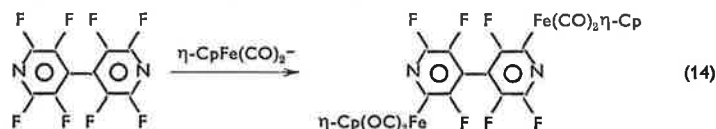
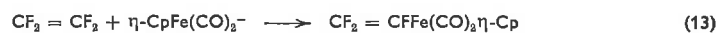
Les anions précédents réagissent non seulement sur les substrats halogénés RX ( $R =$  groupe alcoyle, aryle, benzyle, allyle ou propargyle) mais également sur les benzènes sulfonates, les époxydes et les sels oniums :



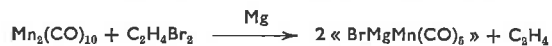
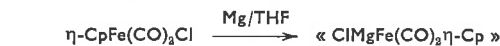
La stéréochimie dynamique de la réaction précédente montre que la réaction se fait avec inversion sur le carbone (11).

Le chlorure de vinyle ne réagit pas avec les anions précédents, et, pour atteindre les organométalliques correspondants, on doit utiliser l'action du chlorure d'acide suivie d'une décarbonylation du composé acylé.

Les iodures de perfluoroalkyles  $R_fI$  conduisent aux iodures métalliques et non au composé  $R_f-M_T$ . Pour atteindre ce dernier, on doit également utiliser la décarbonylation des dérivés perfluoroacylés (12). Par contre, il est facile de créer une liaison  $C-M_T$  avec les dérivés fluorés vinyliques ou aromatiques et les dérivés fluorés de la pyridine peuvent même donner des complexes binucléaires :



On a recherché à diminuer la nucléophilie de certains de ces anions carbonylmétallates en préparant des « magnésiens » de métaux de transitions par action du magnésium dans le THF sur les dérivés halogénés (15) :



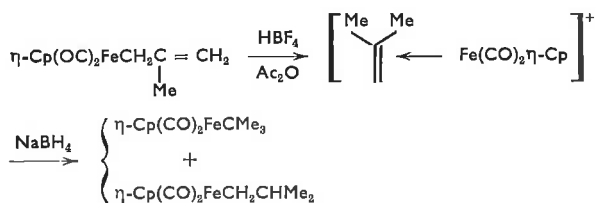
Cette méthode, bien que séduisante, semble limitée dans ses applications. L'action des anions complexes sur les halogénures RX prend souvent un cours différent de celui de la substitution nucléophile. Ainsi, l'action de  $\eta-CpMo(CO)_3^-$  sur  $Me_3SiCH_2I$  donne essentiellement  $\eta-CpMo(CO)_3Me$  à côté de traces du dérivé attendu (16), et l'action de  $Mn(CO)_5^-$  sur le dibromo-1,3 propane conduit à un composé qui correspond vraisemblablement à une structure carbène (17). Nous indiquerons dans la troisième partie les réactions propres au dianion  $Fe(CO)_2^{2-}$  (réactif de Collman).

### I.1.3. Attaque nucléophile sur les oléfines coordonnées

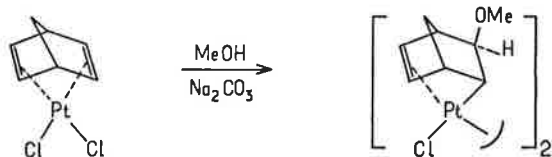
Alors que les oléfines libres sont insensibles aux attaques nucléophiles, les oléfines coordonnées aux métaux réagissent souvent sur les nucléophiles avec formation de liaisons  $\sigma$  carbone-métal.



La première synthèse d'un complexe du fer  $\sigma$  lié à un groupe tertio-butyle utilise cette possibilité au dernier stade (17 bis) :



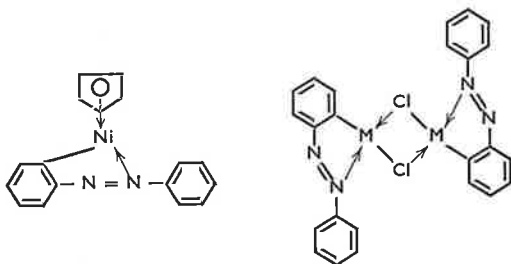
D'une façon plus générale, les complexes du type  $\pi\text{-DnMCl}_2$  (Dn = norbornadiène, cyclo octadiène-1,5 ou dicyclopentadiène; M = Pd ou Pt) réagissent avec l'anion  $\text{MeO}^-$ , les anions malonates (18), acétoacétates et acétates (19) et les amines (20) en conduisant à des complexes binucléaires. L'attaque se fait en *trans* par rapport au métal (21).



Ce type de réaction intervient dans des réactions catalytiques présentant un grand intérêt industriel (procédé Wacker de synthèse de l'aldéhyde à partir de l'éthylène et formation d'acétate de vinyle à partir d'éthylène et d'acide acétique par catalyse au palladium).

#### 1.1.4. Réactions d'*ortho*-métallation

On sait depuis dix ans que l'azobenzène réagit avec le nickelocène (22) et les dérivés du platine et du palladium (23) pour donner des complexes *ortho*-métallés où l'H en *ortho* sur le cycle aromatique a été remplacé par le métal de transition (M = Pt ou Pd) :



Ces réactions ont été étendues à de très nombreux coordinats qui ne sont pas nécessairement aromatiques et qui contiennent, pour la plupart, des atomes donneurs des groupes V et VI. De nombreux métaux de transition sont aptes à une telle réaction qui conduit à un cycle chélate à 5 atomes particulièrement stable.

Ces réactions ont déjà fait l'objet de revues détaillées (24, 25). Diverses réactions de substitution nucléophile sur le métal de transition peuvent conduire à la décooordination de l'atome donneur sans affecter la liaison  $\sigma\text{M-T} - \text{C}$ .

Pour la plupart des cas connus, les réactions d'*ortho*-métallation se font par réaction d'un complexe métallique sur un coordinat approprié. Mais il a été montré récemment (26) que l'on pouvait « construire » ce coordinat par étapes en procédant à une réaction sur un ligand déjà coordonné au métal de transition.

#### 1.1.5. Synthèse directe des composés organométalliques par action d'atomes métalliques sur les composés organiques

Plusieurs groupes (27, 28, 29) ont développé récemment une méthode entièrement nouvelle d'accès aux composés organométalliques.

Des vapeurs métalliques (ou des vapeurs de sels de métaux) sont produites sous vide élevé ( $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  mmHg) par chauffage de résistances électriques ou en plaçant le métal au foyer d'un rayon laser. Les atomes métalliques (ou les « molécules ») produits sont suffisamment réactifs pour réagir avec des vapeurs de substrats organiques à la température de l'azote liquide.

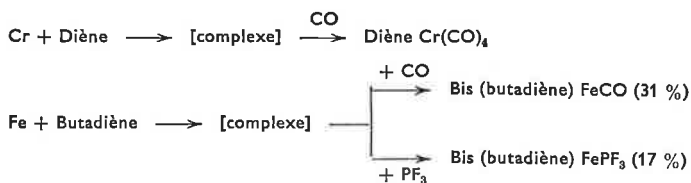
Deux types de réactions ont été étudiés : la formation de complexes par réactions avec des ligands organiques; l'insertion du métal dans les liaisons carbone-halogène.

##### Réaction avec des ligands organiques

Le benzène, le toluène, le cumène et le chlorobenzène donnent, avec le chrome, les di-arènes chrome correspondants avec des rendements allant de 30 à 80 % (par rapport au chrome) (28).

Un mélange de benzène et de trifluorophosphine donne  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{PF}_3)_3$ .

Les complexes formés avec les diènes à basse température réagissent pendant le réchauffement avec CO ou d'autres ligands (30).



Le complexe  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{C}_4\text{H}_6)$  préparé par cette méthode est le premier exemple d'un composé où un métal du groupe VI est coordonné à 4 CO et à un diène 1,3. Il est vraisemblable qu'il serait très difficile à préparer par des méthodes conventionnelles.

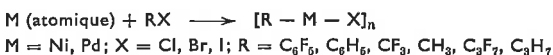
Timms a indiqué que les propriétés des sels des métaux de transition sont très particulières si ces sels sont vaporisés, puis condensés à basse température avec les composés organiques. Ainsi, des vapeurs de dichlorures de manganèse, fer, cobalt, nickel, formées par chauffage des sels anhydres sous vide à 500 ou 600°, entraînent la polymérisation ou l'oligomérisation des diènes à  $-196^\circ$  si on condense simultanément le diène et les vapeurs du sel, alors que des échantillons de ces mêmes dichlorures, fraîchement distillés, sont sans action sur les diènes.

Cette augmentation de réactivité est probablement attribuable à l'état particulier des vapeurs monomères qui contiennent des sites de coordination vacants suffisamment réactifs pour former des complexes avec des composés organiques insaturés.

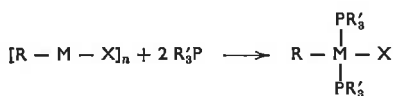
Le bis  $\pi$ -benzène titane  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ti}$  a été synthétisé à partir de vapeurs métalliques obtenues par bombardement électronique (31), et on a isolé les hydrures  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{MoH}_2$  et  $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{WH}_2$  par action des vapeurs atomiques correspondantes sur le cyclopentadiène (32).

##### Insertion du métal dans les liaisons carbone-halogène

Klabunde et Low ont fait réagir les atomes de nickel et de palladium sur les halogénures d'alcoyle selon une réaction d'insertion oxydante (33) :



Les espèces  $[\text{R} - \text{M} - \text{X}]_n$  (nettement stabilisées si R est perfluoré), réagissent instantanément avec les phosphines :

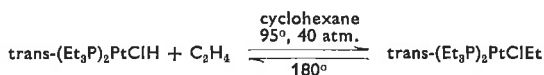


Les vapeurs de cuivre et d'argent entraînent une déshalogénéation de la plupart des halogénures d'alcoyles. Le chloro-2 butane optiquement actif donne ainsi du diméthyl-3,4 hexane avec rétention de la configuration et de l'activité optique. Dans les mêmes conditions, la vapeur de sodium donne un mélange racémique (28).

Tout récemment, Timms (34) a décrit une technique permettant de faire réagir des atomes métalliques avec des composés en solution dans des solvants inertes et pense avoir obtenu par cette méthode le *bis*-(cyclooctadiène-1,5) fer.

#### 1.1.6. Méthodes diverses

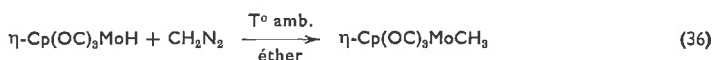
Les complexes hydruro des métaux de transition réagissent souvent avec les oléfines pour former des complexes  $\sigma\text{M-T} - \text{C}$ , d'une manière réversible. Ainsi (35) :



On a pu montrer, avec  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  en particulier, que le mécanisme de la réaction dépendait de l'oléfine utilisée. D'autre part, l'acidité de l'hydrogène lié au métal de transition a une influence sur le mode d'addition de l'oléfine.

Une forte acidité entraîne une addition du type Markovnikov (et on obtient un groupe alcoyle ramifié). Pour les dérivés correspondant à une faible acidité, l'addition se fait en « anti-Markovnikov » sur la double liaison (et on isole un complexe à alcoyle linéaire).

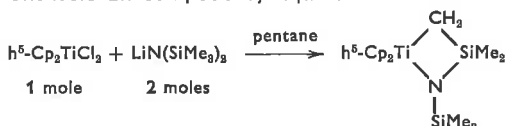
Les dérivés méthylés sont souvent accessibles par insertion de  $[\text{CH}_2:]$  dans la liaison  $\text{M-T} - \text{H}$  :



Lors d'une tentative de préparation de  $\eta^5\text{-Cp}_2\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^2$  par



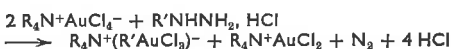
réaction de  $h^5-Cp_2TiCl_2$  sur  $LiN(SiMe_3)_2$ , Bennett et D. C. Bradley (37) ont isolé un composé cyclique :



Cette curieuse réaction conduit à un nouveau métallocycle (aza-1 sila-2 titana-4 cyclobutane) et elle devrait pouvoir être étendue aux composés analogues des colonnes IV A et V A.

La migration d'un groupe alcoyle d'un atome d'azote vers le métal a été observée récemment (38) dans la série des métalloporphyrines dérivées du rhodium. La migration du groupe méthyle opère de concert avec l'oxydation du rhodium (I) en rhodium (III).

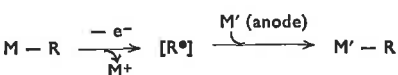
Braunstein (39) a décrit une réaction complexe permettant la synthèse d'espèces anioniques présentant une liaison  $\sigma$  carbone-Au : l'action des chlorhydrates d'hydrazine sur les halogénoaurates de tétra N-butyle ammonium :



Le mécanisme proposé pour interpréter cette réaction comprend plusieurs étapes, et l'un des intermédiaires suggérés est un N-nitrène. Des complexes cycliques à liaison  $\sigma Pt-C$  ont été obtenus par insertion d'une phosphine oléfinique dans une liaison Pt-H (40).

On peut enfin accéder à des composés organométalliques par synthèse électrochimique en utilisant l'une des trois voies suivantes (41) :

a. Réduction de composés organiques ou organométalliques en radicaux aptes à l'attaque du métal de la cathode.  
b. Oxydation anodique de composés organométalliques porteurs de carbanions potentiels. Les radicaux organiques formés au cours de cette oxydation peuvent réagir sur le métal de l'anode et on obtient le dérivé d'un autre métal.



Cette méthode est utilisée pour la préparation de  $Pb(C_2H_5)_4$ .

c. Réduction du mélange d'un composé métallique et d'un ligand organique avec formation du complexe métal-ligand.

En fait, cette dernière méthode a été utilisée essentiellement pour la préparation de complexes oléfiniques à liaison  $\pi$  par exemple  $Ni(COT)$ ,  $Fe(COT)_2$ ,  $Ti(COT)_2$ ,  $Zr(COT)_2$  (COT = cyclooctatène). A ce sujet, Lehmkuhl (41) a fait remarquer que la réduction d'un composé métallique en métal (O) correspond à la transformation d'un acide « dur » en un acide « mou ». Et c'est cette modification préalable qui permet ensuite la combinaison avec le ligand (qui possède les propriétés d'une base « molle »), conformément à la théorie de Pearson.

Les autres méthodes générales de formation de la liaison  $\sigma$  carbone-métal de transition (addition oxydante et réactions d'insertion) seront étudiées dans le chapitre sur la réactivité.

## I.2. Réactivité des composés organométalliques à liaison $\sigma$ carbone-métal de transition

Dans un domaine aussi étendu, nous serons forcés de nous limiter à quelques exemples que nous croyons fondamentaux.

Les progrès récents de la catalyse homogène par complexes de métaux de transition ont permis d'évaluer l'importance de certaines réactions en chimie organométallique, telles que les réactions d'addition oxydante (42), d'insertion (43), d'échange entre ligands (44), de complexes avec les acides de Lewis (45).

Le problème majeur est de connaître le mécanisme de ces réactions pour en prévoir les produits en fonction des conditions expérimentales. Tolman (46) a récemment proposé à cet effet des règles empiriques basées sur celle des 16 et 18 électrons. On sait en effet que, dans la grande majorité des complexes organométalliques des métaux de transition, la configuration électronique du métal est de 16 ou 18 électrons. Le nombre d'électrons de valence (NEV) utilisé par Tolman se définit comme la somme des électrons de valence du métal et des électrons donnés par les ligands ou partagés avec eux. Deux postulats sont alors proposés :

a. Les complexes organométalliques diamagnétiques des métaux de transition ne peuvent exister en concentration appréciable aux températures habituelles que si  $NEV = 16$  ou  $18$ .

b. Des étapes élémentaires à intermédiaires où  $NEV = 16$  ou  $18$  électrons, sont responsables des réactions chimiques sur complexes organométalliques. Ceci inclue les réactions catalytiques.

### I.2.1. Types de réactions

Les réactions faisant intervenir *directement* le  $M_T$ , et qui seules nous intéressent ici, peuvent toutes être classées selon cinq types élémentaires auxquelles s'appliquera toujours le principe de microréversibilité.

Cette classification est basée sur la variation au cours de la réaction, du nombre d'électrons de valence (NEV), du degré d'oxydation formel \* (DOF) et du nombre de coordination (NC) du métal  $M_T$ . Ceci est illustré dans le tableau suivant :

Tableau I.

Réactions élémentaires en chimie organométallique (selon réf. 46).

Réactions	$\Delta$ (NEV)	$\Delta$ (DOF) *	$\Delta$ (NC)	Exemples
(1) Dissociation d'un ligand acide de Lewis $\longrightarrow$	0 (ou 0 - 2)	0 (- 2)	- 1 (- 1)	$\eta-CpRh(C_2H_4)_2SO_2$ $SO_2 + \eta-CpRh(C_2H_4)_2$ ou $HCo(CO)_4$ $H^+ + Co(CO)_4^-$
(1') Association d'un ligand acide de Lewis $\longleftarrow$	0 (ou 0 + 2)	0 (+ 2)	+ 1 (+ 1)	$NiL_4$ $NiL_3 + L$
(2) Dissociation d'un ligand base de Lewis $\longrightarrow$	- 2	0	- 1	$NiL_4$ $NiL_3 + L$
(2') Association d'un ligand base de Lewis $\longleftarrow$	+ 2	0	+ 1	$NiL_3 + L$ $NiL_4$
(3) Élimination réductrice $\longrightarrow$	- 2	- 2	- 2	$H_2IrCl(CO)L_2$ $H_2 + IrCl(CO)L_2$
(3') Addition oxydante $\longleftarrow$	+ 2	+ 2	+ 2	$H_2 + IrCl(CO)L_2$ $H_2IrCl(CO)L_2$
(4) Insertion $\longrightarrow$	- 2	0	- 1	$CH_3Mn(CO)_5$ $CH_3COMn(CO)_4$
(4') Extrusion $\longleftarrow$	+ 2	0	+ 1	$CH_3COMn(CO)_4$ $CH_3Mn(CO)_5$
(5) Couplage oxydant $\longrightarrow$	- 2	+ 2	0	$(C_2F_4)_2Fe(CO)_3$ $CF_2 - CF_2$ $CF_2 - CF_2$ $Fe(CO)_3$
(5') Découplage réducteur $\longleftarrow$	+ 2	- 2	0	$(C_2F_4)_2Fe(CO)_3$ $CF_2 - CF_2$ $CF_2 - CF_2$ $Fe(CO)_3$

On voit clairement que les réactions (1) et (1') peuvent se produire avec les complexes à 16 ou 18 électrons, les réactions (2), (3), (4) et (5) qu'avec les complexes à 18 électrons et les réactions (2'), (3'), (4') et (5'), enfin qu'avec les complexes à 16 électrons.

Alors que dans les réactions (1) à (2'), il y a dissociation ou association de ligands, ce sont des réactions entre ligands coordonnés qui interviennent pour (3) à (5'). Nous en détaillerons plus particulièrement deux, l'addition oxydante (réaction 3') et l'insertion (réaction 4), et nous envisagerons essentiellement dans les deux cas les réactions qui entraînent la formation d'une liaison  $\sigma$  carbone-métal de transition.

### I.2.2. Addition oxydante

#### I.2.2.1. Définition

On désigne communément sous le nom « d'addition oxydante » une classe très générale de réactions où l'addition d'une molécule AB à des complexes métalliques entraîne globalement un accroissement du degré d'oxydation et du nombre de coordination du métal de une ou deux unités.

On pourrait aussi considérer que l'addition oxydante est une réaction

\* Ce terme est utilisé dans le sens conventionnel : la paire d'électrons partagée qui constitue la liaison  $\sigma$  métal-ligand est « attribuée » au ligand, même si ce ligand est H (42c, 46).

Dans un cycle de conférences « Quelques aspects de la chimie des complexes de coordination » (publié sous forme de notes dactylographiées par C. Casadevall et D. Cuzin au Laboratoire de chimie organique industrielle de l'E.N.S.C. de Paris en 1973), M. L. H. Grenn a montré les limites et ambiguïtés du concept de degré d'oxydation formel et a proposé un formalisme original permettant de représenter tous les complexes neutres, anioniques ou cationiques par  $ML_nX_x$  (L est un ligand fournissant 2 électrons de liaison, X est un ligand fournissant 1 électron de liaison). Le formalisme de Green ne fait plus appel au degré d'oxydation formel.

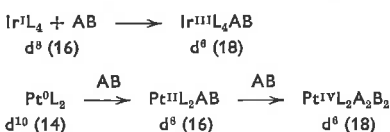
où le complexe se comporte simultanément comme un acide et une base de Lewis. L'addition de HX selon  $\text{LnM} + \text{H}^+\text{X}^- \rightarrow \text{LnM} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$  illustre très spécifiquement cette deuxième définition.

Les molécules AB peuvent être l'hydrogène, les halogènes, les acides halogénés, les halogénures d'alcoyles et d'acyles, et des molécules plus spécifiques telles que les cyclopropanes. Dans les trois derniers cas, l'addition oxydante entraîne la formation d'une liaison  $\sigma$  carbone-métal de transition.

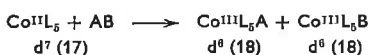
Ces réactions intéressent essentiellement des complexes de métaux à configuration électronique  $d^{10}$ ,  $d^8$  et  $d^7$  à spin faible qui peuvent être di, tétra ou pentacoordinés.

Tolman (46) utilise une définition plus restrictive. Il propose de limiter l'appellation « addition oxydante » aux réactions concertées qui font augmenter, en une étape, le nombre de coordination et le degré d'oxydation formel de deux unités.

Les équations suivantes donnent des exemples caractéristiques d'addition oxydante à des complexes  $d^8$  et  $d^{10}$  :



On remarquera que l'addition d'une molécule AB aux complexes  $d^7$  pentacoordinés, par exemple :



ne répond pas à la définition restrictive de Tolman. De plus, une réaction en deux étapes par exemple :

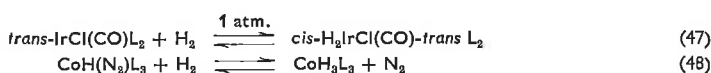


devrait être considérée comme résultant de l'association d'un ligand acide de Lewis suivie de l'association d'un ligand base de Lewis, bien que le bilan global corresponde à celui de l'addition oxydante.

Les exemples que nous citerons ici ne se limiteront pas à la définition restrictive de Tolman, et certains d'entre eux correspondent en fait à des mécanismes complexes décomposables en plusieurs réactions élémentaires.

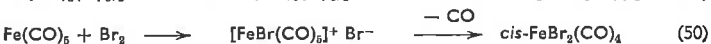
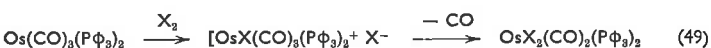
Il est important de noter que l'addition de  $\text{H}_2$  correspond à une oxydation du métal si l'on attribue conventionnellement aux ligands la paire d'électrons qui constitue la liaison  $\sigma$  métal-ligand.

Seuls les complexes  $d^8$  très réactifs forment des composés stables avec  $\text{H}_2$  et l'addition semble être exclusivement *cis*. L'addition est en général réversible :



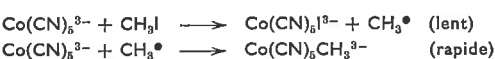
Le complexe de Wilkinson  $[\text{RhCl}(\text{P}\Phi_3)_3]$  réagit également avec l'hydrogène dans une réaction d'addition oxydante mais, contrairement à ce qui se passe avec les composés de l'iridium, le complexe hexacoordiné perd une molécule de phosphine pour conduire à un complexe pentacoordiné par une réaction équilibrée (cf. ci-dessous). Le rôle des complexes  $d^8$  et  $d^{10}$  dans l'addition oxydante peut être comparé à une insertion de carbène dans la liaison AB et, poursuivant cette analogie, on pourrait considérer que les complexes  $d^7$  jouent dans cette réaction le rôle de radicaux alcoyles. Ces analogies peuvent être utiles d'un point de vue formel, mais elles apparaissent très superficielles car les carbènes sont des électrophiles qui s'additionnent de préférence aux oléfines portant des substituants donneurs alors que les complexes  $d^8$  et  $d^{10}$  ont essentiellement un comportement nucléophile. Il est par contre intéressant de noter le parallélisme entre l'addition oxydante et la chimisorption de certaines molécules AB à la surface des métaux de transition.

Les complexes  $d^8$  pentacoordinés qui ont en général une configuration de bipyramide trigonale additionnent seulement les molécules polaires ou électrophiles ( $\text{X}_2$ , HX, RX,  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$ ). La réaction comporte alors deux stades. Le deuxième stade, irréversible, entraîne l'élimination d'un ligand neutre tel que CO :

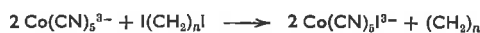


### 1.2.2.2. Complexes $d^7$

Des exemples d'addition aux complexes  $d^7$  ont été rassemblés dans une revue de J. Halpern (42c). Les principales études portent sur le substrat  $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ . Pour l'addition des halogénures organiques l'étape déterminante est la capture d'un halogène et la formation d'un radical libre :



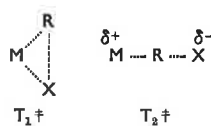
La réaction peut être suivie d'une élimination d'hydrocarbure s'il y a possibilité de  $\beta$ -élimination ou dans le cas des dérivés dihalogénés :



L'addition de  $\text{H}_2$  à  $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$  correspond à une cinétique du troisième ordre,  $k[\text{H}_2]^2[\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}]$  qui implique un mécanisme concerté dans lequel l'énergie nécessaire à la dissociation de  $\text{H}_2$  est fournie par la formation simultanée des deux liaisons Co-H.

### 1.2.2.3. Complexes $d^8$

On peut envisager deux mécanismes possibles d'addition de RX aux complexes  $d^8$ . L'un évolue par l'intermédiaire d'un état de transition  $\text{T}_1^\ddagger$  à trois centres, de faible polarité, dans lequel les deux restes R et X réagissent simultanément sur le métal ; l'autre comporte un état de transition dipolaire  $\text{T}_2^\ddagger$  très analogue à celui d'une réaction  $\text{SN}_2$  :

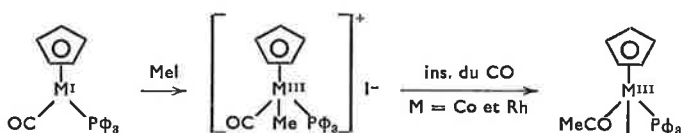


Les critères suivants doivent permettre de distinguer ces deux mécanismes :

- Un état de transition du type  $\text{T}_1^\ddagger$  doit entraîner une rétention de configuration au carbone alors que  $\text{T}_2^\ddagger$  doit entraîner l'inversion ;
- Les paramètres d'activation correspondants à  $\text{T}_2^\ddagger$  et leur variation avec le solvant doivent être caractéristiques de réactions qui mettent en jeu des molécules de faible polarité (pour les complexes neutres tout au moins) conduisant à des états de transition très polaires.
- Il doit être possible de déceler des intermédiaires ioniques, par exemple des ions halogénures, dans le cas de  $\text{T}_2^\ddagger$ .

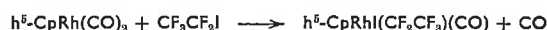
Ces remarques conduisent à distinguer le cas des complexes  $d^8$  pentacoordinés (à  $\text{NEV} = 18$  et coordinativement saturés) et celui des complexes  $d^8$  tétracoordinés (à  $\text{NEV} = 16$  et coordinativement insaturés). En effet, pour les complexes pentacoordinés, un état de transition du type  $\text{T}_1^\ddagger$  correspondrait à une espèce heptacoordinée et à  $\text{NEV} = 20$  peu vraisemblable. L'addition aux complexes  $d^8$  « coordinativement saturés » a été étudiée sur les composés  $\text{h}^5\text{-CpM}(\text{OC})\text{P}\Phi_3$  ( $\text{h}^5\text{-Cp}$  est considéré habituellement comme occupant trois sites de coordination) pour  $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ . L'action de RX donne une espèce ionique dans le cas de l'iridium et un composé neutre pour Co et Rh (51, 52).

La réaction conduisant au complexe ionique est du deuxième ordre mais, pour Co et Rh, ce complexe subit une attaque rapide par l'ion  $\text{I}^-$  avec migration du groupe alcoyle sur le CO.



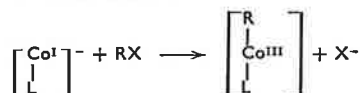
Les paramètres cinétiques de l'addition oxydante initiale correspondent à des valeurs négatives élevées de l'entropie d'activation, et ces données sont caractéristiques d'un état de transition fortement polaire.

Dans la réaction



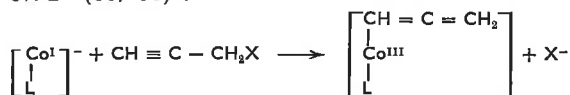
on n'observe pas d'insertion de CO par suite sans doute de la force de la liaison  $\sigma$  carbone-métal (53).

On peut rapprocher des réactions précédentes l'action des halogénures RX sur les molécules modèles de la vitamine  $\text{B}_{12}$ , par exemple la cobaloxime :

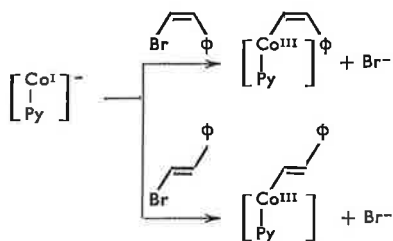


La nature  $\text{SN}_2$  de ces réactions a été établie définitivement par Jensen (54) qui a montré que la réaction des halogénures de cyclohexyles substitués se fait avec inversion de configuration sur l'atome de carbone.

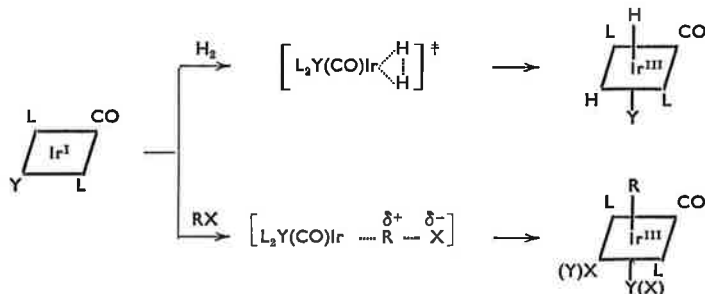
La même stéréospécificité a été établie avec le bromure d'octyle secondaire. Mais l'addition des halogénures de propargyles sur la cobaloxime donne un dérivé allénique par un mécanisme apparemment  $\text{SN}_2'$  (55, 56) :



et la substitution nucléophile des halogénures vinyliques par la cobaloxime se fait avec rétention sur l'oléfine (57).

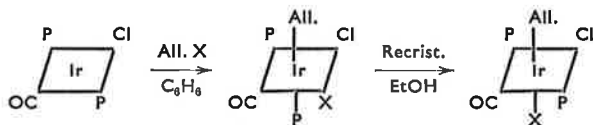


L'addition aux complexes  $d^8$  « coordinativement insaturés » a été beaucoup plus étudiée (58), plus particulièrement pour les complexes plan carré de l'iridium (I) du type  $\text{Ir}(\text{CO})\text{L}_2\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{etc.}$ ;  $\text{L} = \text{PR}_3$ ). Ces complexes additionnent en particulier  $\text{H}_2$  et les halogénures  $\text{RX}$ . Les résultats montrent que l'on doit envisager les deux mécanismes limites. L'addition de  $\text{H}_2$  est un mécanisme concerté. L'addition de  $\text{RX}$  ( $\text{R} =$  reste alcoyle ou benzylique) suit le chemin  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

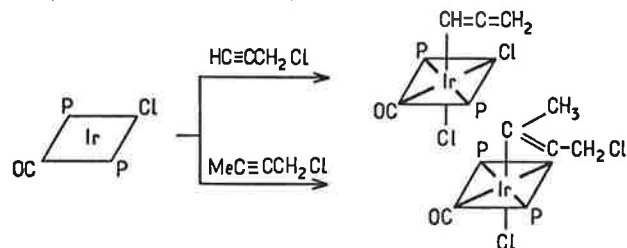


Le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$  s'appuie sur des données cinétiques (paramètres d'activation, effets de solvant, effet des substituants) et sur certaines données stéréochimiques. A ce sujet, le problème de la stéréochimie dynamique au niveau du carbone donne lieu à des controverses. On a signalé des cas de rétention (59) et des cas d'inversion (60). Pour ce qui concerne la stéréochimie au niveau de l'atome métallique, on a signalé des cas de *cis* addition et des cas de *trans* addition. Le résultat peut dépendre du solvant (61). L'addition oxydante des halogénures d'acides conduit aux composés *trans* (62), et la réaction est plus rapide qu'avec les halogénures d'alcoyles.

Les halogénures allyliques suivent un cours stéréochimique sensiblement différent de celui des halogénures saturés. On obtient dans le benzène un composé de *cis* addition et les deux ligands phosphine (P) qui se trouvaient en *trans* dans le complexe plan deviennent mutuellement *cis*. Il y a ensuite isomérisation par recristallisation dans l'éthanol (63) (All. = groupe allyle) :



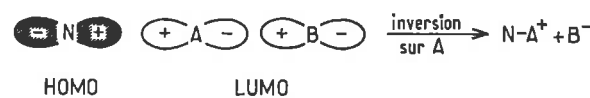
Les halogénures de propargyle s'additionnent aux complexes de Ir(I) en donnant des dérivés allyliques par une réaction du 2<sup>e</sup> ordre et un mécanisme apparent  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Mais Collman (64) a suggéré que le substrat s'additionne d'abord à l'halogénure par la triple liaison et, en fait, quand on utilise des acétyléniques disubstitués, on isole le complexe d'addition correspondant :



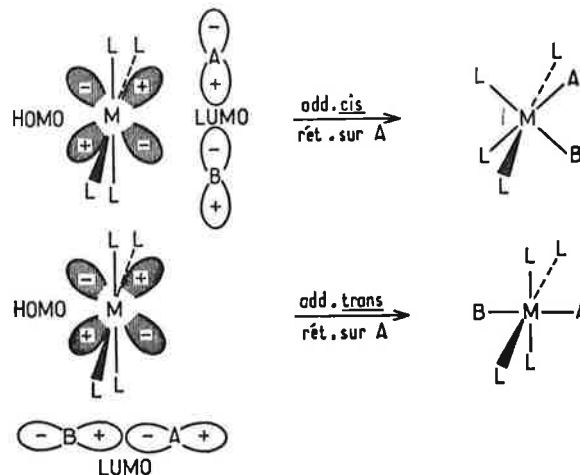
En résumé, il apparaît que le mécanisme varie avec la nature du substrat et les conditions opératoires. Le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$  prédomine dans les solvants polaires pour les molécules du type  $\text{RX}$ . Le métal de transition joue alors normalement le rôle d'agent réducteur ou de nucléophile et ce mécanisme doit entraîner l'inversion de configuration au carbone. Le processus concerté en une étape doit jouer avec les molécules de faible polarité et dans les solvants non polaires. Enfin, signalons que, pour l'addition de molécules ionisables telles que  $\text{HX}$ , et dans les solvants polaires, le mécanisme peut être purement ionique.

Pearson (65) a tenté de rationaliser différentes possibilités en s'appuyant sur les règles de conservation de symétrie. Avec un nucléophile

dont l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) est du type  $\sigma$  (essentiellement  $p\sigma$ ), les électrons migreront de N vers l'orbitale inoccupée  $\sigma^*$  de plus basse énergie (LUMO) du substrat A-B selon le schéma :



Mais si l'orbitale HOMO du nucléophile est de symétrie  $\pi$ , la règle de conservation de symétrie peut être respectée selon les deux possibilités suivantes :

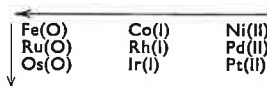


Dans le premier arrangement, l'axe de la molécule A-B s'approche parallèlement au plan  $\text{ML}_4$  et cette approche entraîne une *cis* addition. Dans le deuxième arrangement, l'axe de la molécule A-B reste perpendiculaire au plan  $\text{ML}_4$  pendant tout le processus, et on observe une *trans* addition. Mais il semble qu'actuellement on s'interroge sur la possibilité d'une *trans* addition par processus concerté.

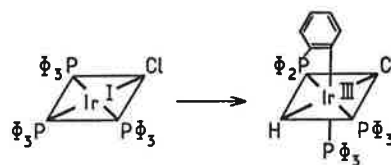
La nature des ligands présents sur le substrat  $d^8$  a une profonde influence sur la facilité de l'alcoylation. Les complexes des alcoylphosphines sont plus réactifs que ceux des arylphosphines et le ligand CO désactive le substrat  $d^8$  par suite de ses propriétés  $\pi$ -acide. Par exemple, l'iode de méthyle réagit avec  $\text{RhCl}(\text{P}\Phi_3)_3$ , mais non avec  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$  (62).

La nature du métal a également une influence décisive, et on a établi en particulier que les complexes de IrI sont plus facilement oxydés que ceux de RhI (66).

D'un point de vue plus général, il apparaît que la réactivité des complexes  $d^8$  vis-à-vis de l'addition oxydante croît dans le sens indiqué pour les complexes dérivés des éléments du groupe VIII :



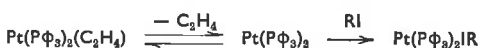
La grande réactivité de certains complexes  $d^8$  apparaît dans la possibilité d'addition oxydante intramoléculaire d'une liaison carbone-hydrogène d'une triphénylphosphine, par exemple (67) :



#### 1.2.2.4. Complexes $d^{10}$

On connaît des réactions d'addition oxydante essentiellement sur des complexes neutres du platine (0) et sur les complexes anioniques de l'iridium.

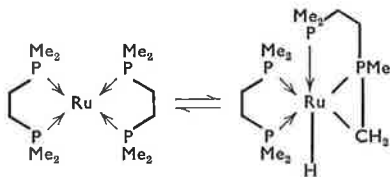
$\text{MeI}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$  et  $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$  s'additionnent à  $\text{Pt}(\text{P}\Phi_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$  après dissociation préliminaire du complexe (68)



On observe une même dissociation préalable avec  $\text{Pt}(\text{P}\Phi_3)_3$  et  $\text{Pt}(\text{P}\Phi_3)_4$ . Le complexe anionique  $\text{NaIr}(\text{CO})_3\text{P}\Phi_3$  réagit avec  $\text{MeI}$  en présence de triphénylphosphine pour donner  $\text{IrMe}(\text{CO})_2(\text{P}\Phi_3)_2$  (69).

La stéréochimie dynamique de l'addition oxydante des halogénures optiquement actifs  $\Phi\text{CHClCF}_3$ ,  $\Phi\text{CHCH}_3\text{COCl}$  (70a) et  $\Phi\text{CHClID}$  (70b) sur les complexes du palladium (0) a été étudiée récemment. Il y a inversion de configuration sur l'atome de carbone par un mécanisme non radicalaire.

1.2.2.5. Rupture de liaison carbone-hydrogène par addition oxydante  
 Cette possibilité a été signalée plus haut pour les complexes  $d^6$ , particulièrement réactifs, de IrI. Le premier exemple d'une telle rupture avait été signalé par Chatt (71) dans la transformation tautomérique d'un complexe du RuO en complexe du RuII :



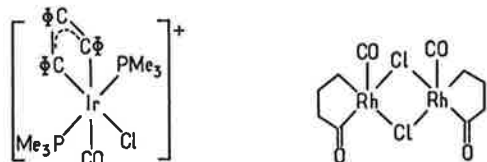
En fait, on vient de démontrer que la structure primitivement proposée par Chatt était incorrecte. L'addition oxydante, avec rupture de la liaison PCH<sub>2</sub> — H est bien effective sur le ruthénium, mais elle est intermoléculaire (72).

La formation de la liaison  $\sigma$  métal-aryle par « activation » d'une liaison C — H a été étudiée plus haut dans le cas de l'*ortho*-métallation.

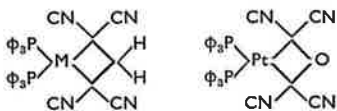
On a signalé également la formation de  $\eta$ -Cp<sup>2</sup>W(H)C<sub>8</sub>H<sub>6</sub> par addition du benzène sur l'intermédiaire tungsténocène formé par irradiation photochimique de  $\eta$ -Cp<sup>2</sup>WH<sub>2</sub> (73).

### 1.2.2.6. Rupture de liaison C — C et de liaison C — Si par addition oxydante

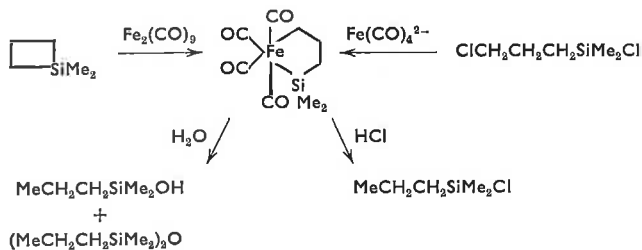
Les exemples de ces ruptures sont beaucoup plus rares. Ils intéressent exclusivement la rupture de cycles tendus : le cation triphénylcyclopropényle réagit avec IrCl(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et le cyclopropane se combine à [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> avec ouverture du cycle pour donner les deux complexes suivants (74, 75) :



Les complexes M(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (M = Pd ou Pt) réagissent avec le tétracyano-1,1,2,2 cyclopropane et Pt(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> additionne l'oxyde de tétracyanoéthylène pour donner les deux métallocycles (76) :



Nous étudierons ultérieurement le cas particulier de la rupture de l'un des cycles « cyclobutane » du cubane sous l'influence de [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Le diméthyl-1,1 sila-1 cyclobutane, qui présente également les propriétés d'un cycle tendu s'additionne à Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> pour donner un chélate complexe. La structure de ce chélate a été établie par analyse spectroscopique, par synthèse univoque et par l'étude de ses produits de dégradation (77) :



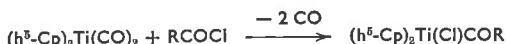
### 1.2.2.7. Exemples divers d'addition oxydante

Un nouveau type d'addition oxydante a été observé dans la chimie des carboranes (78) : le closo-carborane B<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>Me-1,8 subit une extension de cycle sous l'action de systèmes  $d^{10}$ . Nous reviendrons sur ce problème dans le chapitre consacré aux métallocarboranes.

Parmi les autres exemples récents d'addition oxydante, on a étudié : l'addition des organomercuriques aux complexes de Pt(0) (79) et l'addition de RX aux dialcoylaurates (80) :



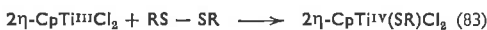
l'addition du trithiocarbonate d'éthylène à Pt(PΦ<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (81) et l'addition des halogénures d'acides à des complexes  $d^2$  qui s'accompagne de l'élimination de deux ligands CO (82) :



Enfin, bien que les réactions correspondantes n'entraînent pas la

création de liaison  $\sigma$  carbone-métal de transition, nous signalerons également comme exemples spécifiques :

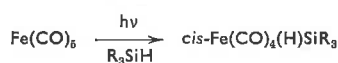
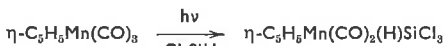
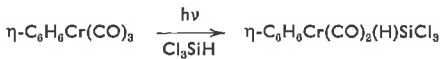
— les additions aux complexes du titane (III) ( $d^1 \rightarrow d^0$ ) :



— l'addition de l'azobenzène au « vanadocène » ( $d^3 \rightarrow d^1$ ) :



— des additions oxydantes consécutives à une activation photochimique ( $d^6 \rightarrow d^4$  et  $d^8 \rightarrow d^6$ ) (85) :



— l'addition oxydante intramoléculaire d'une liaison bore-hydrogène d'une carboranylphosphine sur l'iridium (86) qui est l'analogue de l'addition oxydante de la liaison C — H des phénylphosphines coordonnées.

Par ailleurs, on a mis en évidence un accroissement de réactivité de l'iridium dans les complexes *trans*-IrCl(CO){PMe<sub>2</sub>(*o*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> par interaction entre le groupe *o*-méthoxy et le métal (87).

### 1.2.2.8. Addition oxydante sans dissociation de la molécule AB en deux fragments

Dans les exemples précédents, la molécule AB était scindée en deux fragments. Certains auteurs (88, 89) classent également parmi les additions oxydantes les réactions d'addition des oléfines et des alcynes aux complexes  $d^8$  et  $d^{10}$ .

On admet généralement que la meilleure description de la liaison dans de tels complexes est celle de Dewar, Chatt et Duncanson (90). La liaison métal-oléfine résulte d'un double échange simultané d'électrons : un transfert  $\sigma$  du ligand vers le métal et une rétrocoordination  $\pi$  du métal vers le ligand.

Mais il y a en général allongement de la distance carbone-carbone et la configuration de l'éthylénique coordonné s'écarte sensiblement de la planéité. Ces caractéristiques rappellent évidemment celles d'une « hybridation »  $sp^3$ .

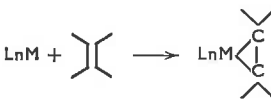
D'autre part, des études de RMN du proton dans les complexes Pt(acac)X(oléfine) (acac. = acétylacétionate) suggèrent que le « pourcentage d'hybridation  $sp^3$  » du carbone est relativement important (91) et on arrive à des conclusions identiques par analyse des spectres de <sup>13</sup>C de complexes du PtO et du RhI (92, 93).

Enfin, les spectres de RMN de <sup>19</sup>F du complexe



s'interprètent bien dans l'hypothèse de la formation d'un cycle du type métal-cyclopropane à liaison  $\sigma$  pour l'ensemble Rh-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, et il en est de même pour les complexes du type M(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)L<sub>2</sub> (M = Ni ou Pt) de l'hexafluoropropène (95) et pour les dérivés de fluoro-oléfines dissymétriques (96).

Il n'est donc pas déraisonnable d'admettre que la formation de certains complexes oléféniques correspond sensiblement à une réaction d'addition oxydante :

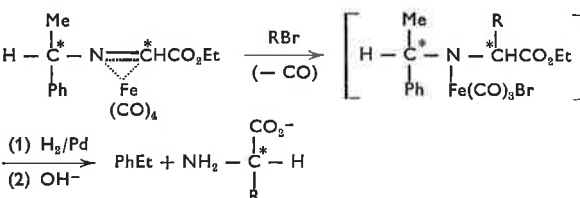


L'étude des complexes oléféniques et acétyléniques des métaux de transition a fait l'objet de plusieurs mises au point (97, 98).

### 1.2.2.9. Addition oxydante et mécanismes réactionnels

Nous indiquerons plus loin un exemple d'insertion d'une réaction d'addition oxydante dans la boucle d'un cycle catalytique, et nous signalerons, dans une prochaine partie, le rôle des additions oxydantes lors de la catalyse des réactions de cycloaddition et des réactions « interdites » par les règles de symétrie.

Une voie d'accès à des acides  $\alpha$ -aminés optiquement actifs décrite récemment (99) utilise l'addition de dérivés halogénés à des complexes du FeO, et on peut considérer que le premier stade s'apparente à une addition oxydante :



On a montré (100) par une étude RMN utilisant  $^{31}\text{P}$  que le mécanisme d'hydrogénation des oléfines par le catalyseur de Wilkinson, débute par les deux équilibres suivants, dont l'un est une addition oxydante de  $\text{H}_2$  :



Une addition oxydante intervient également au premier stade d'une méthode récente de formation des liaisons C — C (101).

### 1.2.3. Réactions d'insertion dans les liaisons $\sigma$ carbone-métal de transition

De nombreuses molécules insaturées s'insèrent dans la liaison M — X d'un complexe  $\text{LnMX}$ , selon le bilan global :



Le premier exemple d'insertion semble avoir été donné par Berthelot dès 1869 :  $\text{SbCl}_5 + 2 \text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{Cl}_3\text{Sb}(\text{CH} = \text{CHCl})_2$ . Pour ce qui concerne les métaux de transition, les résultats les plus nombreux concernent l'insertion de CO :



Mais la réaction a été observée pour de nombreuses molécules insaturées ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ , oléfines, allènes,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , RNC,  $\text{GeX}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ) et pour différents types de liaisons (M — H, M — C, M — X, M — O, M — M).

Certaines réactions sont réversibles, en particulier celle de CO, mais la plupart sont irréversibles.

Il est important de noter que le qualificatif d'insertion n'implique pas nécessairement une conséquence structurale, en ce sens que le nouveau ligand — (YZ) — X n'occupera pas, en général, le site de coordination primitivement occupé par X.

La molécule insérée n'est d'ailleurs pas nécessairement un réactif externe, et on connaît de nombreux cas d'insertion d'un ligand primitivement lié sur le métal, sous l'influence d'un ligand externe d'espèce différente :



Certains complexes réagissent avec une grande variété de ligands  $\text{L}'$ . D'autres sont plus sélectifs. Enfin, certains ligands  $\text{L}'$  ( $\text{SO}_2$  et  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ ) s'insèrent eux-mêmes dans la liaison M — R au lieu de conduire à des dérivés acylés :



Le terme « réaction d'insertion » définit donc uniquement un bilan global répondant aux critères définis plus haut (paragraphe 1.2.1), et ne sous-entend nullement un mécanisme unique.

L'exemple sans doute le mieux étudié concerne l'insertion du CO. Dans ce cas, la nature intramoléculaire de la réaction s'appuie sur des critères indiscutables :

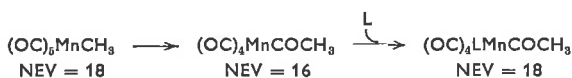
La molécule de CO qui forme le nouveau ligand COR ne provient pas d'un apport externe, mais de l'un des CO primitivement coordonnés :



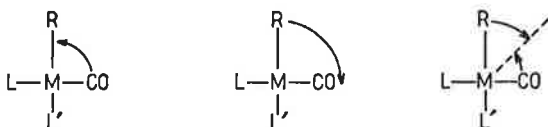
La réaction peut être provoquée par un ligand différent du CO :



Il y a donc insertion puis association d'une base de Lewis



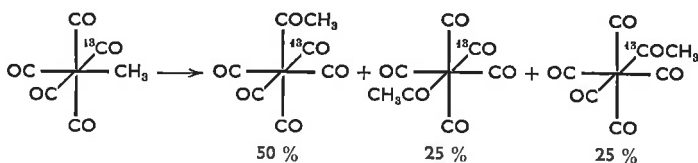
Plusieurs hypothèses ont été avancées pour rendre compte du mécanisme intramoléculaire. Deux hypothèses extrêmes laissent momentanément un site vacant : l'insertion de l'un des carbonyles entre le métal et le groupe alcoyle et la migration du méthyle sur l'un des carbonyles non situé en *trans*. Une hypothèse intermédiaire suppose une migration simultanée de CO et de R selon un « mécanisme coopératif » :



insertion du CO      migration de R      mécanisme coopératif.

Noack et Calderazzo (102) ont montré que l'insertion de CO dans la liaison M —  $\text{CH}_3$  de  $(\text{OC})_5\text{MnCH}_3$  se faisait par migration *cis* de R.

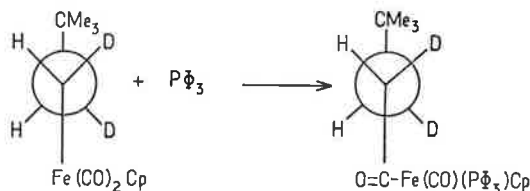
En effet, la répartition des différentes espèces obtenues par action de CO normal sur *cis*-( $\text{OC})_5\text{MnCH}_3$ ( $^{13}\text{CO}$ ) donne :



Une insertion par déplacement de CO ne donnerait pas de composé *trans* ( $^{13}\text{CO}$  et  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), mais conduirait à un mélange de composé *cis* et de  $(\text{OC})_5\text{Mn}^{13}\text{COCH}_3$  dans un rapport 3/1.

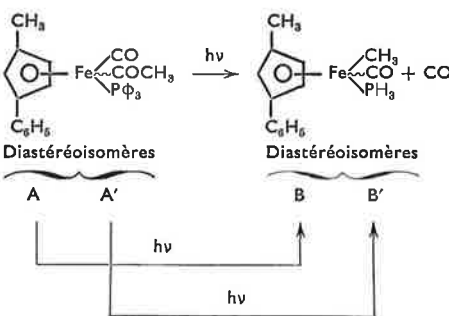
Cette conclusion est d'ailleurs confirmée, compte tenu du principe de micro-réversibilité, par l'analyse des produits de décarbonylation de *cis*-( $\text{OC})_4\text{MnCOCH}_3$ ( $^{13}\text{CO}$ ).

Le mécanisme coopératif a été invoqué pour interpréter l'insertion de CO dans des complexes de l'iridium  $(\text{OC})_2\text{IrCl}_2\text{EtL}$  ( $\text{L} = \text{AsRR}'_2$ ) (103). Une description complète de la stéréochimie de l'insertion de CO et de la réaction inverse de décarbonylation exige évidemment la connaissance des changements configurationnels sur le carbone en  $\alpha$  et sur le métal. La réaction de carbonylation opère avec rétention sur le carbone  $\alpha$  (104).

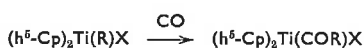


Il en va de même pour la décarbonylation.

D'autre part, Wojcicki et coll. (105) ont établi récemment que la décarbonylation photochimique suit également une voie hautement stéréospécifique au niveau de l'atome métallique :



Une mise au point (106) a rassemblé les données connues jusqu'en 1973 sur le mécanisme et la cinétique des réactions d'insertion du CO (rôle du solvant, effet du groupe entrant, effet des autres ligands, évolution à l'intérieur d'une triade, comparaison de divers systèmes) et de décarbonylation (thermique, photochimique et chimique). Depuis cette date, on a réussi la première insertion de CO dans une liaison titane-carbone (107) :



Une autre mise au point (1974) (108) a été consacrée à l'insertion de  $\text{SO}_2$  et de diverses molécules (tétracyanoéthylène, isocyanates,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{ClSO}_2\text{NCO}$ ). L'insertion de  $\text{SO}_2$ , qui peut être inter ou intramoléculaire, peut conduire à différentes

espèces (en particulier aux S-sulfonates  $\text{M} - \text{S}(\text{O})_2 - \text{R}$  et aux O-sulfonates  $\text{M} - \text{O} - \text{S}(\text{O})_2 - \text{R}$ ) et elle peut se faire au niveau des liaisons

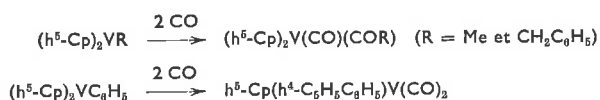
métal-allyle, métal-propargyle (109), métal-cyclopropyle et métal-cyclopropylméthyle.

On sait par ailleurs que de nombreuses réactions d'hydrogénation ou de polymérisation d'alcane ou d'alcynes catalysées par les métaux de transition font intervenir vraisemblablement une coordination initiale de la molécule insaturée, puis une réaction d'insertion dans une liaison M — H ou M — C.

On a montré à ce sujet que l'insertion de l'acétylène dans la liaison platine-carbone présentait les caractéristiques d'une réaction radicalaire (110).

Signalons enfin que certaines réactions d'insertion s'accompagnent d'une augmentation du nombre de coordination ou sont suivies de

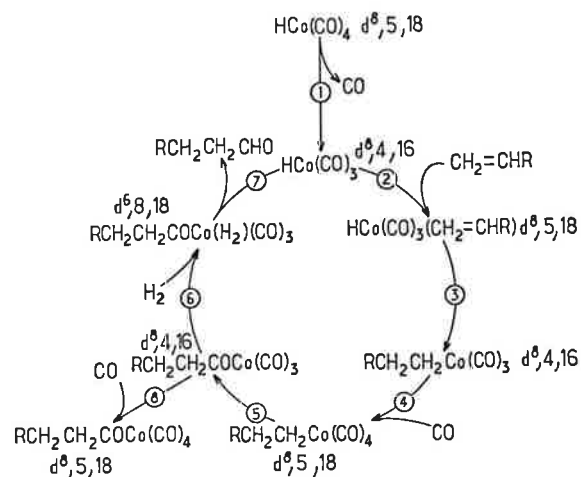
migration d'un reste phényle primitivement lié au métal sur un cyclopentadiényle  $\pi$ -lié (111) :



### 1.2.4. Exemple de cycle catalytique

Les réactions élémentaires qui interviennent lors d'un processus de catalyse homogène par les complexes organométalliques, ne sont autres que celles indiquées dans le tableau 1. La seule particularité du processus catalytique est l'enchaînement cohérent de ces réactions pour former une « boucle ».

Nous donnons ici le schéma simplifié proposé par Tolman (46) pour décrire l'hydroformylation des oléfines par  $HCo(CO)_4$  (112).



Ce schéma donne, pour chaque complexe intermédiaire, la configuration électronique, le nombre de coordination (NC) et le nombre d'électrons de valence (NEV).

Chacune des étapes individuelles met en jeu un type de réaction bien définie :

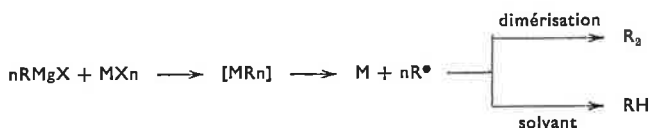
- (1) Dissociation d'un ligand base de Lewis;
- (2) Association d'un ligand base de Lewis (oléfine) donnant un complexe hydruro-oléfinique;
- (3) Insertion de l'oléfine conduisant à un alcoylcobalt;
- (4) Association d'un ligand base de Lewis (CO);
- (5) Insertion de CO conduisant à un acyl-cobalt;
- (6) Addition oxydante de  $H_2$  avec formation d'un dihydruro-acylcobalt;
- (7) Élimination réductrice de l'aldéhyde synthétisée et régénération de  $HCo(CO)_3$ .

L'étape (8) qui donne un complexe ( $d^8$ ; 5; 18) n'appartient pas au cycle catalytique.

### 1.3. Stabilité de la liaison $\sigma$ carbone-métal de transition

Les échecs des premières tentatives pour atteindre des composés organométalliques des métaux de transition par action des sels correspondants sur les réactifs de Grignard, ont été attribués à la faible « stabilité » de la liaison carbone-métal.

On a tout d'abord considéré que cette instabilité était due à une labilité intrinsèque de cette liaison, et que le chemin de la décomposition empruntait un mécanisme homolytique (113) :



En fait, la notion de « stabilité » recouvre ici, comme il arrive bien souvent dans divers domaines de la chimie, l'inaptitude de l'expérimentateur à maîtriser les conditions requises pour isoler et caractériser le produit ! L'expérimentateur a la tendance naturelle à considérer qu'un représentant d'une série est instable si les méthodes habituelles d'isolement échouent dans ce cas particulier. De plus, il est clair qu'on ne fait souvent pas la distinction entre la stabilité thermique et la stabilité vis-à-vis des réactifs courants (stabilité à l'oxydation ou à l'hydrolyse). Enfin, il est important de différencier les aspects thermodynamiques et les aspects cinétiques de la stabilité.

Malgré l'énorme développement de la chimie organométallique au cours des deux dernières décennies, on est surpris de constater que les études systématiques sur les processus de rupture sont encore peu nombreuses. Toutefois, on a pu dégager un certain nombre de données.

Tout d'abord, l'instabilité de la liaison métal-carbone est d'origine cinétique plutôt que thermodynamique.

Il existe certes relativement peu de mesures d'énergies de liaison carbone-métal de transition, et ces mesures sont essentiellement relatives à des complexes ayant des ligands  $\pi$  (pour les composés  $(h^5-Cp)_2TiR_2$ , on a trouvé respectivement  $250 \text{ KJmol}^{-1}$  pour  $Ti-CH_3$ , et  $350 \text{ KJmol}^{-1}$  pour  $Ti-C_6H_5$ ) (114).

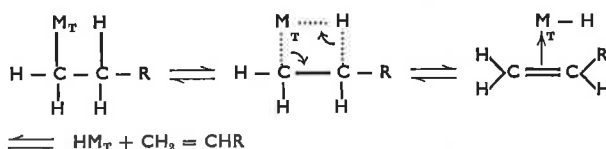
Mais l'analyse critique d'un ensemble cohérent de données expérimentales conduit à penser que la raison principale de l'instabilité des liaisons métal-carbone est d'origine cinétique. Cette instabilité traduit le fait qu'un ou plusieurs processus de décomposition ne nécessitent qu'une faible énergie d'activation.

La rupture de la liaison métal-carbone peut se faire par un mécanisme uni ou bimoléculaire. Le premier correspond aux réactions de migration sur le métal d'un substituant de la chaîne alcoyle (H en général) ( $\alpha$  ou  $\beta$ -élimination) ou à l'homolyse de la liaison  $M-C$ . Cette dernière, exceptionnelle avec les métaux de transition, a été proposée dans le cas de  $(Me_3SiCH_2Cu)_n$  (115).

Un exemple de mécanisme bimoléculaire est fourni par l'élimination binucléaire (116).

Des exemples d'élimination réversible d'un hydrogène en  $\alpha$  ont été signalés en 1974 pour des complexes du tungstène (117), du cobalt et du rhodium (157).

Mais le processus le plus classique de décomposition est la  $\beta$ -élimination :



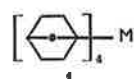
La réaction  $HM_T$  inverse, qui représente l'insertion d'une oléfine dans une liaison  $HM_T$  a une grande importance dans les processus catalytiques. La réaction évolue vraisemblablement par l'intermédiaire d'un complexe oléfinique.

Lorsque l'hydrogène a été transféré au métal, une étape ultérieure peut conduire au métal, à de l'hydrogène et à l'hydrogénation de l'oléfine.

Or, pour toutes les structures où ce transfert est impossible, on observe effectivement un accroissement de la stabilité :

Ainsi, les dérivés méthylés et les dérivés benzylés sont plus stables que leurs homologues éthylés : (v.g.  $Ti(CH_2C_6H_5)_4$  et  $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ ) (118). D'une manière plus générale, Wilkinson (119) a développé l'idée que la stabilité thermique d'un métal-alcoyle du type  $M-CH_2-XHR$  augmentera si X ne peut pas former de liaison double avec le C (ce qui empêche la formation d'oléfine), ou si le carbone en  $\beta$  de la chaîne alcoyle porte des groupes qui ne peuvent migrer sur le  $M_T$  aussi facilement que H.

C'est ainsi que les exemples les plus caractéristiques d'accroissement de stabilité sont relatifs aux structures  $M(CH_2CMe_3)_4$  (120),  $M(CH_2SiMe_3)_4$  (121, 122, 123),  $M(CH_2SnMe_3)_n$  (119), aux structures dérivées des hydrocarbures pontés du type 1 (124), et à certains carboranes (125).



$M = Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe \text{ ou } Co$

On remarquera que les dérivés pontés ont une structure qui les rend inertes vis-à-vis de la  $\beta$ -élimination, de la substitution nucléophile et de l'homolyse.

L'influence de la structure du groupe alcoyle lié au métal a été mise nettement en évidence dans une étude systématique sur la vitesse de décomposition des dialcoylmanganèses dans le THF (126).

Si on remarque que la migration de l'hydrogène porté par le carbone  $\beta$  nécessite un site de coordination vacant sur le métal, il apparaît qu'un moyen de stabiliser le complexe alcoyle consistera à entourer M de coordinaats suffisamment fortement liés et nombreux pour entraver ce processus de décomposition.

A ce sujet, il semble maintenant que la théorie de Chatt et Shaw (127) selon laquelle des ligands  $\pi$ -accepteurs (phosphines tertiaires, CO, cyclopentadiényles...) auraient un effet électronique décisif de stabilisation des complexes  $\sigma M_T-C$  doit être repensée. En effet, de nombreux métaux alcoyles homoleptiques (115) ( $MR_n$ ) ont été isolés, et ces composés n'apparaissent pas moins stables que leurs homologues hétéroleptiques contenant des phosphines par exemple. De même, un bas degré d'oxydation de  $M_T$ , précisément favorisé par les ligands  $\pi$ -accepteurs, n'est pas toujours indispensable, et des complexes alcoyles homoleptiques stables (sans « ligand stabilisateur ») ont été obtenus pour des métaux de transition à haut degré d'oxydation (115).

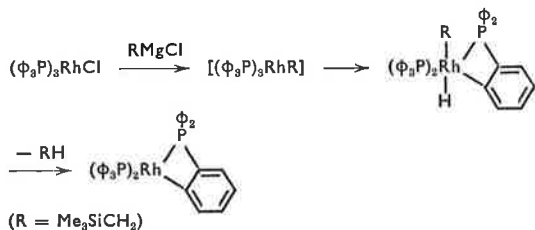
Il est donc clair que les ligands entourant  $M_T$ , qu'ils soient ou non  $\pi$ -accepteurs, ont essentiellement comme rôle de bloquer les sites de coordination et élèvent ainsi considérablement l'énergie d'activation des processus de décomposition inter ou intramoléculaire.

Par exemple,  $Ti(CH_3)_4$ , qui se décompose en dessous de  $0^\circ$ , donne

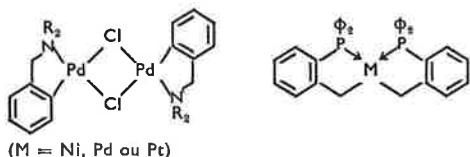


avec la bipyridine un composé d'addition stable jusqu'à 30° (128). De même, la liaison Co — C est stable dans les complexes du type de la vitamine B<sub>12</sub>, par exemple dans les cobaloximes. Le rôle singulier du groupe cyclopentadiényle lui-même est sans doute essentiellement la conséquence de son aptitude à bloquer trois sites de coordination. Les ligands volumineux empêcheront également l'attaque par d'autres molécules.

Mais une trop grande gêne stérique dans la sphère de coordination du métal risque d'entraîner parallèlement une déstabilisation thermodynamique et la stabilité optimale est sans doute le fruit d'un compromis. Nous citerons, à l'appui de cette affirmation, le cas du ligand Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>. Le groupe Me<sub>3</sub>Si joue en général le rôle de « stabilisateur », et, pourtant, dans l'action de (Φ<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl sur Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>MgCl (129), il y a, en fin de réaction, rupture de la liaison carbone-M<sub>T</sub> :



La stabilité de la liaison M<sub>T</sub> — C est encore accrue si, à l'impossibilité d'une β-élimination, s'ajoute une chélation. C'est en particulier le cas des structures suivantes (130) :



Signalons enfin que, si l'on peut parfois corréler longueurs de liaison (obtenues par rayons X) et forces de liaison, par exemple dans le cas de liaisons C — C, il faut se garder de généraliser cette corrélation aux liaisons σM — C, et plus encore de vouloir à tout prix relier la stabilité thermique des complexes aux longueurs de liaison (131, 132). Pour expliquer que les composés perfluorés tels que Ti(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> et η-Cp<sub>2</sub>TiClC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> sont plus stables thermiquement que leurs homologues hydrogénés, on a tout d'abord suggéré que le caractère électro-négatif du fluor entraînait une augmentation de l'ordre de la liaison M<sub>T</sub> — C par retour π du métal vers le carbone. Ceci a été critiqué récemment à la suite d'études théoriques comparatives des complexes X<sub>3</sub>CM(CO)<sub>5</sub> (X = H ou F) (133) : le groupe CF<sub>3</sub> ne peut être considéré comme un bon accepteur π et c'est le transfert électronique σ que modifient principalement les atomes de fluor.

#### Réactions diverses de rupture de la liaison M<sub>T</sub> — C

Un examen critique des résultats connus montre clairement que les possibilités de rupture de la liaison M<sub>T</sub> — C sont multiples.

Ainsi, par exemple, MeTiCl<sub>3</sub> se décompose selon au moins quatre processus (134), avec formation de CH<sub>4</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, et il y a autocatalyse par des composés du titane de valence inférieure, formés au cours de la décomposition. Il est important de signaler que le méthane formé ne porte pas de deutérium si la réaction de décomposition est conduite en présence d'hydrocarbures saturés deutériés. L'atome d'hydrogène nécessaire à la formation du méthane à partir du radical méthyle est donc extrait d'un autre groupe méthyle par un processus qui n'est pas l'extraction d'un H par un radical méthyle. Par contre, la décomposition de MeTiCl<sub>3</sub> en présence de toluène deutérié, ou en présence d'éthers deutériés aptes à se coordiner sur le métal, conduit à une incorporation partielle du deutérium dans le méthane (113).

Mais on ne sait pas si, dans ce dernier cas, le mécanisme de la formation de CH<sub>3</sub>D implique un transfert d'un atome de deutérium en β de l'éther vers le métal (suivi d'élimination réductrice) ou si l'homolyse de la liaison titane-carbone génère un radical apte à extraire un atome de deutérium de l'éther (113).

La décomposition de Me<sub>4</sub>Ti donne essentiellement du méthane et celle du dérivé perdeutéié dans l'hexane conduit à un peu de CD<sub>3</sub>H (135).

Les réactions de décomposition des structures η-Cp<sub>2</sub>TiRCl apparaissent également complexes et controversées (136) (137).

Une autre série particulièrement étudiée est celle des complexes du chrome (III) des types RCrCl<sub>2</sub>.3S et R<sub>3</sub>Cr.3S (S = solvant) (138). Plusieurs mécanismes de décomposition interviennent également dans cette série : on obtient RH, des quantités variables d'oléfine pour les structures qui portent un H en β et des produits de duplication R<sub>2</sub>.

Le complexe Me<sub>2</sub>FeBipy<sub>2</sub> (Bipy = bipyridyl) donne CH<sub>4</sub>, alors que l'analogue éthylé donne des quantités variables d'alcane et d'oléfine (139, 140).

Les complexes R<sub>2</sub>NiBipy (R = Et, nPr) donnent des quantités sensiblement équivalentes d'alcane et d'oléfines, mais les complexes R<sub>2</sub>NiBipy (oléfine) conduisent à l'hydrocarbure R<sub>2</sub> si l'oléfine coordonnée présente

un caractère électro-négatif. R<sub>2</sub>Ni(PΦ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R = nPr et nBu) élimine essentiellement l'oléfine (141).

Le mécanisme de la décomposition de Bu<sub>2</sub>Pt(PΦ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a été étudié en détail (142). Il semble que la réaction comporte la dissociation d'un ligand phosphine et l'élimination de butène-1 avec formation d'un complexe oléfine-hydridobutyle, puis perte d'oléfine et élimination réductrice de butane conduisant à un complexe du platine (0). Toutes ces données, et en particulier les variations observées dans les proportions d'alcane, d'oléfines, et de produits de duplication formés dans les différents cas, montrent à l'évidence que la rupture de la liaison C — M peut suivre plusieurs processus.

L'étude de la rupture de la liaison cobalt-carbone présente un intérêt tout particulier. Cette liaison existe en effet dans les molécules du type de la vitamine B<sub>12</sub> et dans les cobaloximes. La vitamine B<sub>12</sub> est un corrinolide \* complexe dérivé du cobalt. Les cobaloximes sont des complexes « modèles » qui présentent de nombreuses analogies de comportement avec celui des corrinolides. Nous schématiserons les alcoylcobaloximes par [Co]R.



Squelette fondamental de la vitamine B<sub>12</sub>

(Les substituants portés par les divers sommets ne sont pas représentés.)

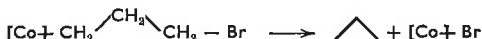
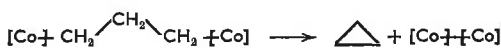
Alcoylcobaloxime [Co]R

Les alcoylcobaloximes sont, sans doute, les composés organo-métalliques les plus stables dérivés des métaux de transition. Ces composés restent inaltérés jusque vers 200°, et montrent une résistance remarquable aux bases et aux acides.

Toutefois, la liaison cobalt-carbone peut être rompue par voie thermique, à haute température, par photochimie, et sous l'action de divers réactifs chimiques, en particulier sous l'influence des nucléophiles (143).

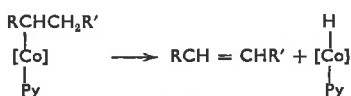
Les produits de décomposition de la méthylcobaloxime sont très diversifiés : CH<sub>4</sub> (décomposition thermique ou hydrogénation); CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (décomposition photochimique anaérobie); CH<sub>2</sub>O (décomposition en présence de benzène); CH<sub>3</sub>N (sous l'action des nucléophiles N<sup>-</sup> tels que NR<sub>2</sub><sup>-</sup>, SR<sup>-</sup> et CN<sup>-</sup>).

La décomposition thermique des méthylcobaloximes donne essentiellement du méthane et des traces d'éthane, mais les autres alcoylcobaloximes donnent des oléfines et de faibles quantités de paraffines. La cobaloxime binucléaire et la bromo-3 (n-propyl) cobaloxime donnent du cyclopropane :

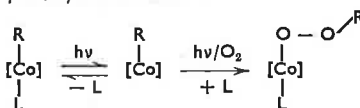


Les produits de la rupture photochimique de la liaison Co — C sont des radicaux dont l'évolution ultérieure dépend de divers facteurs. Dans l'eau, et en conditions d'anaérobie, la méthylcobaloxime donne un mélange de méthane et d'éthane, mais l'éthylcobaloxime donne surtout de l'éthylène. Dans le benzène, les radicaux méthyles de la méthylcobaloxime réagissent sur le solvant et conduisent au toluène. Dans l'eau, en présence d'oxygène, on obtient du formol.

La thermolyse et la photolyse, en l'absence d'oxygène, des alcoylcobaloximes du type Py[Co]CHRCH<sub>2</sub>R' s'effectuent selon une réaction de β-élimination (144). On obtient le dérivé éthylénique et l'hydruide de cobaloxime :



L'insertion photoinduite de l'oxygène dans la liaison Co — C a lieu sur un complexe pentacoordiné, obtenu par rupture photolytique de la liaison cobalt-base des alcoylcobaloximes (145). Cette liaison se reforme aussitôt après l'insertion d'oxygène pour donner l'alcoylpéroxycobaloxime :



\* Le noyau corrine est le système fermé constitué par quatre noyaux pyrrole reliés entre eux par trois ponts CH tel qu'il apparaît dans le squelette représenté ici. Dans la vitamine B<sub>12</sub>, quatre sites de coordination sont occupés par les quatre atomes d'azote du noyau corrine ; les deux autres sites sont occupés l'un par un groupe CN, l'autre par un reste diméthyl-5,6 benzimidazole (Bz).

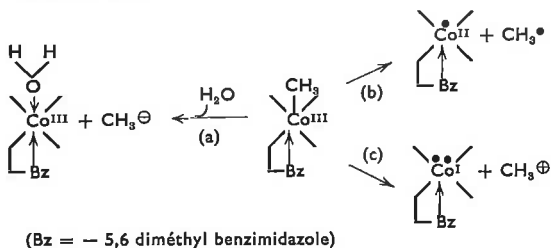


La réaction avec l'ion  $\text{CN}^\ominus$  est très lente, et on doit utiliser un grand excès de réactif. Les nucléophiles faibles ( $\text{I}^\ominus$ ,  $\text{SCN}^\ominus$ ,  $\text{N}_3^\ominus$ ) sont sans action, et il en est de même pour le méthyllithium.

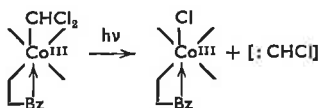
L'introduction d'un substituant électronégatif en position  $\alpha$  d'une alcoylcobaloxime modifie peu les propriétés. Elle accroît seulement la facilité de la rupture par les agents réducteurs. Par contre, l'introduction d'un substituant électronégatif en  $\beta$  entraîne une sensibilité accrue aux agents alcalins.

La rupture de la liaison  $\text{Co}-\text{C}$ , sous l'influence des halogènes, entraîne une inversion au carbone : cette stéréochimie a été étudiée sur un complexe optiquement actif et dans la bromation de la *cis*-bromo-4 cyclohexylcobaloxime. Dans ce dernier cas, on obtient 14 % de *trans*-dibromo-1,4 cyclohexane et un peu de bromure de cyclohexyle, mais on ne décèle pas de dérivé *cis*-dibromé (146).

L'étude du mécanisme de la rupture de la liaison carbone-métal dans les cobalamines (dérivés alcoylés du type de la vitamine  $\text{B}_{12}$ ) présente un intérêt en biochimie et dans la chimie de l'environnement. Wood (147, 148) a indiqué que les méthylcorrinoïdes pouvaient transférer leur groupe méthyle par au moins trois mécanismes (a, b et c) :



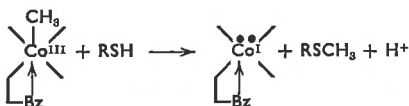
Par photolyse, en conditions d'anaérobiose, on observe une rupture homolytique et formation de  $\text{CH}_3^\bullet$ . Mais si on irradie dans les mêmes conditions les dichlorométhylcorrinoïdes, on obtient un monochlorocarbène singulet (149) :



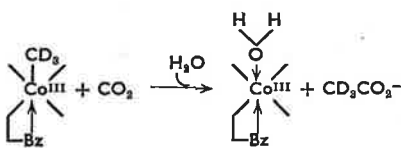
Dans les systèmes biologiques, les méthylcorrinoïdes fonctionnent comme coenzymes dans la biosynthèse du méthane, de la méthionine et dans la synthèse totale de l'acide acétique à partir de deux molécules de  $\text{CO}_2$ .

Dans la synthèse du méthane,  $\text{CH}_4$  n'est pas formé par réduction directe de la liaison  $\text{Co}-\text{C}$  comme il avait été supposé primitivement par Schrauzer (150). Il y a d'abord transfert du méthyle de la vitamine  $\text{B}_{12}$  à un coenzyme et réduction du groupe méthyle de ce deuxième enzyme (147).

Dans la synthèse de la méthionine, le groupe méthyle serait transféré à partir du cobalt sous forme de  $\text{CH}_3^\bullet$  (151).



Enfin, le mécanisme de la synthèse de l'acide acétique, étudié à partir d'un composé deutérié, évoluerait par l'intermédiaire d'un carbanion (147).



Wood a montré d'autre part (152) que la méthylcobalamine et que les systèmes enzymatiques générateurs de méthane réagissaient sur les ions  $\text{Hg}^{2+}$  en donnant  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , et il a précisé récemment les mécanismes de la formation de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (147).

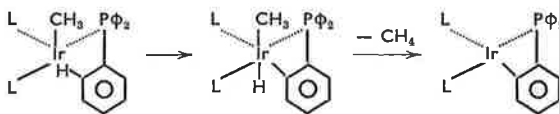
Cette réaction a une importance certaine dans la biosynthèse de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  par les microorganismes qui vivent dans les sédiments des lacs, des rivières et de la mer. Ces recherches sont liées étroitement aux problèmes de la pollution par le mercure : on sait en effet que le drame de Minamata (Japon) avait pour origine un catalyseur mercuriel utilisé par l'usine de la Chisso. Le mercure, rejeté par l'usine, s'accumulait dans la baie de Minamata, protégée contre les courants du Pacifique, et subissait dans la baie une transformation chimique qui le rendait assimilable par les organismes primitifs du milieu marin. Ceux-ci servaient de nourriture aux poissons qui constituaient l'aliment essentiel des pêcheurs.

La multiplicité des mécanismes pouvant intervenir lors d'une rupture métal-carbone est enfin illustrée par divers autres résultats :

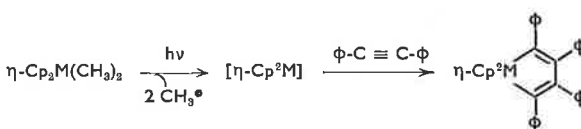
L'addition oxydante de  $\text{RX}$  à des systèmes  $d^8$  ou  $d^{10}$  a été envisagée soit comme un processus  $\text{SN}_2$  dans lequel le métal joue le rôle de

nucléophile, soit comme une addition concertée à trois centres, soit comme un processus radicalaire. Bradley et coll. (153) ont donné des arguments convaincants à l'appui du processus radicalaire et ce résultat suggère, conformément au principe de microréversibilité, que l'élimination réductrice (l'un des modes possibles de décomposition) peut, dans certains cas, entraîner la formation de radicaux. Dans certains systèmes, la rupture oxydante de la liaison  $\text{M}-\text{C}$  opère avec inversion de configuration sur le carbone  $\alpha$ . Le processus de cette réaction comporte une oxydation initiale du métal puis une attaque nucléophile sur le carbone  $\alpha$ , probablement par un ion halogénure (154).

Le complexe  $(\text{P}\Phi_3)_3\text{IrMe}$  perd du méthane pour conduire au composé orthométallé  $(\text{P}\Phi_3)_2\text{IrC}_6\text{H}_4\text{P}\Phi_2$ . La réaction comprend vraisemblablement deux étapes : une addition oxydante de la liaison H-orthoaryl au métal monovalent, pour donner les dérivés trivalents, puis une élimination de méthane, et les deux étapes sont probablement concertées (155).



La décomposition photochimique des dérivés diméthylés du titanocène, du zirconocène et de l'hafnocène est une rupture homolytique :



Le produit de décomposition  $[\eta\text{-Cp}^2\text{M}]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) se condense avec le diphenylacétylène pour conduire aux métallocycles correspondants (156).

Nous remercions MM. R. Guillard et C. Moise qui ont bien voulu relire et critiquer le manuscrit.

## Bibliographie

- (1) G. W. Parshall et J. J. Mrowca, *Adv. in Organometal. Chem.*, 1968, Vol. 7, p. 157 à 209.
- (2) M. Green, *M.T.P. Int. Rev. of Science*, 1972, Vol. 6, Part. 2, Butterworths University Park Press, p. 171 à 226.
- (3) R. J. Cross et R. Wardle, *J. Chem. Soc.*, 1970 (A), 840.
- (4) C. Santini-Scampucci et J. G. Riess, *J. Organometal. Chem.*, 1974, 73, C 13.
- (5) M. R. Collier, M. F. Lappert et M. M. Truelock, *J. Organometal. Chem.*, 1970, 25, C 36.
- (6) G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland et G. Wilkinson, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1369.
- (7) F. Huq et coll., *Chem. Comm.*, 1971, p. 1079 et 1477.
- (8) G. N. Schrauzer et R. J. Windgassen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 3738; 1967, 89, 1999.
- (9) E. L. Muetterties et F. J. Hirsekorn, *Chem. Comm.*, 1973, p. 683.
- (10) R. E. Dessy, R. L. Pohl et R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 5121.
- (11) G. M. Whitesides et D. J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4313.
- (12) R. B. King et M. B. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, 1964, 2, 15.
- (13) P. W. Jolly, M. I. Bruce et F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5830.
- (14) M. Green, A. T. Aunton-Rigby et F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, 1968, A, 2762.
- (15) J. M. Burlitch et S. W. Ulmer, *J. Organometal. Chem.*, 1969, 19, P 21.
- (16) M. R. Collier, B. M. Kingston et M. F. Lappert, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1498.
- (17) C. P. Casey, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1220.
- (17 bis) W. P. Giering et M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, 1970, 25, C 71.
- (18) J. Tsuji et H. Takahashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3275.
- (19) C. B. Anderson et B. J. Burreson, *J. Organometal. Chem.*, 1967, 7, 181.
- (20) R. Palumbo et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 3874.
- (21) J. Chatt, L. M. Vallarino et L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2496; J. K. Stille et R. A. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, p. 5135; M. Green et R. I. Hancock, *J. Chem. Soc.*, 1967 (A), p. 2054; W. A. Whitla, H. M. Powell et L. M. Venanzi, *Chem. Comm.*, 1966, p. 310.
- (22) J. P. Kleiman et M. Dubeck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, 1544.
- (23) A. C. Cope et R. W. Siekman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3272.
- (24) G. W. Parshall, *Accounts Chem. Res.*, 1970, 3, 139.
- (25) S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 1215.
- (26) P. Braunstein, J. Dehand et M. Pfeffer, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1974, 10, 521.

- (27) P. S. Skell et J. J. Havel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6687; P. S. Skell et coll., *ibid.*, 1972, 94, 7917; *Chem. Comm.*, 1972, 19, 1098.
- (28) P. L. Timms, *Abst. of papers of the VI<sup>th</sup> Int. Conf. on Organometal. Chem.*, Amherst, Mass.; 1973, P. 8.
- (29) K. J. Klabunde, M. S. Key et J. Y. F. Low, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 999.
- (30) E. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke et O. E. Polansky, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1972, 11, 532.
- (31) F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden et D. Young, *Chem. Comm.*, 1973, p. 866.
- (32) M. J. d'Aniello et E. K. Barefield, *J. Organometal. Chem.*, 1974, 76, C 50.
- (33) K. J. Klabunde et J. Y. F. Low, *Abst. of papers of the VI<sup>th</sup> Int. Conf. on Organometal. Chem.*, Amherst, Mass.; 1973, 67.
- (34) R. McKenzie et P. L. Timms, *Chem. Comm.*, 1974, p. 650.
- (35) J. Chatt et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 5075.
- (36) T. S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, 3, 104.
- (37) C. R. Bennett et D. C. Bradley, *Chem. Comm.*, 1974, p. 29.
- (38) H. Ogoshi, T. Omura et Z. Yoshida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 1666.
- (39) P. Braunstein, *Chem. Comm.*, 1973, p. 851.
- (40) P. R. Brookes, *J. Organometal. Chem.*, 1973, 47, 179.
- (41) H. Lehmkuhl, *Synthesis*, 1973, 7, 377.
- (42) a) J. P. Collman, *Accounts Chem. Res.*, 1968, 1, 136; b) J. P. Collman et W. R. Roper, *Adv. organometallic chemistry*, 1968, 7, 53 à 94; c) J. Halpern, *Accounts Chem. Res.*, 1970, 3, 386.
- (43) A. Wojcicki, *Adv. organometallic chemistry*, 1973, 11, 87; A. Wojcicki, *id.*, 1974, 12, 31.
- (44) C. H. Langford et M. B. Gray, *Ligand substitution processes*, Benjamin, New York, 1965.
- (45) D. F. Shriver, *Accounts Chem. Res.*, 1970, 3, 231.
- (46) C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1972, p. 337.
- (47) L. Vaska et R. E. Rhodes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 4970.
- (48) A. Sacco et M. Rossi, *Chem. Comm.*, 1967, p. 316.
- (49) J. P. Collman et W. R. Roper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 3504.
- (50) K. Noack, *J. Organometal. Chem.*, 1968, 13, 411.
- (51) A. J. Oliver et W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 2653.
- (52) A. J. Oliver et W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 243.
- (53) J. A. McCleverty et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4200.
- (54) F. R. Jensen, V. Madan et D. H. Buchanan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 1414.
- (55) J. P. Collman, J. N. Cawse et J. W. Kang, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2574.
- (56) M. D. Johnson et C. Mayle, *J. Chem. Soc.*, 1970 (D), p. 192.
- (57) K. Nguyen Van Duong et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, 1970, 22, 473; M. D. Johnson et B. S. Meeks, *J. Chem. Soc.*, 1970 (D), p. 1027.
- (58) J. P. Collman et W. R. Roper, *Adv. in organometallic chemistry*, Vol. 7, p. 53 à 94.
- (59) R. G. Pearson et W. R. Muir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5519.
- (60) J. A. Labinger, R. J. Braus, D. Dolphin et J. A. Osborn, *J. Chem. Soc.*, 1970 (D), p. 612.
- (61) A. J. Deeming et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1969 (A), p. 1128.
- (62) D. N. Lawson, J. A. Osborn et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1966 (A), p. 1733.
- (63) A. J. Deeming et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1969 (A), p. 1562.
- (64) J. P. Collman, J. N. Cawse et J. W. Kang, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2574.
- (65) R. G. Pearson, *Accounts Chem. Res.*, 1971, 4, 152.
- (66) J. W. Dart, M. K. Lloyd, R. Mason et J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1973, p. 2046.
- (67) M. A. Bennett et D. L. Milner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6983; J. Chatt et J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 843.
- (68) J. P. Birk, J. Halpern et A. L. Pickard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 4491; *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2672.
- (69) J. P. Collman, F. D. Vastine et W. R. Roper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 2282.
- (70) a) K. S. Y. Lau, R. W. Fries et J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, 4983; b) P. K. Wong, K. S. Y. Lau et J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, 5957.
- (71) J. Chatt et J. M. Davidson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 843.
- (72) F. A. Cotton, B. A. Frenz et D. L. Hunter, *Chem. Comm.*, 1974, p. 755.
- (73) C. Giannotti et M. L. H. Green, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1114.
- (74) R. M. Tuggle et D. L. Weaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5523.
- (75) P. M. Roundhill, D. N. Lawson et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1968 (A), p. 845.
- (76) M. Lenarda, R. Ros, M. Graziani et U. Belluco, *J. Organometal. Chem.*, 1972, 46, C 29.
- (77) C. S. Cundy et M. F. Lappert, *Chem. Comm.*, 1972, p. 445.
- (78) J. L. Spencer, M. Green et F. G. A. Stone, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1178.
- (79) V. I. Sokolov, V. V. Bashilov, L. M. Anishchenko et O. A. Reutov, *J. Organometal. Chem.*, 1974, 71, C 41.
- (80) A. Tamaki et J. K. Kochi, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1973, p. 2620.
- (81) E. D. Dobrzynski et R. J. Angelici, *J. Organometal. Chem.*, 1974, 76, C 53.
- (82) C. Floriani et G. Fachinetti, *Chem. Comm.*, 1972, p. 790.
- (83) R. S. P. Coutts et P. C. Wailes, *J. Organometal. Chem.*, 1974, 73, C 5.
- (84) G. Fachinetti, G. Fochi et C. Floriani, *J. Organometal. Chem.*, 1973, 57, C 51.
- (85) a) M. Wrighton, *Chemical Reviews*, 1974, 74, 401; b) W. Jetz et W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 4.
- (86) E. L. Hoel et M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 2712.
- (87) E. M. Miller et B. Shaw, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1974, p. 480.
- (88) F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, III<sup>th</sup> Ed. New York, 1972, a) p. 773; b) p. 730.
- (89) A. J. Deeming, *M.T.P. Int. review of Science*, Butterworths University Park Press, 1972, Vol. 9, p. 150 à 154.
- (90) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, C 71. J. Chatt et L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2939.
- (91) C. E. Holloway et coll., *J. Chem. Soc.*, 1970 (A), p. 1653.
- (92) C. D. Cook et K. Y. Wan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2595.
- (93) G. M. Bodner et coll., *Chem. Comm.*, 1970, p. 1530.
- (94) R. Cramer, J. B. Kline et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 2519.
- (95) C. S. Cundy, M. Green et F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, 1970 (A), p. 1647.
- (96) R. Fields et coll., *J. Chem. Soc.*, 1970 (A), p. 1969.
- (97) J. F. Biellmann, H. Hemmer et J. Levisalles, *The Chemistry of alkenes*, Int. Publishers, 1970, Vol. 2, p. 215 à 265.
- (98) R. D. W. Kemmitt, *M.T.P. Int. Review of Science*, Butterworths University Park Press, 1972, Vol. 6, p. 227 à 272.
- (99) J. Y. Chenard, D. Commerenc et Y. Chaurin, *Chem. Comm.*, 1970, p. 750.
- (100) P. Meakin, J. P. Jesson et C. A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 3241.
- (101) J. Schwartz, D. W. Hart et J. L. Holden, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 9269.
- (102) K. Noack et F. Calderazzo, *J. Organometal. Chem.*, 1967, 10, 101.
- (103) R. W. Glyde et R. J. Mawby, *Inorg. Chem. Acta*, 1971, 5, 317.
- (104) G. M. Whitesides et D. J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4313.
- (105) T. G. Attag, P. Reich-Rohrwig et A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, 1973, 51, C 21.
- (106) A. Wojcicki, *Advances in organometallic chemistry*, 1973, Vol. 11, p. 87 à 145.
- (107) G. Fachinetti et C. Floriani, *J. Organometal. Chem.*, 1974, 71, C 5.
- (108) A. Wojcicki, *Advances in organometallic chemistry*, 1974, Vol. 12, p. 31 à 81.
- (109) J. L. Rouston, J. Y. Merour, J. Benaim et C. Charrier, *C.R. Acad. Sci. Série C*, 1972, 274, 537.
- (110) T. G. Appleton, M. H. Chisholm et H. C. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 8912.
- (111) G. Fachinetti et C. Floriani, *Chem. Comm.*, 1974, p. 516.
- (112) R. F. Heck et D. S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, 83, 4023.
- (113) M. C. Baird, *J. Organometal. Chem.*, 1974, 64, 289.
- (114) V. I. Tel'noi et coll., *Dokl. Akad. Nauk.*, S.S.S.R., 1967, 174, 1374 (cité dans réf. 88, p. 756).
- (115) M. F. Lappert et R. Pearce, *Chem. Comm.*, 1973, p. 24.
- (116) P. J. Davidson, M. F. Lappert et R. Pearce, *Accounts of Chem. Res.*, 1974, 7, 209.
- (117) M. J. Cooper et M. L. H. Green, *Chem. Comm.*, 1974, p. 761.
- (118) V. Zucchini, E. Albizzati et U. Giannini, *J. Organometal. Chem.*, 1971, 26, 357; G. R. Davies et coll., *Chem. Comm.*, 1971, p. 677; W. Bassi et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3787.
- (119) G. Wilkinson, *Pure and applied Chem.*, 1972, 30, 627.
- (120) W. Mowat et G. Wilkinson, *J. Organometal. Chem.*, 1972, 38, C 35.
- (121) G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland et G. Wilkinson, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1369.
- (122) M. R. Collier, M. F. Lappert et R. Pearce, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 1973, p. 445; W. Mowat et coll., *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 1972, p. 533.
- (123) M. R. Collier, M. F. Lappert et M. M. Truelock, *J. Organometal. Chem.*, 1970, 25, C 36.
- (124) B. K. Bower et H. G. Tennent, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 2512.
- (125) M. F. Hawthorne et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 873 et 1362.
- (126) M. Tamura et J. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, 1971, 29, 111.
- (127) J. Chatt et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 705; 1960, p. 1718.
- (128) R. Tabacchi et A. Jacot-Guillard, *Chimia*, 1970, 24, 271; G. W. A. Fowles, D. A. Rice et J. D. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1971 (A), p. 1920.
- (129) C. S. Cundy, M. F. Lappert et R. Pearce, *J. Organometal. Chem.*, 1973, 59, 161.
- (130) F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry*, 3<sup>e</sup> éd., p. 760.
- (131) M. R. Churchill et M. V. Veidis, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1099.
- (132) R. P. Stewart et P. M. Treicheil, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 2710.

- (133) M. B. Hall et R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 768; M. I. Bruce, *Spec. per. rep., organometallic chemistry*, Vol. 2, 1972, p. 320.
- (134) J. D. McCowan et J. F. Hanlan, *Can. J. Chem.*, 1972, **50**, 755; J. D. McCowan, *ibid.*, 1973, **51**, 1083.
- (135) F. S. d'Yachkovskii et N. E. Khrushch, *J. Gen. Chem.*, U.S.S.R., 1971, **41**, 1787.
- (136) J. A. Waters, V. V. Vickroy et G. A. Mortimer, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **33**, 41.
- (137) E. A. Fushman, E. D. Potyagailo et N. M. Chirkov, *Bull. Acad. Sci.*, U.S.S.R., 1971, **20**, 641.
- (138) R. P. A. Sneed et H. H. Zies, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **27**, 89 et réf. 28 à 37 citées dans (113).
- (139) T. Yamamoto, A. Yamamoto et S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1972, **45**, 1104.
- (140) A. Yamamoto et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1878.
- (141) H. Felkin et G. Swierczewski, *C.R. Acad. Sci., Paris, Série C*, 1968, **266**, 1611.
- (142) G. M. Whitesides, J. F. Gaasch et E. R. Stedronsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 5258.
- (143) G. N. Schrauzer, *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 97.
- (144) K. N. V. Duong, A. Ahond, G. Mérianne et A. Gaudemer, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **55**, 375.
- (145) G. Giannotti, C. Fontaine et B. Septe, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **71**, 107 et références citées.
- (146) F. R. Jensen, V. Madan et D. H. Buchanan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5283.
- (147) J. M. Wood, *Abstracts of papers of the VI<sup>th</sup> Int. Conf. on Organometal. Chem.*, Amherst, Mass., P 9.
- (148) J. M. Wood et D. G. Brown, *Structure and bonding*, 1971, **11**, 47-105 (cité dans réf. 147).
- (149) F. S. Kennedy, T. Buckmann et J. M. Wood, *Biochem. Biophys. Acta*, 1969, **177**, 661.
- (150) G. N. Schrauzer, *Accounts Chem. Research*, 1968, **1**, 97.
- (151) R. T. Taylor et M. L. Hanna, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1970, **38**, n° 4, 758.
- (152) J. M. Wood, F. S. Kennedy et C. G. Rosen, *Nature*, 1968, **220**, 173.
- (153) J. S. Bradley, D. E. Connor, D. Dolphin, J. A. Labinger et J. A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4043.
- (154) S. N. Anderson, D. H. Ballard, J. Z. Chrzastowski, D. Dodd et M. D. Johnson, *Chem. Comm.*, 1972, p. 685.
- (155) J. Schwartz et J. B. Cannon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 6227.
- (156) H. Alt et M. D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 5936.
- (157) Lyong Sun Pu et A. Yamamoto, *Chem. Comm.*, 1974, p. 9.

### Le problème de l'étalonnage en calorimétrie chimique

par Henri Tachoire

(Université de Provence, Laboratoire de thermochimie,  
13331 Marseille Cedex 3)

et Paul Cléchet

(École Centrale de Lyon, Service de chimie, 36, route  
de Dardilly, B.P. 17, 69130 Écully)

#### I. Introduction

La calorimétrie est une technique qui permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques caractérisant les systèmes physicochimiques.

W. J. Moore, dans son ouvrage « Physical Chemistry », paru en 1962, écrit : *Le domaine de la calorimétrie a toujours été l'une des branches de la chimie physique qui ont bénéficié des résultats les plus exacts et les plus précis. Une quantité prodigieuse d'ingéniosité expérimentale a été consacrée à la conception et à la construction des calorimètres.* Il est facile de montrer que cette recherche constante de résultats exacts et précis est indispensable : souvent, de très petites erreurs ne peuvent être tolérées.

L'une des applications principales de la calorimétrie chimique concerne la détermination des accroissements d'enthalpie libre et le calcul des constantes d'équilibre. Une erreur de quelques centièmes de pour cent sur les résultats thermochimiques peut entraîner une erreur de plusieurs centaines de calories sur l'enthalpie libre de formation des substances étudiées et une erreur de plusieurs dizaines de pour cent sur leur constante d'équilibre de formation.

Les chaleurs de formation des cinq hexanes diffèrent de 1 à 5 kcal par mole. Leurs chaleurs de combustion étant de l'ordre de 1 000 kcal par mole, une incertitude de 0,1 % sur ces grandeurs conduit à une incertitude de 50 % sur les différences entre chaleurs de formation. Comme dernier exemple, on peut citer le cas des composés dont la formation est *faiblement exothermique*; enthalpie de formation à l'état condensé et enthalpie de vaporisation possèdent des valeurs absolues voisines. L'influence des incertitudes affectant les grandeurs mesurées peut conduire, même si ces incertitudes paraissent faibles, à une incertitude quant au signe même de l'enthalpie de formation à l'état gazeux, cas du dipentène par exemple (1).

Des mesures calorimétriques exactes et précises sont donc presque toujours indispensables aux physicochimistes.

L'étude de la littérature montre que la plupart des auteurs de dispositifs calorimétriques annoncent des précisions très élevées. Comme toujours, dans le cas où l'étalonnage du dispositif décrit n'est pas convenablement réalisé, cela peut simplement indiquer que l'expérimentateur est un excellent manipulateur qui, fidèlement, reproduit au cours de chaque expérience les mêmes erreurs systématiques. En calorimétrie, également, il ne faut pas confondre précision (répétabilité ou reproductibilité) et exactitude.

Dans cette courte mise au point, on décrira d'abord l'évolution historique de la technique d'étalonnage, on examinera ensuite les problèmes posés par la mise en œuvre de l'étalonnage électrique et l'emploi de substances de référence. On s'intéressera enfin au cas particulier de l'analyse calorimétrique.

## II. Évolution des méthodes d'étalonnage

Pendant toute la période qui s'étend du début du siècle dernier travaux de Dulong (2) au début de ce siècle, la méthode la plus commode pour mesurer les quantités de chaleur fût de repérer la variation de température subie par une certaine masse d'eau. Sous le nom de degré de chaleur, d'unité de chaleur ou de calorie (3), l'unité de quantité de chaleur représentait la quantité de chaleur qu'il fallait fournir à un gramme d'eau pour élever sa température d'un degré, cela à 0,4, 15, 18, 20, 25 degrés suivant le goût de l'époque. C'est de cette période que date l'expression de l'équivalent énergétique des systèmes calorimétriques en terme de valeur en eau. Dans chaque mémoire (4), on fait toujours figurer une liste, minutieusement établie, indiquant la valeur en eau de chaque partie du système qui, au sein du vase calorimétrique, subit la variation de température mesurée. Pour établir cette liste il faut connaître la masse et la capacité calorifique spécifique de tous les matériaux concernés par l'élévation de température.

Dès que les systèmes calorimétriques deviennent élaborés, cette méthode d'étalonnage se révèle fastidieuse et incertaine. Favre et Silbermann (5), puis Berthelot (6), recommandèrent l'emploi de techniques qui leur paraissaient plus directes : pour le calorimètre à mercure, mesure de la dilatation du mercure produite par l'apport d'une quantité de chaleur connue (sous forme d'une masse d'eau à une température déterminée) ; pour les calorimètres à « combustions vives », emploi de substances étalons, réputées bien connues, le charbon (Favre), le camphre et le naphthalène (Berthelot).

Dans les premières années de ce siècle, on savait construire des étalons électriques dont les caractéristiques étaient connues avec précision et exactitude (résistances, piles...). Cela rendit possible la mesure des énergies électriques avec une grande précision et, donc, inutile la conservation d'une unité de quantité de chaleur faisant intervenir les propriétés thermiques de l'eau.

La première utilisation rationnelle de l'étalonnage électrique, en calorimétrie, semble avoir été réalisée par Dickinson (7), en 1924, au National Bureau of Standards de Washington. Cependant, dès 1903, Jaeger et Von Steinwehr (8) l'employèrent au Reichsanstalt de Berlin. A cette époque, trois techniques sont donc utilisées pour déterminer l'équivalent énergétique des systèmes calorimétriques :

a. Le calcul de la valeur en eau,  
b. L'étalonnage électrique  $Q = J \cdot RI^2T$  (avec un équivalent mécanique,  $J$ , en constante évolution puisque les thermochimistes restent attachés à l'usage de la calorie *humide* (a) sans lien avec un système cohérent d'unité),  
c. L'emploi de réactions dont la chaleur est jugée bien connue, cela, essentiellement, en calorimétrie de combustion : combustion dans l'oxygène de l'acide benzoïque, du naphthalène, du saccharose (le charbon est abandonné...). Il n'existe cependant aucune *substance certifiée*.

Pour combattre cette dispersion, le thermochimiste polonais Swietoslawski propose, dès 1920, d'adopter un étalon universel pour la calorimétrie de combustion, l'acide benzoïque (9). Cette proposition est acceptée par la Conférence Internationale de Chimie à Lyon, en 1922, qui précise : *la commission de thermochimie émet le vœu que l'équivalent mécanique de la chaleur soit déterminé avec une précision telle que les chaleurs de combustion puissent être déterminées en unités absolues (joules)*.

En 1948, l'introduction de la *calorie définie* exauce ce vœu d'une façon détournée mais qui peut satisfaire les nombreux réfractaires à l'emploi du joule, seule unité légale.

Cette définition (b) transforme la calorie en simple multiple du joule. Quel que soit le type de calorimètre utilisé, la propriété ou le processus physicochimique concerné, c'est donc un étalonnage électrique qui, *a priori*, doit être envisagé. La mise en œuvre de cet étalonnage se heurte parfois à des difficultés dues à la nature des systèmes calorimétriques. On tentera d'indiquer l'origine de ces difficultés qui, non surmontées, affectent la reproductibilité et surtout l'exactitude des mesures, de montrer également comment il est possible d'éviter la plupart des erreurs systématiques.

## III. Étalonnage électrique

La technique calorimétrique moderne est fondée sur une méthode de substitution : on mesure la quantité d'énergie nécessaire pour produire, au sein d'un système détecteur comparateur (calorimètre), un effet identique à l'effet étudié.

Pour préciser clairement les problèmes qui peuvent se poser, on tentera d'abord de classer, de façon simple, les principaux types de dispositifs calorimétriques.

A l'origine de la technique calorimétrique, on appelait presque toujours *calorimètre* ce qu'on nomme aujourd'hui *vase calorimétrique* ou *cellule calorimétrique*. Les expressions *calorimètre isotherme*, *calorimètre*

(a) L'utilisation du joule par Washburn dans les International critical tables, en 1926-1930, ne fut guère populaire.  
(b) 1 calorie définie (*calorie sèche*) = 4,1840 joules absolus.

*adiabatique* prêtaient alors difficilement à confusion. La complexité actuelle de beaucoup de dispositifs expérimentaux rend parfois ambigu l'usage de ces expressions (c), le mot *calorimètre* désignant aujourd'hui un ensemble plus sophistiqué que le récipient et le thermomètre jadis utilisés par Crawford...

Étant donné le principe, déjà rappelé, de toute mesure, chaque calorimètre possède donc, outre le vase réactionnel, un système détecteur qui permet de comparer les effets liés aux deux processus mis en jeu (électrique et chimique). Lorsqu'une réaction se déroule dans un vase calorimétrique, initialement à une certaine température, de l'énergie thermique a naturellement tendance à traverser la paroi de ce récipient ; la plupart des dispositifs calorimétriques sont fondés sur l'un ou l'autre des principes suivants :

a. Dans un premier cas, on rend cette fuite soit pratiquement nulle et négligeable soit très petite mais calculable effectivement : on maîtrise alors les pertes par rayonnement, conduction et convection.

Le système détecteur est un thermomètre disposé à l'intérieur du vase calorimétrique dans lequel est *maintenue*, d'une façon ou d'une autre, la quantité d'énergie libérée. A la base de la mesure, il y a le repérage de la variation de température du vase calorimétrique.

b. Dans un second cas, on cherche à rendre totale la fuite thermique. Le système détecteur comparateur est un fluxmètre qui permet de calculer l'intégrale du flux d'énergie échangé entre le vase réactionnel et un *puits de chaleur* (thermostat).

La plupart des calorimètres actuels paraissent entrer dans l'une ou l'autre de ces deux catégories qu'ils fonctionnent ou non en dynamique de température :

*Conservation* de l'énergie dans le vase réactionnel (appareil à thermomètre),

*Évacuation* de l'énergie vers un thermostat (appareils à fluxmètre).

Deux problèmes se posent lors de l'étalonnage de ces appareils :

a. celui de la mesure exacte et précise de la quantité d'énergie électrique dissipée dans la résistance d'étalonnage et reçue effectivement dans la cellule calorimétrique,

b. celui de la non identité des chemins thermiques au cours de l'étalonnage et de la mesure physicochimique proprement dite.

### Premier problème

Il est facile de réaliser, de façon correcte, la mesure de la quantité d'énergie dissipée dans la résistance d'étalonnage à l'aide d'instruments largement commercialisés aujourd'hui (alimentations stabilisées, résistances étalons, potentiomètres de précision, chronomètres...). La technique généralement employée est la suivante :

on mesure la différence de potentiel  $v$  aux bornes de la résistance d'étalonnage  $R$  placée dans le vase calorimétrique et la différence de potentiel  $v$  aux bornes d'une résistance étalon  $r$  disposée en série avec la résistance  $R$  et une alimentation stabilisée. La puissance développée dans  $R$  est évidemment  $V \cdot v/r$ .

Pour des raisons que nous développerons plus loin, il est parfois indispensable de dissiper cette puissance pendant des intervalles de temps donnés très courts qui interdisent la mesure potentiométrique classique. Il est alors nécessaire d'utiliser des instruments tels que chronorupteur électrique et intégrateur de courant. On trouvera, dans la référence 10, une description sommaire de dispositifs que nous avons été amenés à développer.

Dans la mesure exacte de la quantité d'énergie électrique reçue effectivement par le système détecteur, l'expérimentateur se heurte parfois à deux difficultés quel que soit le système calorimétrique utilisé : la première concerne le problème de l'emplacement des prises de potentiel aux bornes des résistances : il s'agit, en effet, de mesurer très exactement l'énergie électrique reçue par le vase calorimétrique et provenant d'un effet Joule parasite dans les conducteurs, la seconde concerne le problème de la variation de la résistance d'étalonnage  $R$  avec la température du vase calorimétrique. Dans certaines mesures de très haute qualité, il est nécessaire de tenir compte du régime transitoire et d'utiliser un oscillographe pour repérer cette variation.

Examinons d'abord ce problème.

Le graphe décrivant la période transitoire (figure 1) peut être assimilé à une simple exponentielle dont la constante de temps  $\tau$  (63 % de la variation totale) est égale au produit de la capacité calorifique de la résistance d'étalonnage par la résistance thermique du calorimètre. Dans le cas de résistances constituées d'un fil très fin disposé sur la surface du vase calorimétrique, cette constante de temps est très faible et l'effet discuté est négligeable. Au contraire, dans le cas où la résistance d'étalonnage est massive et les contacts thermiques de mauvaise qualité (présence d'un gaz entre  $R$  et le conteneur de  $R$ ),

(c) Il suffit de signaler que le classique appareil de Bunsen est considéré comme adiabatique par certains, isotherme par d'autres..., et qu'un même appareil peut très bien fonctionner, indifféremment, suivant le mode isotherme ou le mode adiabatique (calorimètre à débit de Picker).

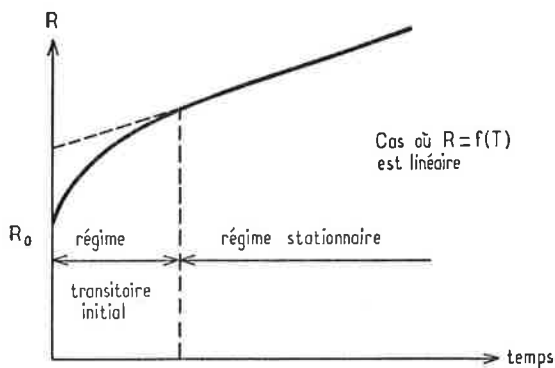


Figure 1

cet effet doit être considéré. Prenons l'exemple décrit par Ginnings et West (11) :

Capacité calorifique de l'élément d'étalonnage = 2 joules/degré,  
résistance thermique du calorimètre = 10 degrés par watt,

$\tau = 20$  secondes.

Ainsi, dans une mesure potentiométrique classique, cet effet transitoire passe inaperçu puisque la première mesure de potentiel et d'intensité est réalisée, d'habitude, après les vingt premières secondes qui suivent la fermeture du circuit d'étalonnage.

Si  $\Delta T$  représente l'écart entre la température de l'élément chauffant et celle du liquide calorimétrique,  $\alpha$  le coefficient de la résistance utilisée et  $\beta$  le taux d'élévation de la température du liquide calorimétrique, la résistance  $R$  d'étalonnage peut être exprimée, à tout instant  $t$ , par la relation :

$$R = R_0 \{ 1 + \alpha(\Delta T[1 - e^{-t/\tau}] + \beta t) \}$$

Par intégration tout au long de la période de chauffage  $t_c$ , on peut obtenir la différence  $\Delta R$  entre la valeur moyenne vraie de la résistance  $R$  et sa valeur moyenne observée. Si  $t_c$  est très supérieur à la constante de temps  $\tau$ , l'erreur relative  $\frac{\Delta R}{R_0}$  est donnée, approximativement, par le rapport  $\left( \alpha \Delta T \frac{\tau}{t_c} \right)$ .

Dans l'exemple déjà décrit (11) :  $\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$  degré et  $\Delta T = 30$  degrés (pour une puissance dissipée égale à 3 watts), c'est-à-dire,

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{0,24}{t_c}$$

Si la période de chauffage atteint 600 secondes, l'erreur relative atteint 4/10 000. Si le taux d'élévation de la température est multiplié par 2, l'écart  $\Delta T$  est également doublé et l'intervalle de temps divisé par 2 (pour une même quantité totale d'énergie). L'erreur relative est donc multipliée par 4 (1,6/1 000).

Plusieurs montages ont été décrits qui permettent de maintenir une puissance constante lorsque la résistance d'étalonnage voit sa valeur numérique varier soit au cours de la période transitoire initiale soit au cours du régime stationnaire qui lui fait suite.

a. Montage utilisant une source de courant constant alimentant la résistance d'étalonnage shuntée par une résistance égale à la valeur moyenne de celle-ci (Petree et Ward, Natl Bur. Standards, Technical, note 163, 1962).

b. Montage utilisant une source de tension constante. Dans ce cas la résistance égale est placée en série avec la résistance d'étalonnage (Hoge, Rev. sci. Instr., 1949, 20, 59).

Pour conclure ce court développement, il suffit de dire qu'on évitera les difficultés qu'on vient de décrire :

a. en maintenant un très bon contact thermique entre la résistance d'étalonnage et le calorimètre (on minimise ainsi l'effet transitoire initial),

b. en utilisant, pour la construction de la résistance d'étalonnage, un matériau dont la résistance possède un très faible coefficient de température,

c. enfin, en utilisant des conducteurs possédant une faible résistance électrique et un faible coefficient ohmique de température.

Examinons maintenant le problème de l'emplacement des prises de potentiel aux bornes de la résistance d'étalonnage (11).

Au cours de l'étalonnage électrique, les conducteurs qui relient la source de puissance à la résistance d'étalonnage sont le siège d'un effet Joule dont il peut être nécessaire de tenir compte dans l'estimation de l'équivalent énergétique du dispositif calorimétrique. La quantité de chaleur correspondante se répartit, en effet, entre le vase calorimétrique et « l'enceinte extérieure » du calorimètre. De toute façon, on minimisera cet effet en utilisant des conducteurs dont la résistance est petite devant celle de l'élément d'étalonnage. En fait, dans les conditions habituelles d'utilisation, les fils métalliques possèdent des résistances électrique et thermique qui sont proportionnelles :

une faible résistance électrique implique une faible résistance thermique qui entraîne une valeur élevée pour le coefficient de transfert thermique. Cela accroît l'incertitude affectant l'évaluation des fuites thermiques. Pour éviter cela, il suffit d'augmenter la résistance relative de l'élément d'étalonnage (à température moyenne, 100Ω paraît un minimum souhaitable; à très basse température, des éléments de plusieurs milliers d'ohms sont parfois utilisés).

Quand on s'intéresse à ce problème de l'emplacement des prises de potentiel, on admet généralement que la quantité de chaleur développée dans une portion de conducteur se répartit, de façon égale, entre le vase calorimétrique et l'enceinte extérieure du calorimètre. C'est la raison pour laquelle on dispose les prises de potentiel au milieu du segment enceinte-vase calorimétrique. On peut montrer (11) que cela n'est rigoureusement vrai que si les deux extrémités du segment se trouvent à la même température (le calcul ne tient pas compte des pertes par conduction et rayonnement à partir de la surface du conducteur).

L'enceinte et le vase calorimétrique doivent donc être à la même température, les contacts thermiques entre conducteur et enceinte, conducteur et vase calorimétrique doivent être identiques.

Pratiquement, on a pu montrer que, tant que ces contacts thermiques sont identiques, la disposition des prises de potentiel au milieu des segments enceinte-vase calorimétrique est possible dans le cas où enceinte et vase calorimétrique se trouvent à des températures différentes. Il est alors nécessaire de faire intervenir une correction fondée sur l'utilisation d'un coefficient d'échange thermique entre enceinte et vase calorimétrique déterminé lorsque les conducteurs ne sont traversés par aucun courant électrique.

Le problème général est le suivant :

le vase calorimétrique et l'enceinte se trouvent à des températures différentes ( $T_c$  et  $T_e$ ), les contacts thermiques enceinte-conducteur, vase calorimétrique-conducteur sont différents.

Dans le travail qu'on a déjà cité, Ginnings et West ont montré que la puissance thermique  $P_c$  reçue dans le vase calorimétrique, par conduction le long des conducteurs de la résistance d'étalonnage, peut être mise sous la forme d'une somme de deux termes

$$P_c = \left\{ \begin{array}{l} \text{terme proportionnel} \\ \text{à la puissance développée} \\ \text{dans les conducteurs} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{terme proportionnel} \\ \text{à la différence } (T_c - T_e) \end{array} \right\}$$

Dans les techniques calorimétriques conventionnelles (utilisant par exemple les appareils à jaquettes isothermes), on tient compte du second terme (on mesure et on fait intervenir un coefficient d'échange thermique global entre vase calorimétrique et jaquette mesurée en l'absence de tout courant électrique dans les conducteurs).

De l'expression du premier terme, Ginnings et West ont déduit une évaluation de ce qu'ils appellent *erreur calorimétrique*, erreur affectant l'évaluation de la puissance reçue par le vase calorimétrique et résultant de la disposition des prises de potentiel au milieu du segment enceinte-vase calorimétrique. Compte tenu des caractéristiques des éléments habituellement utilisés et de l'ordre de grandeur des puissances mises en jeu, cette erreur calorimétrique peut varier, de façon assez importante, entre 0,01 et 0,1 % par exemple, suivant la valeur de la résistance de contact conducteur-jaquette. Dans le premier cas, une correction ne s'impose que si l'on souhaite des mesures d'une très grande exactitude.

## Deuxième problème

L'influence de la non identité des chemins thermiques au cours de l'étalonnage et de la mesure semble cependant être à l'origine de la plupart des difficultés.

Dans certains cas, en effet, la même quantité de chaleur, développée dans des conditions de géométrie et de cinétique différentes ne produit pas le même effet sur le système détecteur, ce qui n'exclut pas l'obtention de résultats très reproductibles. (Il est d'ailleurs rare actuellement que des mesures calorimétriques soient peu précises sauf, évidemment, si le processus physicochimique étudié est lui-même peu reproductible, c'est-à-dire chimiquement ou physiquement mal défini.

Prenons, comme exemple, la mesure des énergies de combustion à l'aide d'une bombe calorimétrique. Nous choisissons ce cas particulier car il met en œuvre un dispositif expérimental hautement normalisé (bombe calorimétrique). La combustion complète d'un échantillon, dans de l'oxygène sous pression, exige quelques secondes alors que plusieurs minutes sont souvent nécessaires pour développer, au cours d'un étalonnage électrique, une quantité d'énergie comparable à celle qu'a libérée la réaction de combustion.

Dans le cas où le calorimètre utilisé est un appareil à thermomètre, du type à jaquette isotherme, le graphe représentant, en fonction du temps, la variation de température du liquide calorimétrique est très différent dans les deux cas.

Du point de vue du thermomètre et de la paroi du vase calorimétrique, la géométrie et la cinétique des deux événements (étalonnage et réaction de combustion) ne sont pas les mêmes : cela peut conduire à des incertitudes en ce qui concerne le calcul de la correction destinée



à rendre compte des échanges thermiques entre le vase calorimétrique et la jaquette isotherme.

On peut d'abord se demander s'il est légitime d'appliquer la loi de Newton pour exprimer cette correction. En effet, en représentant par  $\theta$  la température du liquide calorimétrique, par  $\theta_j$  celle de la jaquette isotherme, par  $u$  le taux d'élevation de la température du liquide calorimétrique résultant de son agitation et par  $k$  la constante de refroidissement du calorimètre, on a l'habitude d'exprimer le taux d'élevation de température  $\frac{d\theta}{dt}$  (dû à l'énergie d'agitation et aux échanges thermiques) par la relation :

$$\frac{d\theta}{dt} = u + k(\theta_j - \theta).$$

Coops et Van Ness (12) ont examiné la possibilité d'attribuer à  $k$  une valeur unique dans l'analyse des deux processus (étalonnage et combustion).

Au cours d'une expérience de combustion, l'échange de chaleur entre le vase calorimétrique et la jaquette isotherme fait intervenir, initialement, un coefficient  $k_{25}$ , par exemple. Quelques secondes après le début de la réaction, un coefficient  $k_{27}$ , (par exemple) décrit cet échange de chaleur, cela pendant une vingtaine de minutes.

Au cours d'un étalonnage électrique, l'élevation de la température du liquide calorimétrique est nettement plus lente. L'équipe de chimie physique de l'université libre d'Amsterdam a pu mesurer l'évolution du coefficient  $k$  lorsque, la température de la jaquette étant maintenue égale à 26,5 °C, celle du liquide calorimétrique croît de 23,5 à 27,5 °C. L'accroissement mesuré n'excède pas un pour cent. Admettre la constance du coefficient  $k$  dans l'intervalle de température concerné entraîne, sur la valeur de l'énergie de combustion, une erreur négligeable qui n'excède pas probablement quelques parties par million. Une correction paraît cependant nécessaire lorsque, dans des mesures de haute précision, l'intensité du courant d'étalonnage est très faible.

On peut également se demander s'il est justifié d'utiliser la température  $\theta$  du thermomètre et non celle de la paroi du vase calorimétrique, pour exprimer l'échange de chaleur entre le vase calorimétrique et la jaquette isotherme. C'est en effet, la différence entre la température de la jaquette et celle de la paroi qui commande l'intensité de cet échange.

White (13) a montré que cette utilisation n'introduit pas d'erreur systématique à condition que le « retard » entre le thermomètre et la paroi du vase calorimétrique soit le même en cours de l'étalonnage et de la combustion. Cela exige que la quantité de chaleur libérée au sein du vase calorimétrique (de quelque façon que ce soit) atteigne la paroi et le thermomètre suivant toujours le même chemin, le liquide calorimétrique atteignant ces deux points avec la même vitesse.

Challoner, Gundry et Meetham (14) ont mis en évidence l'erreur systématique résultant du non respect de cette condition. Dans leur montage expérimental (figure 2), la résistance d'étalonnage et la bombe sont placées dans un plan axial du vase calorimétrique de part et d'autre de la bombe. A un instant donné de la période principale, la température moyenne de la paroi est supérieure à celle du thermomètre au cours d'un étalonnage électrique, inférieure au cours d'une combustion. L'écart de température entre le thermomètre et la paroi n'est pas constant. Les auteurs cités ont montré que la différence entre les valeurs obtenues pour la capacité calorifique apparente du calorimètre, au cours de l'étalonnage et de la combustion, peut excéder 0,05 % de la valeur moyenne. Faible en valeur absolue, cette erreur systématique ne peut être négligée : en calorimétrie de combustion, on obtient en effet, dans quelques cas particulièrement favorables, une reproductibilité dans les résultats qui atteint le dix-millième.

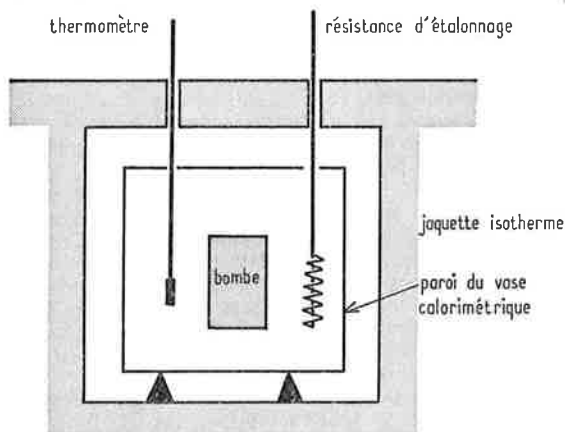


Figure 2

Coops et Van Ness ont conçu un dispositif calorimétrique, toujours du type à jaquette isotherme, dont l'emploi permet d'éliminer l'erreur systématique qu'on vient de décrire (15). Dans cet appareil, la quantité

de chaleur produite au cours de l'étalonnage électrique ou au cours d'une combustion atteint le thermomètre et la paroi du vase calorimétrique en suivant le même chemin, le courant d'eau (liquide calorimétrique) possédant la même vitesse (figure 3).

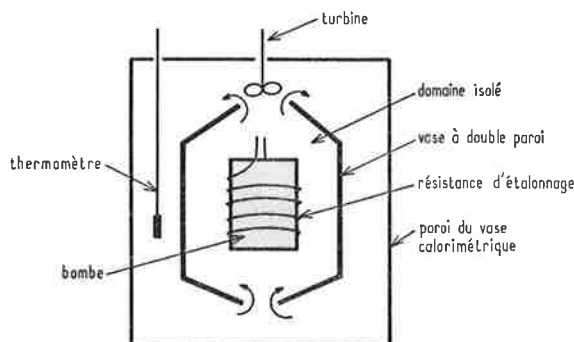


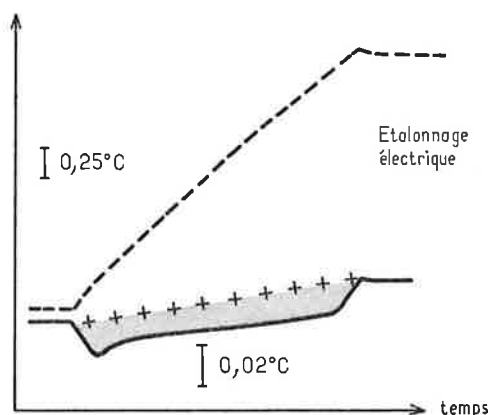
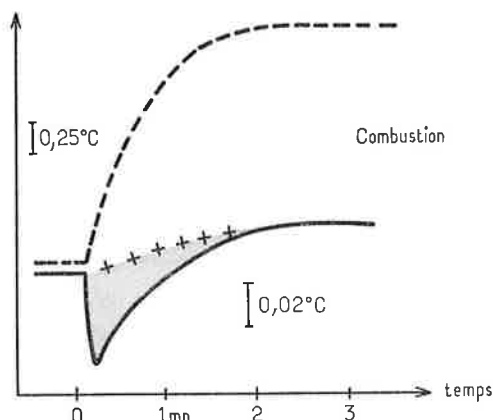
Figure 3. Extraite de (16), (Mosselman).

La bombe calorimétrique et la résistance d'étalonnage sont placées dans un cylindre de Dewar qui évite tout transfert de chaleur dans une direction horizontale. Placée à la partie supérieure de ce cylindre, une turbine crée un courant très rapide qui entraîne un brassage efficace : quelques secondes seulement sont nécessaires pour que l'eau parcoure la distance séparant la paroi de la bombe et celle du vase calorimétrique.

Le thermomètre est disposé entre cette paroi et la paroi extérieure du cylindre isolant. De cette façon, le domaine réactionnel est très isolé du reste du calorimètre. Du point de vue du thermomètre et de la paroi du vase calorimétrique, il n'y a aucune différence entre un étalonnage et une combustion : la géométrie des deux événements est la même.

Mosselman et Dekker (16) ainsi que Churney et Armstrong (17) ont vérifié expérimentalement cette conclusion : ils ont enregistré, à l'aide de thermocouples, la différence de température entre la paroi du vase calorimétrique et l'emplacement du thermomètre, cela dans le cas d'un étalonnage électrique et d'une combustion.

La figure 4 schématise les résultats obtenus (16). Les lignes en trait interrompu représentent chaque fois la variation de la température du liquide calorimétrique (emplacement du thermomètre). Les lignes continues rendent compte de la différence de température entre le thermomètre et la paroi du vase calorimétrique.



Figures 4. Extraites de (16).

Dans les deux cas, combustion et étalonnage électrique, on voit que le thermomètre indique des températures « trop basses ». L'aire hachurée correspond chaque fois à une erreur systématique : la valeur numé-



rique étant pratiquement la même dans les 2 cas, l'erreur globale est nulle.

Dans le cas particulier de certains calorimètres à fluxmètre (dispositifs à conduction), l'influence de la non identité des chemins thermiques et des thermocinétiques sur l'exactitude des mesures a été mise en évidence à plusieurs reprises (18) : *les flux thermiques développés au cours de l'étalonnage et au cours de la réaction chimique étudiée ne peuvent être valablement comparés que dans la mesure où les chemins thermiques suivis sont très voisins*. Bros, par exemple, a montré que, dans un appareil à conduction de type classique (Calvet), la seule modification de l'emplacement de la résistance d'étalonnage, à l'intérieur de la cellule laboratoire, peut entraîner une variation de plusieurs pour cent de la constante d'étalonnage (18b). Dans le cas de mesures de chaleur de mélange, nous avons pu montrer l'influence de la position et de l'étendue de la source de chaleur sur la valeur constante d'étalonnage (figure 5) (18c).

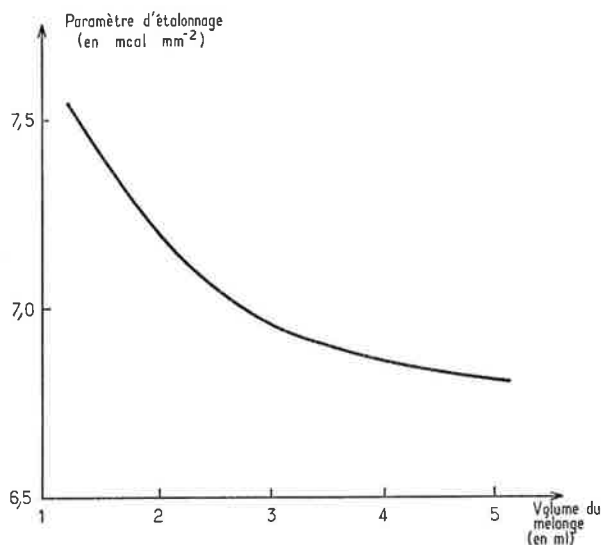


Figure 5. Mesure de chaleurs de mélange à l'aide d'un calorimètre à conduction Calvet (cellules de 10 ml) : allure de la variation du paramètre d'étalonnage avec le volume du mélange (le complément à 10 ml est constitué par du mercure). Un étalonnage *in situ* est donc préférable à un étalonnage à l'aide d'une cellule spéciale.

L'influence de la thermocinétique des phénomènes est aussi importante : dans certains cas (mesure de chaleur de combustion à l'aide d'une bombe calorimétrique), l'étalonnage électrique est particulièrement difficile étant donné la rapidité du phénomène étudié (10). Tous les travaux effectués dans le domaine de l'étalonnage des calorimètres à conduction conduisent à recommander l'emploi de processus tels que les chemins thermiques et les thermocinétiques impliqués dans l'étalonnage et dans la mesure proprement dite soient aussi voisins que possible.

Dans ce paragraphe, on a tenté de montrer, à l'aide de quelques exemples, que l'étalonnage électrique des dispositifs calorimétriques peut conduire à certaines erreurs systématiques dont l'importance dépend du système calorimétrique utilisé et de la différence de cinétique (dans l'espace et dans le temps) des processus concernés (étalonnage électrique et processus physico-chimique). Ces difficultés exigent la mise au point de moyens de contrôle de l'exactitude des systèmes calorimétriques. Dans certains domaines d'application de la calorimétrie chimique, cette nécessité est d'autant plus grande que l'instrumentation est très diversifiée.

#### IV. Emploi de substances de référence : étalonnage et contrôle d'exactitude

Depuis une vingtaine d'années, un ensemble de recherches concertées a été entrepris sous les auspices de la conférence américaine de calorimétrie, du National Bureau of Standards de Washington et de l'Union Internationale de chimie pure et appliquée. Il s'agit de mettre à la disposition des chercheurs un ensemble de processus constituant soit de véritables étalons primaires du point de vue thermique soit, seulement, des moyens de contrôler l'exactitude d'un étalonnage électrique. Dans ce dernier cas, l'utilisation comme étalon est possible si la précision du dispositif expérimental est peu élevée ou si son étalonnage électrique est particulièrement difficile. L'élévation des substances concernées au rang de substance de référence n'est acceptée qu'après de nombreuses séries de mesures dans un grand nombre de laboratoires spécialisés utilisant des techniques variées. Le nombre de processus retenus est actuellement limité mais plusieurs études sont en cours qui concernent, entre autres, la calorimétrie des combustions, la calorimétrie des réactions en solution, des mélanges non réactifs, la calorimétrie des capacités calorifiques...

#### 1. Calorimétrie des réactions de combustion

Dans le domaine de la calorimétrie à la bombe, il existe une substance de référence certifiée dont la combustion dans l'oxygène constitue un *étalon primaire*, l'acide benzoïque (par exemple, N.B.S., Standard reference material 39). Voici les résultats de quelques mesures récentes concernant cette substance (énergie  $\Delta E_0^0$  de combustion à 25 °C, sous 30 atmosphères) (19, 20, 21, 22) :

Churney et Armstrong (20) :  $(26\,434,4 \pm 3,3) \text{ Jg}^{-1}$ ,  
 Mosselman et Dekker (21) :  $(26\,432,7 \pm 1,6) \text{ Jg}^{-1}$ ,  
 Gundry et al. (22) :  $(26\,434,4 \pm 1,8) \text{ Jg}^{-1}$ .

L'examen de ces valeurs numériques montre les possibilités de la technique calorimétrique dans ce domaine particulier. Plusieurs autres substances peuvent être utilisées pour contrôler l'exactitude des dispositifs calorimétriques. Parmi les substances certifiées, on trouve le méthane, le 2,2,4-triméthylpentane [Standard reference material 217b-5 et 217b-8S (23)]. Plusieurs chercheurs ont proposé l'usage de l'acide succinique. Parmi les mesures récentes concernant cette substance, on peut citer celles de Wilhoit et Shiao (24), Ducros, Levy et Meliava (25), Wong et Westrum (26), Vanderzee, Manson et Sunner (27). Certaines difficultés dans son emploi ont cependant été signalées (27). Dans le domaine de la calorimétrie de combustion des substances contenant des halogènes, de l'azote, du soufre, du phosphore..., il n'existe aucune substance certifiée. Les acides halogénobenzoïques ont été souvent recommandés (28, 29, 30) ainsi que le thiantrène (31, 32) ou un mélange de soufre et d'acide benzoïque pour l'étude des substances organosoufrées (33). Dans le domaine des substances organoazotées, on peut citer l'acide hippurique (34) mais il semble qu'on s'oriente actuellement vers le choix d'un mélange urée-acide benzoïque (35) ou de l'urée. Toujours dans le domaine de la calorimétrie des processus de combustion, il faut signaler l'existence de mélanges de zirconium et de chromate de baryum dont le pouvoir calorifique est certifié (National Bureau of Standards, reference material 1651, 1652, 1653 (36)).

#### 2. Calorimétrie des réactions en solution

Il n'existe dans ce domaine, aucun étalon primaire qui permette de transférer l'unité d'énergie d'un laboratoire à un autre. Plusieurs processus ont cependant été proposés pour contrôler l'exactitude des mesures. *Un accord est d'autant plus nécessaire que, dans ce cas, la technique expérimentale est très diversifiée, la cinétique des réactions très variable et que la plus grande partie de la capacité calorifique du système calorimétrique est constituée par le système réagissant (c'est l'inverse en calorimétrie de combustion)*.

Parmi les processus proposés, on peut citer la dissolution dans l'eau du chlorure de potassium (37, 38, 39), celle de l'acide succinique dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, celle du trihydroxyméthylaminométhane \* dans l'eau, celle de l'iodate de sodium dans l'eau (41) (réaction endothermique), la neutralisation de l'acide sulfurique par la soude (40), la dissolution du trihydroxyméthylaminométhane (tham) dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (réaction exothermique). Ce dernier processus est probablement celui qui a fait l'objet du plus grand nombre d'investigations concertées après la première proposition d'Irving et Wadso, en 1963 (42, 43). Il existe, actuellement, des échantillons certifiés distribués par le National Bureau of Standards (Standards reference material 724). La littérature rapporte de nombreux résultats de mesures. Hill, Ojelund et Wadsö (44), Christensen, Kimball et Izatt (45) ont mesuré, en particulier, l'influence de la température sur la quantité de chaleur liée à la réaction :



L'incertitude affectant les valeurs numériques concernant le trihydroxyméthylaminométhane étant de l'ordre de 0,1 %, il semble que l'emploi de l'hydrogénéphthalate de potassium soit envisagé actuellement. Les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique sont très utilisées en calorimétrie de solution (étude des oxydes et des silicates, par exemple). Le processus de dissolution étant très lent, il est nécessaire que la réaction de contrôle possède une cinétique relativement lente : Kilday et Prosen (46) ont étudié la dissolution du quartz dans une solution contenant 24,4 % (en masse) d'acide fluorhydrique (National Bureau of Standards, reference material 1654). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre adiabatique alors que, pour un travail semblable, Waldbaum et Hovis ont utilisé un appareil à jaquette isotherme.

#### 3. Calorimétrie des mélanges non réactifs.

Dans ce domaine encore, l'instrumentation est très diversifiée. Au cours de ces dernières années, les systèmes binaires benzène-tétrachlorure

\*  $(\text{HOCH}_2)_3\text{C} - \text{NH}_2$ .

de carbone, benzène-cyclohexane, eau-acétone, hexane-cyclohexane, entre autres, ont été proposés. Il semble, actuellement, qu'on puisse recommander l'utilisation du système hexane-cyclohexane pour contrôler l'exactitude d'un système calorimétrique destiné à mesurer des chaleurs de mélange. Parmi les résultats récents concernant ce système, on peut citer ceux de Watts (47), de Marsh (48), de Sturtevant (49), de Murukami (50), de McGlashan (51). Plusieurs travaux concernent également les systèmes benzène-tétrachlorure de carbone (52, 53, 54, 55) et benzène-cyclohexane (55, 56, 57). Il faut souligner que, dans ce domaine de la calorimétrie des mélanges, les techniques les plus élaborées peuvent conduire à des résultats qui, de façon systématique, s'écartent de 0,5 à 1 % (47, 49). Actuellement, c'est dans le domaine de la calorimétrie de combustion de certaines substances solides (contenant seulement carbone, hydrogène et oxygène) qu'on obtient une dispersion minimale des résultats de l'ordre du dixmillième.

#### 4. Calorimétrie des capacités calorifiques

Dès 1949, la Conférence américaine de calorimétrie recommande l'emploi de trois substances de référence (58) : l'acide benzoïque (étude, de 13 à 410 K, des substances non métalliques de capacité calorifique élevée) (59), le normal heptane (étude, de 20 à 253 K, des substances liquides volatiles) (60) et l'alumine (étude, de 13 à 2 250 K, des substances non métalliques de faible capacité calorifique) (certification entre 273 et 2 250 K) (61).

Actuellement, le National Bureau of Standards met à la disposition des chercheurs un échantillon d'alumine certifié dans l'intervalle de température compris entre 273 et 2 250 K (Standard reference material 720).

Dans le domaine des substances métalliques, étudiées à des températures très basses, inférieures à 20 K, le cuivre a été proposé comme substance de contrôle. Des recherches concertées ont été entreprises, coordonnées par le Laboratoire National Argonne (cuivre Asarco) (62, 63, 64, 65, 66). Il semble probable que, dans un proche avenir, un échantillon certifié sera mis à la disposition des chercheurs par le National Bureau of Standards (67).

Une étude récente de Hurley et Gerstein (J. chem. Thermodynamics, 1974, 6, 787) montre que, si la précision des résultats est de l'ordre de 0,1 %, leur exactitude n'est pas meilleure que 0,5 %.

Dès maintenant, la recherche d'un matériau pouvant servir de référence dans le domaine des températures inférieures au kelvin est entreprise. Dans l'intervalle de température compris entre 273 et 373 K, il est possible d'utiliser l'eau comme substance de référence (68).

#### V. Cas particulier de l'analyse calorimétrique

La Confédération internationale d'analyse thermique (I.C.T.A.) a proposé récemment (69, 70) d'adopter l'expression *analyse calorimétrique* pour décrire les techniques désignées, jusqu'à présent, par *analyse thermique quantitative*, *analyse enthalpique*.

Dans la mise en œuvre de l'analyse calorimétrique (différentielle ou non) l'opérateur est toujours confronté à deux problèmes, celui de l'*étalonnage thermométrique* de l'instrument, celui de son *étalonnage calorimétrique*. Un troisième problème se présente parfois. Lorsque la transformation physicochimique étudiée est accompagnée d'une modification sensible de la capacité calorifique du milieu réactionnel, on obtient en effet des graphes qui présentent un *décalage de la ligne de base* qui rend délicate leur exploitation (problème de l'interpolation de la ligne de base).

On tentera d'exposer, dans ce paragraphe, l'état actuel des recherches entreprises pour résoudre ces problèmes. Là encore, la grande diversité du matériel utilisé rend hautement souhaitable le développement de recherches concertées afin de permettre à chaque utilisateur de contrôler l'exactitude de ses résultats.

##### 1. Étalonnage thermométrique

Lors de sa première conférence, en 1965, l'I.C.T.A. a créé un comité de normalisation en analyse thermique qui a coordonné, dans ce domaine, un ensemble de recherches coopératives. Les travaux ont été réalisés par 34 laboratoires appartenant à 13 pays; ils ont eu pour résultat l'adoption d'un certain nombre de substances de référence pouvant être utilisées dans le domaine de température compris entre 100 et 1 000 °C. Le National Bureau of Standards de Washington est en mesure de fournir des échantillons certifiés de ces substances : il s'agit de huit composés inorganiques qui subissent des transformations *solide-solide* et de deux métaux purs (71, 72, 73, 74, 75, 76, 77). Ces dix substances sont groupées en trois lots de cinq qui se « recouvrent » (Standard reference materials 758, 759, 760). Le premier lot couvre l'intervalle compris entre 125 et 435 °C, le second l'intervalle de 295 à 675 °C et le troisième l'intervalle allant de 570 à 940 °C. Les valeurs numériques que nous allons donner ont été calculées à partir des résultats obtenus à l'aide d'une trentaine d'instruments, de types différents, fonctionnant en échauffement afin d'éviter l'influence de certains phénomènes de métastabilité. La figure 6 définit ce qu'on appelle *température initiale extrapolée* et *température du pic*, respectivement  $T_A$  et  $T_B$ .

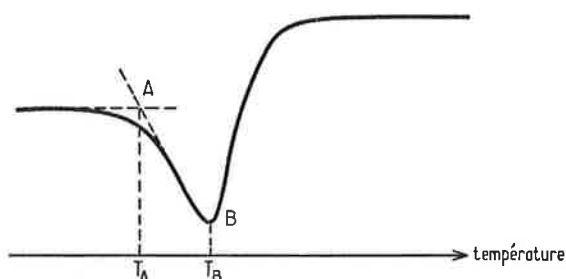


Figure 6

A la lecture des tableaux I, II et III, on constate que les valeurs numériques indiquées pour la température de transition ne correspondent pas aux valeurs des températures d'équilibre : la différence dépend de l'appareil d'analyse thermique utilisé et de la vitesse d'élévation de la température. Il convient de préciser que l'écart-type global pour l'ensemble des résultats indiqués est compris entre 5 et 8 degrés. Pour un même type d'appareil, cette grandeur n'excède pas 2,5 °C (\*). On peut signaler également que, jusqu'à présent, des transformations du type fusion ou solidification étaient utilisées comme référence. Contrairement à celles-ci, les transformations du type solide-solide sont accompagnées, en général, de modifications peu importantes de la capacité calorifique, du volume spécifique et de la conductivité thermique de l'échantillon. C'est ce qui justifie leur choix actuel.

Le programme de recherches concertées concerne actuellement le domaine de température proche de la température ambiante ou inférieure à cette température. Il convient d'indiquer qu'un travail, conduit indépendamment de celui-ci (79), a abouti à la proposition comme substances étalons, du sulfate de cuivre pentahydraté, de l'oxalate de calcium monohydraté, du nitrate d'argent et du nitrate de potassium.

##### 2. Étalonnage calorimétrique

Aucune recherche coopérative ne semble avoir actuellement abouti. La précision relativement faible (quelques pour cent) attachée aux valeurs numériques rapportées par la littérature conduit seulement à suggérer l'usage des substances suivantes dans le domaine de température voisin de l'ambiante (les chaleurs de fusion ou de transformation correspondantes sont estimées connues à plus ou moins 0,1 %) : le gallium (point triple 302,9 K) (80), l'éther diphenyle (point triple 300,02 K) (81), le benzène (point triple 278,67 K) (82), le sulfate de sodium décahydraté (point de transition 305,53 K) (83), le césium (point triple 301,55 K) (84). L'indium est également souvent utilisé dans le domaine de température allant de 373 à 473 K (85).

Tableau I. N.B.S., I.C.T.A., S.R.M. 758 (125-435 °C).

	Température d'équilibre (78)	Température initiale extrapolée	Température correspondant au sommet du pic
KNO <sub>3</sub> .....	127,7	128	135
In .....	157	154	159
Sn .....	231,9	230	237
KClO <sub>4</sub> .....	299,5	299	309
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	430	424	433

Tableau II. N.B.S., I.C.T.A., S.R.M. 759 (295-675 °C).

KClO <sub>4</sub> .....	299,5	299	309
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	430	424	433
SiO <sub>2</sub> .....	573	571	574
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	583	582	588
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .....	665	665	673

Tableau III. N.B.S., I.C.T.A., S.R.M. 760 (570-940 °C).

SiO <sub>2</sub> .....	573	571	574
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	583	582	588
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .....	665	665	673
BaCO <sub>3</sub> .....	810	808	819
SrCO <sub>4</sub> .....	925	928	938

(\*) Il semble que l'utilisation d'un faible taux d'élévation de la température conduirait à une reproductibilité plus satisfaisante et, donc, à une analyse plus fine des phénomènes.

Dans la littérature, on trouvera quelques mémoires concernant ce problème de l'étalonnage calorimétrique (86, 87, 88, 89, 90).

### 3. Traitement du décalage éventuel de la ligne de base

Si la précision des résultats qu'elle fournit semble loin d'atteindre celle que donne la calorimétrie adiabatique (91), la simplicité et la rapidité des manipulations, la faible masse des échantillons nécessaires, conduisent très souvent à utiliser l'analyse calorimétrique pour déterminer des chaleurs de transition.

Dans le cas où la transition étudiée est accompagnée d'une modification sensible de la capacité calorifique du milieu réactionnel, les graphes enregistrés présentent parfois un décalage de la ligne de base. L'interpolation que nécessite toute exploitation calorimétrique des graphes peut conduire à des erreurs systématiques importantes si elle n'est pas réalisée de façon convenable. Bien que fréquemment observée, cette difficulté est, sauf rares exceptions (92, 93, 94, 95), le plus souvent ignorée.

Goldberg et Prosen (96), par exemple, ont récemment développé un traitement valable dans le cas des *appareils à fluxmètres du type à conduction de chaleur*. Ils ont montré qu'une exploitation correcte des données expérimentales implique l'extrapolation de la ligne de base à partir de sa branche finale (retour au zéro expérimental) et l'intervention d'un terme correctif dans lequel figurent le taux d'accroissement de la température, la valeur du décalage de la ligne de base, l'écart  $\Delta\theta$  de température entre le vase calorimétrique et la jaquette qui l'entoure ( $\Delta\theta = \theta_j - \theta_c$ ), la constante  $p$  de conduction de la chaleur qui figure dans l'expression :

$$\frac{dQ}{dt} = p\Delta\theta$$

On indiquera seulement ici le principe du calcul développé par Goldberg et Prosen dans le cas de l'analyse simple et de l'analyse différentielle. Ce calcul n'est qu'approché, les postulats de base concernant un calorimètre idéal.

*Postulats de base* (cas d'un appareil non différentiel) :

a. On étudie la fusion d'une substance pure, fondant à température constante  $\theta_f$ . La pression de vapeur de la substance est négligeable et les capacités calorifiques à l'état solide,  $C_s$ , et à l'état liquide  $C_L$ , sont différentes.

b. Les capacités calorifiques de la cellule calorimétrique  $C_{cel}$  et de l'échantillon (à l'état solide et à l'état liquide) sont indépendantes de la température dans le domaine de température concerné.

c. La constante de proportionnalité  $p$ , connue, est également indépendante de la température.

d. A tout instant, la température de la cellule calorimétrique (et de son contenu) est uniforme.

e. A tout instant, la température de la jaquette qui entoure la cellule expérimentale est uniforme. Elle varie de façon linéaire avec le temps :

$$\theta_j(t) = \theta_j(0) + \alpha t.$$

A l'instant initial :  $\theta_c(0) = \theta_c(0)$ .

Dans une première étape, les auteurs expriment les écarts de température  $\Delta\theta$  observés en régime permanent avant et après le phénomène de fusion. Ils obtiennent facilement :

$$\Delta\theta_1 = \alpha \frac{C_1}{p} \text{ avec } C_1 = C_{cellule} + C_{solide}.$$

$$\Delta\theta_2 = \alpha \frac{C_2}{p} \text{ avec } C_2 = C_{cellule} + C_{liquide}.$$

Le décalage  $\delta$  de la ligne de base est égal à la différence ( $\Delta\theta_2 - \Delta\theta_1$ ) :

$$\delta = \frac{\alpha}{p} (C_2 - C_1).$$

Du premier principe de la thermodynamique, appliqué à l'ensemble

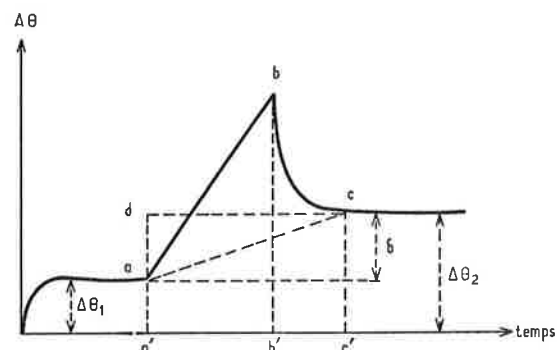


Figure 7

de la cellule calorimétrique et de son contenu, il est facile de déduire que la chaleur de fusion de l'échantillon étudié (à sa température de fusion) est égale à la quantité :

$$p \left[ \text{aire } abc - \text{aire } acd + \frac{\Delta\theta_1}{\alpha} \delta \right].$$

Dans le cas d'un dispositif différentiel, le formalisme reste exactement le même. A la place de la grandeur  $\Delta\theta = \theta_j - \theta_c$ , il intervient la différence entre deux grandeurs de ce type (concernant chacune l'un des éléments jumelés).

### VI. Conclusion

Parmi l'ensemble des techniques physicochimiques, la calorimétrie est l'une des techniques qui peuvent conduire à des résultats très précis mais souvent inexacts par la faute d'un étalonnage défectueux du dispositif de mesure. La détermination de l'équivalent énergétique du système calorimétrique constitue l'étape critique d'une mesure. Dans quelques cas, on vient de le voir, il est possible de contrôler l'exactitude des résultats obtenus à l'aide de processus « bien connus » sur le plan thermochimique. De nombreuses lacunes subsistent, en particulier, dans le domaine de la calorimétrie des phénomènes d'absorption, des processus biologiques, ..., dans celui de l'analyse calorimétrique, dans le domaine (très vaste) de la calorimétrie des processus de faible thermicité.

De toutes façons, les substances de référence ne sont jamais des panacées permettant d'obtenir une exactitude dans les mesures identique à celle dont elles mêmes bénéficient. La méthode de substitution ne pallie jamais tous les défauts de la technique expérimentale

### Bibliographie

- (1) Parks, *J. chem. Ed.*, 1949, **26**, 262.
- Cox et Pilcher, *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*, Academic Press, 1970, p. 173 et 219.
- (2) Cabart, *C.R. Acad. Sci.*, 1838, **7**, 871.
- (3) Berthier, *Ann. Chim. Phys.*, 2<sup>e</sup> série, 1835, **59**, 227.
- (4) Berthelot, *Traité pratique de calorimétrie chimique*, Gauthier-Villars éd., Paris, 1893.
- Thermochimie*, Gauthier-Villars éd., Paris, 1897.
- Essai de mécanique chimique fondé sur la thermochimie, Dunod éd., Paris, 1879.
- (5) Favre et Silbermann, *C.R. Acad. Sci.*, 1845, **20**, 1565. *Ann. Chim. Phys.*, 1852, **34**, 357. *Ann. Chim. Phys.*, 1852, **36**, 5. *Ann. Chim. Phys.*, 1853, **37**, 406.
- Favre, *C.R. Acad. Sci.*, 1868, **66**, 788.
- (6) Berthelot, Op. cit.
- (7) Dickinson, *Bull. Res. natl. Bur. Stand.*, 1914, **1**, 189.
- (8) Jaeger et Von Steinwehr, *Ber. phys. Ges.*, 1903, **5**, 50.
- (9) Actes de la conférence de chimie de Rome, 1920.
- Swietoslawski, *Thermochimie*, Alcan éd., Paris, 1933.
- (10) Philip, Doctorat de spécialité, Marseille, 1969.
- (11) Ginnings et West in *Experimental Thermodynamics*, McGullough éd., Butterworth, 1969 et *Rev. sci. Instr.*, 1964, **35**, 965.
- (12) Coops et Van Ness, *Rec. Trav. chim.*, 1947, **66**, 161.
- (13) White, *The modern calorimeter*, Chemical catalogue, 1928.
- (14) Challoner, Gundry et Meetham, *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **A 247**, 553.
- (15) Coops et Van Ness, *Rec. Trav. chim.*, 1947, **66**, 115. Coops, Andrianse et Van Ness, *id.*, 1956, **75**, 237.
- (16) Mosselman et Dekker, *id.*, 1969, **88**, 161.
- (17) Churney et Armstrong, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1968, **72 A**, 453.
- (18) a) Tachoire, Colloque international de microcalorimétrie et de thermogénèse, Marseille, 1965, C.N.R.S. éd., 1967.
- b) Bros, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 2582.
- c) Randzio, Laffitte et Tachoire, Sect. médit. Soc. chim., Marseille, 1967, 15.2.
- d) Torra, Thèse, Barcelone, 1971.
- Philip, Op. cit.
- Zamora, Torra et Rojas, Real Sociedad de fisica y chimica, 1968.
- e) Menière et C. Patin, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **C 275**, 701.
- C. Patin et H. Patin, *C.R. Acad. Sci.*, 1973, **C 276**, 311.
- (19) U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington (D.C.) 20234, Standard sample 39.
- (20) Churney et Armstrong, Op. cit.
- (21) Mosselman et Dekker, Op. cit.
- (22) Gundry et al., *J. chem. Thermodynamics*, 1969, **1**, 321.
- (23) National Bureau of Standards, Misc. Publ., 260, Catalog and price list of standard materials.
- (24) Wilhoit et Shiao, *J. chem. Engng Data*, 1964, **9**, 595.
- (25) Ducros, Levy et Meliava, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 1387.
- (26) Wong et Westrum, *J. amer. chem. Soc.*, 1972, **93**, 5317.
- (27) Vanderzee, Mansson et Sunner, *J. chem. Thermodynamics*, 1972, **4**, 533.
- Vanderzee et Vestrum, *id.*, 1970, **2**, 681.
- Keith et Mackle, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 353.
- (28) Good, Scoot et Waddington, *J. phys. Chem.*, 1956, **60**, 1080.
- Cox, Gundry et Head, *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **60**, 653.

- (29) Bjellerup et Smith, *Kgl. Fysiograph. Sallkap., Lund Forh.*, 1954, **24**, 21.
- Hu et Sinke, Mansson et Ringner, *J. chem. Thermodynamics*, 1972, **4**, 283.
- (30) Bjellerup, *Acta chem. scand.*, 1959, **13**, 1511.
- (31) Sunner, *id.*, 1963, **17**, 728.
- Sunner et Lundin, *id.*, 1953, **7**, 112.
- Keith et Mackle, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, **54**, 353.
- (32) Hu, Yen et Geng, *Acta chim. sin.*, 1966, **32**, 242.
- (33) Compte rendu 25<sup>e</sup> Conférence américaine de Calorimétrie, 1970.
- (34) Huffmann, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 1171.
- Hubbard, Frow et Waddington, *J. phys. Chem.*, 1961, **65**, 1326.
- (35) Compte rendu de la 27<sup>e</sup> Conférence américaine de calorimétrie, 1972.
- (36) Minor et Armstrong, N.B.S. Report 9928, 1968.
- (37) Vasil'ev et Lobanov, *Russ. J. inorg. Chem.*, 1966, **11**, 383.
- (38) Mischenko et Kaganovitch, *Zhur. Priklad. Khim.*, 1949, **22**, 1078.
- (39) Gunn in Actes du Symposium de thermodynamique et de thermochimie, I.U.P.A.C., Lund (Suède), juillet 1963.
- (40) Gunn, Op. cit.
- (41) Bousquet, Perachon et Joly, Groupe d'étude des méthodes thermodynamiques, Clermont-Ferrand, octobre 1970.
- (42) Irving et Wadso in Actes du Symposium de thermodynamique et de thermochimie, I.U.P.A.C., Lund (Suède), juillet 1963.
- (43) Irving et Wadso, *Acta chem. scand.*, 1964, **18**, 195.
- (44) Hill, Ojelund et Wadso, *J. chem. Thermodynamics*, 1969, **1**, 111.
- (45) Christensen, Kimball et Izatt, *Thermochim. Acta*, 1973, **5**, 293.
- (46) Kilday et Prosen, N.B.S. Report N° 10561, avril 1971.
- (47) Watts et al., *Can. J. Chem.*, 1968, **46**, 815.
- (48) Marsh et Stokes, *J. chem. Thermodynamics*, 1969, **1**, 223.
- (49) Sturtevant et Lyons, *id.*, 1969, **1**, 201.
- (50) Murukami et Benson, *id.*, 1969, **1**, 550.
- (51) McGlashan et Stoekli, *id.*, 1969, **1**, 589.
- Harsted et Thomsen, *J. chem. Thermodynamics*, 1974, **6**, 549.
- (52) Lundberg, *J. chem. Engng Data*, 1964, **9**, 193.
- (53) Winterhalter et Van Ness, *id.*, 1966, **11**, 189.
- (54) Bennett et Benson, *Can. J. Chem.*, 1965, **43**, 1912.
- (55) Stokes et al., *J. chem. Thermodynamics*, 1969, **1**, 211.
- (56) Savini et al., *J. Chem. Engng Data*, 1966, **11**, 40.
- (57) Pope et al., *Can. J. Chem.*, 1967, **45**, 2665.
- (58) Pope et al., *Chem. Engng.*, 1949, **27**, 2778.
- (59) Furukawa et al., *J. Res. natl Bur. Stand.*, 1951, **47**, 256.
- (60) Douglas et al., *id.*, 1954, **53**, 139.
- (61) Douglas et al., *id.*, 1956, **57**, 67.
- (62) Osborne, Flotow et Schreiner, *Rev. sci. Instr.*, 1967, **38**, 159.
- (63) Martin et al., *Rev. sci. Instr.*, 1967, **39**, 1738.
- (64) Gmelin et Bobrecht, *Zeit. angew. Phys.*, 1967, **24**, 21.
- (65) Baerstel, Van Dissel et Jacobs, *Physica*, 1968, **38**, 287.
- (66) Martin, *J. Phys.*, 1969, **47**, 1253.
- (67) Compte rendu de la 27<sup>e</sup> Conférence américaine de calorimétrie, 1972.
- (68) Osborne et al., *J. Res. natl Bur. Stand.*, 1939, **23**, 197.
- (69) *Talanta*, 1969, **16**, 1227; 1972, **19**, 1079.
- (70) *Analisis*, 1973, **2**, 459.
- (71) Compte rendu de la 2<sup>e</sup> Conférence I.C.T.A., Worcester, U.S.A., 1968.
- (72) National Bureau of Standards, Special publ. 260-40 (Standard reference materials, S.R.M. 758-759-760).
- (73) McAddie, *Thermochim. Acta*, 1970, **1**, 325.
- (74) McAddie in Thermal analysis, Schwenker et Garn éd., Academic Press, New York, 1969.
- (75) McAddie in Thermal analysis, Wiedemann éd., Birkhauser Verlag, Bâle et Stuttgart, 1972.
- (76) Compte rendu de la 3<sup>e</sup> Conférence I.C.T.A., Davos, Suisse, 1971.
- (77) Harmelin, *Chimie analytique*, 1969, **51**, 321.
- (78) National Bureau of Standards, Circulaire 500, 1952.
- (79) Einhorn, 2<sup>e</sup> Conférence I.C.T.A., Worcester, U.S.A., 1968.
- (80) Adams, Johnston et Kerr, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, p. 4784.
- (81) Furakawa, Ginnings, McCoskey et Nelson, *J. Res. natl Bur. Stand.*, 1951, **46**, 195.
- (82) Glasgow et al., *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 54.
- (83) Brodale et Giauque, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 2042.
- (84) Filby et Martin, *Proc. roy. Soc.*, 1965, **284** A, 83.
- (85) Hultgren, Orr, Anderson et Kelley, Selected values of thermodynamic properties of metal and alloys, Wiley éd., New York, 1963.
- (86) Osawa et al., *Thermochim. Acta*, 1970, **1**, 545.
- Osawa et al., *Bull. chem. Soc. Japan*, 1967, **40**, 1583.
- (87) Mackenzie in Thermal Analysis, Wiedemann éd., Birkhauser Verlag, Bâle et Stuttgart, 1972.
- (88) Dosch in Thermal Analysis, Op. cit.
- (89) Traore, *J. Thermal Analysis*, 1972, **4**, 19, 123 et 135.
- (90) Rouquerol et Boivinnet in Differential thermal analysis, Mackenzie éd., Academic Press, 1972.
- (91) Experimental Thermodynamics (I), McGullough éd., Butterworth, 1969.
- (92) Speros in Thermal analysis, Garn éd., Academic Press, New York, 1969.
- (93) Adam et Muller, *Kolloid Z.Z. Polym.*, 1963, **192**, 29.
- (94) Engelter, *id.*, 1964, **205**, 102.
- (95) Kessiss, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, série C, **270**, 1, 120, 265.
- (96) Goldberg et Prosen, *Thermochim. Acta*, 1973, **6**, 1.

### Faut-il encore enseigner la chimie minérale? \*

par Jacques Barbe

(Service de chimie minérale,  
U.E.R. de Pharmacie, 27, boulevard  
Jean-Moulin, 13385 Marseille  
Cedex 4)



« Logiquement la recherche comprend les opérations suivantes : découpage du phénomène effet, discrimination des antécédents et séparation d'un antécédent dont on veut estimer l'efficacité, construction d'évolutions irréelles, comparaison des images mentales et des événements réels. »

Telle est l'opinion de Raymond Aron (Introduction à la philosophie de l'histoire, N.R.F. éd., Paris, 1938) qui en déduit, d'ailleurs, que la victoire de Marathon est l'une des causes de la culture grecque.

Bien moins ambitieux dans notre propos, nous nous contenterons de noter la similitude existant entre la démarche intellectuelle de ce philosophe et celle qui nous a conduit à élaborer une méthode analytique d'enseignement de la chimie minérale.

L'exposé de cette méthode impose, au préalable, un bref rappel historique. C'est, en effet, en 1969 que nous reçûmes la responsabilité des cours magistraux de chimie minérale dans le cadre du Tronc commun des études médicales, pharmaceutiques et dentaires alors nouvellement instauré à Marseille.

Devant cette charge la première question qu'il convenait de se poser était : à quel auditoire allons-nous nous adresser?

Question simple, certes! Réponse simple aussi : à des étudiants pour lesquels la chimie et *a fortiori* la chimie minérale était,

l'expression peut paraître triviale mais elle reste néanmoins juste, le cadet des soucis. Non seulement il n'y avait parmi eux aucun chimiste, ni en puissance ni en herbe, mais encore il n'est pas exagéré de dire que beaucoup montraient une aversion certaine pour cette discipline.

Indépendamment de cela, il convenait d'être réaliste et de ne pas perdre de vue que la multitude des modules d'enseignement se traduisait, dans la pratique quotidienne, par une somme de connaissances à assimiler qui était proprement gigantesque.

Dès lors, la voie nous était étroite et il nous fallait à tout prix respecter les deux conditions suivantes que nous jugions impératives : tenter, à défaut d'un intérêt certain, d'éveiller un certain intérêt tout en limitant, autant que faire se pouvait, le volume d'enseignement.

L'intérêt étant chose éminemment subjective nous n'en parlerons pas ici mais nous consacrerons plutôt nos réflexions à la notion de volume.

Il est clair que depuis quelques années la tendance dans l'enseignement de la chimie minérale évolue de plus en plus vers l'introduction de tableaux de valeurs numériques destinés à illustrer la traditionnelle chimie descriptive voire même à permettre une brève étude comparée des éléments encore que cela soit, le plus souvent, restreint à un même sous-groupe.

Il nous a semblé des plus intéressants de généraliser ce type de raisonnement en l'appliquant systématiquement à l'étude des corps simples issus des éléments formant la classification périodique.

Ceci nous a permis d'éviter les deux écueils, majeurs à nos yeux, qui menacent l'enseignement de la chimie minérale, nous voulons dire :

a. l'aspect uniquement descriptif qui, très vite, tend, nous le savons tous par expérience, à devenir l'équivalent d'un catalogue de vente par correspondance et qui, il faut bien le reconnaître, ne soulève plus, si tant est d'ailleurs qu'il l'ait fait un jour, l'enthousiasme des amphithéâtres;

b. l'aspect que l'on peut appeler chimie-physique qui, pour sa part, tout en restant profondément satisfaisant pour l'esprit, s'éloigne notablement de la chimie minérale prise du moins au sens où nous l'entendons c'est-à-dire au sens de l'étude des corps simples et des éléments car celle-ci ne lui sert plus, en effet, que de substratum uniquement présent sous forme d'exemples discrets et épars.

\* Exposé présenté devant la Division de l'enseignement de la chimie au cours de l'Assemblée annuelle de la Société Chimique de France, le 24 mai 1973, à Marseille.

Nous avons été, tout naturellement, amené à concevoir un enseignement divisé en deux parties d'inégale longueur certes mais néanmoins d'égale importance.

La première est un rappel, aussi bref que possible, de quelques notions générales tant physiques que chimiques. Ce rappel vise à définir succinctement ces généralités et surtout à insister sur leurs conséquences pratiques. Ainsi nous citerons, au hasard et à seul titre d'exemples, l'électronégativité, le potentiel d'oxydo-réduction, la résistivité ou encore l'énergie d'ionisation que nous relierons au comportement chimique : action sur les éléments, sur les corps composés, nature du corps simple étudié et de l'élément qui lui correspond.

Cette partie trouve son aboutissement dans le plan d'étude que nous appliquons ultérieurement à chaque sous-groupe et que nous présentons sur le tableau ci-joint.

La deuxième partie consiste, pour la *totalité* de la classification périodique, à *déduire* les propriétés physicochimiques de chaque élément et de chaque corps simple à partir des données numériques expérimentales trouvées dans la littérature et qui illustrent les notions générales précédemment décrites. Il devient ainsi loisible de *prévoir*, nous insistons sur ce point, de *prévoir* si un corps simple donné :

est un métal, un non-métal ou un métal-loïde,

s'il est conducteur de la chaleur, de l'électricité ou de la lumière,

s'il possède des propriétés mécaniques de déformation pouvant entraîner un usage industriel,

s'il réagit sur les acides, les bases, les métaux ou les non-métaux.

De même, on prévoira :

si l'élément correspondant engage des liaisons préférentiellement ioniques ou covalentes ainsi distinguées dans un souci purement didactique,

s'il est ionisable ou non,

si, dans l'affirmative, les ions qu'il donne sont magnétiques et colorés ou non et quels sont ses éventuels degrés d'oxydation maximum ou intermédiaires stables.

On ajoutera, enfin, que ces propriétés élémentaires nous permettent de préciser les conditions de réaction des corps simples.

On conçoit, alors, qu'il soit possible de connaître la chimie minérale et cela sans l'avoir apprise car c'est un fait admis que l'on ne connaît bien que ce que l'on comprend bien. C'est pourquoi nous avons recherché, avant tout, à faire comprendre et non à faire apprendre car comme le souligne avec juste raison Alain « il faut craindre de réussir

sans comprendre tout autant que de gagner aux cartes » !

Quelles remarques pouvons-nous faire nous qui fûmes partie prenante de cet enseignement ?

Son mérite essentiel, à nos yeux du moins et l'expérience nous l'a d'ailleurs confirmé, est d'avoir introduit un réel dialogue entre l'étudiant et l'enseignant. Il faut savoir, en effet, que les heures de cours, dans un tel enseignement, ont une heureuse ou une malheureuse (tout dépend du point de vue où l'on se place et du temps dont on dispose), tendance à s'étirer dans les couloirs au gré de discussions souvent animées.

Par ailleurs, cet enseignement restitue son intérêt à la chimie minérale qui, trop souvent, fait encore bien pâle figure devant la chimie organique si séduisante dans sa logique.

Enfin et ce n'est pas là le moins paradoxal, l'étudiant est, de lui-même, amené à se préoccuper du détail. Ainsi l'inertie chimique du zirconium qui est en contradiction apparente avec les chiffres lui fait découvrir la notion de couche protectrice qu'il intègre alors facilement aux notions générales et ce dès la première année de faculté ! Sans qu'il s'agisse là d'un exemple à suivre systématiquement on peut noter qu'ainsi l'étudiant mesure l'étroite dépendance existant entre le théorique enseigné et le pratique qu'il peut observer.

Inversement, on ne peut dissimuler quelques risques sinon quelques inconvénients.

Le principal est probablement le « décrochage » encore que la répétition du raisonnement doive, en principe, éviter un tel écueil.

Nous ajouterons, mais n'est-ce point évident, qu'un pareil danger au même titre qu'une toujours possible monotonie, est, plus que toute autre chose, affaire d'enseignant qui, quoiqu'on puisse en penser, n'est pas, ou plutôt ne devrait pas être, le succédané biologique du magnétophone. Ces désagréments, néanmoins, nous les préférons à la douce médiocrité caractérisant un enseignement qui ne ferait appel qu'à la mémoire.

Nous pensons, en outre, que de tels cours magistraux seraient heureusement complétés par des travaux dirigés à visée explicative ce qui n'a pu être devant le nombre particulièrement élevé, plus de 2 000, d'étudiants concernés. De plus, il nous paraît aussi souhaitable qu'il existe une certaine corrélation entre les différents enseignements de façon à ce que la chimie minérale ne débute pas concomitamment à la chimie générale ou à la physique ce qui éviterait, en particulier, de s'appesantir par trop sur les généralités.

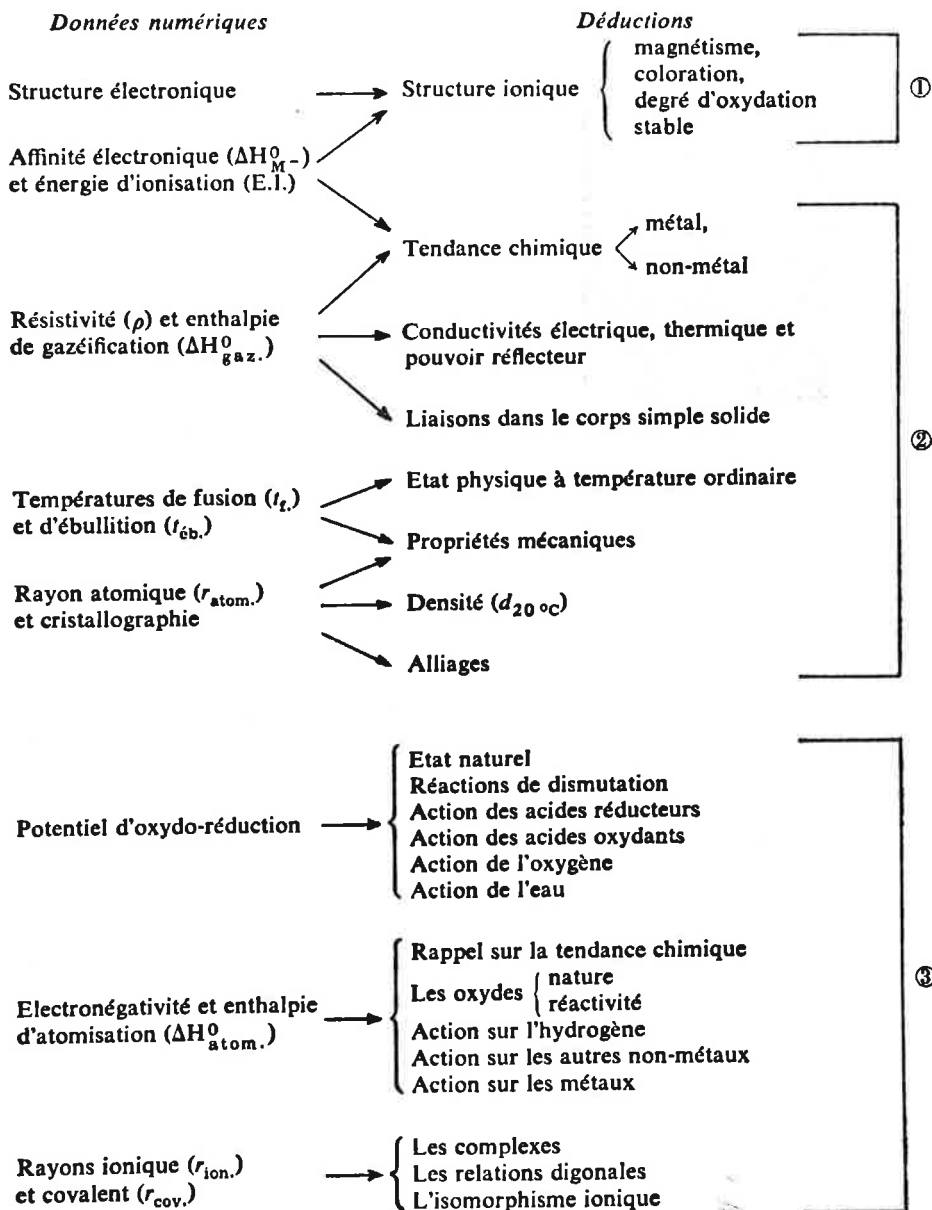
Nous concluons en soulignant qu'il ne s'agit pas là d'une thésaurie ; ce n'est qu'un cadre, d'ailleurs extensible ou contractable au vouloir de l'enseignant, cadre dont le but avoué est de donner aux étudiants un mécanisme de pensée tel qu'ils puissent ultérieurement l'appliquer aux multiples problèmes de leur vie professionnelle, problèmes qui seront, sans nul doute, très éloignés de la chimie minérale.

Pour nous, nous retirons de cette expérience de si grands encouragements que nous nous préoccuons maintenant de l'étendre à l'étude des corps composés persistant, ainsi, dans notre conviction que le raisonnement prime dans l'enseignement.

A la question posée en commençant nous répondons, par conséquent, oui sans hésiter mais en faisant nôtre ce jugement de Louis Leprince-Ringuet (Science et Bonheur des Hommes, Flammarion éd., Paris, 1973) : « On voit bien, dès maintenant, qu'une formation à vingt ans ne peut être que très provisoire, elle ne doit pas comporter la connaissance d'un métier mais plutôt l'acquisition d'une qualité nouvelle : l'adaptabilité. »

### Plan d'étude d'un sous-groupe.

(Extrait de J. Barbe, Chimie systématique des corps simples, Doin ed., Paris, 1973.)



### Williamson (1824-1904)

C'est encore dans ce laboratoire de Giessen où ont déjà grandi tant de chimistes depuis sa création en 1824, que le jeune Alexander-William Williamson décide d'entreprendre sa formation expérimentale, en avril 1844. Il est dans sa vingtième année. Dès l'âge de seize ans, en 1840, son père l'a fait inscrire à l'Université de Heidelberg où l'éminent Gmelin a confirmé sa vocation\*.

William reste deux ans chez Liebig. De cette période datent ses premières publications de novice. Il part en 1846 pour Paris où il se livre à des études philosophiques tout en manipulant de temps à autre dans un laboratoire rudimentaire installé à son domicile, 8, rue des Francs-Bourgeois. Il a surtout l'heureuse fortune d'y rencontrer le brillant physico-chimiste Graham qui l'aide à obtenir une chaire de Chimie appliquée à Londres. Williamson occupera cette chaire jusqu'à son départ d'University College. Il la cumulera d'ailleurs, à partir de 1855, avec celle de Graham, nommé Directeur de la Monnaie. Il remplira dans ces deux postes une enviable mission pédagogique dont le rayonnement gagnera une large partie de l'Europe occidentale, voire le Japon. Son souci constant d'intéresser ses auditeurs se traduit par la présentation originale, en 1865, d'un *Manuel de Chimie pour les étudiants*.

Estimé de tous, modeste et cependant honoré par plusieurs pays, Williamson meurt le 6 mai 1904.

\* \*

S'il est vrai que Williamson exerça souvent son activité de façon diffuse et parfois sans relation directe avec les sciences, son œuvre de fond, celle dont on ne cesse de reconnaître les mérites, fut d'avoir éclairé d'un jour nouveau les mécanismes intermédiaires de plusieurs réactions fondamentales au premier rang desquelles, on le sait, se trouve le phénomène de l'éthérification, tenu si volontiers aujourd'hui parmi les plus simples de la chimie organique.

C'est le 3 août 1850 que Williamson formule pour la première fois ses vues sur le sujet, dans un article lu devant la British Association d'Edimbourg, puis imprimé la même

\* Williamson était né en Angleterre (à Wansworth) le 1<sup>er</sup> mai 1824. Dès la retraite de son père, employé à Londres par la East India House, sa famille s'était retirée sur le continent, et finalement en Allemagne.

année dans le *Philosophical Magazine* et développé deux ans plus tard dans le *Quarterly Journal of the Chemical Society*. Son idée directrice a été d'obtenir, à partir de l'éthanol, les termes supérieurs des séries homologues. Sa méthode préparative est simple. Il fait agir l'iodure d'éthyle sur une solution d'éthylate de potassium dans l'alcool absolu, pensant aboutir à un alcool nouveau. Cependant le produit qu'il sépare n'est autre que l'éther diéthylique. Williamson en déduit que la formation de cet éther résulte, non de la perte des éléments de l'eau, mais de la substitution d'un atome d'hydrogène par un reste éthyle. Il faut le dire, cette interprétation n'est pas sans appuyer la théorie des « types », qui reste l'objet, à cette époque, des plus ardentes controverses. « Je crois que, pour les composés organiques les plus connus, écrit Williamson en 1851, un seul type se révélera suffisant, celui de l'eau écrite HOH... » A la même date la découverte des éthylamines par Wurtz et par Hofmann avait familiarisé les chimistes avec un raisonnement analogue, prenant cette fois pour modèle l'ammoniac.

Williamson a le mérite d'aller plus loin dans son analyse sur la formation de l'éther. Il soutient que les produits dissous peuvent donner lieu à des échanges réversibles, AB et CD fournissant ainsi AD et BC et vice-versa, par des transformations réciproques. La notion de réactions partielles, de transformations progressives est illustrée par l'exemple de l'acide sulfurique, doublement acide, conduisant en deux étapes au chlorure de sulfuryle ou au sulfate diéthylique, par le jeu intermédiaire de la chlorhydrine sulfurique et de l'acide sulfovinique. Cette vue nouvelle entraîne désormais celle de types « mixtes », que Kekulé ne tarde pas à adopter. Elle conduit en outre à admettre pour l'oxygène le poids atomique 16.

\* \*

Publié le 12 mai 1904, une semaine après la mort de Williamson, l'éditorial de *Nature* esquissait ainsi les traits marquants du disparu. « Comme la plupart des penseurs originaux, il était quelque peu tenace dans ses opinions, et enclin à se montrer dogmatique dans leur expression. Ses croyances étaient trop durement acquises pour être rejetées avec légèreté... Il avait un sens élevé du devoir et des responsabilités de sa position comme représentant de la science. Quoique, comme bien des hommes forts, il aimât le pouvoir, ce n'était pas du tout un homme intéressé. Il méprisait les artifices grâce auxquels les hommes de moins grande envergure et plus ambitieux cherchent à gagner la faveur. »

Chemicus



## Les livres

### Analyses des livres reçus

***Metal ions in biological systems. Vol. 2 : Mixed-ligand complexes,***  
**par Helmut Sigel,**  
**publié par Marcel Dekker Inc., New York, 1973 ; 294 p. ;**  
**U.S. \$ 25,25.**

Le deuxième volume de cette série est consacré aux complexes métalliques à coordinats mixtes (par exemple : amino-acides et peptides). On y trouve d'intéressantes données sur la formation, la stabilité, la réactivité et la structure de tels complexes. Cet ouvrage comprend cinq chapitres :

*Les complexes d'ions métalliques mixtes amino-acides-peptides ;* par R. P. Martin, M. Petit-Ramel et J.-P. Scharff (61 pages, 204 références).

*Aspects structuraux et formation en solution de complexes à coordinats mixtes ;* par H. Sigel (63 pages, 174 références).

*Étude cinétique de la formation de complexes à coordinats mixtes d'intérêt biologique ;* par V. S. Sharma et D. L. Leussing (40 pages, 27 références).

*Équilibre entre plusieurs métaux et coordinats ; un modèle pour les systèmes biologiques ;* par D. D. Perrin et R. P. Agarwal (40 pages, 128 références).

*Enzymes artificiels ;* par A. E. Martell (62 pages, 128 références).  
Cet ouvrage, par ailleurs, très intéressant, semble néanmoins réservé aux spécialistes ; tant par la façon dont les auteurs ont développé le sujet que par la nature même de ce dernier.  
G. Cahiez.

***Treatise on analytical chemistry, Vol. 10, part 1: Theory and practice,***  
**par I. M. Kolthoff, P. J. Elving et E. B. Sandell éd.,**  
**publié par John Wiley, Chichester, 1972 ; 594 p. ; £ 9,85.**

Cet ouvrage est le dixième de la première partie du traité de chimie analytique, consacrée à la théorie et à la pratique des méthodes analytiques. Comme pour les précédents ouvrages, les Professeurs Kolthoff, Elving et Sandell, éditeurs de cette série, ont fait appel à des spécialistes pour rédiger chacun des chapitres qui le composent. Ceux-ci sont groupés 2 à 2, constituant les sections E, F et G de la partie I du Traité.

On trouve successivement :

Section E : Application des mesures (suite du vol. 9, partie I)

Chapitre 102 : *Analyse des gaz : conductivité thermique*, par R. Kieselbach et J. A. Schmit (77 pages, 131 références).

Il s'agit d'une mise au point extrêmement détaillée et complète de la technique d'analyse des gaz par conductivité thermique ; on y trouve rassemblés les principes de la méthode, ceux de sa mise en œuvre et dégagé son domaine d'application.

Chapitre 103 : *Analyse des gaz : détermination des gaz dans les métaux*, par W. S. Horton et C. C. Carson (127 pages, 289 références).

La détermination des gaz dans les métaux est un problème extrêmement important par ses incidences métallurgiques, aussi les auteurs ont-ils consacré ce chapitre aux différentes méthodes utilisées pour y déterminer trois gaz principaux : l'oxygène, l'hydrogène et l'azote.

## Section F : Principes de l'instrumentation

Chapitre 104 : *Concepts généraux de l'instrumentation pour l'analyse chimique*, par G. D. Patterson Jr (147 pages, 426 références).

L'instrumentation revêt pour l'analyste une importance particulière aussi, chacun pourra-t-il lire avec grand profit ce chapitre très complet ; il répond pratiquement à toutes les questions que l'expérimentateur propose sur le choix d'un appareil de mesure, sur sa conception, ses utilisations et ses possibilités.

Chapitre 105 : *Instrumentation automatique en continu pour des processus d'application*, par C. D. Lewis (111 pages, 285 références). On trouvera exposés dans ce chapitre, après une brève introduction, le problème de l'échantillonnage et des conditions de reproductibilité et de sélectivité requises, celui du choix des méthodes de mesure et enfin celui de l'exploitation des résultats.

## Section G : Préparation à la recherche analytique et à son utilisation

Chapitre 106 : *Étude des expériences dans la recherche en chimie analytique*, par F. H. Tingey (88 pages, 24 références).

Ce chapitre est consacré à l'application des méthodes statistiques pour la sélection des données expérimentales significatives recueillies. Chapitre 107 : *La littérature de chimie analytique*, par M. G. Mellon (33 pages, 14 références).

Il n'est point besoin de préciser le contenu de ce chapitre pour en faire saisir tout l'intérêt qu'il représente pour un analyste.

Au total ce livre est dans la lignée des précédents de la série et nous ne pouvons que le recommander très vivement aux chimistes analystes. G. Durand.

### *Internal rotation in molecules,*

*par W. J. Orville-Thomas,*

*publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1974 ; 606 p. ; £ 13,50.*

Aucun ouvrage d'ensemble n'avait été consacré aux méthodes d'étude de la rotation interne dans les molécules depuis celui de Mizushima qui faisait, en 1954, le point des connaissances acquises, essentiellement par spectroscopie infrarouge et Raman, par diffraction électronique et par mesure des moments dipolaires. Les possibilités techniques se sont depuis largement enrichies, justifiant parfaitement l'entreprise de W. J. Orville-Thomas et de ses coauteurs. On remarquera simplement, au départ, que le terme de « rotation interne » est pris, selon le cas, dans une acception plus ou moins large, se confondant dans certains chapitres avec celle de « dynamique conformationnelle ».

Après un bref chapitre historique de W. J. Orville-Thomas retraçant la voie qui a mené de Van't Hoff et Bischoff à Barton et Eliel, puis aux travaux les plus récents, F. G. Riddell présente sur des exemples choisis les méthodes chimiques d'étude des équilibres conformationnels des molécules cycliques (10 pages, 75 références), méthodes d'équilibration et méthodes cinétiques, et renvoie pour le bilan des résultats à l'article de Hirsch dans le premier volume des Topics in Stereochemistry. On reste dans le domaine des méthodes classiques avec C. P. Smyth qui illustre l'apport des mesures de moments dipolaires et des études de pertes et relaxation diélectriques à la connaissance de la rotation interne, en particulier dans le cas des molécules allongées (28 pages, 90 références).

Pour leur part, P. J. D. Park, R. A. Pethrick et B. H. Thomas montrent en détail comment les données des spectroscopies infrarouge et Raman peuvent se trouver enrichies par l'analyse des formes et intensités des raies en s'inspirant des méthodes d'autocorrélation mises au point pour la spectroscopie R.M.N. (57 pages, 217 références). Les équilibres conformationnels de nombreux alcanes (incluant divers polymères) sont ainsi discutés et les résultats réunis sous forme de tables.

Nous restons dans le domaine de la spectroscopie avec J. A. Ladd et H. W. Wardale qui présentent les possibilités d'étude par R.M.N. et R.P.E. des rotamères simples (41 pages, 52 références). Les différentes formulations de la théorie de l'échange en R.M.N. (y compris en résonance multiple et en échos de spins), la description de l'effet des processus intramoléculaires sur les spectres R.P.E. précèdent quelques exemples d'analyse conformationnelle (nitroxydes, ...). On trouve ensuite, tout naturellement, l'apport de la spectroscopie de microondes (59 pages, 152 références). N. L. Owen détaille les méthodes d'analyse de la perturbation par les mouvements internes des spectres de rotation pure, méthodes qu'il illustre par l'exemple du fluorofomate de méthyle en insistant sur le cas des systèmes possédant plusieurs mouvements internes plus ou moins étroitement couplés entre eux ; des tables rassemblent les résultats les plus intéressants sur des petits cycles ou sur des molécules aliphatiques simples. Deux chapitres parallèles portent sur l'utilisation des fréquences de torsion pour le calcul des barrières à la rotation interne (A. V. Cunliffe, 37 pages, 44 références) — dans le cas d'une toupie simple avec ou sans axe de symétrie ou dans celui d'une molécule possédant plusieurs groupements toupies symétriques — et sur la détermination de ces fréquences à partir des spectres infrarouges et Raman ou de diffusion inélastique des neutrons de molécules simples (G. Allen et S. Fewster, 29 pages, 36 références).

Nous retrouvons les méthodes non-spectroscopiques d'étude des

équilibres conformationnels avec S. M. Walker qui présente les techniques d'absorption et de relaxation acoustiques ; en conjonction avec d'autres, comme la R.M.N., elles offrent en effet une riche information sur la géométrie et le réarrangement des conformères (39 pages, 52 références). Pour sa part, la diffraction électronique permet, grâce au calcul électronique, l'analyse de la distribution radiale de molécules non rigides, comme le montre A. H. Clark (60 pages, 192 références) qui traite en détail le cas des dérivés de l'éthane et des homologues (disilanes, etc.) avant de passer plus brièvement en revue divers cas typiques de molécules cycliques ou non possédant un ou plusieurs degrés de liberté ; les limites de précision actuelles montrent à la fois l'intérêt des résultats obtenus sur la géométrie des conformères et la nécessité d'une information plus précise sur les équilibres eux-mêmes.

La capacité qu'ont les calculs *ab initio* de fournir des estimations utiles sur les barrières de potentiel est ensuite discutée par A. Veillard (40 pages, 136 références). La qualité des résultats obtenus par des méthodes de type S.C.F. dans des cas simples comme l'éthane ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet d'espérer que l'on en obtiendra de semblables pour des molécules plus complexes, une fois résolu le problème de l'optimisation des méthodes de calcul.

L'objectif de l'ouvrage change complètement avec les deux derniers chapitres : l'un, de V. M. Gittins, E. Wyn-Jones et R. F. M. White, traite de l'analyse conformationnelle et plus particulièrement de l'inversion de cycle des dioxannes-1,3 et des sulfites cycliques par les diverses méthodes déjà exposées ; quatorze pages de tableaux rassemblent les données thermodynamiques les plus significatives sur les dioxannes, tandis que la discussion met en évidence la finesse des analyses réalisées (56 pages, 123 références). Enfin, R. J. Abraham et E. Brietschneider font le point sur les effets du milieu sur les équilibres conformationnels et rotationnels en rassemblant les observations souvent éparpillées faites sur ce sujet et en se livrant à une critique serrée des comparaisons que l'on peut en tirer par suite de la variété immense des conditions expérimentales. Ce chapitre, le plus long de l'ouvrage (104 pages, 196 références) constitue certainement la mise au point la plus valable sur le sujet auquel R. J. Abraham s'est attaché depuis près de dix ans, à partir de la R.M.N. G. Mavel.

### *Chemical reactivity and reaction paths,*

*par Gilles Klopman,*

*publié par John Wiley, Chichester, 1974 ; 396 p. ; £ 10,60.*

Cet ouvrage est avant tout une approche des problèmes de la réactivité chimique à partir de la mécanique quantique. Il ne faut pas cependant que le chimiste organicien soit effrayé *a priori* par l'utilisation de cet outil. Si les premiers chapitres comportent un certain nombre de calculs et l'exposé de diverses théories, il faut souligner que l'ensemble de l'ouvrage est conçu de manière à présenter au fur et à mesure de la lecture de moins en moins de théorie et de plus en plus de résultats expérimentaux, souvent inédits, destinés à illustrer les différents problèmes évoqués.

Chacun des chapitres est écrit par un ou plusieurs spécialistes, différents, ce qui permet, sur certains points, d'avoir un problème abordé suivant différentes approches. Le lecteur est ainsi amené à se faire une opinion personnelle et à juger sur des résultats concrets de la validité des différentes approches en fonction de ses problèmes propres.

Le sommaire de l'ouvrage est le suivant :

Réactivité chimique et chemin réactionnel : introduction et généralités, par G. Klopman.

Calcul empirique et semi-empirique de la réactivité chimique (38 références) (problème de la molécule H<sub>2</sub>, basicité des azulènes, vitesse de solvolysse et résonance homoallylique, réarrangement de Fritsch et de Cope, S.N. aromatique, S.N. et S.E. sur le carbone saturé), par M. Simonetta.

Interactions intermoléculaires (applications de la théorie des orbitales moléculaires aux réactions chimiques) (124 références), par H. Fujimoto et K. Fukui.

Théorie généralisée des perturbations de la réactivité chimique et applications (67 références), par G. Klopman.

Réactivité nucléophile (204 références), par R. F. Hudson.

Réactivité électrophile : le concept général du carbocation et son rôle dans les réactions électrophiles des alcanes (bases  $\sigma$ ) (31 références), par G. A. Olah.

Réactions de cyclo-addition : une approche théorique simple (123 références), par W. C. Herndon, J. Feuer, W. B. Giles, D. Otteson et E. Silber.

Réactions photo-chimiques : diagrammes de corrélation et barrière énergétique (40 références), par J. Michl.

Réactions ioniques en phase gazeuse : étude par I.C.R. (68 références), par R. C. Dunbar.

Ce livre présente donc essentiellement les principes de différentes théories et leur application dans de nombreux exemples variés, sans faire intervenir de calculs sophistiqués.

Il s'adresse donc avant tout au chimiste désireux de comprendre la logique de la réactivité chimique, ceci afin de lui donner la possibilité de prédire et d'interpréter les réactions nouvelles qu'il sera appelé à rencontrer.

D. Bernard.

**Spectrometric identification of organic compounds, 3rd édition,**  
**by R. M. Silverstein, G. Clayton Bassler and Terence C. Morill,**  
**publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1974 ; 340 p. ;**  
**£ 7,40.**

Cette 3<sup>e</sup> édition de « Spectrometric identification of organic compounds », dont la parution est nécessitée par l'évolution des méthodes spectroscopiques, répond aux mêmes objectifs que la première édition qui a vu le jour il y a plus de 10 ans maintenant.

C'est donc avant tout, d'après ses auteurs, un ouvrage d'introduction à la détermination de la structure des composés organiques à l'aide des méthodes spectrales; mais à l'usage, le terme « introduction » doit être pris dans un sens large, car ce livre permet aux chimistes organiciens de synthèse de résoudre la majorité des problèmes structuraux qui leur sont posés.

Les changements les plus importants affectent le chapitre 4 qui traite de la Résonance Magnétique Nucléaire: certaines explications ont été revues tandis que des paragraphes nouveaux, tel celui traitant des chélates de terres rares, sont introduits. Des modifications, moins importantes, sont également observées dans les chapitres 2 (spectro de masse), 3 (I.R.) et 5 (U.V.). Les chapitres 6 et 7 présentent respectivement des spectres avec interprétation et sans interprétation (mais avec référence au Beilstein). Le chapitre 8 qui contenait des spectres sans référence a été supprimé pour à la fois conserver un volume raisonnable à l'ouvrage et pour lutter contre le vieillissement rapide de ce genre de problème dont la solution tombe vite dans le domaine public.

Globalement cette 3<sup>e</sup> édition comporte un nombre accru de références, de spectres de produits usuels (solvants, ...) et de spectres caractéristiques des différents exemples cités.

Les tables de données spectrales sont très complètes et parfois trop, notamment pour les données R.M.N., ce qui, dans une première approche, est une cause de complications. Enfin, des tables d'incréments permettent la prévision de spectres de produits nouveaux.

Ce livre, qui montre l'importance de l'utilisation simultanée de diverses méthodes spectrales pour la détermination des structures et qui donne effectivement les moyens d'opérer, ne s'adresse donc pas seulement à des étudiants, comme le précisent les auteurs, mais principalement au chimiste organicien de synthèse qui trouvera là un outil indispensable dont la possession au laboratoire l'aidera à résoudre un grand nombre de problèmes structuraux.

D. Bernard.

**Wheat, chemistry and technology,**  
**par Y. Pomeranz,**  
**publié par American association of cereal chemists, Saint-**  
**Paul, Minnesota, 821 p. ; 2<sup>e</sup> édition revue 1971.**

Cet ouvrage américain très spécialisé est remarquable par la place honorable qu'il fait aux travaux des chimistes de l'École Française de meunerie. Il est utile de signaler que le rôle fondamental des SH s'oxydant en S — S au cours du pétrissage de la pâte à pain a été décrit dès 1936, par Balls et Hale (Cereal Chem., 13, 656) — ainsi qu'il est dit dans ce livre — et que ce phénomène a fait l'objet depuis d'une vingtaine de mémoires dont on trouvera les citations dans le chapitre « rhéologie » écrit par A. H. Bloksma (de Wageningen). L'auteur indique que l'alvéographe de Chopin est utilisé en France et en Belgique; je l'ai vu fonctionner en Angleterre, chez Kent-Jones, à l'Institut des Céréales de Berlin, au Laboratoire de recherche sur les Céréales de Chapingo, près Mexico... L'ouvrage se termine par un index alphabétique de 22 pages, qui donne une certaine unité à un ensemble encyclopédique écrit par 25 spécialistes. Les protéines, les ferments de la farine de blé, sont décrits avec soin. Les botanistes y trouveront l'anatomie du caryopse du blé. Les diverses variétés de blés sont décrites dans un autre volume.

Louis Genevois.

**Catalysis reviews,**  
**édité sous la direction de Heinz Heinemar,**  
**publié par Marcel Dekker, New York,**  
**Vol. 7, 1973 ; 311 p. ; \$ 21,50. Vol. 8, 1974 ; 347 p. ; \$ 25,50.**

Ces deux volumes sont les derniers de la série sous sa forme actuelle : cette première génération d'ouvrages a fourni un ensemble de mises au point sur les problèmes de catalyse en mettant l'accent sur les aspects interdisciplinaires de cette science, mais en délaissant quelque peu les questions de génie chimique.

La nouvelle série, qui débutera avec le volume 9, prendra le nom de Catalysis Reviews Science and Engineering et son contenu, d'après le comité de rédaction, devra témoigner de l'importance croissante de l'ingénierie des réactions catalytiques.

Le volume 7 fait une large place à la catalyse sur métaux. G. A. Somorjai traite de la structure superficielle des monocristaux de platine et de leur action catalytique. Cet exposé qui fait appel à des techniques telles que la diffraction des électrons lents, la spectroscopie d'électrons Auger et la spectroscopie de masse, souligne bien l'aspect

interdisciplinaire de la catalyse. Il met en évidence l'intérêt de rencontres entre les physiciens travaillant sur les phénomènes de surface (de plus en plus nombreux en France comme en a témoigné le Colloque sur l'adsorption sur les métaux de transition qui s'est tenu en Alsace en mai 1974) et les praticiens de la catalyse.

L'article de A. D. O. Cinneide et J. K. A. Clarke, « Catalyse sur métaux supportés », donne un aperçu des problèmes de caractérisation présentés par cette catégorie de catalyseurs; mais le lecteur quelque peu averti restera sur sa faim. Par contre l'exposé de E. G. Allison et G. C. Bond sur « la structure et les propriétés catalytiques des alliages palladium-argent et palladium-or » apportera de nombreux et précieux renseignements aux chercheurs, maintenant nombreux, qui s'intéressent aux catalyseurs bimétalliques.

Les traceurs isotopiques radioactifs (<sup>14</sup>C, T) ou non (<sup>18</sup>O, <sup>15</sup>N, <sup>13</sup>C) sont de plus en plus utilisés dans les études de catalyse et d'adsorption, le principal obstacle restant leur prix élevé. P. H. Emmett rend compte de leurs différentes possibilités d'emploi :

étude de la chimisorption des molécules et de la nature de la surface du catalyseur;

mesure de la contribution des atomes du solide à la réaction catalytique; élucidation des détails du mécanisme catalytique.

Cet exposé laisse de côté le cas du deutérium, vaste sujet traité par R. L. Burwell :

réactions d'échange isotopique;

aspects stéréochimiques des réactions d'échange;

hydrogénation et isomérisation des molécules insaturées;

emploi de molécules spécifiquement marquées;

nature des atomes d'hydrogène superficiels;

identification des étapes limitantes.

La Résonance Magnétique Nucléaire n'a peut-être pas connu dans les études d'adsorption la même fortune que sa sœur jumelle la Résonance paramagnétique Électronique. L'article de Derouane, Fraissard, Frippat et Stone permet de faire le point sur les possibilités de cette technique et montre que les efforts entrepris jusqu'à présent sont surtout dus aux physiciens et qu'un champ d'expérience assez vaste reste ouvert aux chimistes préoccupés par les phénomènes de surface. Ces expériences concernent l'étude des temps de relaxation, l'examen du déplacement chimique, l'analyse des largeurs de bande, et les techniques de double résonance électron-noyau (Endor) ou noyau-électron (Nedor).

Enfin une équipe de chercheurs de Séville (Trillo, Munuera, Criado) traite de la décomposition catalytique de l'acide formique sur les oxydes métalliques.

Le volume 8 de la série reflète peut-être mieux que le précédent l'aspect interdisciplinaire de la catalyse. Ainsi on y trouvera un exposé sur les efficacités des catalyseurs enzymatiques et des catalyseurs solides et les densités de sites des catalyseurs solides (R. W. Maatman). La publication de cet article paraît opportune à une époque où de nombreux expérimentateurs agitent la notion de « turn over number » ou « activité de site » (nombre de molécules de substrat réagissant par unité de temps et par site actif).

A l'opposé de cette incursion aux frontières des sciences biologiques le lecteur trouvera une étude à caractère économique sur le styrène monomère (W. K. Kaeding).

Par ailleurs un certain nombre de mises au point et de réflexion sont centrées soit sur des réactions ou mécanismes réactionnels :

production catalytique de méthane (« methanation ») par G. A. Mills et F. W. Steggen;

hydrogénation homogène assymétrique et relations apparentées (L. Marko et B. Heil);

état des idées sur le mécanisme d'oxydation catalytique des hydrocarbures (L. Ya. Margolis);

soit sur des catalyseurs :

catalyseurs à l'oxyde de fer pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène en présence de vapeur d'eau (E. H. Lee);

aperçu récent sur la catalyse par les sulfates métalliques solides (L. Takeshita, R. Ohnishi, K. Tanabe);

soit sur des méthodes d'étude de catalyseurs solides. Dans cette catégorie on notera :

la comparaison des méthodes de détermination de l'acidité de surface de catalyseurs solides (L. Forni). Cet exposé apporte une clarification indispensable dans un domaine très étudié où la terminologie n'a pas la même signification pour tous ceux qui l'emploient. L'auteur traite de la détermination de la force des centres acides et de leur densité par un grand nombre de méthodes, tout en évaluant les limites de ces méthodes et les conditions de leur bon emploi;

la résonance paramagnétique électronique de l'oxygène absorbé (J. H. Lunsford);

la détermination de la taille des particules de métal sur les catalyseurs métalliques supportés (T. E. Whyte Jr).

Enfin P. A. Sermon et G. C. Bond analysent un phénomène mis en évidence il y a 10 ans et qui a fait couler beaucoup d'encre : le « spill over » de l'hydrogène c'est-à-dire la migration des atomes d'hydrogène depuis le site de formation (métal par exemple), jusqu'à un site réactionnel d'un autre type (sur le support par exemple).

Les auteurs traitent d'abord des méthodes de détection du « spill over » puis examinent les facteurs qui l'influencent.

En conclusion, étant donné la variété des sujets traités ces deux ouvrages intéressent les praticiens de la catalyse de tous horizons.

Certains articles seront également précieux pour les métallurgistes et les physiciens s'intéressant aux phénomènes de surface (volume 7 en particulier).

Il n'est donc pas vain d'espérer que la nouvelle génération de la série *Catalysis reviews*, tout en demeurant une précieuse source d'information pour la recherche fondamentale en catalyse, contribue à rapprocher celle-ci des secteurs « recherche appliquée » et « développement de procédés ».

F. Bozon-Verduraz.

***The chemistry and biochemistry of the sulfhydryl group in amino acids, peptides and proteins,***  
par Mendel Friedman,  
publié par Pergamon Press, Oxford, 1973; 485 p.; £ 7,5.

Cet ouvrage ne fait pas double emploi avec l'ouvrage de Jocelyn analysé par nous (*Actualité chimique*, n° 3, juin 1973, p. 38). Curieusement, l'auteur, qui appartient aux services de la recherche agronomique des États-Unis, à Berkeley, raisonne constamment en chimiste théoricien, préoccupé de mesurer les aptitudes réactionnelles de la fonction SH, vis-à-vis des divers réactifs courants. Il utilise simultanément l'étude des vitesses de réaction, des spectres d'absorption U.V., des spectres Raman, etc... Il insiste sur l'effet structural, qui est fondamental. Il cite de nombreux mémoires, généralement européens, sans aller toutefois jusqu'à citer les mémoires français sur la question. Il étudie la dissociation des protons, la réaction avec les métaux de transition, les réactions d'oxydation, les additions nucléophiles; l'auteur, spécialiste de la laine, donne à l'occasion de très intéressantes réactions des kératines réduites. Il consacre une page à la féline secrétée par les chats, où la cystéine est combinée par son S à un carbone tertiaire d'un pentanol, réaction qui peut s'obtenir biologiquement avec le pyrophosphate d'isopentényle, précurseur des stéroïdes. L'auteur décrit longuement, à juste titre, les réactions entre sulfhydryles et disulfures, il décrit les réactions de thiolation, et de synthèses de peptides. L'analyse approfondie de l'activité réactionnelle très variable des SH, lui permet de décrire des SH actifs et inactifs des protéines et des enzymes.

L'auteur n'ignore pas les SH de la farine de blé; l'antique procédé du pétrissage de la pâte est une oxydation de SH en S—S, entre macromolécules de gluten, l'inégalité des valeurs boulangères des farines repose sur l'inégalité du taux des SH réactionnels, qui va de 3 à 12 en microéquivalents par gramme de protéine.

Le rôle des SH dans les biosynthèses (transthioliations, transméthylation) est décrit rapidement, mais clairement, ainsi que dans les métabolismes, les détoxifications notamment. Un long et bon chapitre de pharmacologie et de chimie médicale termine l'ouvrage, certaines formes de rhumatismes coïncident avec une réduction considérable des SH du sérum sanguin..., des accidents rhumatismaux ont été obtenus par des agents bloquant les SH. La sénescence pourrait être combattue par des agents restaurant le taux normal de SH des tissus.

La protection contre les rayons ionisants est classiquement assurée par des SH...

Cet ouvrage sera donc utile à l'organicien (réactivité fonction de l'ensemble de la molécule), au biochimiste, au chercheur médical, au pharmacologue.

Louis Genevois.

***Interpretation of mass spectra, 2<sup>e</sup> édition,***  
par F. W. McLafferty,  
publié par Addison-Wesley et W. A. Benjamin Inc. Reading (Massachusetts); 1973; 278 p.; \$ 7,50.

L'importance croissante de la spectrographie de masse a conduit l'auteur à présenter une deuxième édition de son ouvrage depuis longtemps classique. La spectrographie de masse est actuellement une des plus importantes méthodes de détermination des structures des molécules organiques. Elle est exposée dans des cours de chimie même élémentaires.

Les grandes lignes du plan ont été conservées. Nous les rappelons sommairement: introduction, formules élémentaires, ion moléculaire, mécanismes de fragmentation des ions, recherche des structures moléculaires, spectres de masse des familles les plus communes, techniques auxiliaires, réactions de décomposition unimoléculaire. Des améliorations ont été introduites dans la présentation de chaque chapitre.

L'importance croissante du couplage d'un appareil de chromatographie gazeuse avec un spectrographe de masse est mise en évidence. Un perfectionnement consiste à relier l'ensemble précédant avec un calculateur qui permet, en principe, l'identification quasi automatique des composés. Il est possible, à la limite, de travailler sur des quantités de l'ordre de  $10^{-9}$  g et d'obtenir en quelques heures l'analyse de mélanges contenant jusqu'à une centaine de composants.

Il est inutile d'insister sur l'intérêt et sur l'importance de cet ouvrage vraiment fondamental dans le domaine. Il est remarquable que ce cours qui se place à un très haut niveau soit accessible à un débutant par la clarté de l'exposé, les nombreux exemples, les reproductions de spectres et les tableaux d'abondance relative.

M. Durand.

***Microbial life in the soil. An introduction,***  
par Tsutomu Hattori,  
publié par Marcel Dekker, New York, 1973; 473 p.; \$ 19,50.

Cet ouvrage, qui se veut d'initiation, prend place dans une collection qui comprend un traité de biochimie du sol en 2 volumes, un de chimie organique du sol en 2 volumes, et un des substances humiques. Ce volume décrit en principe les bactéries, les champignons inférieurs, les algues du sol, sans entrer dans la description des genres et des espèces. — Un premier chapitre de 40 pages esquisse sommairement l'histoire biologique du globe. — Ensuite vient un panorama de la flore microbienne des sols, et un essai sur la dissémination de ces organismes. La physiologie des microorganismes est esquissée ensuite en 60 pages. Les interactions entre microorganismes sont décrites en 50 pages; les antibiotiques sont seulement signalés en une page. L'action des colloïdes, principalement argileux, fait l'objet d'un chapitre original de plus de 50 pages, complété par 50 autres pages sur les agrégats du sol et leur importance dans la distribution, la multiplication des organismes, ces deux chapitres fondés sur des travaux japonais, dont des travaux de l'auteur. L'action sur la croissance des végétaux supérieurs est soigneusement étudiée en 40 pages. 40 autres pages sont consacrées à la géochimie. Ce traité ne fait pas double emploi avec les ouvrages européens (Pochon, Dommergues et Duchaufour, Winogradski, Burges) et apporte une intéressante dose d'expériences originales faites au Japon.

Louis Genevois.

***Molecular biology, biochemistry and biophysics, Vol. 5, Optical activity of proteins and other macromolecules, 2<sup>e</sup> édition revue et augmentée,***  
par B. Jirgensons,  
publié par Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 1973; 200 p.; 71 fig.; DM 59,80; U.S. \$ 23,10.

La publication d'une seconde édition 4 ans après la première, démontre l'intérêt exceptionnel d'un ouvrage en apparence étroitement spécialisé, en réalité fondamental pour l'étude de la structure des protéines et des acides nucléiques de haut poids moléculaire. Polypeptides et protéines absorbent dans l'ultraviolet lointain; ils ont un pouvoir rotatoire qui, au voisinage de la bande d'absorption, montre un « effet Cotton » positif important: le pouvoir rotatoire passe par un maximum, puis s'annule brutalement, passe par un minimum très accusé. Le phénomène apparaît déjà sur des polypeptides simples synthétiques, à condition que l'enchaînement des aminoacides soit hélicoïdal; il subsiste pour des chaînes irrégulièrement repliées. L'auteur a mesuré lui-même cet effet sur un grand nombre de protéines pures, généralement des enzymes; il est parfaitement mesurable sur des solutions de quelques décigrammes par litre, sous des épaisseurs de l'ordre du centimètre. La dénaturation de la protéine par un détergent tel que le dodécylsulfate modifie totalement la courbe de dispersion du pouvoir rotatoire. Cette méthode donne donc un moyen d'apprécier la conformation des protéines, en fonction du milieu, des agents chimiques tels que les réducteurs des liaisons disulfures; elle complète admirablement les méthodes de diffraction aux rayons X, très pénibles, et limitées aux produits cristallisés.

L'effet Cotton n'est pas le seul phénomène observable; la mesure du dichroïsme circulaire apporte des renseignements complémentaires; l'action d'un champ magnétique important (49 000 gauss.) modifie l'un et l'autre phénomène; dans le cas des hémoglobines, hémoglobine et oxyhémoglobine ont des courbes complètement différentes de dichroïsme circulaire magnétique, le champ magnétique pouvant centupler les effets. L'intérêt biologique est souligné par le fait que les acides ribonucléiques et désoxyribonucléiques ont des comportements nettement différents.

Ces méthodes ont été appliquées avec succès à l'étude des protéines et des acides nucléiques dans les ribosomes, les virus, et les phages, d'une part, les diverses lipoprotéines du sérum sanguin d'autre part. Il est mélancolique de constater que des méthodes optiques découvertes en France, autrefois largement pratiquées chez nous, permettent aujourd'hui outre-Atlantique des applications biologiques sans exagérations sensationnelles. 700 mémoires publiés de 1960 à 1973 sont cités.

Louis Genevois.

### Conférences de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette

Mardi 11 mars 1975, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. le Docteur A. M. Michelson (Institut de Biologie Physico-chimique, Paris) :

*Aspects du métabolisme de l'oxygène moléculaire.*

Jeudi 24 avril 1975, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. le Professeur J. P. Bolton (University of Western, Ontario, Canada) :

*The primary photochemistry of photosystem I in green plant photosynthesis.*

### Conférences de l'A.D.B.S.

L'Association Française des Documentalistes et des Bibliothécaires Spécialisés organise une réunion commune avec la Société Chimique de France, le mardi 18 mars 1975, à 14 h 30, dans le grand amphithéâtre de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris (5<sup>e</sup>). Cette réunion remplace celle du 28 novembre 1974 qui a été supprimée.

Les deux exposés suivants seront présentés :

*Sur le système I.N.P.A.D.O.C., par le Dr. W. Wratschko (Université de Vienne).*

L'I.N.P.A.D.O.C., organisme international, regroupe et édite un certain nombre de données fondamentales (numéros et dates de demande de divulgations et/ou de publications, de priorités, noms de brevetés et/ou des inventeurs, indices de classification internationale et titres pour certains pays) sur les brevets de 26 pays. Le conférencier traitera des possibilités d'exploitation de cet ensemble documentaire disponible sous la forme de bandes magnétiques ou de microfiches, notamment son utilisation dans l'orientation de la stratégie de recherche, dans la surveillance de sujets ou de déposants spécifiques, dans la recherche d'antériorités et de correspondances en matière de propriété industrielle.

*Résultats d'un nouveau système intégré de diffusion sélective et de stockage des informations chimiques, par MM. G. Sag et L. Papp.*

On présente les performances de B.D.O.C., programme mis au point par l'atelier de calculs de l'Oréal. Ce système d'explo-

tation de base de données en standard distribution format, en vue de diffusion sélective des informations, permet la mise en mémoire semi-automatique des renseignements pertinents, l'exécution mécanisée des commandes de documents et l'établissement automatique des statistiques de pertinence en trois étapes : constitution des profils, sélection des documents, édition.

### Journée d'étude sur la cinétique hétérogène

Une journée d'étude sur la cinétique hétérogène sera organisée le 20 mars 1975, à l'U.E.R. des Sciences de Limoges, par le Laboratoire de chimie minérale et de cinétique hétérogène (M. Billy) sous le patronage de la Société de Chimie Physique.

Le programme est le suivant :

9 h, 9 h 30, *Considérations sur la morphologie et les mécanismes de croissance des couches d'oxyde obtenues lors de l'oxydation de certains métaux et alliages*, par C. Coddet \*, X. Lucas \*\*, P. Sarrazin \*\*\* et G. Béranger \*.

(\* Laboratoire des matériaux, département de génie mécanique, Université de Technologie, Compiègne, \*\* Laboratoire de métallurgie physique, Université Paris sud, Centre d'Orsay, \*\*\* Laboratoire d'adsorption et réaction de gaz sur solides, École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble, Saint-Martin-d'Hères.)

9 h 30, 10 h, *Considérations sur les mécanismes de croissance des trichites au cours des réactions gaz-métal*, par F. Motte \*, C. Coddet \*\*, M. Azzopardi \* et P. Sarrazin \*.

(\* Laboratoire d'adsorption et réaction du gaz sur solides, École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble, Saint-Martin-d'Hères, \*\* Laboratoire des matériaux, Département de génie mécanique, Université de Technologie, Compiègne.)

10 h, 10 h 30, *Étude cinétique de la sulfuration de l'argent par le soufre vapeur et le sulfure d'hydrogène*, par M. Lambertin et J. C. Colson.

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences Mirande, Dijon.)

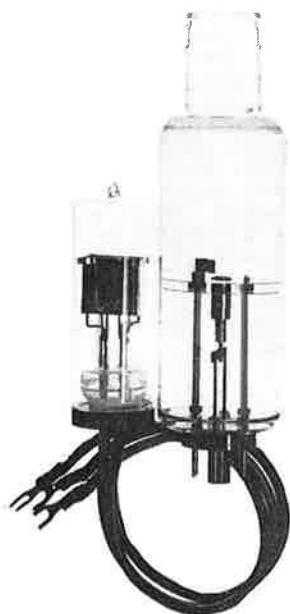
10 h 30, Pause.

11 h, 11 h 30, *Comportement de revêtements de nitrure de zirconium en atmosphère oxydante*,

par H. F. Ayedi, M. Caillet et J. Besson. (Institut National Polytechnique de Grenoble.)



## LAMPES A CATHODE CREUSE



## LAMPES A DEUTERIUM

Catalogue gratuit sur demande

« Analytical Accessories »

- Lampes à cathode creuse et lampes à Deuterium.
- Spectrophotométrie UV, visible et IR.
- Spectrométrie R.M.N.
- Détecteur IR du type Golay.

**ORIEL  
SARL**

39, rue des Haies  
75020 PARIS  
Tél. : 370-38-31

Télex : 22064 F ETRAVE  
+ EXT. 4603

11 h 30, 12 h, *Comportement de plaquettes de nitrure de zirconium en atmosphère d'oxygène,*

par J. Desmaison et M. Billy.  
(Laboratoire de chimie minérale et cinétique hétérogène, U.E.R. des Sciences de Limoges.)  
12 heures, Vin d'honneur offert par l'U.E.R. des Sciences de Limoges.  
12 h 45, Déjeuner servi dans un restaurant proche de Limoges.

14 h 30, 15 h, *Cinétique des réactions hétérogènes: relation entre les courbes thermogravimétriques et les courbes microcalorimétriques dans le cas d'une cinétique réglée par un ou deux processus limitants,*

par A. Souchon, M. Soustelle et R. Lalauze.  
(Groupe de chimie physique du solide, Centre de chimie, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.)

15 h, 15 h 30, *Influence de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique de réaction de formation du trioxotitanate de baryum à partir du carbonate de baryum et du dioxyde de titane,*

par G. Thomas, M. Cournil et M. Soustelle.  
(Groupe de chimie physique du solide, Centre de chimie, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.)

15 h 30, Pause.  
16 h, 16 h 30, *Rôle du flux thermique à l'interface dans l'interprétation de l'effet Smith-Topley,*

par G. Bertrand, Prud'homme, M. Lallemand et G. Watelle.  
(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences Mirande, Dijon.)

16 h 30, 17 h, *Transitions de second ordre dans les systèmes hétérogènes réagissants,*

par B. Beden, M. J. Croissant et G. Valensi  
(Laboratoire de chimie I, Université de Poitiers.)

17 h, 17 h 30, *Relations entre l'évolution thermique d'un hydrate et sa structure cristalline. Cas de l'oxalate  $BaC_2O_4$ ,  $H_2C_2O_4$ ,  $2 H_2O$ .*

par J. C. Mutin, Dusausoy et G. Watelle.  
(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences Mirande, Dijon.)

Sur les 30 mn allouées à chaque communication, il est souhaitable de réserver 10 mn pour la discussion.

Pour tous renseignements, s'adresser à M. J. Desmaison, Laboratoire de chimie minérale et cinétique hétérogène de l'U.E.R. des Sciences, 123, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges. (Tél. : (55) 77-57-15, poste 486).

### Applications chimiques de la spectrométrie Raman laser

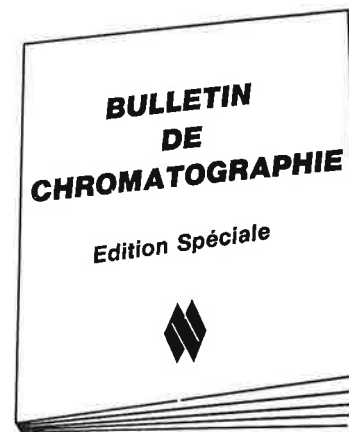
La Division de chimie analytique de la Société Chimique de Belgique, organise une journée d'étude sur ce thème, le vendredi 9 mai 1975, dans l'amphithéâtre de chimie de l'Université de Liège au Sart-Tilman.

Pour tous renseignements s'adresser au professeur G. Michel, 30, rue Joseph Bovy, 4920 Embourg (inscription avant le 10 avril).

### Table ronde sur les applications analytiques des méthodes polarographiques et voltampérométriques récentes

Organisée par le Laboratoire de chimie analytique III (MM. O. Vittori et M. Porthault) de l'Université Lyon I, avec la collaboration de l'équipe de recherche du C.N.R.S. n° 100 (Mme Bréant), cette Table ronde se tiendra le jeudi 22 et le vendredi 23 mai 1975.

# VIENT DE PARAITRE



## SOMMAIRE DE LA DERNIERE EDITION :

- Analyse séquentielle pour une purification rapide des produits naturels.
- Une dimension nouvelle dans les analyses pharmaceutiques.
- Analyse des huiles essentielles par CPG à grande vitesse.
- Distribution des polymères par poids moléculaires. (CPG à grande vitesse).
- Kit de phase pour chromatographie gazeuse.

Pour chacun de ces titres, un résumé vous donne des renseignements sur les techniques de Chromatographie Liquide à grande vitesse, dans les applications ci-dessus.

Si l'un de ces articles présente un intérêt pour vous, une carte-réponse dans le Bulletin vous permet alors d'en recevoir le détail complet.

En outre, ce bulletin vous tiendra au courant de ce qui se passe en Chromatographie Liquide, en France et dans le monde.

MAIS AVANT, abonnez-vous gratuitement à ce Bulletin en nous envoyant votre carte.

Aucun engagement de votre part, bien sûr.



**WATERS ASSOCIATES S.A.**  
14 AVENUE GEORGES CLEMENCEAU  
93350 LE BOURGET  
TEL. : 284-33-58 ET 284-42-75



Les différents thèmes abordés seront répartis comme suit :

Jeudi 22 mai, de 9 heures à 12 heures :

*Techniques polarographiques impulsionnelles et à tension alternative surimposée.*  
1. Bref rappel d'actualisation sur les deux méthodes.  
2. Applications inorganiques et organiques.

Jeudi 22 mai, de 14 heures à 18 heures :

*Électrodes solides. Applications à la redissolution anodique sur film Hg.*

Vendredi 23 mai, de 9 heures à 12 heures :

*Problèmes relatifs aux applications en milieu non aqueux.*

En raison du nombre limité de places, il sera nécessaire de s'inscrire au préalable avant le 30 avril. Lors de vos réponses, veuillez indiquer les thèmes que vous souhaiteriez voir aborder dans les discussions. Pour les inscriptions et les renseignements complémentaires, s'adresser à MM. O. Vittori et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université de Lyon 1, 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne. Tél. : (78) 52.07.04 - Postes 36.17 et 37.89.

## 1<sup>er</sup> symposium international de chimie hétérocyclique minérale

Ce symposium se tiendra à la Faculté des Sciences de Besançon du 16 au 19 juin 1975. Le programme de travail, divisé en deux groupes et sept sections, comprendra : 1<sup>er</sup> Groupe (Présidence de M. le Professeur O. Glemser) :

1. Partie théorique et méthodes d'étude des hétérocycles minéraux.
2. Hétérocycles dérivés du bore (Bore-azote, Bore-oxygène).
3. Hétérocycles contenant du soufre (Soufre-azote, Soufre-oxygène).
4. Hétérocycles contenant du phosphore. 2<sup>e</sup> Groupe (Présidence de M. le Professeur Wannagat) :
5. Hétérocycles contenant du silicium.
6. Cycles condensés et en cage.
7. Autres hétérocycles, sélénium, carbone, Étude de quelques polymères dérivés de l'ensemble de ces hétérocycles et leurs applications, particulièrement en électrochimie.

Des conférences plénières seront données par :

M. le Professeur O. Glemser (Directeur Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen) : *Recent investigations on sulfur-nitrogen-halogen ring compounds.*  
M. le Professeur Kurt Niedenzu (University of Kentucky U.S.A.) : *Research on cyclic boron-nitrogen-compounds.*

M. le Professeur R. A. Shaw (Birbeck College, University of London) : *The reactions of halogenocyclophosphazenes with nitrogeneous bases.*  
M. le Professeur Ulrich Wannagat (Directeur Institut fur Anorganische Chemie, Braunschweig) : *Novel five-membered inorganic ring systems.*  
M. le Professeur Henry G. Heal (Université de Belfast) et M. Henri Garcia-Fernandez (Maître de Recherche au C.N.R.S.) : *Bi-cycles condensés et associés soufre-azote à 8 termes.*

Le nombre de places étant limité, veuillez vous adresser le plus rapidement possible au Secrétariat du Symposium (Mme H. Garcia) Laboratoire d'électrochimie, Faculté des Sciences 25030 Besançon-Cedex. Tél. (81) 80.43.60 Poste 396.

## Coopération franco-tchécoslovaque

La 9<sup>e</sup> réunion annuelle de la Coopération franco-tchécoslovaque pour l'étude du vieillissement et de la combustion des polymères, inscrite dans le programme intergouvernemental de coopération scientifique et technique, aura lieu dans la région lyonnaise du 16 au 21 octobre 1975 sur les thèmes non limitatifs suivants :  
*Modes d'amorçage : thermodégradation, thermooxydation, mécanochimie, réactions catalytiques, réactions photochimiques, amorçage radio-induit, amorçage chimique, etc...*

*Chimie des macroradicaux peroxydes et alcoxydes ; Inhibiteurs ; extincteurs et stabilisants ; Recherches analytiques ; Durabilité des polymères industriels : effets des stabilisants, recherche des critères pour l'élaboración des indices de vieillissement ; Combustion et ignifugation : pyrolyse et pyrolyse oxydante, inflammation et auto-inflammation, mécanisme d'ignifugation.*  
La 8<sup>e</sup> réunion annuelle a eu lieu à Nàmest (Moravie) du 14 au 18 octobre 1974. Pour tous renseignements, s'adresser à : M. J. Marchal, Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67000 Strasbourg.

## École d'été sur « Les réactions d'électrodes dans les conducteurs ioniques solides »

Cette École qui se tiendra du 28 août au 9 septembre 1975, à Ajaccio, est organisée par le Groupe européen d'Électrochimie des Solides et l'Advanced Study Institute in Materials Science. Elle comportera des cours fondamentaux et des exposés de résultats expérimentaux originaux. Les principaux points traités seront :

*Structure et propriétés énergétiques de la surface et de la subsurface des cristaux ioniques (défauts de surface, états de surface électroniques, adsorption, double couche...).*  
*Polarisation des électrodes (revue des différentes théories : polarisation par charge d'espace, théorie de Wagner, approche électrochimique...)*  
*Injection d'électrons dans les cristaux ioniques (contact rectifiant, coloration électrochimique...)*

*Problèmes technologiques, réalisation pratique des électrodes.*  
*Piles et batteries à électrolyte solide.*

L'École est subventionnée par l'O.T.A.N. Un nombre limité de bourses est disponible. Pour informations M. Kleitz, E.N.S.E.E.G., Domaine Universitaire B.P. 44, 38401 St Martin d'Hères. Tél. : (76) 87.56.30.

## École d'été sur « La théorie des métaux et la catalyse »

Dans le cadre des actions de Formation permanente du C.N.R.S., le S.E.T.A.R. et l'A.D. de la circonscription de Lyon organisent une École d'été qui se tiendra du 22 au 26 septembre 1975 à Lyon-Villeurbanne.

L'enseignement sera dispensé par des personnalités françaises et étrangères de la Recherche et de l'Industrie, faisant autorité dans leur domaine.

Les thèmes traités seront les suivants : *Physique des surfaces métalliques (Pr. Friedel, Orsay), Structure électronique des métaux (Pr. Gautier, Strasbourg).*

*Aspect chimique de l'adsorption (M. Mathieu, Villeurbanne).*

*Prévision de l'activité catalytique des métaux (Pr. Boudart, Stenford U.S.A.) et concept de coordinence (M. Montarnal, I.F.P. Rueil). Corrélation entre catalyses homogène et hétérogène (Pr. Ugo, Milan).*

*Hydrogénation catalytique (Pr. Maurel, Poitiers) et isomérisation des hydrocarbures (Pr. Gault, Strasbourg).*

*Préparation des catalyseurs (M. Graulier, Rhône-Progil Antony).*

*Méthodes d'études des catalyseurs métalliques (C. A. Martin, Villeurbanne).*

L'objectif souhaité est d'apporter aux chercheurs et ingénieurs confirmés des secteurs public et industriel, intéressés par la catalyse par les métaux les fondements théoriques nécessaires et de faire le point des connaissances actuelles dans ce domaine. Doivent être concernés non seulement les spécialistes de la catalyse, mais également ceux de disciplines diverses comme la physique et la chimie des surfaces ou l'électrochimie. Pour obtenir programme et renseignements, prendre contact avant le 31 mars 1975 avec M. Urbain, correspondant de la section 05 du C.N.R.S. pour la formation permanente (Institut de Catalyse, 39, bd du 11 Novembre 1918, 69606, Villeurbanne). Le C.N.R.S. prend en charge les frais d'inscription de ses agents et de ceux de l'Enseignement Supérieur, qui doivent s'adresser à l'Administrateur Délégué de la Circonscription de Lyon.

Les autres participants devront acquitter un droit d'inscription pour participation aux frais d'organisation et d'impression des conférences.

## Stages de formation permanente

### Stages du centre de Perfectionnement Technique

Le C.P.T., 9, avenue Alexandre Maistrasse, 92500, Rueil-Malmaison (Tél. : 967-77-95) organise les stages suivants en 1975 :

7<sup>e</sup> stage pratique de spectrométrie de masse analytique, du 7 au 11 avril 1975, à Grenoble.  
4<sup>e</sup> stage d'étude des problèmes de l'eau, à la Maison de la Chimie, à Paris, aux dates suivantes : 14-18 avril ; 12-16 mai ; 9-13 juin ; 29 septembre-3 octobre ; et 3-7 novembre.

Journées d'étude sur la toxicologie industrielle à la Maison de la chimie, à Paris, les 3 et 4 juin.

1<sup>er</sup> stage d'étude de la pollution atmosphérique, à la Maison de la chimie, à Paris, aux dates suivantes : 6-10 octobre ; 27-31 octobre ; 24-28 novembre.

### Stages d'initiation à la chimie analytique en milieu non-aqueux

Les deux stages suivant seront organisés à l'École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris.

I. Les réactions élémentaires (acide-base ; oxydoréduction et complexes) en milieu non aqueux, du 6 au 10 octobre 1975.

II. La solvatation : influence des propriétés chimiques des solutés selon la nature des solvants, du 13 au 17 octobre 1975.

Le nombre des stagiaires est strictement limité à 40 par stage.

Sont prévues 15 heures de cours et de travaux dirigés et 10 heures de travaux pratiques.

Pour tous renseignements complémentaires, écrire ou téléphoner à Mme Badoz. Lab. de chimie analytique, E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231, Paris Cedex 05, Tél. : 331.11.02 ou 331.80.64 Poste 328 ou 535.00.04.



## Stages du C.E.M.A.C.O.

Le C.E.M.A.C.O. (Centre Montpelliérain d'Actualisation en Chimie Organique) organise plusieurs stages de perfectionnement en chimie organique qui se tiendront à Montpellier pendant l'année 1975, à l'École Nationale Supérieure de Chimie.

1. Possibilités d'utilisation des méthodes de la catalyse dans la recherche en chimie organique, 2 ou 6 juin 1975.
2. Mise en œuvre des méthodes spectrographiques : R.M.N., I.R., U.V. et de masse en chimie organique, du 23 au 27 juin 1975.
3. Stéréochimie du 15 au 19 septembre 1975. Pour tout renseignement, s'adresser au secrétariat du C.E.M.A.C.O., E.N.S.C.M., 8, rue de l'École Normale, 34075 Montpellier-Cedex. Tél. : (67) 63.52.73, p. 319.

## Appel d'offres pour l'action complémentaire coordonnée « Chimie analytique 1975 »

### I. Objectifs du Comité

Dans de nombreux secteurs de l'activité scientifique ou technique, la solution des problèmes rencontrés passe par la résolution de questions analytiques portant sur la composition et la caractérisation de matériaux.

Le rôle du Comité « Chimie analytique » consiste à entreprendre toute action à caractère incitatif propre :

1. à favoriser la solution de ces problèmes (action à court terme, exemple : analyse en ligne d'un constituant d'un effluent de flottation) ;
2. à promouvoir la mise au point de méthodes analytiques plus performantes (action à moyen terme, exemple : potentiométrie par électrodes indicatrices spécifiques) ;
3. à promouvoir des études plus *fondamentales* et *applicables* ultérieurement en chimie analytique, en permettant la mise au point de nouvelles méthodes ou le perfectionnement des anciennes (action à long terme, exemple : étude des équilibres d'extraction par des éthers-couronnes en présence de complexants variés).

### II. Domaines d'études

En ce qui concerne les questions à résoudre, le Comité souhaite connaître aussi bien celles émanant du domaine traditionnel de la chimie que celles émanant d'autres domaines tels que les domaines agricoles et alimentaires, la métallurgie, l'électronique, les travaux publics, les industries de transformation, le domaine biomédical, etc..., considérant avec un égal intérêt, le côté industriel et le côté recherche de ces domaines.

Quant aux solutions, le Comité est intéressé également par les méthodes chimiques, physiques ou biochimiques.

### III. Critères de sélection

Le Comité étudiera les dossiers de demande d'aide sous un angle différent selon qu'ils répondent aux divers objectifs définis dans le premier paragraphe, les critères de sélection étant respectivement pour les points 1, 2 et 3 :

1. le caractère concret et réel des problèmes à résoudre, le caractère d'innovation des solutions proposées ;
2. le caractère d'innovation, l'ampleur de l'amélioration envisagée, les possibilités d'automatisation des méthodes préconisées, leur généralité ;
3. le niveau scientifique et la probabilité

de déboucher sur de nouvelles méthodes analytiques ou sur des méthodes améliorées.

Dans tous les cas, les problèmes rencontrés fréquemment, d'échantillonnage, de préparation de l'échantillon et de mise en solution automatisable ou généralisable entrent dans les préoccupations du Comité.

L'adaptation d'une méthode bien connue dans un domaine à un autre domaine, sera retenue dans la mesure où ce n'est pas une simple transposition, sans innovation. La concertation entre des équipes complémentaires sur le plan discipline scientifique ou entre des équipes industrielles et universitaires est fortement souhaitée par le Comité.

Dans le cas particulier des problèmes à court terme à résoudre, deux cas peuvent se présenter :

a. le demandeur, outre la définition de son problème propose un projet d'étude et une équipe ou une association. Le Comité examine alors la demande de subvention au vu des critères définis ci-dessus ;

b. le demandeur définit seulement son problème, le Comité s'efforce de trouver des équipes interdisciplinaires ou non, susceptibles de présenter un projet en association éventuelle avec le demandeur. D'un point de vue pratique, les points suivants doivent être soulignés :

En cas de concertation, les regroupements de plusieurs équipes doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, notamment sur les questions de propriété industrielle.

La D.G.R.S.T. insiste sur les difficultés de reclassement des chercheurs sous contrat à l'échéance de celui-ci et sur le fait qu'elle n'a pas pour mission de permettre le financement d'équipements lourds.

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés en 30 exemplaires avant le 2 juin 1975 date limite à l'adresse suivante : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Chimie analytique ». Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à : (Tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78)

M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., poste 307 ;  
M. Fleury, poste 586 ;  
Mme Kovacs, Assistante D.G.R.S.T., poste 384.

#### Remarque :

Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

## Appel d'offres 1975 du Comité de l'action concertée « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires »

Le Comité se propose de soutenir les travaux consacrés à l'étude des techniques de séparation utilisant des polymères ou des substances de poids moléculaire élevé. Son intérêt s'étend à tout système (cellule, module...) dont le fonctionnement est fondé sur les propriétés de ces composés et qui puisse être incorporé dans une installation de fractionnement ou de séparation opérant avec ou sans destruction partielle du mélange à traiter. Toutefois, il ne retien-

## RÉGÉNÉRATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE : PLUSIEURS ENTREPRISES FRANÇAISES UTILISENT DES PROCÉDÉS AUTRICHIENS

La société Ruthner, de Vienne, spécialiste en installations chimiques et électrochimiques pour la métallurgie, a déjà fourni divers équipements à plusieurs importantes firmes françaises.

Sa maîtrise d'un procédé de régénération de l'acide chlorhydrique par pulvérisation-grillage lui a permis de vendre de telles installations à la Société des Hauts Fourneaux de la Chiers, à Biache Saint-Vaast, à Usinor (Usine de Mardyck) et à Solmer à Fos-sur-Mer.

Provenant des lignes de décapage de produits laminés, souvent fournies aussi par Ruthner, l'acide chlorhydrique à traiter est chargé de chlorures métalliques. Après évaporation par la chaleur, de l'eau et de l'acide chlorhydrique libres, la solution concentrée obtenue est pulvérisée dans un réacteur garni de brûleurs. Une fois déshydratés, les chlorures métalliques se recombinaient à la vapeur d'eau pour donner des oxydes métalliques et de l'acide chlorhydrique prêt à être réutilisé.

## L'AUTRICHE VEND SA TECHNOLOGIE

Si vous désirez des informations complémentaires, adressez-vous à :

Délégation commerciale d'Autriche

22, rue de l'Arcade - 75008 PARIS - 265.67.35  
109, rue de Séze - 69006 LYON - 24.07.84



dra que les propositions qui envisageront une méthode conçue pour être employée à l'échelle préparative, c'est-à-dire orientée vers l'isolement ou la purification d'un produit destiné à une opération ultérieure d'utilité indiscutable.

Le Comité entend aider toute recherche d'ordre général concernant les relations entre structure et propriétés dans le domaine des méthodes de fractionnement utilisant des espèces macromoléculaires. Il souhaite en outre concourir à la mise au point de nouveaux procédés en favorisant une concertation entre les spécialistes des polymères, les équipes et les organismes compétents en matière de fractionnement, en les associant éventuellement à des utilisateurs potentiels qui se trouveraient actuellement confrontés à des problèmes de séparation difficiles à résoudre par les méthodes conventionnelles.

Le Comité tient à marquer les limites de sa compétence en précisant qu'il n'est pas habilité à examiner les projets qui concerneraient manifestement des techniques analytiques, les propositions dont la réalisation exigerait une expérimentation clinique importante, les offres orientées vers la mise au point de pellicules imperméables destinées à l'emballage ou au conditionnement, ainsi que les soumissions qui relèveraient d'une action globale liée à la lutte contre la pollution. Toutefois, sur ce dernier point, il se réserve d'intervenir en encourageant des recherches prospectives sur de nouveaux procédés permettant de traiter les effluents et d'en éliminer des produits toxiques et dangereux ou d'en extraire des espèces valorisables ou recherchées du fait de la pénurie des matières premières. Il examinerait, par exemple, avec attention, les suggestions qui concerneraient l'enrichissement de certains rejets d'origine hydro-métallurgique. Le Comité ne souhaite pas, cette année, dresser une liste de sujets prioritaires parce qu'il désire conserver sa pleine liberté pour apprécier toute proposition spontanée, pourvu qu'elle soit scientifiquement ou techniquement recevable et qu'elle corresponde aux objectifs généraux précédemment définis. Il indique seulement ci-après, dans une énumération *non exhaustive*, un certain nombre de thèmes qui rassemblent actuellement plusieurs contractants et pour lesquels il a donc déjà pu jouer son rôle de coordinateur.

### Thème : Membranes artificielles

Il s'agit d'un domaine d'activité que le Comité a déjà largement subventionné au cours de ces dernières années. Il souhaite poursuivre son action dans cette direction, mais n'y consacrerait que des moyens raisonnablement limités. Il soutiendrait les orientations qui paraissent actuellement les plus prometteuses. Il s'intéresserait par exemple aux parois sélectives qui, introduites dans un module de fractionnement, permettraient d'économiser de l'énergie en réduisant l'importance relative de la fraction qui change d'état physique pendant l'opération.

### Thème : Résines absorbantes sélectives

Ce domaine est aussi un point d'intérêt assez ancien pour le Comité qui évitera donc d'encourager des recherches individuelles à objectif trop limité à moins qu'elles ne présentent un très haut degré d'originalité. Il soutiendra plutôt les projets orientés vers un but précis et associant des partenaires de compétences complémentaires. Le Comité pourrait éventuellement s'intéresser à des propositions relatives aux tamis moléculaires. Toutefois, il en examinera très attentivement le caractère novateur et cherchera à apprécier exactement dans

quelle mesure la solution proposée pourrait s'introduire dans une production industrielle déjà très complète.

### Thème : Chromatographie préparative par absorption, partage ou affinité

A cause de sa grande sélectivité, la chromatographie est une technique qui a déjà retenu l'attention du Comité.

Dans ce domaine, il appréciera plus particulièrement les projets qui présenteront un intérêt indiscutablement préparatif, la quantité minimale de substance isolée conférant ce qualificatif dépendant évidemment de la nature du produit considéré, de la fin qu'on lui destine et de la valeur ajoutée correspondant à son extraction ou à sa purification.

C'est ainsi que le Comité a déjà, à plusieurs reprises, manifesté son intérêt pour la chromatographie d'affinité et qu'il souhaite exercer une action de coordination dans cette direction.

### Thème : Couplage entre réaction chimique et processus diffusif

Il s'agit d'un sujet sur lequel le Comité a déjà tenté d'inciter à la réflexion.

On peut en effet considérer que la fixation d'une molécule réactive sur un substrat macromoléculaire change sa vitesse de diffusion et modifie éventuellement son comportement dans une transformation chimique ultérieure. Symétriquement, une réaction chimique totalement ou partiellement réversible peut ralentir ou accélérer un processus de transport en perturbant localement les concentrations d'un système contenant plusieurs constituants.

Certains contractants se sont déjà engagés dans cette voie qui peut apparaître sous des aspects divers. On peut citer par exemple : la chromatographie réactive, dans laquelle la phase stationnaire réagit chimiquement avec l'un des constituants du mélange à fractionner ;

le transport facilité ;

les gels macromoléculaires régulateurs qui interviennent dans les générateurs électriques chimiques en permettant de contrôler la diffusion des espèces actives vers les électrodes et dont on envisage l'emploi dans la confection d'électrodes composites. Le Comité tient à préciser qu'il n'est pas actuellement habilité à concerter des recherches orientées vers la mise au point de résines analogues à celles de Merrifield et qui seraient principalement destinées à intervenir ultérieurement dans une réaction de synthèse chimique.

### Thème : Action superficielle des espèces macromoléculaires

Dans la mesure où elles permettraient d'accroître l'efficacité d'un procédé de fractionnement préparatif, des propositions fondées sur l'utilisation des propriétés superficielles des substances macromoléculaires pourraient retenir l'attention du Comité.

Ce sujet n'est actuellement traité que par un très petit nombre de contractants et le Comité recevrait avec intérêt des suggestions originales.

A l'intérieur de ces divers cadres de recherche, le Comité tente de faciliter la concertation entre des équipes respectivement préoccupées par la production et la caractérisation du matériau macromoléculaire actif, par la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en cause, par la

construction de cellules ou de modules de conception ingénieuse, par l'optimisation de procédés nouveaux et par l'évaluation des possibilités d'utilisation effective des nouvelles techniques envisagées. Il considère en effet qu'une action est bien engagée quand elle est suffisamment pluridisciplinaire et qu'elle associe des groupes dont les compétences se complètent.

Enfin le Comité rappelle que les cinq thèmes indiqués ci-dessus *ne constituent aucunement une liste limitative*. Il examinera attentivement toute proposition originale bien argumentée pourvu qu'elle se situe dans le domaine qui est impliqué par la désignation même de l'Action Concertée et à l'intérieur des limites qui ont été définies dans le préambule du présent appel d'offres. Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés *en 30 exemplaires avant le 15 mai 1975*, date limite, à l'adresse suivante : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à : (Tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78)

M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., poste 307 ;

M. Derai, Chargé de Mission, D.G.R.S.T., poste 586 ;

Mlle Dain, Assistante, D.G.R.S.T., poste 385.

Remarque : Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

### Appel d'offres du comité de l'action concertée « Activation sélective en chimie organique » 1975

L'Action Concertée « Activation sélective en chimie organique » a pour objet, depuis sa création, de rendre plus efficaces, et de ce fait plus économiques, tous les processus de transformation de la matière organique.

### Thèmes de recherches

#### A. Catalyse

A.1. Les projets présentant des aspects nouveaux dans le domaine de la catalyse *par coordination* retiendront particulièrement l'intérêt du Comité. De nombreuses applications en chimie organique devraient être développées, en particulier dans les domaines suivants :

hydrocarbures et produits chimiques qui en relèvent, synthèse de produits polyfonctionnels, synthèse induite asymétriquement. La préférence sera accordée à :

a. l'étude de réactions nouvelles (susceptibles de changer notablement les voies de productions actuelles ou de permettre l'obtention de nouveaux produits),

b. l'étude des mécanismes d'action des catalyseurs,

c. la synthèse de nouveaux catalyseurs et précurseurs.

Les études structurales de composés, les études thermodynamiques de stabilité et d'équilibre des dérivés des métaux ne seront encouragées que si elles sont concertées avec des travaux de catalyse.

Ces composés peuvent être utilisés en solution ou fixés sur des supports.

A.2. Le développement des recherches sur la catalyse *hétérogène* des réactions organiques sera surtout envisagé sous l'aspect de la *sélectivité* et dans des réactions ayant un intérêt industriel actuel ou potentiel, notamment dans les domaines suivants :

- a. oxydation sélective,
  - b. déshydrogénation,
  - c. hydrogénation,
- et réactions apparentées.

Il peut s'agir de catalyseurs nouveaux et sélectifs pour une réaction déterminée ou de réactions nouvelles au moyen de catalyseurs connus; l'étude physico-chimique des solides catalytiques, indépendante de toute application, ne pourra être retenue dans le cadre de cette opération.

#### B. Catalyse enzymatique

Le thème catalyse enzymatique mérite une place particulière, même si certains de ses aspects relèvent parfois de la catalyse hétérogène et/ou de la catalyse par complexe de coordination.

Le développement de la catalyse enzymatique devrait conduire à la synthèse de catalyseurs organiques non protéiques. Certes, il s'agit là d'un objectif à long terme. Mais dès maintenant, le Comité a retenu cet axe, ainsi que la catalyse multifonctionnelle qui en est un préalable.

L'étude des réactions enzymatiques devra encore être développée sous les aspects suivants :

- a. cinétique,
- b. variations de structure : enzyme, coenzyme, substrat (agents alkylants),
- c. étude stéréochimique.

L'emploi des enzymes à l'échelle industrielle est une préoccupation du Comité, notamment la préparation de produits à l'aide d'enzymes fixés ou non.

La régulation de l'activité et de la biosynthèse des enzymes ne rentre pas directement dans le cadre de l'activité de l'action concertée.

#### C. Photochimie organique

La rapide extension des recherches fondamentales dans le domaine de la photochimie organique a montré que cette méthode se prête à la préparation de composés à structure peu commune, et à la mise au point de voies originales de synthèse fondées sur des réactions nouvelles.

Le Comité a retenu entre autres les axes suivants :

- a. Nouvelles réactions photochimiques,
- b. oxydations et oxygénations photochimiques,
- c. photochimie des complexes, photo-catalyse,
- d. Problèmes posés par la photodégradation des composés organiques.

#### D. Nouvelles réactions spécifiques

Le Comité se propose d'encourager des projets portant sur la recherche de nouvelles réactions faisant appel à un mécanisme d'activation spécifique, qui ne sont pas des réactions catalytiques ou photochimiques et qui sont susceptibles d'applications intéressantes en synthèse organique. Il peut s'agir, par exemple, des chapitres suivants :

- a. réductions et *oxydations spécifiques* (électrochimiques par exemple),
- b. nouveaux agents et méthodes spécifiques de condensation carbone-carbone, d'halogénéation, d'hydroxylation, d'amination, de nitration, de carbonatation...
- c. nouveaux agents sélectifs de blocage ou d'activation des fonctions,
- d. recherche de nouvelles bases fortes, de nouveaux acides,
- e. effets de solvants,
- f. induction asymétrique.

#### Observations

Cette Action Concertée attribuera des moyens aux équipes qui présenteront des

projets jugés intéressants par leur originalité, leur qualité scientifique et ayant, si possible, un impact industriel.

Il convient de rappeler qu'une préoccupation constante du Comité est de voir les laboratoires de compétences complémentaires regrouper leurs idées et leurs efforts sur un *programme commun* où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (rédaction d'une demande d'aide unique, désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherches). Il est important de rappeler que ces regroupements doivent s'opérer spontanément et qu'ils doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle, le Comité se limitant en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés en *30 exemplaires avant le 23 mai 1975, date limite*, à l'adresse suivante :

Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique. Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris,

en portant explicitement la mention du destinataire :

Comité « Activation sélective en chimie organique ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à : Tél. Nos 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78.

M. Lhomme Conseiller Scientifique et Technique DGRST, Poste 307.

M. Derai, Chargé de Mission, DGRST, Poste 384.

Mme Kovacs, Assistante, DGRST, Poste 586.

Remarque : Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

### 39 Réunions

Séminaire de la S.C.F., du jeudi 24 avril 1975, à Paris

Division de chimie organique : Journée parisienne du jeudi 13 mars 1975

Section de Mulhouse, séance du vendredi 14 mars 1975

Section de Grenoble, séance du mardi 18 mars 1975

Section de l'Ouest, séance du mercredi 19 mars 1975

Section d'Orléans, séance du jeudi 20 mars 1975

### 40 Communiqués

Assemblée générale annuelle 1975

Division de chimie analytique : Journées de chromatographie des 24 et 25 avril 1975, à Paris. Actualités de chimie analytique

Division de chimie organique : Journées de chimie organique d'Orsay. Groupe de photochimie

### 42 Nouveaux membres

### 42 Demandes et offres diverses

### 43 Sommaires des fascicules Janvier-Février 1975 du B.S.C.F.

### 45 Fiche d'inscription à l'Assemblée annuelle

## Réunions

### Séminaires de la Société Chimique de France

Le séminaire de la Société Chimique de France du mois d'avril 1975, organisé par la Division de chimie organique, aura lieu le jeudi 24 avril 1975 à 14 h 30, (amphi A), à l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>.

Les conférences suivantes seront présentées :

*Mechanism of cleavage of phosphoryl and sulfonyl derivatives by electron donors,*

par W. D. Closson, Professor (State University of New York at Albany U.S.A.).

*The mechanism of the epoxidation of olefins with peracids,*

par H. Kwart, Professor (University of Delaware at Newark, U.S.A.).

Un résumé des conférences sera distribué aux auditeurs en début de séance.

### Division de chimie organique

#### Journée parisienne du jeudi 13 mars 1975

Cette réunion aura lieu à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, amphithéâtre A, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie (5<sup>e</sup>) (parking disponible rue Soufflot).

Le programme de cette journée est le suivant :

de 9 h 15 à 10 h 15 : Professeur A. Rassat (C.E.N. Grenoble) :

*Applications pratiques de la symétrie en chimie organique;*

de 11 h 15 à 12 h 15 : Professeur G. D. Mateescu (Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio) :

de 15 à 16 heures : Professeur D. Seebach (J. Liebig Universität-Giessen) :

*Asymmetric synthesis with tartaric acid derived auxiliaries;*

de 17 à 18 heures : Professeur H. G. Viehe (Université de Louvain) :

*Nouvelles synthèses avec des sels d'immonium et des composés nitro insaturés.*

Cette journée remplace le Séminaire S.C.F. du mois de mars.

#### Présentation des conférenciers et résumés de leurs conférences

##### Professeur André Rassat



Né le 15 juillet 1932, travaille à Grenoble depuis 1961 où il est Professeur depuis 1966.

Centres d'intérêt actuels : Stéréochimie des systèmes cycliques et synthèse et propriétés physico-chimiques des radicaux libres.

*Applications pratiques de la symétrie en chimie organique.*

Les conséquences théoriques des propriétés de symétrie étant bien connues, on présentera plutôt quelques conséquences pratiques. Après une introduction qui essayera de classer ces conséquences, on décrira la synthèse

de molécules symétriques. Ces molécules présentent certaines propriétés particulières. On montrera dans quelles limites la symétrie permet de rendre compte de ces propriétés.

(Laboratoire de chimie organique physique, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, F 38041 Grenoble Cedex.)

##### Professor G. D. Mateescu



Completed his undergraduate and graduate studies at the University of Bucharest, Romania. His career began in 1951 with a research chemist assignment at the Central Laboratories of the Military Hospital in Bucharest and continued as assistant professor at the University of Bucharest. In 1957 he joined the group of the late Professor C. D. Nenitzescu at the Institute of Organic Chemistry of the Romanian Academy of Sciences carrying out the molecular spectroscopy research connected with the studies of that group, particularly in the domain of cyclobutadiene.

In 1967 Professor Mateescu arrived in the United States of America as a guest of the National Academy of Sciences in Washington and began a fruitful cooperation with Professor G. A. Olah at Case Western Reserve University. There he organized and developed a strong Nuclear Magnetic Resonance and Electron Spectroscopy laboratory

which harmoniously joins the academic and industrial research efforts of numerous scientists of Northeastern Ohio. He is the Director of the Facility and Research Professor of Chemistry. Professor Mateescu is the author or coauthor of more than 60 papers and the coauthor of a book on Infrared Spectroscopy which has recently been translated into French.

*Applications chimiques de la spectroscopie photoélectroniques par rayons X; possibilités et limites, corrélation avec d'autres méthodes.*

Dans cette conférence l'auteur fera une brève présentation des principes de la spectroscopie des photoélectrons par rayons X (E.S.C.A. = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) et de l'instrumentation utilisée dans cette méthode. Puis il donnera la définition du « déplacement chimique » de l'énergie de liaison de l'électron et discutera une série d'applications aux problèmes de structure et réactivité chimiques. Dans la troisième partie de la conférence l'auteur présentera une vue critique des limitations et des perspectives de l'emploi de l'E.S.C.A. en chimie.

(Department of Chemistry, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 44106 U.S.A.).

##### Professor D. Seebach



On October 31, 1937, I was born at Karlsruhe, Germany (father: Dr. Kurt E. Seebach, teacher of ancient languages, mother: Erika Seebach).

After visiting the fundamental school from 1943 to 1947 I entered the Bismarck-Gymnasium, Karlsruhe, where I passed the Abitur in spring 1956. I studied Chemistry at the Technische Hochschule Karlsruhe, got the degree of a Diplomchemiker in 1961 and of a Doktor der Naturwissenschaften in 1964. In 1965 I went to the Harvard University, Cambridge, Mass., as a Postdoctoral Fellow and Lecturer on chemistry.

In September 1966 I returned to the Technische Hochschule Karlsruhe to start a Habilitationsarbeit. I became a Privatdozent in 1969.

In the fall term of 1969/1970 I was a visiting Associate Professor at the University of Madison, Wisconsin.

In 1971 I was called to take a chair at the University of Gießen.

Since 1961 I am married to Inge Seebach; we have three children.

#### *Asymmetric Synthesis with Tartaric Acid Derived Auxiliaries.*

(+)- or (—)-Tartaric acid is used as a starting material for large scale preparations of optically pure 2,3-dialkoxy-1,4-diaminobutanes and 1,4-diamino-butane-2,3-diols. These are employed as solvents or ligands of metals in a variety of different reactions to produce optically active products. Examples are: additions of RLi to enantiotopic faces of carbonyl compounds, nitroolefins, and ketene thioacetals; addition of symmetrical ketones R<sub>2</sub>CO to the enantiotopic faces of enolates; H/R-exchange at prochiral centers of secondary amines through nitrosamine anions; photochemical and electrochemical pinacolizations; LAH-reductions. Optical yields range from 10 to 60%.

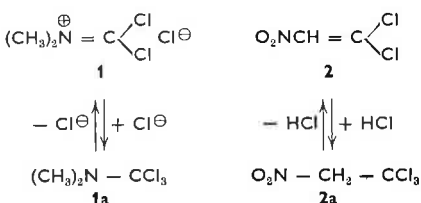
##### Professeur H. G. Viehe



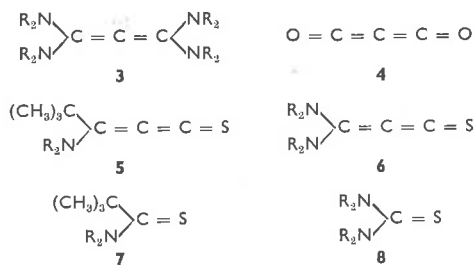
Né en 1929 à Bielefeld (Westphalie), a fait successivement ses études à l'Université de Brunschweig, puis à la Sorbonne, à Paris, et termina son doctorat en 1955 chez le Professeur F. Bohlmann. Après deux années de recherche dans le laboratoire du Professeur R. B. Woodward, il prépara l'agrégation de l'enseignement supérieur et enseigna à l'Université d'Erlangen Nuremberg. Il est, depuis 1969, Professeur à l'Université Catholique de Louvain et Directeur du laboratoire de chimie organique.

*Nouvelles synthèses par des sels d'immonium et des composés nitro insaturés.*

Les trichlorométhylamines 1a, dissociées en sels d'immonium 1 sont comparables, par la mobilité du chlore, aux trichloronitroéthanes et au β,β-dichloronitroéthylène 2.



Ces deux systèmes sont activés par l'azote. Ce dernier est donneur en  $\alpha$  pour 1, et capteur en  $\beta$  pour 2. La simplicité de ces produits et leur grande réactivité montrent un intérêt théorique et pratique principalement dans le cas des systèmes d'activité biologique. Le nouveau concept de cumulogie s'est développé à partir de la chimie des sels d'imonium. Il conduit par exemple aux allènes-tétramines 3 comme le bis-aminal du suboxide de carbone 4 qui peut être considéré comme le cumulogue du  $\text{CO}_2$ . Les nouveaux systèmes 5 et 6 sont les cumulogues de la thioamide 7 et de la thiourée 8.



## Section de Mulhouse

Séance du vendredi 14 mars 1975

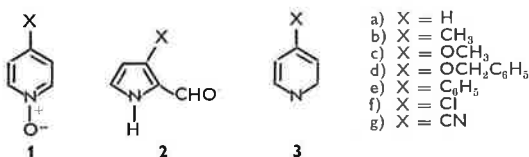
Les communications suivantes seront présentées :

*Action de sels de cuivre II sur l'isomérisation photoinduite de pyridine N-oxydes en formyl-2 pyrroles, par F. Bellamy et J. Streith.*

L'irradiation ultraviolette de pyridine-N-oxydes 1, en milieu solvant organique ou en milieu aqueux, conduit avec de faibles rendements aux formyl-2 pyrroles 2, aux pyridines 3 correspondantes ainsi qu'à des substances insolubles qui semblent être des polyacrylonitriles. Dans le but d'augmenter les rendements en formyl-2 pyrroles 2, les pyridines-N-oxydes 1 ont été irradiés en présence de sels de cuivre ou sous forme de complexes cuivriques en phase aqueuse. Les résultats sont résumés dans le tableau 1. On obtient une série de pyrroles nouveaux à l'échelle préparative en utilisant un réacteur à film dynamique. Les mécanismes de contraction de cycle et d'action du cation cuivrique sont discutés.

Tableau 1.

Rendements en formyl-2 pyrroles 2 obtenus par irradiation ultraviolette de pyridine-N-oxydes 1 en phase aqueuse, en présence et en absence de sels de cuivre II.



	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g
En présence de $\text{Cu}^{++}$	42 %	32 %	40 %	32 %	33 %	35 %	40 %
En absence de $\text{Cu}^{++}$	2 %	1 %	12 %	5 %	6 %	2 %	4 %

(Laboratoire de chimie organique et de photochimie, associé au C.N.R.S. L.A. 135, École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 68093 Mulhouse Cedex).

*Étude de la copolymérisation de monomères vinyliques en milieu organique précipitant, par M. Desvalois et G. Riess.*

Le problème de la copolymérisation en milieu organique précipitant ayant été peu abordé dans la littérature, nous avons étudié plus particulièrement le système acrylonitrile (AN)-styrène (S)-heptane. En effectuant une telle copolymérisation en absence ou en présence d'un agent de dispersion (émulsifiant huile-huile) formé in-situ par réaction de greffage de poly(styrène-co-acrylonitrile) (SAN) sur le polybutadiène, nous avons pu mettre en évidence une nette augmentation de la teneur en AN du copolymère par rapport à la composition obtenue selon les équations classiques de Lewis-Mayo. Une étude cinétique a fait apparaître de nouvelles conditions azéotropes conduisant à des copolymères SAN dont les teneurs molaires

en AN peuvent atteindre 75 %, comparé à 39 % pour l'azéotrope classique.

Par une étude chromatographique en phase gazeuse il a été possible de montrer que ce phénomène est dû à une adsorption préférentielle de l'acrylonitrile monomère sur le SAN.

Suivant les proportions de polybutadiène, on a pu obtenir une gamme de produits nouveaux allant des résines SAN à forte teneur en AN à des systèmes résistants au choc du type ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène) pour lesquels on a étudié les propriétés mécaniques et la morphologie par microscopie électronique.

(Laboratoire de chimie macromoléculaire « Plastiques ».)

*Application de la spectroscopie picoseconde à l'étude des absorptions transitoires d'une cyanine,*

par J. P. Fouassier, D. J. Lougnot et J. Faure.

H.I.T.C. (iodure de 1,3,3'-1',3',3' hexaméthyl indo 2,2' tricarboxyanine) est un des colorants les plus intéressants pour donner des émissions laser dans le proche I.R., comme l'a montré A. Hirth.

Les propriétés particulières peuvent être interprétées comme étant fonction des absorptions transitoires que, seule, une technique de spectroscopie par laser picoseconde peut mettre en évidence.

On décrit l'appareillage utilisé et plus spécialement la source d'analyse qui est l'émission laser d'un certain nombre de colorants excités par le laser à rubis.

Les informations obtenues permettent de déterminer les absorptions du photoisomère, du triplet et du premier état excité singulet. Les vitesses de formation des deux premiers états sont également mesurées.

(Laboratoire de photochimie générale, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., n° 386.)

## Section de Grenoble

Séance du mardi 18 mars 1975

Journée sur les méthodes chromatographiques de séparation

Les conférences auront lieu le matin dans l'amphithéâtre du bâtiment administratif du Centre d'Études Nucléaires, et l'après-midi dans l'amphithéâtre de chimie du Domaine Universitaire.

Les conférences déjà prévues sont les suivantes : de 9 h 30 à 11 heures, *Chromatographie liquide sous pression*, par M. Porthault (Faculté des Sciences de Lyon).

*Chromatographie sur couches minces*, par M. Lamotte (Faculté des Sciences de Lyon).

de 14 h 1/4 à 15 heures, *Chromatographie d'affinité*, par Mme Defaye (Cermo);

de 15 heures à 16 heures, *Chromatographie en phase gazeuse*, par M. Vergnaud (Faculté des Sciences de St-Étienne).

Ces quatre conférences sont des mises au point sur les récents progrès effectués dans ces divers domaines.

Les propositions de communications et demandes de renseignements sont à adresser à : Monsieur Téoule Robert, Laboratoire de radiobiologie, Département de Recherche Fondamentale, CEN-G, B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex. Tél. : 97.41.11 Poste 30.16.

## Section de l'Ouest

Séance du mercredi 19 mars 1975

Monsieur J. L. Imbach prononcera une conférence intitulée : *Nucléosides : synthèse, détermination de structure et activités biologiques.*

à 10 heures, dans l'amphithéâtre E de la Faculté des Sciences de Nantes, Chemin de la Houssinière.

## Section d'Orléans

Séance du jeudi 20 mars 1975

La réunion aura lieu, à 17 heures, dans l'amphithéâtre n° 3 de l'U.E.R Sciences d'Orléans-La-Source.

M. J.-L. Imbach, du Laboratoire de chimie bio-organique de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, présentera une conférence intitulée :

*Nucléosides : synthèse, détermination de structure et activités biologiques.*

## Communiqués

**Assemblée générale annuelle  
Caen 28, 29 et 30 mai 1975**

L'Assemblée générale de notre Société se tiendra cette année à Caen dans les locaux de l'Université.

Le programme général (provisoire) est le suivant :

### Mercredi 28 mai 1975

9 h 30, Assemblée générale.  
Accueil par les autorités universitaires.  
Rapport moral du Président.  
Approbation des comptes de l'exercice 1974.  
Remise des prix aux lauréats de la S.C.F.  
11 heures, Conférence donnée par le Professeur R. Huisgen (Institut für organische chemie der Universität München) : *Cycloaddition 2 + 2 par intermédiaire dipolaire*.  
14 h 15, Communications.  
16 heures, Conférence donnée par le Professeur Amelinckx (Université d'Anvers, Centre d'Études Nucléaires de Mol) : *Étude de défauts réticulaires par microscopie électronique, par transmission et par diffraction électronique*.  
18 heures, Réception par les autorités universitaires.

### Jeudi 29 mai 1975

9 heures, Conférence donnée par le Professeur A. R. Katritzky (University of East Anglia, Norwich) : *Les cycloadditions des bêtaines hétéroaromatiques à six chaînons*.  
10 h 30, Communications.  
14 h 15, Communications.  
16 heures, Conférence donnée par le Professeur Jean Tousset (Université de Lyon) : *Analyse des surfaces : méthodes neutroniques et E.S.C.A.*  
18 heures, Réception à l'Hôtel de ville.

### Vendredi 30 mai 1975

9 heures, Communications.  
10 h 30, Conférence donnée par le Professeur Hagenmuller (Université de Bordeaux-Talence) : *Le vecteur hydrogène*.  
11 h 30, Séance de clôture sous le haut patronnage de M. le Ministre de l'Industrie et de la Recherche.  
13 heures, Banquet dans la Salle de l'Échiquier de Normandie.

## Division de chimie analytique

### Journées de chromatographie

Les journées de chromatographie en phase liquide des jeudi 24 et vendredi 25 avril 1975, organisées par le Groupe d'étude de la chromatographie pour la Division de chimie analytique, auront lieu à l'École Nationale Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (10, rue Vauquelin, Paris V<sup>e</sup>).  
Trois sujets d'actualité en chromatographie en phase liquide seront abordés. Une exposition de matériel et de produits pour chromatographie se déroulera simultanément.

### Jeudi 24 avril 1975

9 heures, Allocution du Président de la Division de chimie analytique.

#### Thème I : Chromatographie et analyse fonctionnelle

9 h 05, Conférence d'introduction : *Chromatographies avec couplages modificateurs de structures*, par L. Peyron (Établissements Lautier fils, Grasse).  
10 heures, *Mise en jeu d'équilibres ioniques en chromatographie de partage et analyse fonctionnelle de substances ionisables*, par R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris).  
10 h 35, Pause.

#### Thème II : Chromatographie à haute performance (moyenne et haute pression)

10 h 45, Conférence d'introduction : *Microparticules avec phase liée en chromatographie en phase liquide à haute performance*, par R. E. Majors (Varian, Walton, G.B.).  
11 h 30, *La technique de recyclage en chromatographie en phase liquide : application à la séparation de diastéréoisomères ou de molécules de structures très proches*, par J. Lesec et C. Quivoron (Laboratoire de physicochimie macromoléculaire, E.S.P.C.I., Paris).  
14 h 30, *Basse pression et fine granulométrie en chromatographie en phase liquide à haute résolution. Exemples d'application à la séparation de phénothiazines et des acides acrylique et méthacrylique*, par M. Caude, J. P. Lefèvre et R. Rosset (Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., Paris).  
15 h 05, *Perspectives d'évolution de la chromatographie à très haute performance ou la nécessité d'une optimisation des paramètres expérimentaux*, par G. Guiochon, M. Martin et C. Eon (Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, Paris).  
15 h 40, *Préparation de phases pelliculaires à base de polyamides. Application à diverses séparations*, par G. Collet et J. L. Rocca (E.R.A., n° 74, A. Lamotte et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I, Villeurbanne).

16 h 15, Pause.

16 h 30, *Utilisation du Sphérosil comme phase fixe pour la chromatographie liquide-solide à grande vitesse. Application au contrôle de divers médicaments*, par M. Caude et Le Xuan Phan (Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., Paris).

17 heures, *Chromatographie de partage à haute performance : application à l'analyse de pesticides*, par M. Lemar et M. Viricel (E.R.A., n° 74, A. Lamotte et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I, Villeurbanne).

17 h 30, *Obtention de colonnes à haute performance avec remplissage de support à fine granulométrie*, par B. Coq et J. L. Rocca (E.R.A., n° 74, A. Lamotte et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I, Villeurbanne).

### Vendredi 25 avril 1975

#### Thème II : Chromatographie à haute performance (suite)

9 heures, *Problèmes posés par l'utilisation de pompes du type piston en chromatographie en phase liquide*, par M. Martin, C. Eon et G. Guiochon (Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, Paris).

#### Séance de communications libres

9 h 45, *Application de la chromatographie d'adsorption à l'étude des tensions interfaciales adsorbant-solvant*, par C. Eon (Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, Paris).  
10 h 15, Pause.

#### Thème III : Chromatographie d'affinité

10 h 30, Conférence d'introduction : *Aspects généraux de la chromatographie d'affinité*, par M. Dautrevaux (Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Médecine, Lille).

11 h 15, *Possibilités de séparation en chromatographie d'affinité des substances naturelles macromoléculaires*, par R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris).

14 h 30, *Chromatographie d'affinité des sérine-protéases et de leurs inhibiteurs polypeptidiques*, par R. Acher (Laboratoire de chimie biologique, Université Paris VI).

15 h 10, *Progrès récents dans l'isolement des enzymes inactivant les antibiotiques et des ribosomes bactériens par chromatographie d'affinité*, par F. Le Goffic (Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, Paris).

15 h 50, Pause.

16 heures, *Isolement de la Transcortine humaine par chromatographie d'affinité*, par M. Dautrevaux et F. Le Gaillard (Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Médecine, Lille).

16 h 25, *Approche analytique des phénomènes d'affinité à l'aide de microméthodes chromatographiques et électrophorétiques*, par M. Caron, A. Faure et P. Cornillot (Département de biochimie, U.E.R. médicale, Bobigny).

17 h 05, *Chromatographie d'affinité de lipoprotéines-lipases*, par J. Étienne et J. Polonovski (Laboratoire de chimie biologique, C.H.U. Saint-Antoine, Paris).

Le programme des journées sera fourni, après le 1<sup>er</sup> mars 1975, aux personnes qui auront adressé une demande écrite à l'un des animateurs du Groupe d'étude de la Chromatographie en phase liquide de la S.C.F. (M. R. L. Munier, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, 75015 Paris, ou Mlle C. Laroche, Laboratoire Central de la Préfecture de Police, 39 bis, rue de Dantzig, 75015 Paris).

### Exposition

Une exposition d'appareils et de produits pour chromatographie en phase liquide sous toutes ses formes (sur colonnes sous faible, moyenne ou haute pression, sur couches minces, sur feuilles) aura lieu simultanément. Elle se déroulera pendant les deux Journées (24 et 25 avril 1975, entre 9 et 12 h, 14 et 18 h).

### Actualités de chimie analytique

Les Actualités de chimie analytique 1975 organisées sous la direction de MM. J. A. Gautier, P. Malangeau et F. Pellerin et sous le patronage de la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France auront lieu le mardi 6 mai 1975 au Centre d'Études Pharmaceutiques de l'Université de Paris-Sud, 11, rue J.-B. Clément à Chatenay-Malabry (92290).

Le programme est le suivant :

9 h 30, C. Viel (C.N.R.S.) :

*Colorimétrie des aldéhydes  $\alpha$ -cétoniques et des desoxy-pentoses ; développements récents en analyse biochimique, pharmaceutique et alimentaire.*

10 h 40, M. Massa (Montpellier) :

*Spectrophotométrie par réflexion et fluorimétrie directe des chromatogrammes ; application à l'analyse pharmaceutique.*

11 h 50, M. Hanock (U.L.B. Pharmacie, Bruxelles) :

*Méthode de détermination des constantes d'acidité de médicaments.*  
13 h 00, Déjeuner.

14 h 45, MM. M. Guernet (Paris XI) et F. Pellerin (Rouen) : *Oxydiréductimétrie dans des solvants variés.*



16 h 00, J. Tranchant (Centre de Recherches du Bouchet, Laboratoire de la Société Nationale des Poudres et explosifs) : *Connaissances théoriques minimales pour une bonne utilisation de la chromatographie en phase gazeuse.*

*Déjeuner* : (Prix prévu 15 à 20 F). Inscription avant le 10/4/75 à M. F. Pellerin, Laboratoire de chimie analytique, Centre d'Études Pharmaceutiques, 11, rue J. B. Clément à Chatenay-Malabry (92290).

## Division de chimie organique

### Journées de chimie organique d'Orsay 1975

Elles auront lieu les mercredi, jeudi et vendredi 17, 18 et 19 septembre. Pour des raisons variées, la plupart conjoncturelles, elles revêtiront un caractère particulier, expérimental notamment.

Sont actuellement prévus :

— cinq conférences plénières, le matin et le soir des 17 et 19 septembre et le matin du 18,

— deux symposiums de quatre conférences chacun, sur deux thèmes actuels, dans la matinée et dans l'après-midi des 17 et 19 septembre,

— une centaine (?) de communications par « posters », au cours des trois jours.

Parmi les locaux qui étaient utilisés précédemment pour ces Journées, seul le sera encore le grand amphithéâtre de Mathématiques où auront lieu *toutes* les conférences. Le Bâtiment 450 et ses quatre amphis, seront laissés cette fois à l'Université pour les examens de septembre; ils seront remplacés par une seule grande salle, malheureusement un peu éloignée, mais bien disposée pour un déroulement harmonieux des séances de communications par « posters ».

D'autre part, la conjoncture conduit à demander cette année aux participants le versement d'un droit d'inscription, faible et différencié et, pour les hébergements sur le campus, le règlement d'avance des chambres qui seront retenues.

Dans le prochain numéro de *L'actualité chimique*, on trouvera des indications détaillées relatives à ces Journées d'Orsay.

### Groupe de photochimie

La prochaine réunion du Groupe de photochimie aura lieu le samedi 26 avril 1975, de 9 heures à 18 heures, à l'École de Physique et de Chimie de Paris. Les propositions de communication sont à adresser au secrétaire avant le 29 mars prochain. D'ores et déjà, les deux conférences suivantes sont prévues : J. Dannenberg (C.M.O.A. et Hunter College

of the City University of New-York) : *Études théoriques et expérimentales sur les synthèses du [2.2.2] propellane* et M. Yarwood (Bordeaux et Université Mac Master, Hamilton) : *Photodissociation and deactivation of formaldehyde and 2,3-pentanedione*. Tous renseignements peuvent être fournis par M. Courtot, Laboratoire de photochimie organique, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex.

## Nouveaux membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Aclinou Paul, assistant (Mme Bourelle et M. Maujean).  
Amsterdamsky Claude, assistant (MM. Rigaudy et Maumy).  
Angerand Georges, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).  
Mme Blanchard Christiane, chercheur (MM. Rouzard et Giral).  
MM. Blond Pierre Étienne, Professeur (MM. Michel et Pannetier).  
Bottaro Denis, ingénieur (MM. Christol et Cristau).  
Bourbon Jacques, ingénieur chimiste (Mme Bourelle et Maciejewski).  
Bourgeon Dominique, ingénieur chimiste (MM. Jacquier et Aubagnac).  
Mmes Desbène-Monvernay Annie, Maître assistant (MM. Lacaze et Desbene).  
Dietrich-Buchecker, chercheur (MM. Lehn et Sauvage).  
MM. Fallouh Feayez, maître ès sc. (MM. Christol et Cristau).  
Ghenassia Elie, Dr. université (MM. Germain et Joly).  
Mme Gianfermi Anne (MM. Grison et Barthelemy).  
M. Guen Luc, maître assistant (Mme Eholie et Flahaut).  
Mlle Hamet Claire (MM. Caullet et Fontaine).  
Mme Imbeaux Michèle, assistant (MM. Elkik et Julia).  
MM. Joly, assistant (M. et Mme Jacquesy).  
Koosha Karin (Mlle Capmau et Chodkiewicz).  
Mlle Lacour Michèle (M. Compagnon et Mlle Degrand).  
MM. Le Fur Isidore, ingénieur (MM. Christol et Brugidou).  
Le Port Louis, Dr. Sc. (MM. Buvet et Liang Tsé Yu).  
Mme Millot Marie-Claude, ingénieur (MM. Audebert et Quivoron).  
MM. Persin Michel, assistant (Viallefond et Gal).  
Pometan Jean-Paul, Dr. Ingénieur assistant (MM. Lalande et Filliatre).  
Raoult Eugène, Dr. 3<sup>e</sup> cycle (MM. Peltier et Tallec).  
Robillard Yves, ingénieur (MM. Bruno et Lacaze).  
Mlles Rouzeré Anne-Marie, chercheur (MM. Glacet et Couturier).  
Sévin Jacqueline (MM. Étienne et Le Berre).  
MM. Taverdet Jean-Louis, assistant (MM. Camelot et Michel).  
Tavière Jean-André, ingénieur (MM. Michel et Horeau).  
Tranqui Duc, chargé de recherches (MM. Durif et Luu-Duc).

## Demandes et offres diverses

A vendre : Chemical Abstracts 1950 à 1959 inclus, volumes reliés avec tables d'auteurs de matières et de formules.

Bull. Soc. Chim. 1935-1947 mémoires et documentation; 1948-1959 mémoires également reliés. Écrire Soc. Chim. n° 213.

Souffleur de verre et mécanicien de lab., 18 ans d'expérience, en chimie, physique, pétrole, soudure verre métal, pyrex, quartz, haut vide. Actuellement au Canada recherche emploi pour France, ou outre-mer de préf., dans lab. de recherche. Écrire Soc. Chim. n° 214.

A vendre :

Un chromatographe en phase gazeuse « Varian Aerograph » N° 1440-10 et un enregistreur « Varian Aerograph » A 25. Appareils en bon état, achetés fin 1972. Un spectrophotomètre infrarouge « Unicam SP 200 G », acheté en 1966.

A besoin d'une révision générale. Serait cédé à bas prix. Écrire Soc. Chim. n° 215.

Bibliothèque scientifique recherche : Beilstein Handbuch (traité de base, supplément 1 et supplément 2).

Theilheimer Synthetic Methods of Organic Chemistry (volumes 1 à 28). Organic synthesis.

Journal of Organic Chemistry (depuis les années 50).

Journal of Medicinal Chemistry (depuis volume 1).

Journal of American Chemical Society.

Journal of Heterocyclic Chemistry (depuis volume 1).

Écrire à Soc. Chim. n° 216.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1958 à 1972. Écrire à Soc. chim. n° 217.

Une bourse (env. 16 500 an, renouvelable) est proposée à étudiant, maître ès science, chimie ou chimie physique, désirant préparer doct. 3<sup>e</sup> cycle (photochimie organique). S'adresser : Professeur G. Cauquis, Lab. EOA, C.E.N. Grenoble, B.P. 85, 38041 Grenoble Cedex. Tél. (76) 97.41.11.

Scientifique en chimie et détonique des explosifs d'amorçage et des compositions pyrotechniques d'amorçage, ingénieur âgé de 45 ans, cherche proposition d'emploi intéressant sa spécialité et sa compétence dans Centre de Recherche en pays de langue et d'éducation françaises, dans le cadre de sa progression de carrière. Écrire à M. G. Engerand, 76, rue Lecourbe, 75015 Paris.

Recherche livre : Thermodynamique Chimique par I. Prigogine et R. Defay (Dunod ou Éditions Desoer, Liège). Écrire : M. Gervais, Laboratoire de chimie, E.N.S., 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.

Ing. Chim. 44 ans, 13 1/2 expér. ds recherche pharmaceutique, Cherche poste responsabilités, laboratoire, documentation, assistance technique. Écrire à Mme Eberlé, 106c, rue Léon-Barbier, 78400 Chatou.

J.F. 25 ans. Maîtrise de biologie, désire emploi dans lab. de recherches. Écrire à Mme F. Le Pesteur, 65, boulevard Pasteur, 94260 Fresnes.

J.F. 23 ans, maîtrise ès-sciences, connaissance anglais, diplôme I.N.T.D., 2<sup>e</sup> cycle, cherche emploi documentaliste. Écrire à Mlle C. Berger, 30, rue Louis-Thévenet, 69004 Lyon.

Chimiste 28 ans, lib. O.M., Dr. 3<sup>e</sup> cycle (chim. org. Hétérocycles), Anglais. Recherche situation industrie. Écrire à M. Ph. Chauvin, Le Bec-Hellouin, 27800 Brionne.

Technicien supérieur en analyse biologique et biochimique (D.U.T.), 25 ans, D.O.M., cherche emploi. Écrire à J. M. Sénèque, 1, rue Cousin, 76000 Rouen.

J. F. maîtrise biochimie C.N.R.S. 2 B I.T.A., cherche poste en biochimie C.N.R.S. T.T.A. I.B. 3 A. Écrire à Mme Brodzki, 6, rue Vlamminck, Grigny 2.

# Bulletin de la Société Chimique de France

janvier-février 1975

## SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

### CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

CASALOT (A.). Les électrons dans des bandes étroites ou le modèle de Goodenough appliqué aux oxydes de transition. ....	50
CHEMLA (D. S.). Calcul des susceptibilités du troisième ordre à l'aide du modèle de la charge de liaison. ....	24
FLYTZANIS (C.). Description et classification diélectriques des structures cristallines. ....	6
HÜBNER (K.). Ionicity of the chemical bond of semiconductors and chemical trends of related static and dynamic effects. ....	19
MOOSER (E.). Densités électroniques dans les semiconducteurs à structures en chaînes et couches. ....	29
SUCHET (J. P.). De quels modèles les chimistes ont-ils besoin? ....	3
BRÉANT (M <sup>me</sup> M.) et DEMANGE-GUÉRIN (M <sup>me</sup> G.). Propriétés chimiques et électrochimiques dans les solvants. VIII. — Propriétés chimiques et électrochimiques dans le nitrométhane (Mise au point). ....	163
APLINCOURT (M.) et HUGEL (R.). Coordination du soufre : influence de la taille des cycles chélatés sur la stabilité des complexes du nickel (II) avec trois acides thio (dicarboxyliques). ....	138
AUDOUARD (Y.), SUZANNE (A.), VITTORE (O.) et PORTHAULT (M.). Détermination par polarographie à tension alternative et par polarographie impulsométrique du phénol dans les eaux. ....	130
BEREZKINE (V.), ÉON (C.) et GUIOCHON (G.). Sur le rôle du support en chromatographie gaz-liquide. ....	94
BERNARD (M. A.) et BOIS (N.). Étude des glycinates métalliques. X. — Étude des glycinates de zinc solvatés. ....	117
CHEMION (J.) et LANG (F.-M.). Action de la vapeur d'eau sur du graphite nucléaire. Bilan des produits hydrogénés, obtenu à l'aide d'un traceur radioactif. ....	62
COUTURIER (Y.) et PETITFAUX (C.). Composition et stabilité des complexes cuivriques et cuivreux d'amines pyridiniques. V. — Complexes cuivriques hydroxylés de la 2-(2-aminoéthyl)pyridine. ....	144
DAUD (A.) et PERRET (R.). Préparation de quelques halogénures doubles de cadmium et d'ammoniums substitués. ....	109
DERVIN (J.) et FROMAGE (F.). Contribution à l'étude des fluoro-carbonatofluorates et cérites (IV). ....	133
FOOS (J.), MESPLEDE (J.) et ROUCOUSE (A.). Étude de l'effet synergétique lors de l'extraction de lanthanides à partir de nitrates alcalins fondus. ....	125
HUBERT (P.-H.). Étude du molybdate européen EuMoO <sub>4</sub> de type scheelite (Note de Laboratoire). ....	161
KIRSCH (C.), THIROT (G.), CAULLET (C.), et JULLERAT (J.-M.). Relations quantitatives entre structure et réactivité. Étude à l'aide des facteurs de Dewar et Grisdale de la transmission des effets électroniques dans le naphthalène disubstitué. ....	101
LE FLOCH (F.), SALA-PALA (J.) et GUERCHAIS (J. E.). Anions dinucléaires de l'étain (IV) et de l'oxovanadium (IV) contenant un groupement C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> tétradentate. ....	120
LETOFFE (J.-M.), BLANCHARD (J.-M.), PROST (M.) et BOUSQUET (J.). Contribution à l'étude des polysulfures de potassium polysulfurés supérieurs K <sub>2</sub> S <sub>n</sub> (3 ≤ n ≤ 6). I. — Synthèses minérales. II. — Déterminations cristallographiques. ....	148
MAC CORDICK (J.). Préparation de nouveaux complexes nitriles du chlorure de magnésium. Amélioration de la technique de chlorocyanuration en milieu anhydre (Note de Laboratoire). ....	107
MARCHAND (A.) et FOREL (M.-T.). Champ de force de valence et coordonnées normales des molécules (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOCH <sub>3</sub> , (CD <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOCH <sub>3</sub> et (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiOCD <sub>3</sub> . ....	72
MÉREY (J.) et COINTOT (A.). Étude des variations de résistance électrique et des propriétés d'adsorption d'un carbone microporeux. ....	65
ROUCOUSE (A.), MESPLEDE (J.) et PORTHAULT (M.). Extraction liquide-liquide d'ions halogénures à partir de nitrates alcalins fondus à l'aide d'un agent organophosphoré, le nitrate de tétra-N-octylphosphonium (TOPN). ....	59
SAMANOS (J.) et TEICHNER (S. J.). Composés d'association entre les borohydrures de lithium ou d'aluminium et les hydrazines. I. — Procédés expérimentaux et méthodes d'analyse. ....	77
SAMANOS (J.) et TEICHNER (S. J.). Composés d'association entre les borohydrures de lithium ou d'aluminium et les hydrazines. II. — Préparation et propriétés des hydrazinates du borohydrure de lithium. ....	81
SAMANOS (J.) et TEICHNER (S. J.). Composés d'association entre les borohydrures de lithium ou d'aluminium et les hydrazines. III. — Préparation et propriétés des hydrazinates du borohydrure d'aluminium. ....	87
SEVENSTER (A.), KOBEL (L.) et DONNET (J.-B.). Étude de la cinétique d'adsorption de l'azote sur des verres poreux à 77°K. ....	53
VINCENT-FALQUET-BERNY (M. F.) et LAMARTINE (R.). Étude de réactions gaz-solide organique. Carbonatation et chloration de phénates métalliques; comparaison avec le comportement de ces substances en solution. ....	47
VIOSSAT (B.). Étude du système Vanadium (V)-glycolate. ....	113

## SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

### CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

BURGADA (R.). Spirosposphoranes. Synthèse, structure, réactivité (Mise au point). ....	407
ANATOL (J.) et BERCOCHEA (J.). Nouveau procédé de préparation des urées acylurées et sulfonylurées substituées. ....	395
ANGELO (J. d'). Action des réactifs de Grignard et des organolithiens sur la cyanhydrine de la cyclobutanone: nouvelle méthode d'homologation des carbocycles à 4 chaînons. ....	333
ARMAND (J.) et BOULARES (L.). Réduction électrochimique en milieu hydro-organique de composés possédant l'enchaînement $\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{N} \\   \end{array}$ . ....	366
AUBAGNAC (J.-L.), BOURGEON (D.) et JACQUIER (R.). Spectrométrie de masse des hétérocycles azotés. III. — Fragmentation de l'ion moléculaire de diverses tétrahydro-2,3,4,5 pyridazinones-3. ....	309
BARTNIK (R.) et LAURENT (A.). Action des réactifs de Grignard sur les oximes: formation régiospécifique de vinyl nitrène; formation stéréosélective d'aziridines. ....	173
BLANCHARD (M.) et GOICHON (J.). Oxydation catalytique hétérogène de composés sulfurés à caractère aromatique: thiophène et benzothiophène. ....	289
BRUNET (J.-C.), VERMEERSCH (G.) et LESENNE (C.). Bromation du triméthyl-1,1,3 sila-1 cyclopentène-3 (Note de Laboratoire). ....	319

CERCEAU (C.) et BLOURI (B.). Sur l'addition de l'acétonitrile aux alcènes-1 à longues chaînes .....	261	GOSSELET (M.), SIBILLE (S.) et PERICHON (J.). Réactions acide-base dans le N-méthylacétamide .....	249
CHEBAANE (K.), GUYOT (M.) et MOLHO (D.). Hydrogénation catalysée par le rhodium/charbon de naphthols, de tétralones et de quinoléines substitués .....	244	HOELLINGER (H.), NGUYEN HOANG NAM et PICHAT (L.). Nouvelle méthode de transformation de la progestérone <sup>14</sup> C-4 en pregnénolone <sup>14</sup> C-4 par l'intermédiaire du triméthylsilyloxy-3β éthylénoxy-20,20 pregnadiène-3,5 <sup>14</sup> C-4 (1) .....	233
COLLET (A.). Étude des mélanges d'antipodes optiques. IX. — Acides phénylglycériques substitués .....	245	HOELLINGER (H.), NGUYEN-HOANG NAM et PICHAT (L.). Synthèse du diamino-3α, 20α pregnène-5 <sup>14</sup> C-4 ou épi-3 irehdiamine à <sup>14</sup> C-4 .....	237
COEN (S.), POITE (J.-C.) et ROGGERO (J.-P.). Synthèse et réactivité nucléophile d'une série d'ions dialkyl-3,5 dithiol-1,2 ylium .....	381	JAMOULLE (J.-C.), DEJARDIN-DUCHÈNE (M.) et LAPIÈRE (C.-L.). Une méthode simple de synthèse du noyau benzoxathiane-3,1 one-4 .....	206
CZERNECKI (S.) et GEORGOUIS (C.). Synthèse de chlorures allyliques primaires à partir des 2,4-dinitrophényl éthers correspondants (Lettre à la Rédaction) .....	406	KERFANTO (M.), BRAULT (A.), VENIEN (F.), MORVAN (J.-M.) et LE ROUZIC (A.). Études sur les composés gem-di (N-aminés). I. — Généralités, Action de l'eau .....	196
DEGRAND (M <sup>lle</sup> C.) et MILLET (M <sup>lle</sup> C.). Comportement électrochimique sur électrode à gouttes de mercure du système α,α'-azotoluène β,α'-hydrazotoluène .....	324	KERGOMARD (A.), TARDIVAT (J.-C.) et VUILLERME (J.-P.). Acétolyse des éthers. XIII. — Éthers d'alcools α,β-acétyléniques .....	297
DUBOIS (M.) et CAZAUX (M.). Acétylation de cyclohexènes diversément substitués par le couple anhydride-acétique-chlorure de zinc: orientation de la déprotonation .....	265	LARGEAU (C.), CASADEVALL (A.) et CASADEVALL (E.). Conformation et réactivité de dérivés [4.n.0]bicycliques à jonction <i>trans</i> . XXIII. — Influence d'un méthyle en position β sur l'élimination <i>syn</i> axiale-équatoriale en série bicyclo[4.2.0]octanique <i>trans</i> .....	220
DUBOIS (M.) et CAZAUX (M.). Acétylation des dialkyl-1,4 cyclohexènes par le couple anhydride acétique-chlorure de zinc. Mécanisme de formation de la cétone β,γ-éthylénique .....	269	LEGUERN (D.), MOREL (G.) et FOUCAUD (A.). Réactions des dérivés du phosphore trivalent avec les composés à halogène positif. VIII. — α-Nitro α-bromoesters et triphénylphosphine ou diphenylphosphinite de méthyle .....	252
DUBOIS (M.) et CAZAUX (M.). Étude du mécanisme de la diacylation du méthyl-1 cyclohexène .....	274	LEVISALLES (J.), ROSE (É.) et TKATCHENKO (I.). Stéréochimie. XLVIII. — Réarrangements benzylique et semi-benzylique. IX. — Préparation et réactions de sulfites énoliques cycliques d'α-cétols tertiaires, formation transitoire d'intermédiaires de la transposition de Favorsky .....	345
DUHAMEL (L.) et POIRIER (J.-M.). Action des réactifs nucléophiles sur les énamines β-halogénées .....	329	MAILLARD (B.), CAZAUX (M.) et LALANDE (R.). Additions radicalaires. XIII. — Additions de dioxannes-1,3 à l'octène-1 .....	183
ELGUERO (J.), KNUSSON (L.) et MIGNONAC-MONDON (S.). Systèmes aromatiques à 10 électrons π dérivés de l'aza-3a pentalène. XIX. — Recherches dans la série dihydro-2,3 imidazo [1,2- <i>b</i> ]pyrazole (Note de Laboratoire) .....	255	MAURETTE (M.-T.), GASET (A.), MATHIS (R.) et LATFES (A.). Détermination de configurations d'α-aminoalcools diastéréoisomères par spectrométrie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire .....	398
ÉPHRITIKHINE (M.) et LEVISALLES (J.). Stéréochimie. XLVII. — Stéroïdes fluorés. XI. — Action de dérivés fluorés du plomb (IV) sur la pregnénolone et quelques-uns de ses analogues .....	339	MEYER (G.), WIDMAIER (J.-M.) et TOUSSAINT (J.-M.). Modification par voie chimique de copolymères séquencés. I. — Action de l'anhydride maléique sur une série de copolymères ABA poly(styrène- <i>b</i> -isoprène) .....	286
FABRE (C.), HADJ ALI SALEM (M.) et WELVART (Z.). Sur la coupure hydrogénéolytique par action des métaux alcalins. Étude de la réduction des α-aminonitriles .....	178	MORIZUR (J.-P.), MUZARD (G.), BASSELIER (J.-J.) et KOSSANYI (J.). Chimie des insectes. II. — Synthèse du méthyl-7 <i>n</i> -propyl-3 décadiène-2(Z), 6(Z)-ol-1 isolé chez <i>Laspeyresia (Carpocapsa) Pomonella</i> .....	257
FARGES (G.) et KERGOMARD (A.). L'action des fluorhydrates « complexes » d'amines sur quelques époxydes .....	315	PERA (M.-H.), TRANQUI (D.), FILLION (H.) et LUU DUC (C.). Sel de propylamine de la propyl-1, dicyano-3,5, phényl-4, hydroxy-6, pyridone-2, étude cristallographique et spectroscopique .....	321
FAYET (J.-P.), VERTUT (M.-C.), CLARAMUNT (R.-M.), FABREGA (J.-M.) et KNUSSON (L.). Systèmes aromatiques à 10 électrons π dérivés de l'aza-3a pentalène. XX. — Tautomérie annulaire du méthyl-6 imidazo [1,2- <i>b</i> ]pyrazole et du méthyl-6 pyrazolo[3,2- <i>c</i> ]s-triazole .....	393	PINAZZI (C. P.), DEROUET (D.) et BROUSSE (J.-C.). Étude des réactions couplées d'hydroboration et de bromation sur les microstructures polybutadiéniques et polyisopréniques .....	201
FERRAND (G.) et HUET (J.). Condensation du diacétate de méthylène sur les alcènes. II. — Phényl-1 propènes-1 substitués. Mécanisme .....	351	PLATZER (N.), LANG (C.), BASSELIER (J.-J.) et DEMERSEMAN (P.). Étude de l'association d'un chélate de lanthanide Eu(fod) <sub>3</sub> avec des molécules possédant deux sites basiques proches dans l'espace. Cas de sites éthers, cétones et esters aromatiques .....	227
FERRAND (G.) et HUET (J.). Condensation du diacétate de méthylène sur les alcènes. III. — Octènes-4 et cyclohexène .....	356	PLENAT (F.), PIETRASANTA (F.), DARVICH (M. R.) et CHRISTOL (H.). Stéréochimie des diépoxydes du dicyclohexénylo-1,1' et des dihydroxy-2,2' dicyclohexyles-1,1' .....	361
FANCK-NEUMANN (M.) et LECLERC (G.). Addition de tosylhydrazine sur les esters et les nitriles acétyléniques. Synthèse facile du diazosuccinate de méthyle .....	247	PLOUIN (D.) et GLÉNAT (R.). Composés mono- et diacétyléniques. IV. — Hydratation des alcools β,β'-diacétyléniques vrais .....	336
GÉLIN (S.), GÉLIN (R.) et HENRY (R.). Synthèse de tétrahydropyrannols par réduction de dihydropyrones .....	302	RAULIN (F.) et TOUPANCE (G.). Étude cinétique de l'évolution du cyanoacétaldéhyde en solution aqueuse .....	188
GÉLIN (S.) et HENRY (R.). Synthèse de <i>t</i> -butyl-6 dihydro-2,3 pyrones-4 (Note de Laboratoire) .....	305	ROUSSELLE (D.), GILBERT (J.) et RUMPF (P.). Lactones à cycle heptaatomique condensé avec un noyau aromatique. II. — Dérivés de la benzo oxa-4 azépine-1 one-5 .....	283
GÉLIN (S.) et POLLET (P.). Sur la synthèse des acides tétroniques (Note de laboratoire) .....	307	THOMAS (J.). Effets de sels métalliques sur la réactivité des organomagnésiens vis-à-vis des bases de Schiff. Deuxième partie: sels de métaux des groupes I et II .....	209
GÉNIES (M.). Oxydation électrochimique d'amides N-méthylés dans l'acétonitrile. Une nouvelle espèce électrophile utilisable en synthèse organique. ....	389	VOISIN (D.) et GASTAMBIDE (B.). Études stéréochimiques. XII (1). Équilibres conformationnels chez les méthoxy-2 et -3 <i>p</i> -menthanes diastéréoisomères: résonance magnétique nucléaire et calculs d'enthalpie libre ou d'activité optique .....	375
GILBERT (J.), ROUSSELLE (D.) et RUMPF (P.). Lactones à cycle heptaatomique condensé avec un noyau aromatique. I. — Dérivés de la benzodioxépine-1,4 one-5 et de son isostère soufré en position 1 .....	277	VU MOC THUY, NORMANT-CHEFNAY (Cl.) et MAITTE (P.). Synthèse de cycloalca[ <i>b</i> ]4H-pyrannes .....	241
GIRAULT (Y.), DECOUZON (M.) et AZZARO (M.). Réduction de cétoimes cycliques. I. — Formation d'amines secondaires hétérocycliques et d'imines à partir des oximes de camphre et de fenchone .....	385		
GORRICHON-GUIGON (L.), MARONI-BARNAUD (Y.) et MARONI (P.). Condensation des dérivés halogénomagnésiens de cétones avec les α-énones. VI. — Variation des pourcentages de dicétones diastéréoisomères en fonction du temps .....	291		

**Assemblée annuelle 1975**  
**Caen, 28, 29, 30 mai**

**Fiche d'inscription**

Afin de faciliter l'organisation de ces journées, il vous est instamment demandé de renvoyer ce questionnaire avant le 11 avril 1975.

Les ressources hôtelières de la région étant déjà très limitées à cette époque de l'année, le Comité d'organisation ne pourra assurer le logement des personnes qui répondront après cette date.

NOM (Mme, Mlle, M.) ..... Prénom .....

Adresse .....

Fonction ..... Tél. (Prof.) ..... Tél. (dom) .....

Accompagné de .....

Arrivera le ..... vers ..... heures. Par route \*  Par train \*

Désire : logement

Date *	Chambre *	Classe	Prix approximatif *	Somme forfaitaire à verser à l'inscription
27 au 28 mai <input type="checkbox"/>	pour 1 personne <input type="checkbox"/>	A	30-35 F <input type="checkbox"/>	30 F
28 au 29 mai <input type="checkbox"/>		B	40-70 F <input type="checkbox"/>	50 F
29 au 30 mai <input type="checkbox"/>		C	50-110 F <input type="checkbox"/>	80 F
	pour 2 personnes <input type="checkbox"/>	D	30-40 F <input type="checkbox"/>	30 F
		E	45-90 F <input type="checkbox"/>	60 F
	1 grand lit <input type="checkbox"/>	F	60-120 F <input type="checkbox"/>	90 F
	2 lits <input type="checkbox"/>			

Les réservations ne deviendront effectives que lorsque la somme forfaitaire correspondant à la classe de l'hôtel désirée sera parvenue au Comité d'organisation. Cette somme est déductible de la note d'hôtel mais n'est pas remboursable en cas de non utilisation de la chambre. Le complément des frais d'hôtel sera réglé par les participants, à l'hôtel où ils seront logés. Chaque participant devra préciser directement à l'hôtelier toute modification intervenant dans ses réservations.

Repas.

Des repas sont prévus dans un restaurant universitaire le mercredi midi et le jeudi midi. Pour les repas du mercredi midi les tickets doivent être payés à l'inscription. Pour le repas du jeudi midi les tickets seront à la disposition des participants au secrétariat de l'Assemblée le mercredi avant 18 h.

Inscription au repas du 28 mai 13 h (prix : 13 F).

Participera au banquet du vendredi 30 mai 13 h à la salle de l'Échiquier de Normandie.   
Participation aux frais : 30 F

Transport.

Souhaite recevoir un ficher S.N.C.F. (billet congrès)

Membres associés.

Mme, Mlle, M. ....

— participera au programme des membres associés

— au banquet du 30 mai 1975 13 h (participation aux frais 30 F)

— prendra le repas du 28 mai 13 h au restaurant universitaire (prix : 13 F)

— souhaite recevoir un ficher S.N.C.F. (billet congrès)

A ..... le ..... 1975

Signature :

A renvoyer pour le 11 avril 1975 au Secrétariat de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Caen, 5, avenue d'Édimbourg 14032 Caen Cedex.

Règlement par chèque bancaire ou chèque postal (3 volets) libellé au nom de la Section de Caen de la Société Chimique de France.

(\*) Cocher la case correspondant à la mention choisie.





# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

## DEMANDE D'ADHÉSION

*Je demande mon admission au titre de Membre de la Société Chimique de France.*

Nom et prénom : M., M<sup>me</sup>, M<sup>lle</sup> \* (en capitales) \_\_\_\_\_

Titres ou profession : \_\_\_\_\_

Adresse : \_\_\_\_\_

A \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_ 197

Je désire adhérer :

- \* à la Division de chimie analytique.
- \* à la Division de chimie physique et chimie minérale.
- \* à la Division de chimie organique.
- \* à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. \_\_\_\_\_

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : \_\_\_\_\_

Signature des parrains : \_\_\_\_\_

\* Rayez la mention inutile.

## COTISATIONS ET SOUSCRIPTIONS 1975 DES MEMBRES DE LA S.C.F.

### PERSONNES PHYSIQUES (\*)

- Cotisation individuelle F 100
- Souscription à l'Actualité Chimique F 25
- Cotisation complémentaire pour les couples F 75
- Souscription au Bulletin (tarif préférentiel réservé aux Membres) F 50

— Type A (partie chimie analytique, chimie physique et chimie minérale) F 75

— Type B (partie chimie organique et bio-chimie) F 75

— Type C (les deux parties du Bulletin) F 150

— Supplément pour les Membres résidant à l'étranger (frais d'envoi des périodiques) F 50

Total à verser .....F

### PERSONNES MORALES (Sociétés, Laboratoires, Bibliothèques) (\*)

— Résidant en France F 500

— Résidant à l'étranger F 600

(\*) Mettre une croix au niveau de chaque option choisie.

(\*\*) Les étudiants de 3<sup>e</sup> cycle peuvent bénéficier d'un tarif préférentiel (F 75) en joignant la copie d'un certificat de scolarité.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat de la S.C.F., 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, accompagnée du versement correspondant (chèque bancaire à l'ordre de la Société Chimique de France ou virement postal, pour le compte 280-28 PARIS).

**FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE  
POUR LES MEMBRES  
DE LA S.C.F.**

Remplir cette fiche uniquement si nous devons rectifier l'adresse à laquelle le Bulletin et « l'Actualité chimique » doivent vous parvenir. A renvoyer au Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue St-Jacques, 75005 Paris.

NOM \_\_\_\_\_  
Prénom \_\_\_\_\_  
Ancienne adresse \_\_\_\_\_  
Nouvelle adresse \_\_\_\_\_  
Observations \_\_\_\_\_

Nota : Seuls les changements d'adresses signalés à l'aide de cette fiche seront pris en considération.

Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 10 F.

**Partie réservée à la Société Chimique de France  
(à ne pas remplir)**

Ancienne adresse \_\_\_\_\_  
Nouvelle référence \_\_\_\_\_



**FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE  
POUR LES ABONNÉS  
DE « L'ACTUALITÉ CHIMIQUE »**

Remplir cette fiche uniquement si nous devons rectifier l'adresse à laquelle « L'actualité chimique » doit vous parvenir.

A renvoyer au Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue St-Jacques, 75005 Paris.

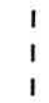
NOM \_\_\_\_\_  
Prénom \_\_\_\_\_  
Ancienne adresse \_\_\_\_\_  
Nouvelle adresse \_\_\_\_\_  
Observations \_\_\_\_\_

Nota : Seuls les changements d'adresses signalés à l'aide de cette fiche seront pris en considération.

Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 10 F.

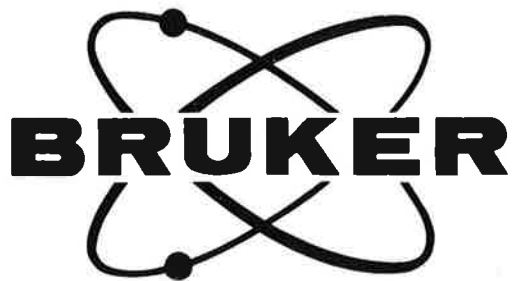
**Partie réservée à la Société Chimique de France  
(à ne pas remplir)**

Ancienne adresse \_\_\_\_\_  
Nouvelle référence \_\_\_\_\_

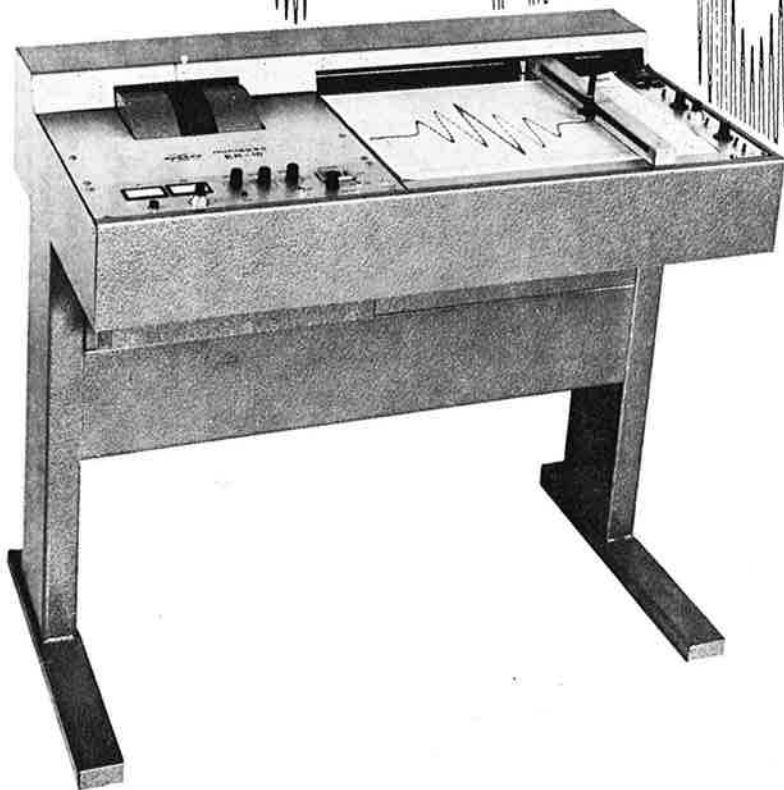
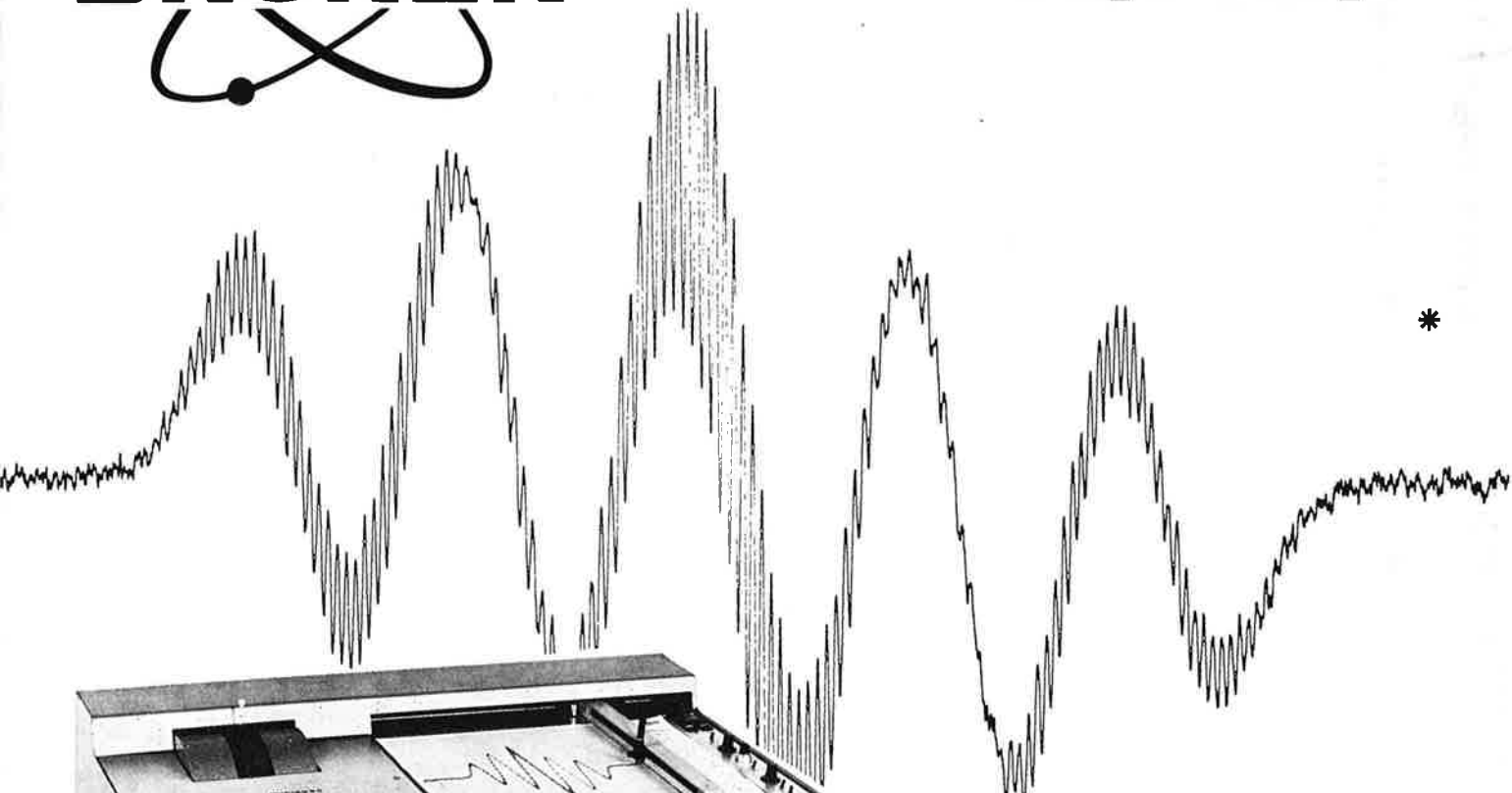








# R.P.E.



## ER-10

**Minispectromètre RPE  
entièrement automatisé  
à la portée de tous les laboratoires.**

\* (Spectre du D.P.P.H. en solution dans le benzène dégazé).



*Veillez m'adresser une documentation sur vos spectromètres RPE :*

- MINISPEC ER 10
- Spectromètre de recherche ER - 200
- Spectromètre de recherche ER - 420
- Spectromètre ER - 420 ENDOR
- Spectromètre ER - 420 avec calculateur

Nom : .....

Fonction : .....

Adresse : .....

.....

Téléphone : .....

### **BRUKER SPECTROSPIN S.A.**

**34, rue de l'Industrie, 67160 WISSEMBOURG - Tél. (88) 94-05-10**