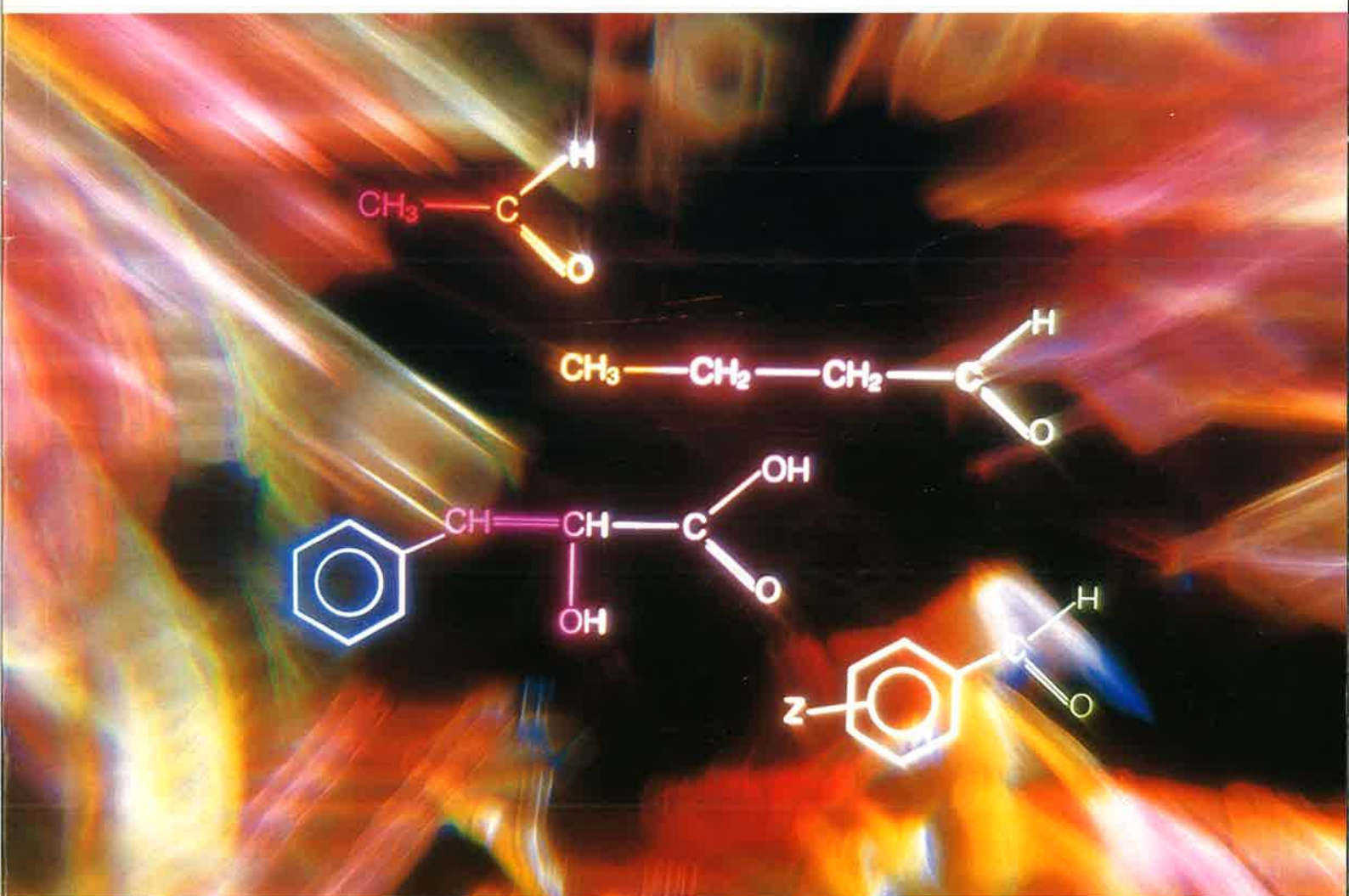


l'actualité chimique

Rhône-Poulenc Recherches

*le monoxyde de carbone, matière première de la chimie minérale
15 ans de recherches à Rhône-Poulenc*



25, QUAI PAUL-DOUMER F - 92408 COURBEVOIE CEDEX - TÉL. : (1) 47 68 12 34 - TÉLEX : RHÔNE 610 500 F

NOUS ON LES TROUVE EPATANTS LES CREATEURS !



"MON BALLON RÉSISTE MÊME AUX DENTS
DE MON CHIEN"



"MES INTERVENTIONS SONT FACILITÉES"



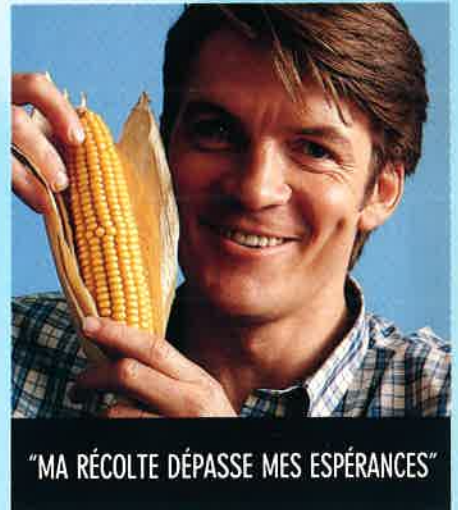
"L'EAU EST PURE DANS MA MAISON"



"MON CHANTIER TOURNE MIEUX"



"MA VOITURE EST SÛRE
ET JE M'Y SENS BIEN"



"MA RÉCOLTE DÉPASSE MES ESPÉRANCES"

C'est vrai, les créateurs d'aujourd'hui sont épatants. Et la chimie d'ATOCHEM est là pour les aider.

Pour les aider à concevoir de nouveaux produits plus performants, plus sûrs. Pour leur permettre d'anticiper et de répondre aux exigences de la technologie de pointe comme à celles de la vie quotidienne.

ATOCHEM contribue activement, tant dans le domaine des matières plastiques que

dans celui de la chimie, au développement de secteurs d'activité aussi variés que la santé, le sport, l'agro-alimentaire, le bâtiment, l'automobile, le traitement de l'eau.

Les laboratoires pilotes d'ATOCHEM, ses centres de recherche, ses sites de production sont les partenaires actifs des entreprises. Chacun trouve dans cette collaboration étroite une source complémentaire de réussite. De nouvelles voies s'ouvrent à l'innovation.



ATOCHEM dans le monde

- 10.000 personnes (maison-mère) • 35 établissements industriels en France et dans le monde • 4 centres de recherche et développement • 1 centre technique (ingénierie) • Réseau couvrant 97 pays sur les 5 continents • Chiffre d'affaires : 23 milliards de francs dont 58% réalisés à l'extérieur • Principaux secteurs d'activité : Pétrochimie et grands plastiques, Chlorochimie, Chimie et Polymères.

ATOCHEM
groupe elf aquitaine **ATO**

UNE CHIMIE POUR LES CREATEURS

| | |
|--|---------------|
| Nouvelles de la Société Française de Chimie | V |
| Editorial | |
| P. Rigny | XI |
| Nouvelles de l'IUPAC | XII |
| Informations générales | XIV |
| Manifestations | XIX |
| • Rappel des manifestations | XXV |
| Livres | XXIX |
| Articles généraux | |
| • Parlez-vous chimie théorique ? 3 ^e partie : la méthode Valence Bond G. Ohanessian, P. Maître, P.C. Hiberty et J.M. Lefour | 33 |
| • L'oxyde de carbone. Bilan des recherches Rhône-Poulenc J. Gauthier-Lafaye et R. Perron | 49 |
| Enseignement | |
| • Bientôt trop peu d'universitaires qualifiés pour assurer la relève de l'enseignement de la chimie en Allemagne Fédérale ? | 59 |
| • Vers un enseignement cohérent, attractif et actuel de la chimie inorganique G. Montel | 61 |
| Petites annonces | XXXIV |
| Table des annonceurs | XXX |
| Fiches catalyse | |
| • N° 13 : Ligands et complexes | XXXV |
| • N° 14 : Ligands et catalyse | XXXVII |
| • N° 15 : Catalyse Ziegler-Natta | XXXIX |

Comité de rédaction

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

Roland Audebert
ESPCI (Paris)

Jean-Pierre Billon

Paul Caro
CNRS Meudon

Alain Chauvel
IFP (Rueil-Malmaison)

Marc Chérest
délégué publications (SFC)

Pierre Clément

Henri Dangeard

Jean-Claude Depezay
Paris V

Pierre Fillet
vice-président de la SFC

Roland Gauguin

Michel Golfier
Université Paris-Sud

Georges Maire

Jacques Metzger
IPSOI et Université Marseille

Jacques Millet
EDF

André Picot
ICSN (Gif-sur-Yvette)

Paul Rigny
président de la SFC

Jean Weill-Raynal

Fabrication

Jacqueline Zundel

Relations extérieures, promotion et publicité

Gérard Perreau

Directeur de la publication

Jacques Metzger



Publication analysée par
Chemical Abstracts Service

Abonnements 1989

(6 numéros)

Membres de la SFC et de la SCI

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

Non-membres

France 750 F (TTC)

Europe et autres pays 850 F

(envoi par avion + 200 F)

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

En vente uniquement au siège de la SFC.

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : (1) 43.25.20.78.

Télécopie : (1) 43.25.87.63.



**50% PROCESS
50% MATÉRIEL
100% INTERCHIMIE**

**POUR TOUT SAVOIR
SUR INTERCHIMIE,
CONTACT : 40 39 16 07**

INTERCHIMIE 89

EXPOSITION INTERNATIONALE DES PROCÉDÉS ET MATÉRIELS DE GÉNIE CHIMIQUE.

4.12-8.12.1989 PARIS-NORD VILLEPINTE

Il y a des rencontres qui peuvent tout changer. Et les plus grandes rencontres se produisent à INTERCHIMIE 89. Car ils sont tous là. Les grands de l'informatique, du nucléaire, de la biotechnologie, du matériel de pointe, du process... Laboratoires, Centres de Recherches, Bureaux d'Études,

vous avez sûrement beaucoup à dire, à montrer, à négocier : nouveaux procédés, nouvelles matières, nouveaux produits, nouvelles méthodes. Venez rencontrer les entreprises les plus performantes, les battants et les précurseurs. Car des plus grandes rencontres naissent les plus grands projets.



UN MONDE D'AVANCE

NOUVELLES DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

Division « Chimie physique »

Journée de chimie physique 1989

Paris, 22-24 mai 1989

Les Journées de chimie physique ont pour but essentiel un rassemblement aussi large que possible de la communauté des physico-chimistes français. Le thème retenu doit donc être propre à intéresser et réunir chimistes, physiciens, biophysiciens, chercheurs comme industriels.

Principaux thèmes :

- phénomènes réactifs,
- systèmes et applications, en particulier les applications biologiques,
- progrès expérimentaux dans la résolution temporelle.

Les conférences plénières seront présentées par :

S. Bratos - Mécanique statistique des processus réactifs très courts dans les liquides.

Y. Gauduel et al. - Réactivité femtoseconde de l'électron solvaté en phase aqueuse.

R.B. Hochstrasser - Ultrafast processes in solutions as studied by fs IR methods.

J. Chesnoy - Dynamique du solvant et du soluté par fluorescence résolue spectralement et temporellement à l'échelle ps et sub-ps.

G. Nicolis - Etats stationnaires de non-équilibre et corrélations à longue portée en dynamique chimique.

C. Vidal - Phénomènes spatio-temporels dans les systèmes chimiques hors d'équilibre.

P. Gray - Combustion and its modelling : simple schemes and complex behaviour.

R. Brown et al. - La cinétique non exponentielle de la luminescence dans les solides désordonnés.

P. Mathis - Aspects spatio-temporels de la conversion de l'énergie lumineuse par les centres réactionnels photosynthétiques.

C. Ferradini - Mise en évidence d'espèces transitoires d'intérêt biologique.

J.L. Martin - Dynamique interne des macromolécules biologiques.

M. Eigen - New physical concepts in molecular biology.

Frais d'inscription (réunion exempté de TVA) :

- Membres de la SFC, 350 FF.
- Membres âgés de moins de 30 ans, 175 FF.
- Autres participants, 600 FF.

Renseignements : J. Bourdon, SFC/division Chimie physique, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 47.07.54.48 (télécopie : (1) 43.31.42.22).

44e Réunion internationale Modélisation des propriétés et structures moléculaires en chimie physique et en biophysique Vandœuvre-lès-Nancy, 11-15 septembre 1989

Les développements récents de l'informatique (performances des ordinateurs, capacités des consoles graphiques) assurent un accès beaucoup plus facile aux informations structurales. D'où une forte demande d'une informatique moléculaire apte à fournir à ces consoles une information riche et précise, et des données quantitatives pertinentes.

Des méthodes diverses précisent aujourd'hui les conformations, les barrières énergétiques et les données dynamiques. Elles reposent sur des approches quantiques, semi-empiriques ou purement empiriques. La multiplication des logiciels rend souhaitable la confrontation des méthodes existantes, dans leurs principes et leurs applications, ainsi qu'une analyse prospective des nouvelles méthodes de calcul en cours d'élaboration.

La réunion tentera d'établir le bilan des aspects fondamentaux comme des applications des plus récents travaux.

Thèmes directeurs :

- 1 - Formulation des méthodes moléculaires modernes.
- 2 - Influence de l'environnement.
- 3 - Effets dynamiques, calcul de l'énergie libre.
- 4 - Applications.

Une table ronde et des conférences générales traiteront des :

- évolution de l'architecture des ordinateurs,
- contribution de l'analyse numérique aux problèmes d'optimisation,
- contribution de l'intelligence artificielle.

Les aspects techniques du graphique moléculaire sont en dehors du domaine de la réunion.

Conférences invitées :

- A.D. Buckingham (Cambridge) - General theory of intermolecular forces.

- G. Vergoten (Lille) - A vibrational molecular force field for macromolecular modelling.

- W.F. van Gunsteren (Groningen), Modelling of biomolecular properties by molecular dynamics simulation.

- E. Shustorovich (Eastman-Kodak, Rochester) - Chemisorption of transition metal surfaces and heterogeneous catalysis : back-of-the-envelope theoretical modeling.

- A. J. Stones (Cambridge) - Theoretical models for intermolecular potentials.

- G. Wipff (Strasbourg) - Conformational analysis of macrocyclic receptors and of their substrate complexes. From static to dynamic models.

- S. Wodak et al. (Bruxelles) - Electrostatic properties of solvated proteins : a microscopic analysis based on computer simulation.

- R. Boelens (Utrecht) - NMR studies of protein-DNA interactions.

- M. Karplus (Harvard) - Simulation of proteins : structures, dynamics and thermodynamics.

- R. Lavery (IBPC, Paris) - Base sequence effects and transitions in DNA.

- A. Warshel (Californie) - Incorporating the solvent in quantum mechanical calculations of free energy and dynamics of chemical processes.

- B.M. Pettit (Houston) - Calculation of the free energy of intercalation.

- A. Pullman (IBPC, Paris) - Ion channels in biomembranes.

- D.M. Soumpasis (MPI f. Biophys. Chem., Göttinge, and Los Alamos Nat. Lab.) - Ionic effects on biomolecular conformation.

- B. Pullman (IBPC, Paris) - Concluding lecture.

Renseignements : C. Troyanowsky, SFC/division Chimie physique, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 47.07.54.48 (télécopie : (1) 43.31.42.22).

Rectificatif

Un membre de phrase manque dans l'article consacré à Monsieur Guy Pannetier (janvier-février, p. VIII-IX). Il fallait lire, p. IX : «Activité d'organisateur enfin, à la Société Chimique de France, où il va sans dire que le dévouement à la communauté doit être inlassable, surtout lorsque cette communauté rassemble comme la nôtre nombre de fortes individualités».

Faraday Division General Discussion n°90 Colloidal Dispersions Bristol, 10-12 septembre 1990

Organisé conjointement par la division Faraday de la Royal Society of Chemistry, l'Associazione Italiana di Chimica Fisica, la Deutsche Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie, la Koninklijke Nederlands Chemische Vereniging et la division Chimie physique de la Société Française de Chimie.

Le bilan de notre compréhension présente des comportements de dispersions colloïdales, et notamment :

- stabilité et instabilité,

- interactions à courte distance,
- effets dynamiques,
- interactions hors d'équilibre,
- dispersions concentrées,
- phénomènes ordre-désordre.

Des propositions de communications (titre et résumé de 300 mots) peuvent être présentées *avant le 30 septembre 1989*.

Renseignements : Professor R.H. Ottewill, School of Chemistry/University of Bristol, Bristol BS8 1TS, Grande-Bretagne.

Division "Chimie analytique"

Prix 1988 de la division

La division Chimie analytique de la SFC a décerné son prix annuel, pour 1988, à M. Philippe Morin, maître-assistant à l'ENSIA (Massy).

Agé de 32 ans, M. Philippe Morin est ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan et a passé l'agrégation de chimie en 1978. Il a ensuite soutenu un doctorat de 3e cycle en électrochimie en 1983 (université Paris VI), puis une thèse de doctorat d'Etat en 1988 (ESPCI) sur «le couplage de la chromatographie en phase dioxyde de carbone supercritique et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier».

M. Bizot, président de la division, a remis le prix au lauréat lors du Symposium international sur les fluides supercritiques, qui s'est tenu à Nice, du 17 au 19 octobre 1988, grâce à l'obligeance du président du

comité d'organisation de cette manifestation, M. le Pr. Perrut (ENSIC Nancy), que nous tenons à remercier une nouvelle fois ici.

Division « Chimie organique »

Renouvellement du bureau de la division

La division «Chimie organique» de la Société Française de Chimie a procédé au renouvellement de son bureau. Ont été élus :

- président : M. Sinay,
- vice-président : M. Gore,
- trésorier : M. Veyrières,
- secrétaire : M. Cazes.



Georges Mignonac,

«notre» centenaire

Le professeur G. Mignonac a eu 100 ans le 13 mars 1989. Anciens élèves et amis ont célébré l'anniversaire du membre le plus ancien de la Société Française de Chimie.

Né le 13 mars 1889 à Tournay (Hautes Pyrénées), G. Mignonac a fait ses études à l'Institut de Chimie de Toulouse que Paul Sabatier venait de créer ; il en sortait major de la 1ère promotion en 1909. Il s'engageait alors dans une longue et brillante carrière de chercheur et d'enseignant, qui allait être liée à deux maîtres illustres : Paul Sabatier et Charles Moureu.

G. Mignonac a débuté en 1909 à la Faculté des Sciences de Toulouse au laboratoire de Paul Sabatier, à un moment où la catalyse appliquée à la chimie organique venait de prendre toute sa signification sous l'influence du maître et de ses collaborateurs, Senderens et Mailhe. Trois ans plus tard, le Prix Nobel récompensera Sabatier pour ses travaux.

En 1911, le laboratoire de Charles Moureu, à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris, accueillait le jeune chercheur. Dans une magnifique atmosphère de travail et une camaraderie dont il a conservé un impérissable souvenir, il entreprenait des travaux d'une qualité et d'un intérêt considérables qu'il allait poursuivre, après la guerre, au Collège de France où Charles Moureu venait de succéder à Emile Jungfleisch dans l'ancien laboratoire de Berthelot.

La contribution la plus importante de G. Mignonac concerne l'étude des imines et de leur comportement. Dès 1913, il réussissait la mise au point d'un procédé régulier et général de préparation des cétimines simples (>C=NH) à partir des nitriles. Alors que cette fonction n'avait donné lieu qu'à quelques travaux, d'ailleurs très controversés, G. Mignonac ouvrait ainsi la voie à des études qui ont permis la compréhension de phénomènes mal élucidés et l'accès à un nouveau chapitre de la chimie organique. Par exemple, l'hydrogénation des nitriles, dont la première étape est la

Le Centre Documentaire Informatique - Enseignement de la Chimie sera présent à la **10e Conférence internationale sur l'éducation en chimie**, qui aura lieu à Waterloo (Ontario, Canada) du 20 au 25 août prochain, en tenant un stand d'informations et de démonstrations de réalisations francophones dans le domaine de l'enseignement assisté par ordinateur en chimie.

Si vous ne pouvez pas participer à cette conférence mais désirez que vos réalisations y soient représentées, veuillez prendre contact rapidement avec le Centre Documentaire Informatique-Enseignement-Chimie, Université de Nice Sophia-Antipolis, 06034 Nice Cedex. Tél. : 93.52.98.55 et 93.52.99.64 (télécopie : 93.52.99.19).

formation de l'imine, a pu être totalement comprise. G. Mignonac, en démontrant le mécanisme complet de cette réaction, a ainsi :

1- établi la réalité de la tautomérie imine-énamine,

2- mis au point un procédé de préparation des amines primaires avec d'excellents rendements, ce qui a permis, en particulier, l'accès à l'hexaméthylène diamine, matière première du nylon.

La fonction cétime simple prenait ainsi sa place parmi les groupes fonctionnels importants de la chimie organique et l'étude de ses propriétés, largement réalisée par G. Mignonac et ses élèves, pouvait être développée.

Il montrait la possibilité de préparer les amines primaires pures soit à partir des cétones (*Compt. Rend.*, 1921, 172-223), soit à partir des oximes (Brit. Patent 282, 083, 1928) par hydrogénation catalytique en présence d'ammoniac. Le mécanisme proposé, faisant intervenir le passage par l'imine, a été confirmé plus tard par Adkins (*J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 3499). Freifelder, dans *Practical Catalytic Hydrogenation* (J. Wiley) cite plusieurs fois G. Mignonac et le situe en tête des chercheurs ayant initié la synthèse des amines primaires par hydrogénation catalytique.

Avec C. Moureu, G. Mignonac réussit la première oxydation catalytique des alcools, permettant ainsi la transformation du méthanol en formol (C. Moureu et G. Mignonac, *Compt. Rend.*, 1920).

Très curieux des problèmes posés à l'interface physique-chimie, G. Mignonac a toujours su développer dans son laboratoire, en parallèle à ses travaux de synthèse organique, des recherches originales en physico-chimie. En avance sur son temps, il introduisit, très vite après sa découverte, la *spectrographie Raman* et, à l'aide d'appareils souvent construits par ses chercheurs, réalisait des *études structurales* complètes par cette technique. A la recherche de nouvelles méthodes d'activation, G. Mignonac initia plusieurs travaux sur l'action de l'*effluve électrique* sur l'acétylène et des mélanges gazeux. En 1929, il découvrit ainsi le vinylacétylène; il fit le premier spectre ultraviolet de ce composé et montra qu'il fixait une molécule de chlorure d'hydrogène, réalisant la première synthèse du chloroprène. Il conserva en tubes scellés, pendant de nombreuses années, ce produit dont il avait suivi le cours de polymérisation jusqu'à l'obtention d'une masse élastique; On sait le parti que la société Du Pont de Nemours tira de cette propriété quelques années plus tard et le succès retentissant des élastomères *Neoprene*. Après l'acétylène, il étudia, avec ses nombreux élèves, l'action de l'effluve sur une

série d'hydrocarbures : éthylène, méthane, éthane..., s'attachant à caractériser l'ensemble des hydrocarbures, généralement très ramifiés, que produit la décharge électrique; l'étude fut poursuivie sur des mélanges ainsi, le monoxyde de carbone et l'hydrogène conduisent au méthanal, tandis que ce même monoxyde donne avec le méthane un mélange d'aldéhydes et de cétones. En remplaçant le méthane par l'éthylène, il obtint l'acroléine.

Enfin, il fut sans doute l'un des pionniers en France de l'utilisation de la mesure des moments dipolaires pour les études structurales de molécules organiques. Déjà, en 1929, il notait le rôle important joué par la polarité des molécules de solvant sur les cinétiques d'hydrogénation catalytique en phase liquide. Il mettait en évidence une corrélation entre la vitesse d'hydrogénation et le moment dipolaire des solvants : dans les solvants polaires, cette vitesse est toujours plus faible que dans les solvants apolaires; ceci devait impliquer une intensité d'adsorption, sur les sites actifs du catalyseur, étroitement liée à la polarité moléculaire.

G. Mignonac revenait à Toulouse en 1933, à la tête de l'Institut dont il avait été un des premiers élèves. Il succédait en même temps à Paul Sabatier à la chaire de chimie générale de la faculté, fonction qu'il exercera près de 30 années. Exemple exceptionnel de longévité et de continuité si l'on songe que Sabatier avait été lui-même titulaire de cette chaire pendant 45 ans !

Ajoutons à cela que, très éclectique dans le choix de ses sujets, G. Mignonac s'intéressait beaucoup à la chimie des polymères (il souhaitait même, dès 1945, créer un institut sur ce thème à Toulouse) et suivait le cours de la polymérisation de certains monomères. Trente ans après avoir mis en ampoule scellée un monomère qui se polymérisait lentement, il contemplait le solide semi-cristallin qui s'était ainsi formé et qui devait être l'un des premiers exemples de polymérisation régulière.

G. Mignonac s'est également toujours préoccupé de la valorisation des résultats de la recherche. Ainsi, plusieurs de ses élèves ont travaillé dans le domaine de la synthèse de nouveaux colorants et agents de blanchiment optique avant de faire des carrières brillantes dans l'industrie chimique.

P. Mauret, J. Sotiropoulos, A. Lattes
professeurs à l'UPS

Toutes nos félicitations et tous nos vœux à notre «vénérable» sociétaire depuis... 1909 !

Formation des ingénieurs chimistes. Quelle stratégie pour la France ?

Un colloque sur ce thème s'est tenu à Mulhouse les 17 et 18 novembre 1988. Il s'est déroulé sous les auspices de l'ANRT, du Comité National de la chimie, de la Société de Chimie Industrielle, de la Société Française de Chimie, de l'Union des Industries Chimiques, du Club Gay-Lussac, et avec le concours de la Fondation de l'Ecole de Chimie de Mulhouse, de la Société de Chimie Industrielle de Mulhouse et de l'Université de Haute Alsace.

La plupart des cadres des entreprises chimiques françaises (ou en France ?) sont des diplômés des écoles d'ingénieurs chimistes. Se plaçant dans la perspective de l'ouverture totale des frontières des pays de la Communauté européenne en 1993, les organisateurs du colloque mulhousien s'étaient fixé pour mission de faire le point sur la formation actuelle et future de nos ingénieurs chimistes.

Les quelque vingt écoles d'ingénieurs chimistes, que l'on peut dénombrer dans l'hexagone, étaient représentées par leurs directeurs (les membres du "Club Gay-Lussac") ou par leurs directeurs

des études. Par ailleurs les plus grandes de nos entreprises chimiques avaient tenu à y participer en y déléguant leurs directeurs généraux, leurs directeurs des relations humaines, voire leurs directeurs des recherches. Enfin, des représentants qualifiés des principaux pays industrialisés de la Communauté européenne et de la Suisse participaient aux débats.

Des tables rondes, qui rassemblaient toutes ces personnalités hautement qualifiées, ont permis de dégager un certain nombre d'idées-force et de propositions - nous en retiendrons quatre - dont les ministères et les écoles auront à tenir compte pour adapter les programmes pédagogiques aux exigences du monde de demain.

Bien faire son premier métier, tel fut le leitmotiv de bien des industriels. Que le jeune ingénieur chimiste sache bien mettre en pratique la formation professionnelle qu'il a reçue au sein de son école; voilà la recommandation toute simple prônée par ses futurs employeurs. En d'autres termes : soyez chimiste d'abord ! Les compétences complémentaires - telles que celles relatives à la

gestion, au marketing, au management - viendront ultérieurement, par exemple dans le cadre de la formation permanente.

Adaptabilité et flexibilité, voilà des qualités qu'on attend des futurs cadres de l'industrie chimique et parachimique, car l'ingénieur sera appelé à exercer son métier dans des contextes techniques, commerciaux et culturels différents ; et ce en raison de la mondialisation de l'industrie chimique française. Il est à peu près certain qu'au cours de sa carrière le chimiste changera plusieurs fois de fonction, d'environnement, voire d'entreprise.

Etre polyglotte est une exigence qui découle directement de ce qui précède. La maîtrise de la langue anglaise est devenue un impératif ; la connaissance d'une seconde langue étrangère (allemand, espagnol, japonais...) est vivement souhaitée. Ceci suppose, sans

doute, qu'une partie des enseignements scientifiques soit dispensée en anglais (et en allemand par exemple), à l'image du modèle strasbourgeois.

Etre formé à la recherche. Cette proposition, qui est une nécessité pour tout chimiste en RFA et en Suisse, pourrait être reprise en France où 25 % seulement des ingénieurs chimistes sont formés à la recherche au travers d'un doctorat préparé dans un laboratoire universitaire. Les directeurs des relations humaines estiment pourtant que l'industrie chimique française a intérêt à recruter des cadres jeunes... à l'inverse, semble-t-il, des exigences des grands groupes de l'industrie chimique suisse et allemande qui demandent à leurs futurs cadres d'être titulaire d'un doctorat et d'avoir passé une à deux années postdoctorales à l'étranger ; ce qui ne semble pas leur avoir si mal réussi !

Sommaire d' Analusis

Novembre-décembre 1988, vol. 16, n° 9-10

Attaque, mise en solution des silicates et des matériaux géotechniques. Préparation des échantillons pour l'analyse, I.A. Voïnovitch.

Etude analytique des produits lourds du pétrole. IV. - Asphaltes, réalité ou fiction ? P.L. Desbène, D. Lambert, J.J. Basselier et R. Boulet.

Automatisation du dosage des catécholamines par chromatographie en phase liquide : traitement de l'échantillon par formation de complexe avec l'acide diphenylborinique, P. Ni, F. Guyon, M. Caude et R. Rosset.

Analyse multicomposants en spectrométrie UV : méthode factorielle et cas limites, A. Le Berre.

Automatisation des conditions opératoires de l'essai de dissolution, J.L. Selves, J.P. Beteille, G. Chourreau, P. Michaud et F. Rodriguez.

Détermination d'ultra-traces de molybdène (VI) en milieu aqueux par voie électrochimique. F. Quantel, R. Riso et C. Madec.

Détermination quantitative des énantiomères d'acide aminés par chromatographie sur couche mince (CCM), K. Günther.

Etude spectrophotométrique de la basicité de quelques dérivés du benzamido-2 nitro-5 thiazole, J. Debord, J.L. Fraysse et B. Pénicault.

Applications of a catalytic and a catalytic modified method for the determination of manganese in marine organisms and sediments, F. Hernandez Hernandez, J. Medina Escriche, F.J. Lopez Benet.

Détermination des pK_a de l'Imoxiterol, J. Desbarres et R. Rosset, avec la collaboration de J.Y. Leclercq).

Dossiers :

– la chromatographie,

– la microscopie.

Janvier-février 1989, vol. 17, n° 1-2

Spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif. Application à l'analyse des silicates, I.A. Voïnovitch.

Analyse des processus de dénaturation et estimation de la stabilité des protéines par électrophorèse en conditions dénaturantes, P. Masson.

Couplage en ligne d'un photoréacteur et d'un spectromètre UV/visible à détection multi-longueur d'onde simultanée. Application au photoréarrangement du bis [8-quinolino] cuivre II ou oxinate de cuivre, P.L. Desbène, S. Bertin, J.C. Cherton et J.J. Basselier.

Dosage du Tolbutamide dans le sérum humain par chromatographie en phase liquide, E. Saffar et J.-M. Aiache.

Réflexivité des rayons X sur différents types de films organiques, J.J. Benattar, L. Bosio, J. Daillant et F. Rieutord.

Méthodologie d'étude de mélanges chimiques complexes par couplage chromatographie en phase gazeuse/spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, P. Doumenq, M. Guiliano et G. Mille.

Couplage de la chromatographie en phase gazeuse à colonne capillaire avec une colonne d'extraction liquide-liquide pulsée comme étage de préconcentration. Application au dosage de pesticides organochlorés présents dans les eaux, P. Karpe, M. Persin et G. Durand.

Détermination simultanée des constantes physico-chimiques utilisables en QSAR. dans une série d'amines α -adrénergiques, M.H. Langlois, J.P. Dubost, E. Audry, Ph. Dallet et J.C. Colleter.

Gel permeation chromatography as a method for the simultaneous clean up of organochlorine, organophosphate and polychlorinated biphenyl residues in fat extracts, A. Venant, S. Borrel, J. Mallet et E. van Neste.

Dosage du bromure de propanthelide et de ses impuretés par chromatographie en phase liquide, P.A. Mourier.

Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of Iron(III) and Vanadium(V) by means of 3,4-Dihydroxybenzaldehyde guanylhydrazone (3,4-DBGH), E. Kavlentis.

Potentiometric titration of aqueous solutions of $(NH_4)_3TiO_5$ and determination of its acid-base constants, J. Hernandez Mendez, L. Polo Diez et M.J. Almendral Para.

Acid-base equilibria and spectrophotometric determination of bentazepam, C. Gonzales-Perez, M.I. Gonzalez-Martin et C. Sanchez Sanchez.

Derivative spectrophotometric determination of the organophosphate insecticide methyl parathion in commercial formulations, C. Cruces Blanco et F. Garcia Sanchez.

Dosage absorptiométrique du chrome (VI) par la diphénylcarbazide dans les effluents industriels, Ph. Barraïs.

Note pédagogique : *la rhéologie*.



SOCIÉTÉ SUISSE
DE CHIMIE

Verlag Helvetica Chimica Acta
Boîte postale, CH-4002 Bâle

HELVETICA CHIMICA ACTA

Souscription

Vol. 72, 1989

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

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

En stock

Réimpressions

Vols 1-27 (1918-1944)

Vol. 28 (1945) épuisé

Vol. originaux

Vols 29-71 (1946-1988)

Veillez demander la liste
des prix-courants

focus on the essentials



The Gmelin Handbook is the indispensable compendium and reference work in inorganic chemistry and related sciences. It provides a comprehensive, critically evaluated review of experimental and theoretical data of all chemical elements and their compounds, including organometallic compounds. Gmelin now consists of more than 580 volumes. Since 1982 all volumes have been published in English.

N.B.: The **Gmelin Formula Index (GFI)** Database is accessible online through STN International (since 1987). Subscribers to the printed Gmelin Handbook will receive a 50 % discount when they search the file on STN.



For further information, Complete Catalog, Alphabetical Reference Chart, GFI, please write to:

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong

Dept. New Media / Handbooks · Tiergartenstraße 17 · D-6900 Heidelberg 1

ÉDITORIAL

Par les dernières élections, vous m'avez porté à la présidence de la SFC et je remercie les électeurs de l'honneur qu'ils me font ainsi. Je suis très sensible à la confiance, qu'au-delà de ce vote personnel, ils font à la SFC pour tenir sa place dans l'animation de la chimie en France.

Cette chimie, discipline mal aimée, a-t-on trop souvent regretté, semble bien sortir de ses difficultés et s'armer pour accompagner avec succès les mutations qui s'annoncent : les industries chimiques, dans le monde et en France, renouent avec des résultats positifs ; le choix de la chimie par les jeunes est de plus en plus ouvert ; des frémissements indiquent que se démodent les préjugés négatifs du passé proche sur l'image de la chimie.

Et la SFC, comme ses sociétés sœurs dans les pays analogues au nôtre, à une place à tenir dans ce renouveau de la chimie : elle doit aider à transformer l'essai, à assurer la juste place, le juste renom de cette discipline, de ce domaine scientifique et industriel chez nos contemporains.

Si c'est une banalité de le dire, ce n'est pas un mince sujet de réflexion pour nous : les sociétés savantes ont du mal à se développer en milieu latin. Plus précisément, la SFC a du mal à trouver chez les chimistes français l'écho que sa cause mérite : elle ne peut admettre de ne rassembler qu'un nombre de membres plusieurs fois inférieur à ses ambitions légitimes. Tout le monde sait que les activités traditionnelles des sociétés savantes, d'organisation de réunions scientifiques, trop concurrencées par la vie scientifique normale d'aujourd'hui, ne justifient plus l'existence des sociétés à elles seules, mais de nouveaux besoins en prennent le relais. Le professeur Metzger, président sortant, a ainsi soutenu avec énergie et efficacité l'émergence et la croissance des clubs de jeunes sociétaires, maintenant actifs dans un grand nombre de nos régions, la vie du club Gay-Lussac qui réunit les directeurs des écoles de chimie, le démarrage – animé conjointement par la SFC et par la SCI (Société de Chimie Industrielle) – du club des directeurs scientifiques de l'industrie. Mais de nouvelles actions, de nouvelles idées ne cessent d'apparaître, que la SFC doit soutenir au rythme de ses possibilités : nouvelles activités de ses divisions disciplinaires, actions internationales, en particulier en liaison avec les sociétés chimiques jumelles des pays



européens. Dans ce monde scientifique, technique, industriel, politique, en évolution si rapide aujourd'hui, la SFC a son rôle à jouer : les membres l'attendent si nous savons les convaincre. Mais convaincre, quel problème ! Les associations reposent sur le bénévolat, sur le dévouement de quelques-uns – du personnel qui s'y consacre, ou des collègues qui donnent leur temps. L'organisation en est difficile et peut-être ingrate : votre confiance et vos encouragements nous permettront, poursuivant l'œuvre de nos prédécesseurs, de relever les défis qui jalonnent notre chemin.

Paul Rigny

Résultats des élections du président, du vice-président et des 6 administrateurs au Conseil de la Société Française de Chimie

Le 16 janvier 1989, il a été procédé au dépouillement des votes reçus de l'Assemblée générale pour le renouvellement partiel du Conseil d'administration de la Société Française de Chimie, en conformité avec l'article 6 des statuts.

Les nouveaux administrateurs élus par cette assemblée sont :

MM. Pierre Fillet, Claude Jeanmart, Jean Lascombe, Raymond Maurel, Dominique Reymond et Paul Rigny.

Les résultats pour l'élection du président et du vice-président de la Société Française de Chimie ont été les suivants :

Votes exprimés : 1 006.

Président élu, Paul Rigny : 820 voix.

Vice-président élu, Pierre Fillet : 853 voix.

En dehors des membres élus pour siéger au Conseil, rappelons que, statutairement, les présidents des 7 divisions spécialisées et 4 présidents de sections régionales (tirées au sort) sont membres de droit du Conseil.

NOUVELLES DE L'IUPAC

DOCUMENTS DE L'IUPAC

Toute personne souhaitant contribuer à la critique de ces documents, avant sa parution au titre de recommandations définitives, peut obtenir une copie des textes intégraux auprès de Mme L. Ter-Minassian-Saraga, 45, rue des Saints-Pères, UA 400, 75270 Paris Cedex 06.

Terminologie en électrochimie des semi-conducteurs et en photoélectrochimie de la conversion d'énergie

Le document contient des recommandations relatives aux symboles et à la terminologie employés en électrochimie des semi-conducteurs. Il complète les recommandations concernant la pratique en électrochimie conventionnelle. Il est justifié par l'existence d'une terminologie supplémentaire fondée sur la physique et la chimie de l'état solide. Des symboles différents étant souvent utilisés en électrochimie et en physique des semi-conducteurs pour représenter les mêmes grandeurs, la commission Électrochimique de l'IUPAC a été obligée de transiger et, dans le présent document, certains symboles sont différents de ceux recommandés précédemment.

De plus, la commission considère les niveaux d'énergie à l'intérieur

des phases volumiques du solide et de la solution d'électrolyte, ainsi qu'à leur interface, et définit des paramètres cinétiques. Enfin, elle recommande une terminologie relative aux cellules photoélectrochimiques pour lesquelles deux modes opérationnels distincts sont reconnus, à savoir, les cellules photovoltaïques, où l'énergie d'un rayonnement est convertie en énergie électrique, et les cellules pour la photoélectrolyse où la chimie des radiations produit une transformation chimique.

Les critiques de ce document (glossaire) devront être adressées, avant le 31 octobre 1989, à M. R. Memming, Institut Solarenergieforschung GmbH, 3000 Hannover 1, Sokelantstr. 5, RFA.

Lexique de termes en chimie atmosphérique

Le lexique comprend les définitions de plus de 600 termes scientifiques couramment utilisés en chimie atmosphérique. La nature variée des scientifiques actifs dans la recherche en chimie atmosphérique, chimistes, météorologistes, biologistes, ingénieurs, chercheurs en sciences de la santé (health scientists) et bien d'autres, indique en particulier le besoin d'une définition des termes utilisés couramment par chaque spécialiste.

Le lexique était préparé dans le but de présenter des définitions dénuées d'ambiguïté des termes et des unités employés par la communauté internationale en chimie atmosphérique afin d'aider l'établissement de communications véritables entre toutes les parties. Lorsque plusieurs termes sont utilisés couramment pour décrire un processus donné, un équipement, un caractère, ou une grandeur, en

chimie atmosphérique, des choix recommandés sont proposés.

La série des termes comprend ceux rencontrés lors de la description des propriétés et composition de l'atmosphère, nuages, rayonnement solaire, transformations chimiques et physiques des constituants atmosphériques, l'instrumentation employée pour analyser les constituants atmosphériques et contrôler la qualité de l'air ainsi que les effets de certains gaz à l'état de trace sur matériaux, plantes et animaux.

Les critiques de ce document (glossaire) devront être adressées, avant le 31 octobre 1989, au président de la commission "Chimie atmosphérique", le professeur J.G. Calvert, National Center for Atmospheric Research, Atmospheric Chemistry and Aeronomic Division, POB 3000, Poulder, Colorado 80307-3000, États-Unis.

Classification des analyseurs en chimie clinique

Le schéma de classification suggéré devrait faciliter la compréhension des divers concepts des systèmes analytiques semi-automatiques ou automatiques. Il pourrait guider l'enseignement de l'automatisation en chimie clinique et servir de base pour la présentation d'équipements nouveaux par les industriels et les professionnels.

Un système analytique automatique (*mechanized*) comprend un ana-

lyseur et les réactifs indispensables pour effectuer une analyse spécifique. Le terme analyseur désigne un système correspondant, par définition, à un ensemble complet d'instruments de mesure et de tout autre équipement, ensemble destiné à effectuer une mesure particulière.

En général, les systèmes analytiques sont classés selon le principe de

leur système de transport : procédé continu ou discontinu de transport, par exemple. Dans le document, on établit une subdivision supplémentaire en considérant la méthodologie, le nombre d'essais, les procédés d'échantillonnage et de traitement ou de sélection d'essai. Des exemples courants sont inclus dans le schéma présenté.

Les critiques de ce document devront être adressées, avant le 31 décembre 1989, au professeur R. Haeckel, Institut für Laboratoriumsmedizin, Zentralkrankenhaus St. Jergenstrasse, D-2800 Bremen 1, RFA.

Suggestions pour la description et la mesure d'effets de contamination (carry-over effects) en chimie clinique

Des phénomènes de transfert (*carry-over*) accompagnent aussi bien les procédés manuels ou automatique (*mechanized*) et, dans la pratique, ils sont souvent négligés. Malgré les derniers progrès des analystes en chimie clinique, des phénomènes de contamination sont observés. Le présent document recommande la terminologie relative au transfert et à sa classification. Les aspects conceptuels du transfert sont soulignés et la détermination expérimentale ainsi que le calcul des effets de contamination sont décrits d'une manière détaillée.

Le terme de contamination (*carry-over*) est généralement utilisé pour désigner un processus qui permet l'introduction de substances étrangères à l'intérieur d'un mélange réactionnel. Ces substances peuvent faire partie d'un échantillon ou constituer l'un des réactifs, diluant ou solution de lavage inclus. Dans ce cas contamination (*carry-over*) signifie le transfert de substance (échantillon ou réactifs) d'un récipient, ou d'un mélange réactionnel, dans un autre. Il peut être uni

ou bidirectionnel lorsqu'il s'agit d'une série d'échantillons ou d'essais.

Les effets de contamination doivent être exprimés en unités (par exemple en mol^{-1} ou U^{-1}) utilisées pour présenter les résultats, plutôt que sous la forme de fractions de grandeur. Ce concept adopté pour la présentation d'effets de contamination, par une différence entre deux résultats ou par la valeur du pourcentage correspondant, présente deux avantages : il est applicable en toute circonstance, dans la pratique actuelle, et renseigne directement sur la différence entre un certain résultat et la valeur que l'on obtiendrait en l'absence des effets de contamination.

Les critiques de ce document devront être adressées, avant le 31 décembre 1989, au professeur R. Haeckel, Institut für Laboratoriumsmedizin, Zentralkrankenhaus St. Jergenstrasse, D-2800 Bremen 1, RFA.

5^e Congrès de Chimie Analytique

La Société Française de Chimie participera au 5^e Congrès de Chimie Analytique organisé du 4 au 8 décembre 1989 à Villepinte (Parc des Expositions Paris-Nord), avec le GAMS, la Division analytique de la Société de Chimie Thérapeutique, la Société de Chimie Biologique, la Société de Chimie Industrielle et l'Association Technique de la Sidérurgie.

Il se déroulera en 6 demi-journées (tous les matins, plus le mardi après-midi), chacune d'entre elles étant consacrée à un thème donné, introduit par une conférence plénière, suivie de quelques lectures et d'une séance de communications affichées clôturée par une discussion générale. Y seront abordées aussi bien les techniques d'analyse que leurs domaines d'application.

Les thèmes retenus sont, dans l'ordre chronologique :

- CLHP et électrophorèse bidimensionnelle : application aux protéines.
- Les enzymes en chimie analytique
- Les capteurs biochimiques, électrochimiques et optiques.
- La chromatographie en phase supercritique et les couplages de méthodes.
- L'analyse des surfaces et des interfaces
- Le contrôle industriel et le génie analytique.

Dès maintenant vous pouvez proposer des communications pour tous ces thèmes.

Les prix d'inscription seront pour les membres de la SFC et des autres sociétés, 300 F pour une demi-journée, 600 F pour deux demi-journées à choisir, 1 000 F pour la totalité du Congrès.

Un tarif spécial sera institué pour les non-membres de ces sociétés, et un autre pour les étudiants.

Ce prix donnera l'entrée à volonté au Salon du Laboratoire qui se tiendra aux mêmes lieu et dates, et qui apporte sa contribution au Congrès.

Pour tous renseignements complémentaires, s'adresser :

- au GAMS (responsable de l'organisation), 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris. Tél. : (1) 45.63.93.04,
- ou au Secrétariat de la SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : (1) 43.25.87.63.

INFORMATIONS GÉNÉRALES

La chimie française en 1988 : encore une très bonne année

En présentant, le 15 février dernier, les résultats d'ensemble de la chimie française au cours de l'année écoulée, Monsieur Jean-Claude Achille, président de l'Union des Industries Chimiques, pouvait faire preuve d'une satisfaction très réelle. En effet, les indicateurs globaux qui sont à notre disposition ont montré non seulement que, l'an dernier, la chimie française a largement dépassé tous les espoirs, mais que, en outre, les tendances constatées depuis quelques années, permettent de penser que notre chimie s'est sensiblement rapprochée, par la qualité de ses performances, de ses grandes concurrentes mondiales.

L'indicateur le plus habituel (mais non nécessairement le plus significatif) : le chiffre d'affaires, aura, pour la première fois, passé le niveau historique des 300 GF, en progression de 9% sur l'année précédente. Ce pourcentage se décompose en 6,5% en volume

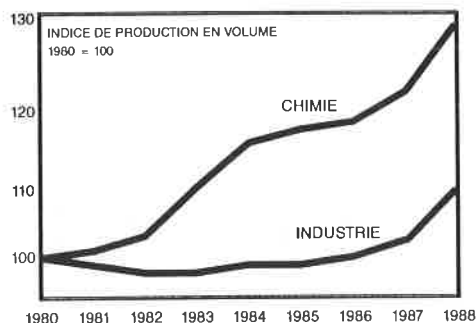


FIGURE 1. - Croissance de l'industrie chimique et de l'ensemble de l'industrie en France de 1980 à 1988.

et, en première approximation, 2,5% en valeur, ce dernier chiffre étant, aux erreurs de mesure près, sensiblement en ligne avec le glissement des prix observé pour l'ensemble de l'activité industrielle. Cette croissance de plus de 6% intervient après une avance de l'ordre de 3% au cours de l'année précédente, tranchant fortement sur la quasi-stagnation observée en 1986. Il est vrai que, depuis 1979, on n'avait pas observé de croissance comparable. Encore faut-il noter qu'à cette époque la progression observée de 8,3% n'avait été qu'un feu de paille, entre les morosités de la fin des années 70 et celles du début des années 80.

Il est certain qu'aujourd'hui, les progrès observés se placent dans un contexte économique d'ensemble qui, au plan international, illustre clairement une brillante sortie de crise. Jugé avec beaucoup de prudence il y

a deux ans, ce phénomène est maintenant accepté comme une évidence. Reste à savoir s'il sera durable (voir encadré). La preuve la plus évidente de la confiance retrouvée par les industriels, dans cette tendance à long terme, se situe sans conteste dans leur comportement en matière d'investissement. Il faut se souvenir que, de 1976 à 1985, les investissements n'avaient crû que de 10% en volume alors qu'au cours de ces deux dernières années ils ont augmenté successivement

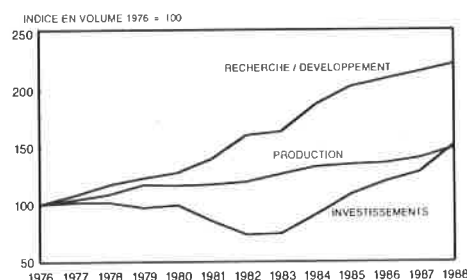


FIGURE 2. - Evolution de la production, des investissements et de la recherche-développement de la chimie française de 1976 à 1988.

de 7 et 11% et ont atteint, en 1988, 17,5 milliards de francs, niveau le plus élevé en francs constants jamais atteint par la chimie française.

En outre, il faut ajouter que cette progression a été particulièrement nette dans la chimie de base et a concerné nombre d'extensions de capacités et de mises en place de nouvelles fabrications. Selon que l'on est pessimiste ou optimiste, cela signifie clairement soit que nous nous préparons à un futur marasme découlant de l'existence de surcapacités, soit que nous faisons ce qui est nécessaire pour maintenir la place tout à fait honorable de la chimie française dans le contexte mondial.

Pour appuyer cet espoir, raisonnablement optimiste à nos yeux, il faut souligner que l'année qui vient de s'écouler a vu le maintien d'ensemble de la bonne tenue de notre commerce extérieur. C'est un aspect fondamental, on le sait, de l'activité chimique où

| | TAUX DE COUVERTURE | | SOLDE DES ECHANGES (EN MILLIARDS DE DOLLARS, EN 1989) |
|-------------|--------------------|------|--|
| | 1980 | 1987 | |
| R.F.A. | 1,78 | 1,78 | + 17,6 |
| ROYAUME-UNI | 1,57 | 1,31 | + 3,5 |
| FRANCE | 1,25 | 1,23 | + 3,6 |
| ETATS-UNIS | 2,42 | 1,63 | + 10,2 |
| JAPON | 1,09 | 0,98 | - 0,2 |

FIGURE 3. - Produits chimiques, la France 3^e exportateur mondial, 3^e solde excédentaire des échanges.

Cela durera-t-il ?

Pour le savoir, il faut peser le conjoncturel et le structurel, ce qui est favorable ou défavorable - exercice périlleux, s'il en est.

Certains éléments permettent cependant de penser que 1988 aura été, pour la grande chimie organique, exceptionnellement bonne.

3 éléments se sont en effet trouvés simultanément favorables :

- un prix du naphtha bas et stable,
- des taux de marche très élevés,
- une forte croissance de l'économie de tous les pays.

A 800 F/t, le naphtha n'a laissé que peu de marge au raffineur. La reprise des investissements de ces deux dernières années ne se traduit par de nouvelles capacités de production que dans les deux-trois ans ; Si les prix n'ont pas tous flambé, le polyéthylène a tout de même augmenté de 25% l'an dernier, aussi bien aux USA qu'en Europe. Il y aura donc un tassement d'ici à 90 - et une vraie compétition sur les prix réapparaîtra. Ces derniers temps, cependant, les structures de production se sont améliorées, de même que la situation financière des entreprises ; La dure expérience de 15 années de crise ne sera sans doute pas totalement oubliée lors des inévitables fluctuations futures de la conjoncture.

| | 1980 | 1987 |
|------------------------|--------|--------|
| OCDE | 71,1 % | 76,3 % |
| DONT EUROPE DE L'OUEST | (65,6) | (67,5) |
| AMERIQUE DU NORD | (3,9) | (6,3) |
| JAPON | (1,6) | (2,5) |
| PAYS DE L'EST | 5,7 % | 3,6 % |
| P.V.D. | 21,7 % | 17,2 % |
| AUTRES DESTINATIONS | 1,5 % | 2,9 % |
| TOTAL | 100 % | 100 % |

FIGURE 4. - Ventilation des exportations de la chimie française par zones (en 1980 et 1987).

les échanges avec l'extérieur représentent globalement le tiers de l'activité. Si notre taux de couverture a légèrement régressé l'année dernière, les chiffres actuellement disponibles permettent de penser que l'excédent demeure cependant supérieur à 20 % et dégagera un solde positif de l'ordre de 22 GF, un peu supérieur à celui de 1987, alors que, dans le même temps, l'ensemble de nos produits industriels voyait son déficit se creuser de 10 à plus de 40 GF.

Pour l'ensemble du commerce des marchandises, la chimie continue donc à faire partie des trois îlots de résistance qui nous restent avec les industries agro-alimentaires (40 GF) et l'industrie automobile (25 GF).

Une analyse rétrospective de l'activité des industries chimiques en France sur la période 80/88, effectuée par l'Union des Industries Chimiques, met clairement en évidence les caractères, sinon tout à fait originaux, du moins absolument fondamentaux de cet important secteur de notre activité économique.

En huit ans, la chimie française a :

- augmenté sa production de 30 %,
- réduit ses effectifs de 10 %,
- augmenté ses dépenses de recherche de 80 %,
- maintenu un solde de son commerce extérieur supérieur à 20 %.

Ces chiffres montrent à l'évidence, faut-il le répéter, que la chimie est fondamentalement *créatrice de richesse, mais non d'emploi*. L'intensité de la recherche qu'on y conduit n'est sans doute pas étrangère à l'ampleur des gains de productivité qui expliquent cette évolution. La bonne tenue de notre commerce extérieur est sans doute, par ailleurs, le signe que cette recherche est, globalement, aussi efficace que celle de nos concurrents.

Satisfaisante pour les économistes, inquiétante pour les sociologues, cette évolution est bien un des traits majeurs de la «sortie de crise» que nous vivons.

1988, un excellent millésime pour Elf Aquitaine

L'année 1988 est «un excellent millésime», a déclaré le président d'Elf Aquitaine, M. Michel Pecqueur, en présentant les résultats du groupe :

- la marge brute d'autofinancement s'élève à 20 GF en 1988 (+ 33 %),

- et le résultat net se monte à 7 GF, ce qui correspond à une augmentation de 70 %.

Ce résultat exceptionnel est dû, en particulier, aux investissements et aux fruits de la stratégie du groupe, surtout en chimie et hygiène-santé. Pour Atochem, dont le chiffre d'affaires est en croissance de 18%, le président met l'accent sur l'internationalisation des ventes qui sont réalisées à l'étranger : plus de la moitié de son chiffre d'affaires. Signalons l'achat de Sartomer qui place le groupe au premier rang d'une ligne de produits dans le domaine des polymères fonctionnels.

Notons également le bénéfice, en augmentation de 25 %, de la filiale Sanofi pour qui 1988 a été une année de grand développement.

L'année 1988 a été également marquée, dans les secteurs de la chimie, de la santé et des bio-industries, par des accords avec des sociétés étrangères : avec Nippon Gohsei (Japon) pour les copolymères EVOH, avec Allied-Signal (Etats-Unis) pour les substituts des CFC et avec Organon (Pays-Bas) pour les héparines de synthèse.

En matière de recherche scientifique et technique, le groupe Elf Aquitaine a eu la sagesse de ne pas relâcher son effort. Son budget s'élève à 3,3 GF dont les 2/3 vont aux secteurs chimie et hygiène-santé. 4000 chercheurs, 9 laboratoires en France et 3 à l'étranger (Etats-Unis, Italie, Belgique) travaillent pour l'avenir.

«La stratégie mise en place est gagnante» et, confie M. Pecqueur, «le groupe est prêt à profiter des embellies dans les différents secteurs».

EMC renforce ses activités de chimie fine

Tessengerlo Chemie, filiale de l'Entreprise Minière et Chimique (EMC), renforce ses activités de chimie fine dans le domaine des spécialités pharmaceutiques.

La société vient de conclure un accord pour reprendre l'ensemble des activités de l'entreprise chimique italienne Farchemia.

Etablie à Treveggio, près de Milan, la société Farchemia produit des matières actives (une quarantaine de spécialités et produits génériques) pour l'industrie pharmaceutique.

Farchemia réalise un chiffre d'affaires de 200 millions de francs et emploie 135 personnes.

Rhône-Poulenc concède des licences en Europe pour son procédé de réduction d'oxydes d'azote

Rhône-Poulenc vient de concéder des licences à ICI, Norsk-Hydro, Kemira, Lonza pour l'installation de réacteurs catalytiques pour la

réduction des oxydes d'azote provenant de la production d'acide nitrique ou dérivés.

Ainsi, en 1989, 7 nouveaux réacteurs vont être installés, qui viendront s'ajouter aux colonnes et réacteurs catalytiques déjà en fonctionnement dans le monde, pour totaliser 26 unités.

Les 7 nouveaux réacteurs concernent :

ICI à Wilton et à Ardeer (GB), Norsk-Hydro à Glomfjord (Norvège), Lonza à Viège (Suisse), Kemira (ex-DSM) à Rotterdam (Pays-Bas).

Rhône-Poulenc concède la licence, fournit l'ingénierie de base et l'assistance au démarrage. Pour un atelier d'acide nitrique, le procédé de réduction des oxydes d'azote, généralement rejetés dans l'atmosphère, consiste en :

- une colonne d'absorption haute efficacité (brevet Rhône-Poulenc) avec récupération des oxydes d'azote sous forme d'acide nitrique;

- et/ou un réacteur à catalyse sélective à l'ammoniac (brevet Rhône-Poulenc) pour la destruction des oxydes d'azote restant en azote et eau, jusqu'au niveau exigé par les normes internationales les plus sévères.

Hüls dans les semi-conducteurs

Après avoir acquis l'activité silicium de haute pureté de Dynamit-Nobel, Hüls, la branche chimie du groupe allemand Webba, vient d'acquiescer les activités produits pour l'électronique de Monsanto. Il s'agit essentiellement de la technologie de production des disques minces de silicium. On remarquera que Hüls est en train de parcourir exactement le chemin inverse de celui de Rhône-Poulenc qui, après avoir pendant quelque temps produit et tranché des monocristaux de silicium, a renoncé à cette activité n'ayant pas décidé d'aller de l'avant dans la production du silicium de base.

La récupération du propylène de raffinage pétrolier devient rentable pour les chimistes

Le groupe Elf vient de décider d'investir 160 MF dans sa raffinerie de Donges pour récupérer et purifier du propylène pour usage chimique. Il est prévu que la production puisse atteindre à terme 85 000 tonnes/an, ce qui sera un appoint non négligeable aux 400 000 tonnes/an de potentiel dont le groupe dispose déjà pour ce produit. La production totale française se situe actuellement aux environs de 1,5 Mt/an.

Elf a jugé opportun de procéder à cette opération en aval de l'important craqueur catalytique de gasoil qui est implanté à Donges.

La demande soutenue de propylène, qui a conduit le prix de ce dernier à se rapprocher

très fortement de celui de l'éthylène au cours de ces dernières années, rend maintenant ce genre d'opération tout à fait attractif, afin d'améliorer par ce biais le rapport traditionnel des productions d'éthylène et de propylène des vapo-craqueurs alimentés en naphtha, qui ne peut guère s'éloigner de la valeur de 2/1.

Piégeage et destruction de l'acide cyanhydrique en phase vapeur

Si l'oxydation de l'acide cyanhydrique, par exemple par l'eau oxygénée, est classique pour la destruction de celui-ci en phase aqueuse, son piégeage et sa destruction dans les fumées sont plus délicats, le lavage par une solution alcaline de soude présentant diverses difficultés techniques et conduisant, de toutes façons, au cyanure de sodium.

La Degussa a mis un point un procédé qui consiste à procéder à un lavage des gaz d'échappement par une solution aqueuse contenant du formol. Celui-ci se transforme quantitativement en glyconitrile. La réaction est complète, même dans le cas de fumées acides. Le glyconitrile peut à son tour être transformé par addition de H_2O_2 , en acide glycolique aisément biodégradable. Le glyconitrile lui-même s'hydrolyse lentement en phase aqueuse lorsque l'on dispose d'un lagunage convenable.

Une méthode originale de destruction des dérivés chlorés dangereux

L'importance et la diversité des sous-produits et des déchets provenant de l'élaboration des molécules organiques chlorées ont posé depuis longtemps un problème de destruction qui n'a pas toujours été résolu de manière entièrement satisfaisante. En fait, on sait qu'une pyrolyse oxydante de ces produits permet d'aboutir à un résultat convenable, à condition toutefois que cette opération soit conduite dans des conditions bien contrôlées, la pyrolyse étant susceptible, précisément, de donner naissance à des produits de condensation type dioxine ou furanne que l'on cherche précisément à éviter.

Des installations de ce type fonctionnent néanmoins d'une manière tout à fait satisfaisante sur divers sites spécialisés et avaient même été installées sur des bateaux spécialement aménagés à cet effet.

Si ce procédé permet de traiter convenablement de grandes quantités de déchets contenant une majorité de produits chlorés, il peut s'avérer moins satisfaisant lorsque les composants chlorés sont dispersés en petite quantité dans des huiles minérales qui, par ailleurs, sont également susceptibles de contenir des quantités non négligeables de métaux.

La Degussa a mis au point un traitement par du sodium dispersé qui présente l'avantage de s'effectuer en cycle fermé et à la pression

ordinaire. L'opération évite, contrairement à la combustion à haute température, les émissions d'acide chlorhydrique ou de SO_2 . Elle permet de récupérer les métaux éventuellement présents ainsi que les hydrocarbures qui ne sont pas dégradés.

L'hydrogène liquide : une « commodité » ?

On a parfois un peu tendance à l'oublier, l'hydrogène est un des très grands intermédiaires de l'industrie chimique, aussi bien minérale qu'organique. Cependant, jusqu'ici, productions et consommations étaient étroitement liées, confinées à l'intérieur des grands ensembles du raffinage pétrolier, de la pétrochimie ou de l'électrolyse du chlorure de sodium. Quelques transports par pipes sur des distances modestes permettaient de résoudre les nécessaires équilibres entre les fabrications. L'adoption de lanceurs à propergol liquide dans la conquête spatiale a donné évidemment un développement important à la production d'hydrogène liquide. Cependant, les problèmes sont ici très spécifiques, les quantités mises en œuvre, pour importantes qu'elles soient, ne l'étant pour le moment que de manière tout à fait intermittente.

Pour hydrogéner l'adipodinitrile en hexaméthylènediamine, Rhône-Poulenc fait appel, à Chalampé, à de l'hydrogène obtenu par réformage de gaz naturel.

Une panne récente de cette dernière unité a obligé Rhône-Poulenc à avoir recours rapidement à une autre source d'hydrogène.

La solution adoptée constitue par son ampleur et par son originalité, une première à l'échelle européenne. En effet, elle a consisté à relier l'unité de production d'hydrogène liquide de L'Air Liquide à Waziers dans le Nord, à Chalampé, qui est situé dans le Haut-Rhin, par des semi-remorques qui, pendant un mois et demi, ont transporté quatre tonnes/jour d'hydrogène liquide. A l'arrivée, celui-ci était vaporisé par une station mobile mise à la disposition de Rhône-Poulenc qui fournissait l'hydrogène sous quarante bars.

Si les transports d'azote, d'oxygène, d'argon liquides sont aujourd'hui classiques, la température de leur pression d'équilibre avec l'atmosphère se situe autour de quatre-vingts kelvins. Dans le cas de l'hydrogène, les conditions étaient sensiblement plus sévères puisque la température d'ébullition n'est ici que de vingt kelvins et que les caractéristiques critiques sont respectivement de trente-trois kelvins et treize bars. En outre, l'hydrogène liquide a une très faible densité puisque les quatre tonnes/jour transportées représentaient un volume de quelque $60 m^3$. L'hydrogène a été transporté sous quelques bars, l'équilibre thermique étant maintenu par recompression et recyclage de l'hydrogène vaporisé.

L'intérêt majeur de cette opération est probablement d'avoir démontré avec succès qu'il est possible de mettre en place très rapidement (en quelques jours) un transport à longue distance de quantités importantes

d'hydrogène, en respectant toutes les conditions de sécurité nécessaires.

Atochem : une unité de perchlorate de sodium à Jarrie

Atochem (groupe Elf Aquitaine) a décidé la construction à Jarrie (Isère) d'une nouvelle unité de production de perchlorate de sodium d'une capacité de 8 000 tonnes/an.

Cette unité, dont le démarrage est prévu pour le deuxième trimestre 1990, sera implantée à côté de l'unité de production de chlorate de sodium mise en service fin 1986. Le perchlorate de sodium est obtenu par électrolyse du chlorate de sodium utilisé comme matière première de cette fabrication.

La construction de cette unité illustre la continuité de l'étroite collaboration d'Atochem avec la SNPE.

Le perchlorate de sodium est, en effet, l'intermédiaire obligé dans la fabrication du perchlorate d'ammonium qui trouve ses applications dans les domaines de la propulsion des fusées. Ce marché est en pleine évolution car, outre les besoins militaires, ceux des programmes spatiaux (Ariane IV et surtout Ariane V) vont devenir de plus en plus importants.

Les installations d'Atochem pour le perchlorate de sodium et celles de la SNPE pour le perchlorate d'ammonium doivent permettre de répondre à l'ensemble de ces besoins au moins jusqu'à l'horizon 2 000.

Faisant suite à l'acquisition récente de la société américaine Sartomer (élastomère polybutadiène hydroxylé), cette nouvelle unité renforcera la place d'Atochem dans la fourniture de matières premières pour l'industrie de la propulsion et notamment celle de la propulsion spatiale. En effet, le polybutadiène hydroxylé est le liant utilisé pour la fabrication des masses de propergol solide dont l'oxydant est NH_4ClO_4 (voir notre analyse du livre « Technologie des propergols solides » de A. Davenas et coll., p. 29).

BP Chimie : augmentation de la capacité de production d'éthanolamines

BP Chimie, filiale de BP Chemicals International, vient de décider de porter sa capacité de production d'éthanolamines, à Lavera, de 17 000 à 28 000 tonnes/an.

Les éthanolamines sont produites par réaction de l'oxyde d'éthylène et d'ammoniac en présence d'eau. Cette extension fait partie d'un plan visant à augmenter l'intégration vers l'aval des dérivés d'oxyde d'éthylène et à satisfaire une demande croissante du marché.

Bien que cela touche toutes les éthanolamines, la majorité de l'expansion concerne la triéthanolamine (TEA). Utilisées comme stabilisateur de pH dans les formulations de

détergents, leurs excellentes propriétés de solvant les rendent particulièrement adaptées aux produits détergents liquides ménagers.

Ce projet est prévu pour être terminé en fin d'année.

Exxon Chemical : une usine de récupération d'isobutylène à Fawley (Grande-Bretagne)

Exxon Chemical va investir environ 27 millions de dollars dans la construction d'une nouvelle unité de récupération d'isobutylène de 65 000 tonnes/an à son usine de Fawley en Grande-Bretagne. La nouvelle unité remplacera, à sa mise en service fin 1989, l'installation existante de 50 000 tonnes/an, construite en 1963, qui opérait par le procédé classique d'absorption en milieu H_2SO_4 .

Cette nouvelle unité maximisera la récupération de l'isobutylène provenant de coupes de butène dans l'usine, améliorant ainsi la disponibilité d'alimentation pour l'usine de caoutchouc *Butyl* de Fawley.

Elle utilisera un procédé en deux étapes. L'isobutylène est d'abord extrait d'un mélange de butènes par réaction avec le méthanol pour produire du MTBE (méthyl tertio-butyl éther), ultérieurement redécomposé en isobutylène et méthanol.

Degussa construit une usine de QUAB aux Etats-Unis

Afin d'assurer l'approvisionnement du marché nord-américain en réactif de cationisation QUAB par la production locale, Degussa a entrepris depuis peu la construction d'une usine dans l'enceinte de Degussa Corporation à Mobile (Alabama). Cette usine, dont la capacité initiale sera de 10.000 tonnes de QUAB par an, doit être mise en service au printemps 1990. Elle approvisionnera essentiellement les entreprises utilisant ce produit dans le contexte de l'application du procédé non polluant de cationisation à sec de l'amidon et d'autres polymères, mis au point par Degussa. Actuellement, ces entreprises sont approvisionnées par l'usine Degussa de Knapsack (près de Cologne).

Degussa produit du QUAB à l'échelle industrielle depuis 1980 à Knapsack et, depuis 1987, au Brésil. Le plus important consommateur de ce produit est l'industrie de l'amidon, qui l'utilise essentiellement pour la fabrication d'éther d'amidon cationique destiné à l'industrie du papier. La qualité standard du QUAB est destinée au procédé traditionnel de cationisation par voie humide. L'industrie s'intéresse de plus en plus aux qualités spéciales conçues pour le procédé Degussa de cationisation à sec, plus économique et non polluant. La rentabilité

de ce procédé, intitulé *Powdercat*, se traduit surtout par un rendement supérieur. Pour la cationisation à sec de la fécule de pomme de terre, le rendement se situe entre 90 et 93%, alors qu'il n'atteint généralement que 70 à 80% pour la cationisation par voie humide. Par ailleurs, le procédé Degussa requiert des investissements moins importants et ne pollue pas l'environnement, puisque la fabrication d'amidon ne s'accompagne pas de rejet d'eaux usées.

BP Chimie devient BP Chemicals

Dans un souci de cohésion et de normalisation, BP a décidé d'uniformiser l'appellation de l'ensemble des activités chimiques du groupe sous le nom de BP Chemicals.

C'est la raison pour laquelle BP Chimie, filiale de BP Chemicals et de BP France, a changé de raison sociale. La société s'appelle, depuis le 1er avril dernier, BP Chemicals SA.

Nouvelles brèves.

Accord de distribution EISAI/Unipex

Dans le cadre d'un récent accord, le groupe pharmaceutique japonais EISAI Co., Ltd. vient de confier la distribution de ses fabrications de produits chimiques fins à la société Unipex pour le marché français.

Eisai Co figure parmi les tout premiers groupes pharmaceutiques japonais avec un CA de 167.063 millions de Yen en 1988.

Saft recycle le cadmium

Saft, filiale du groupe CGE et premier producteur mondial d'accumulateurs nickel-cadmium, a acquis de la société Sab Nife les droits d'utilisation de la technologie suédoise de recyclage des déchets et accumulateurs usagés contenant du cadmium.

Une première unité de traitement, implantée à Nersac (près d'Angoulême), sera mise en service en septembre 1989. Cette installation qui permettra de traiter 100 tonnes de produits s'ajoutera au dispositif de recyclage à façon déjà utilisé par la société.

Nouveau réticulant pour les colles en dispersion

Bayer commercialise un polyisocyanate émulsifiable dans l'eau sous le nom de *Desmodur DA*. Ce produit convient très bien pour la réticulation des colles en dispersion. Il peut être utilisé dans les dispersions de polyuréthane, de polyvinylacétate, de po-

lyacrylate et, dans une large mesure, dans celles de caoutchouc synthétique de pH neutre.

La réticulation des colles au *Desmodur DA* permet d'augmenter considérablement les solidités et les résistances des collages à la chaleur, aux agents chimiques et à l'eau. Son emploi dans les colles en dispersion de polyuréthane permet d'obtenir les grandes solidités à la chaleur exigées surtout dans l'industrie automobile.

Les colles contenant du *Desmodur DA* comme réticulant ont une durée de vie en pot particulièrement longue. De plus, la réalisation des joints incolores est possible puisque le produit ne colore pas. Les principaux domaines d'application sont les colles en dispersion utilisées dans l'équipement intérieur des automobiles, ainsi que dans l'industrie du bois et des chaussures.

La Mitochondrie, centrale d'énergie chimique.

Compte rendu du séminaire d'enseignement « chimie-biologie-médecine »

Ce séminaire*, comme les précédents, avait pour objectif de faire le lien entre les éléments les plus fondamentaux de la physico-chimie et de la thermodynamique et les applications à la physio-pathologie et à la clinique.

En ce qui concerne la mitochondrie, il y a quelques années encore, les liens étaient très difficiles à établir, mais on assiste à une explosion prodigieuse des connaissances non seulement sur le fonctionnement de la mitochondrie elle-même, mais aussi sur ce qu'on appelle la pathologie mitochondriale. C'est ainsi que les conférenciers ont abordé successivement :

- les aspects biochimiques : les mécanismes biochimiques du couplage oxydation-phosphorylation au niveau de l'ATPase, par le professeur Vignais de l'université de Grenoble ;

- les aspects thermodynamiques du couplage oxydation-phosphorylation, par le professeur Mazat de l'université de Bordeaux II ;

- les aspects biologiques : biogenèse et mise en place des constituants, par le professeur Durand de l'université de Clermont-Ferrand II ;

- les aspects cliniques : les myopathies mitochondriales par le docteur Fardeau, directeur de recherche au CNRS.

Note : Une liste des objectifs pour l'enseignement de la chimie en PCEM 1 et les comptes rendus des trois premiers séminaires sont disponibles.

* Séminaire organisé à l'université René Descartes, le 28 octobre 1988, sous la responsabilité de Dominique Davous, GREDIC (université P. et M. Curie, bât. 72-73, porte 228, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 43.36.25.25, p. 3017), dans le cadre du centre documentaire Chimie-Enseignement Médical et Pharmaceutique (CEMP).

Une junior entreprise de chimistes : ACS

Auvergne Chimie Service est une association de type junior entreprise, gérée par un bureau de six élèves de l'ENSI chimie de Clermont-Ferrand. ACS propose des services aux entreprises de la région Auvergne, essentiellement dans le domaine de la chimie et de la parachimie.

L'association dispose des cinq laboratoires d'enseignement de l'école (deux en chimie organique, deux en chimie minérale et un de chimie physique), des salles de chromatographie, de spectroscopie (CPV, CLHP, RMN, IR, RX, fluo...) et une d'informatique (équipée de Goupils 5 (disques durs 20 Mo) et d'un Bull-Micral).

Auvergne Chimie Service, 24, rue des Landais, Boîte Postale 187, 63170 Aubières. Tél. : 73.26.41.10, p. 32.99.

Cours audio-visuels Savant pour la pratique instrumentale en laboratoire

Elsevier distribue des cours audio-visuels Savant pour la pratique instrumentale en laboratoire. Ces cours, en anglais, sont disponibles sous forme de diapositives ou de cassettes vidéo.

Les programmes englobent les domaines suivants : spectroscopie atomique, électrochimie et électrophorèse, enzymologie, analyse des acides aminés et des peptides, techniques instrumentales nucléaires, essais immuno- et radioimmunologiques, chromatographie, spectroscopie infrarouge, spectroscopie UV-visible.

Elsevier Science Publishers, P.O. Box 330, 1000 AH Amsterdam, Pays-Bas.

Aide à la rédaction et à l'édition

Le ministère de la Recherche et de la Technologie lance un programme d'aide à la publication de manuels de 2^e et 3^e cycles et d'ouvrages de synthèse en langue française, ou publiés simultanément en français et en langue étrangère.

Ce programme comporte deux volets :

- L'aide à la rédaction. Destinée à favoriser l'élaboration du manuscrit définitif, elle couvre tout ou partie des frais de frappe, d'iconographie et de déplacements dans le cas des ouvrages collectifs. La rédaction de l'ouvrage, écrit en langue française, ne doit pas être terminée avant la tenue de la commission de sélection.

- L'aide à l'édition (ou à la traduction). La subvention accordée correspond à 30 % du coût de fabrication. Exceptionnellement, elle peut atteindre 40 %. Les manuscrits présentés ne doivent pas être déjà publiés au moment de l'examen en commission.

Renseignements : Ministère de la Recherche et de la Technologie/DIST, Bureau de l'Édition, 1, rue Descartes, 75231 Paris Cedex 5. Tél. : (1) 46.34.35.55 (télécopie : (1) 46.34.34.02.). Date limite de dépôt des dossiers : 15 septembre 1989 (2^e session).

Instructions techniques pour la sécurité du transport par air des matières dangereuses

Publiées par l'organisation internationale de l'aviation civile (ICAO), l'édition 89-90 des Instructions techniques pour la sécurité du transport par air des matières dangereuses répartit ces produits en classes et divisions selon le type du danger qu'ils représentent ; Une liste détaillée de plusieurs milliers de produits chimiques dangereux avec des informations pour le transport par air est également donnée.

Technical Instructions for the Safe Transport of Dangerous Goods by Air est disponible en anglais, français et espagnol. Ces éditions sont distribuées par K.O. Storck Verlag, Stahlwiete 7, D-2000 Hamburg 50 (télécopie : 040/850 77 58). Prix : 40 \$ + frais de port.

Prolabo offre les fiches de sécurité sur Minitel

Prolabo propose à l'ensemble de sa clientèle un service Minitel gratuit.

En tapant le 36.05.03.59, vous avez accès à une banque de données rassemblant les fiches de données de sécurité des produits chimiques dangereux commercialisés par la société Prolabo. Plus de 800 fiches représentant 2000 produits sont aujourd'hui disponibles.

La fiche de données de sécurité mise en place dans ce fichier a été structurée selon les recommandations du ministère du Travail afin de rassembler les principaux renseigne-

ments que doivent connaître les chefs d'établissements et les médecins du travail sur les risques majeurs présentés par les produits chimiques dangereux.

C'est ainsi que l'on dispose d'informations générales sur la nature du produit et sur ses propriétés physiques, les précautions de stockage et de manipulation, les risques d'inflammation et d'explosion, la toxicité et les mesures de premier secours à entreprendre, la protection de l'environnement, les règles d'étiquetage, etc.

Les renseignements figurant dans la fiche de données de sécurité ne sont pas exhaustifs, mais ils permettent d'intervenir efficacement avant d'entreprendre toute action qui pourrait être préjudiciable.

L'accès au fichier Prolabo n'est pas confidentiel. Il peut se faire de deux façons différentes :

- soit en tapant les 5 premiers chiffres du code produit de Prolabo,

- soit en tapant la désignation chimique.

Le fichier est accessible 24 heures sur 24 ; en outre, la fiche est mise à jour périodiquement.

Une nouvelle édition du tableau périodique préparée par Elsevier

Elsevier vient de publier une nouvelle table périodique des éléments. Si elle est classique dans sa présentation, 18 colonnes, les lanthanides allant du lanthane en lutétium, les actinides allant de l'actinium au lawrencium, elle présente néanmoins un certain nombre de nouveautés.

Tout d'abord, elle suit les propositions les plus récentes de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, en ce sens qu'elle adopte la numération 1 à 18 pour les colonnes en plaçant les gaz nobles en colonne 18. Elle adopte également les symboles à trois lettres et la dénomination des éléments très lourds fondées sur le numéro atomique à partir de $Z = 104$ et au delà ; par exemple, Unilquadium est le nom de l'élément de

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Des contacts, établis l'an passé avec notre société sœur allemande, la Gesellschaft Deutscher Chemiker, nous ont conduits à penser qu'il serait opportun pour notre bénéfice réciproque, de procéder à des publications communes de textes entre *Nachrichten* et *L'Actualité Chimique*.

Vous verrez donc apparaître, dans les mois qui viennent, des textes abordant des sujets d'intérêt scientifique général ou traitant des divers aspects de notre discipline, qu'ils soient d'ordre industriel ou éducatif.

Nous commençons aujourd'hui par une analyse de la situation future des chaires de chimie dans les universités allemandes (rubrique Enseignement). Des accents qui rappellent d'autres paroles entendues récemment à Paris au Forum Chimie-Centre. Dommage que l'unité européenne soit déjà réalisée... en matière de lamentations justifiées !

numéro atomique 104 et son symbole est Unq. Les masses atomiques y sont données avec les valeurs les plus précises connues à ce jour ; par exemple, certaines sont données avec 6 chiffres après la virgule.

Ceci ne représente que la partie centrale de l'affiche de dimension 131,5 x 86,5 cm. Ce document présente une foule de renseignements incroyables. Par exemple, à côté de chaque élément, on peut trouver le nom de celui qui l'a découvert avec la date de la découverte. Il est rare de trouver cette information dont l'intérêt historique ne saurait échapper.

A côté de cet aspect, sans doute particulier, un nombre important de propriétés touchant toutes sortes de domaines est présenté et chaque fois que cela apporte quelque chose sous forme périodique.

On y trouve des renseignements concernant les propriétés physiques de l'élément : son volume molaire, ses rayons atomique et ionique, sa densité, sa résistivité électrique,

sa conductibilité thermique, l'électronégativité de Pauling, les états d'oxydation et les potentiels oxydoréducteurs standards, les trois premières énergies d'ionisation, les enthalpies molaires de changements d'état, les énergies des premiers niveaux électroniques, les températures de changement d'état, la capacité calorifique, le coefficient de dilatation.

On y trouve des renseignements généraux concernant les éléments : l'abondance dans la croûte terrestre, la quantité que l'homme doit absorber journalièrement, l'état physique dans les conditions ambiantes, le prix, la production annuelle, les réserves, les dangers éventuels présentés par l'élément (radioactivité, inflammabilité, toxicité).

On y trouve des renseignements sur les isotopes : les isotopes existant naturellement avec l'abondance isotopique (pour les trois plus abondants), une classification du nombre d'isotopes naturels, les spins nucléaires, la résonance d'absorption Mossbauer.

A cela, il faut ajouter une table des unités de base SI, les préfixes multiplicatifs usuels utilisés pour les unités, et les principales conversions avec d'autres unités usuelles ou d'usage courant dans les différents pays.

Certaines de ces données sont classiques, d'autres le sont moins en tout cas pour le chimiste ; La liste ci-dessus le montre. Elles n'en ont pas moins un caractère documentaire évident et il est rare de trouver rassemblées toutes ces données sur une seule feuille de façon aussi simple. Cette affiche n'est donc pas seulement une nouvelle édition de tableau périodique, c'est aussi une mine de renseignements étonnante et précieuse. Il faut féliciter Elsevier pour cet effort remarquable qui se traduit, en plus, par une présentation soignée, très colorée, et fort attrayante.

On peut se procurer cette classification périodique en s'adressant à Elsevier, Science Publishers, P.O. box 330, 1000 AH Amsterdam, Pays-Bas.

MANIFESTATIONS A VENIR

Séminaires à l'université de Bordeaux I

Bordeaux, 9-11 mai 1989

Le professeur Roald Hoffmann, prix Nobel de chimie 1981, donnera, en tant que professeur associé à l'université de Bordeaux I (amphi Kastler) :

- une série de huit séminaires, les 9 mai (10h), 10 mai et 11 mai (9h), intitulée How Chemistry and Physics Meet in the Solid State,

- et une conférence grand public, le mardi 9 mai 1989, à 17 h, intitulée One Culture, the Underlying Unity of Creative Work in Art and Science.

Renseignements : Professeur Didier Astruc, tél. 56.84.62.71.

Pour l'hébergement se renseigner au 56.84.62.78 ou 56.84.62.74 (Dr Jean-Luc Fillaut).

1^{er} Symposium technique européen sur les polyimides

Montpellier, 10-11 mai 1989

Au cours de ce colloque, organisé par la SFIP et la SPE, les thèmes suivants seront abordés :

- matériaux de structure à hautes performances,

- matériaux pour l'électronique et la micro-électronique,

- analyses physico-chimiques et caractérisation des polyimides.

Renseignements : Prof. M. Abadie, STEPI, LEMP/MAO, USTL, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex 1. Tél. : 67.54.78.25 (télécopie : 67.54.30.79).

Séminaire de chimie moléculaire et biotechnologie de l'ENSCP

Paris, mai et juin 1989

Les réunions ont lieu le jeudi, à 16 h (amphithéâtre B) :

- 11 mai 1989, Dr J.-M. Paris (Rhône-Poulenc, Vitry) : Chimie des pristinamycines.

- 25 mai 1989, Dr B. Bodo (Muséum d'Histoire Naturelle, Paris) : Structure et interaction membranaire des peptides de *Trichoderma*.

- 8 juin 1989, Dr J. Leonil (INRA, Rennes) : Nouvelles utilisations diététiques et par-pharmaceutiques des protéines laitières.

- 22 juin 1989, Dr S. Lavielle (université Paris VI) : Une famille de neuropeptides, les tachykinines. Études biochimiques et structurales.

Renseignements : ENSCP, M. B. Badet, Laboratoire de bio-organique et biotechnologies, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 5. Tél. : (1) 43.26.07.70.

RCP 831 : Bioconversions et synthèse organique

Toulouse et Seix, 17-19 mai 1989

Le colloque national bioconversions et synthèse organique est la réunion annuelle du RCP 831.

L'accueil des participants se fera le 17 mai 1989 à l'université Paul Sabatier à Toulouse (faculté de pharmacie, 35, chemin des Maraîchers) où le colloque sera officiellement ouvert par une conférence plénière du professeur K. Kieslich (Berlin).

Les participants seront ensuite transportés à Seix (Ariège) où se déroulera le colloque proprement dit.

L'hébergement aura lieu dans la maison du Haut-Salat.

Renseignements : L. Chavant ou A. Klæbe, Université P. Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex. Tél. : 61.33.58.94.

10^e Conférence européenne sur la pollution du milieu

Capri (Italie), 18-19 mai 1989

Renseignements : V.M. Bhatnagar, Alena Enterprises of Canada, P.O. Box 1779, Cornwall, Ontario K6H 5V7, Canada

Thermal Analysis in Research and Production

Bâle (Suisse), 22-24 mai 1989

Ce séminaire passe en revue les différentes méthodes d'analyse thermique et les différents domaines d'applications ; il sera traité plus particulièrement de la caractérisation des matériaux polymères (thermoplastiques, thermodurcissables, composites, fibres), des matériaux organiques et inorganiques, de l'évaluation des risques de décomposition, de l'optimisation des procédés, du contrôle de qualité. A noter que la caractérisation des supraconducteurs et l'analyse thermique des produits pharmaceutiques font l'objet d'un développement particulier.

Dans le cadre de ce séminaire, les principales sociétés fabricantes de matériel d'analyse thermique présenteront leurs nouveautés dans ce domaine.

Renseignements : Professeur : Edith A. Turi, Polytechnic University, 5, Oxford Drive, Livingston, New Jersey 07039 (Etats-Unis).

Evaluation de la dégradation des substances organiques dans l'environnement

Paris, 23-25 mai 1989

Ce congrès international aura lieu au Centre Français du Commerce Extérieur (10, avenue d'Iéna, Paris). Il est organisé par la Commission des Communautés européennes, le ministère de l'Environnement, la Société d'Ecotoxicologie et de Sécurité de l'Environnement, la Société d'Ecotoxicologie Fondamentale et Appliquée et l'Académie Internationale de Sécurité de l'Environnement.

Renseignements : IRChA, Boîte Postale 1, 91710 Vert-le-Petit. Tél. : (1) 64.99.03.00.

19^e Journées du Groupe Français des Pesticides

Canet, 24-25 mai 1989

La journée du 24 mai comportera quatre conférences sur le thème des techniques d'analyses chimiques et biochimiques et des nouvelles perspectives (analyse des pesticides, CLHP en phase supercritique, électrophorèse, biocapteurs).

Une exposition de matériel et la remise du prix de thèse Phytopharma sont également au programme.

Des communications scientifiques seront présentées le 25 mai.

Renseignements : C.M. Coste, Centre de phytopharmacie-UA461, Université de Perpignan, chemin de la Passio Vella, 66025 Perpignan. Tél. : 68.67.12.13.

Automobile-chimie-design

Mulhouse, 25-26 mai 1989

Un colloque européen sur ce thème est organisé par la Société Industrielle de Mulhouse.

Le thème général de ce colloque portera sur les interactions entre l'évolution de matériaux grâce à la chimie, la conception et le style des automobiles. La contribution des matériaux nouveaux aux principales fonctions en matière de sécurité, de fiabilité, de confort, d'esthétique et d'aérodynamisme sera abordée.

Une visite du Musée National de l'Automobile (collection Schlumpf) et celles d'usines (centre de production Peugeot Mulhouse et l'usine Rhône-Poulenc de Chalampé) seront possibles.

Renseignements : Société Industrielle de Mulhouse, Boîte Postale 1329, 10, rue de la Bourse, 68056 Mulhouse Cedex. Tél. : 89.45.73.51.

9^e Conférence internationale sur les ordinateurs en recherche didactique de la chimie

Riva del Garda (Italie),
28 mai-2 juin 1989

Renseignements : Peter Lykos, Illinois Inst. of Technology, Chicago, Il. 60616, Etats-Unis.

Les JIPEO 89

Rennes, 30 mai-1er juin 1989

Les Journées informatiques, productives, électroniques de l'Ouest, le salon de la haute technologie du grand Ouest, se dérouleront à l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes.

En 1989, pour répondre à la demande des laboratoires de recherche mais aussi des visiteurs, conformément au désir des organisateurs de renforcer la vocation technologique de la manifestation, il a été décidé d'ouvrir un nouveau secteur d'activité, celui du matériel de laboratoire physico-chimique : instrumentation de laboratoires, d'études et de recherche.

Parmi les autres secteurs représentés : mesures et contrôle, informatique industrielle et scientifique, traitement de l'image, de la parole et du son, outils de communications, formation...

Renseignements : Promo 2000 Ouest, 1, place Honoré-Commeurec, 35000 Rennes. Tél. : 99.78.12.00.

Congrès annuel de la Dechema

Frankfurt s/Main, 1-2 juin 1989

Renseignements : Prof. D. Behrens, Dechema, P.O.B. 97.01.46, D-6000 Frankfurt/M 97, RFA.

1^{re} Réunion de la Société Franco-Américaine de Chimie

Paris, 5-8 juin 1989

La 1^{re} réunion de la Société Franco-Américaine de Chimie (FACS) se tiendra à Paris, au CNRS (15, quai Anatole-France) sur le thème "Organic synthesis and the application of organic synthesis to problems in biology". Les conférenciers suivants ont d'ores et déjà accepté de présenter leurs travaux : D. Boger (Purdue), S. Buchwald (MIT), P. Confalone (Du Pont), S. Denmark (Illinois), R. Gammill (Upjohn), R. Ireland (Virginie), R. Kelly (Boston), S. McCombie (Schering-Plough), J. Marshall (Caroline du Sud), L. Overman (Irvine, Californie), L. Paquette (Ohio State), R. Volkmann (Pfizer), P. Wender (Stanford), C.H. Wong (Texas A and M), J.P. Demouté (Roussel Uclaf), H.P. Husson (René Descartes), M. Julia (ENS Paris), H. Kagan (Paris IX), J.Y. Lallemand (CNRS-Gif), G. Linstrumelle (ENS Paris), D. Mansuy (René Descartes), C. Mioskowski (Strasbourg), J. Normant (Paris VI), R. Vaultier (Rennes), P. Sinaÿ (ENS Paris).

Renseignements : P. Potier, ICSN-CNRS, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél. : (1) 69.82.30.87.

Les plasmas pour les dépôts et la gravure sèche

Antibes, 5-9 juin 1989

Ce colloque international, CIPG 89, portera sur les thèmes suivants :

- mécanismes fondamentaux,
- dépôts de matériaux en plasma,
- technologie des réacteurs,
- polymères : modifications des propriétés physico-chimiques de la surface, plasmas froids amorceurs de polymérisation et films minces de polymères plasmas.

Renseignements : Société Française du Vide, 19, rue du Renard, 75004 Paris. Tél. : (1) 42.78.15.82 (télécopie : (1) 42.78.63.20).

Atelier européen sur l'électro-déposition des métaux

Marseille, 13-16 juin 1989

La section européenne de l'Electrochemical

Society (Etats-Unis) organise un atelier sur l'électrodéposition des métaux. Le thème central en sera : théorie et pratique des interactions d'interfaces dans les problèmes d'adhésion.

Les aspects suivants seront abordés :

- théorie des interactions d'interfaces,
- prétraitement de surface des substrats,
- techniques de caractérisation des surfaces,
- nucléation et croissance des dépôts métalliques,
- techniques de mesures d'adhésion,
- étude de cas réels.

Dans le but de faciliter les échanges et les discussions, le nombre des participants est limité à 50.

Renseignements : Dr. Jacqueline Crousier, Chimie des matériaux, Université de Provence, 13331 Marseille Cedex 3. Tél. : 91.95.90.71. (p.304).

25^e anniversaire de la pharmacie européenne

Strasbourg, 26-28 juin 1989

Un congrès scientifique sur les réalisations et les perspectives de la pharmacopée européenne se tiendra à Strasbourg, au Palais de l'Europe.

Ces trois jours seront aussi l'occasion de commémorer, dans le cadre du 40^e anniversaire du Conseil de l'Europe, les 25 ans de la Convention relative à l'élaboration d'une pharmacopée européenne.

Thèmes abordés lors des ateliers spécifiques : validation des méthodes analytiques, substances de référence, méthodes de contrôle alternatives aux essais sur les animaux et aux méthodes officielles de référence, ainsi que portée, utilité et utilisation de la pharmacopée dans le futur contexte réglementaire européen.

Renseignements : Secrétariat, Pharmacopée européenne, Conseil de l'Europe, 67006 Strasbourg Cedex.

Composites, Ceramics, Plastic, Polymer

Paris, 26-28 juin 1989

Cette conférence européenne fait suite à «Composite 88».

Thèmes retenus : matériaux, conception et analyse, comportement, contrôle de qualité, fabrication, application.

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

25^e Rencontres internationales de chimie thérapeutique

Grenoble, 3-5 juillet 1989

Les thèmes suivants ont été retenus : maladie d'Alzheimer et perspectives de traitement, cancer et anticancéreux, normolipémiants, antagonistes des acides aminés excitateurs et nouveaux anticonvulsivants, techniques d'imagerie.

Renseignements : Secrétariat des Rencontres internationales de chimie thérapeutique, faculté de pharmacie de Grenoble, domaine de la Merci, 38700 La Tronche.

Journées : surfaces et interfaces

Grenoble, 4-6 juillet 1989

En collaboration avec le service formation continue de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble organise trois journées scientifiques consacrées aux surfaces et interfaces, avec le concours des laboratoires de son centre de recherches : science des surfaces et matériaux carbonés (S2MC), le laboratoire de thermodynamique et physico-chimie métallurgiques (LTPCM), le laboratoire d'ionique et d'électrochimie du solide (LIES) et le centre de recherche en électrochimie minérale et en génie des procédés (CREM-GP).

Thèmes : caractérisation de surfaces, traitement et élaboration, surface et électrochimie.

Renseignements : J.P. Caire, ENSEEG-CREM-GP, Domaine Universitaire, Boîte Postale n°75, 38402 Saint Martin d'Hères. Tél. : 76.82.65.96.

Interfaces in Metal Complex Chemistry

Rennes, 9-14 juillet 1989

Le but de ce congrès international est de réunir des chimistes travaillant aux interfaces de différents domaines de la chimie des complexes métalliques pour stimuler des idées nouvelles et prévoir de nouveaux développements.

Thèmes principaux :

- réactivité des complexes de métaux à valences inhabituelles,
- activation par systèmes polynucléaires,
- réactivité des complexes de métaux f,
- complexes de P et Si de basse coordinance,
- précurseurs de matériaux.

Vingt-cinq chercheurs ont accepté de donner des conférences sur leurs résultats récents. Les dates ont été choisies pour coïncider avec le bicentenaire et le cinquantenaire du CNRS.

Renseignements : P.H. Dixneuf ou H. Le Bozec, département Chimie, CNRS URA 415, Campus de Beaulieu, Université de Rennes

1, 35042 Rennes Cedex. Tél : 99.28.62.80 ou 99.28.62.81.

ESOR II, 2nd European Symposium on Organic Reactivity

Padoue (Italie),

27 août-1er septembre 1989

Cette manifestation, organisée par la Société Italienne de Chimie, fait suite au premier symposium «Organic Reactivity» qui s'est tenu à Paris (juillet 1987) sous les auspices conjointes de la Société Française de Chimie et de la Royal Society of Chemistry.

Seront abordés tous les aspects de la dynamique des systèmes organiques et des relations structure-réactivité, les développements méthodologiques récents (calculs théoriques, cinétiques en phase gazeuse, en solution ou à l'état solide) traitant des substrats simples, des ions ou des molécules isolés ou inclus dans des structures supramoléculaires ou des assemblages organisés.

Les professeurs Apeloig, Bernardi, Breslow, Caccace, Ebersson, Hanack, Kunitaké, Meunier et Ruasse ont déjà accepté de donner une conférence plénière.

Renseignements : Pr G. Scorrano, ESOR II, Dipartimento di Chimica Organica dell'Università, Via Marzolo 1, 35131 Padova (Italie).

Colloque international : Anthena 89

Montpellier, 4-7 septembre 1989

Dans le cadre de la commémoration du 7^e centenaire des universités de l'Académie de Montpellier, l'université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, organise un colloque international sur le transfert des connaissances en sciences et techniques.

Ce colloque doit permettre une présentation d'innovations, de recherches récentes et de synthèses concernant la transmission de la connaissance dans tous les domaines (écoles, université, industrie).

Renseignements : J.M. Dusseau, GES Case 074, USTL, 34060 Montpellier Cedex 1.

Métathèse des oléfines

Bayreuth (RFA), 4-8 septembre 1989

Le 8^e Symposium international sur la métathèse et la polymérisation des oléfines aura lieu à l'université de Bayreuth.

Langue : anglais.

Renseignements : Office ISOM 8, Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Postfach 10 1251, D-8580 Bayreuth, RFA.

ESOC 6

Belgrade (Yougoslavie),
10-15 septembre 1989

Le 6e Symposium européen de chimie organique est organisé par la Société Chimique Serbe et est placé sous le patronage de l'Union des Sociétés Chimiques Yougoslaves. La manifestation est la 134e de la Fédération Européenne des Sociétés Chimiques.

Thèmes retenus : chimie organique générale et de synthèse, chimie organique théorique et physique, chimie bio-organique et produits naturels.

Renseignements : ESOC 6 Secrétariat, P.O. Box 998, 11001 Belgrade, Yougoslavie.

Brais et matériaux, mésophasiques

Cadarache, 14-15 septembre 1989

Le Groupe Français d'Etude des Carbones organise une réunion sur le thème des brais et matériaux mésophasiques.

Renseignements : MM. J. Lahaye ou P. Ehrburger, Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides, 24, avenue du Président-Kennedy, 68200 Mulhouse. Tél. : 89.42.01.55.

International Conference on Nitroxide Radicals

Novosibirsk (URSS),
18-22 septembre 1989

La conférence, qui est patronnée par l'IUPAC et par la Fédération Européenne des Sociétés Chimiques, est organisée par l'Académie des Sciences d'URSS.

Renseignements : Dr V.V. Martin, ICRN-89, Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk 630 090, URSS.

Séparation des gaz

Birmingham (Grande-Bretagne),
19-21 septembre 1989

La 5th BOC Priestley Conference est organisée par la Royal Society of Chemistry. Thèmes traités : distillation, détente cryogénique, séparation chimique, séparation par centrifugation, membranes, absorption.

Au cours de cette conférence, la «Priestley lecture» sera présentée. Elle sera intitulée : «A scientist's view of religion».

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

Computer Integrated Process Engineering

Leeds (Grande-Bretagne),
25-28 septembre 1989

CIPE '89 est organisé par l'Institution of Chemical Engineers (section Yorkshire) et le groupe Computer Aided Process Engineering et patronné par la Fédération Européenne du Génie Chimique.

Renseignements : Prof. Colin McGreavy, The University of Leeds, Leeds LS2 9JT, Grande-Bretagne.

Congrès de la Société Française de Physique

Lyon, 25-29 septembre 1989

Le congrès de la SFP se tiendra à Lyon-Villeurbanne, sur le campus universitaire de la Doua. Les séances plénières et les colloques se tiendront dans les locaux du «double mixte» de la technopole Villa Urbana, ainsi que dans les amphithéâtres du premier cycle de l'université Claude Bernard.

Parmi les colloques de spécialités :

- Physico-chimie des agrégats : vers une nouvelle science pluridisciplinaire.
- Interactions plasmas-matériaux.
- Structure, dynamique et instabilités d'interface.
- Atomes et molécules en champs intenses.
- Surfaces et interfaces des semi-conducteurs.

Renseignements : CAST, bât 705, 20, avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex. Tél. : 78.93.24.45.

3^e Journées franco-belges de pharmaco-chimie

Lille, 28-29 septembre 1989

Le programme du colloque, intitulé «De la conception à la réalisation en pharmaco-chimie», regroupe quatre sections :

- utilisation d'un modèle d'origine naturelle,
- utilisation d'un modèle d'origine synthétique,
- utilisation de l'outil biochimique,
- utilisation de l'outil informatique.

Renseignements : Secrétariat des Journées franco-belges de pharmaco-chimie, Institut de Chimie Pharmaceutique, université de Lille II, rue du Professeur-Laguesse, 59045 Lille Cedex. Tél. : 20.95.30.07.

Les phénols dans l'environnement

Marseille, 19-20 octobre 1989

L'université de Provence, la direction des

Constructions Navales (Toulon) et la section régionale PACA de l'AGHTM organisent un colloque sur les phénols dans l'environnement, au cours duquel seront abordés les thèmes :

- les techniques analytiques,
- effets toxiques et réglementation,
- sources de pollution et traitement.

Un appel aux communications est lancé.

Renseignements : Olivier Gerclier, Université de Provence, Laboratoire de chimie et environnement, 3, place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3. Tél. : 91.95.90.71, p. 317.

Phirama 89

Nice, 24-27 octobre 1989

Le 18e Salon du transfert des technologies de la recherche méditerranéenne comportera différentes manifestations, en particulier :

- une conférence, organisée par le CNRS, sur l'histoire de la recherche (mardi 24 octobre),
- un colloque franco-italien, organisé par la section régionale de la Société Française de Chimie, sur le couplage SM/SM et sur l'analyse isotopique (mercredi 25 octobre),
- un colloque sur l'innovation européenne (jeudi 26 et vendredi 27 octobre),
- un colloque, organisé par l'ANPE, sur la détection de la pollution (jeudi 26 octobre),
- un colloque, organisé par le Syndicat Général des Industries Chimiques et Prodarmor, sur des questions d'environnement dans les industries chimiques (jeudi 26 octobre),
- un colloque, organisé par le groupe Pharmacie et le Syndicat Général des Industries Chimiques, sur des problèmes de qualité et d'environnement dans l'industrie pharmaceutique.

Renseignements : Phirama, 35, rue Sainte Victoire, 13006 Marseille. Tél. : 91.37.14.70.

Enseignement supérieur de chimie dans les langues internationales d'origine latine

Lisbonne (Portugal),
8-10 novembre 1989

Ce colloque international, sur le thème : chimie, carrefour de disciplines, est organisé par la Sociedade Portuguesa de Quimica (SPQ) et la faculté des sciences de l'université de Lisbonne Union Latine.

Au programme :

- des projets coopératifs,
- innovations dans les enseignements supérieurs de chimie,
- chimie et contextes socio-culturels,
- technologies modernes en chimie et en enseignements de la chimie.

Renseignements : Sociedade Portuguesa de Quimica, av. da Republica 37-4^o, P-1 000 Lisboa, Portugal.

Biotechnologie, frontières biologiques et biochimie

New Delhi (Inde),
16-17 novembre 1989

Thèmes : activités de recherches, procédés et produits, technologie de laboratoire et de production, services.

Renseignements : Dr. Vijay M. Bhatnagar, Alena Enterprises of Canada, P.O. Box 1779, Cornwall, Ontario K6H 5V7, Canada.

Journées d'étude

«Batteries d'accumulateurs»

Gif-sur-Yvette, 21-22 novembre 1989

Inventés par Gaston Planté en 1860, les accumulateurs électrochimiques ont considérablement évolué ces dernières années. De nouveaux marchés sont apparus. Ces deux journées d'étude seront consacrées à l'évolution et aux techniques récentes des batteries d'accumulateurs : matériaux et évolution, conditions nouvelles d'utilisation, contrôle et fiabilité. Une demi-journée sera consacrée à l'œuvre de Gaston Planté et aux évolutions qui en ont résulté.

Renseignements : M. Lucien Deschamps, EDF/DER, Service matériel électrique, 1 avenue du Général de Gaulle, 92140 Clamart. Tél. : (1) 47.65.32.00 (télécopie : (1) 47.65.32.51).

Métrologie 89

Paris, 21-23 novembre 1989

Métrologie 89 est organisé par la section métrologie commune aux deux associations œuvrant dans le domaine de la qualité, l'AFCIQ (Association Française pour la Qualité) et l'AFQ (Association Française des Qualiticiens).

Ce congrès a pour objectif de faire, tous les 2 ans, le point des techniques d'étalonnage et de mesures originales développées ou en cours de développement.

Cette manifestation, qui souhaite avoir en 1989 un caractère international, fait suite au 3e congrès de métrologie qui s'est tenu à Paris en 1987.

Métrologie 89 sera axée sur :

- la métrologie dimensionnelle,
- la métrologie des forces et des pressions,
- la métrologie électrique,
- la métrologie des températures et de l'humidité,
- la métrologie des débits.

Un effort particulier sera fait en faveur de conférences sur :

- . l'utilisation des techniques optiques en métrologie,
- . la détermination des incertitudes de mesure.

Une exposition en rapport avec les thèmes de la manifestation se tiendra parallèlement aux conférences.

Renseignements : Géraldine de Tastes, AF-CIQ. Tél. : (1) 42.91.59.53.

Progrès récents dans la chimie des amino-acides et des peptides

Montpellier,

30 novembre-1er décembre 1989

Conférenciers : M. Anteonis (Gand), J.E. Baldwin (Oxford), L. Ghosez (Louvain-la-Neuve), R. Knorr (Hoffmann-La Roche, Bâle), D. Seebach (Zurich), U. Schmidt (Stuttgart), G. van Binst (Bruxelles).

Renseignements : Professeur R. Jacquier, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex. Tél. : 67.14.38.03 (télécopie : 67.54.30.79).

5e Congrès de chimie analytique

Paris-Nord, 4-8 décembre 1989

Il est organisé dans le cadre du Salon du laboratoire par :

- le GAMS,
- la division Chimie analytique de la Société Française de Chimie,
- le groupe d'Ingénierie analytique de la Société de Chimie Industrielle,
- la Société de Chimie Biologique,
- la Société de Chimie Thérapeutique,
- l'Association Technique de la Sidérurgie.

La maîtrise d'œuvre est assurée par le GAMS dont c'est le 37e Congrès.

Thèmes :

Six sessions d'une demi-journée chacune constitueront le congrès. Chacune d'entre elles comprendra, sur un thème donné, une conférence plénière, deux lectures invitées, puis une séance de communications affichées suivie d'une discussion générale.

A - Lundi 4 décembre : CLHP et électrophorèse bidimensionnelle, application aux protéines.

B - Mardi 5 décembre : les enzymes en chimie analytique.

C - Mardi 5 décembre : les capteurs biochimiques, électrochimiques et optiques.

D - Mercredi 6 décembre : les couplages de méthodes ; la chromatographie supercritique.

E - Jeudi 7 décembre : l'analyse des surfaces et des interfaces.

F - Vendredi 8 décembre : Le contrôle industriel et le génie analytique.

Renseignements : GAMS, 88, boulevard Mallesherbes, 75008 Paris. Tél. : 45.63.93.04 +.

Interchimie 89

Paris-Nord, 4-8 décembre 1989

Interchimie 89, l'exposition internationale des procédés et matériels de génie chimique, se tiendra pour la première fois au Parc des expositions de Paris-Nord Villepinte. Elle sera l'expression du formidable essor que la chimie connaît depuis plusieurs années et accueillera, à côté de ses matériels de génie chimique, nombre de nouveautés marquantes :

- techniques de séparation fine,
- biotechnologie,
- chimie fine,
- systèmes pour la conduite informatisée des procédés,
- techniques nucléaires,
- matériaux nouveaux et nouvelles techniques d'assemblage et d'étanchéité,
- techniques pour la protection de l'environnement.

Quatre conférences se tiendront au sein d'Interchimie 89, dans le cadre de la 15e Conférence internationale des arts chimiques :

. Exposés sur des thèmes d'actualité dans le développement du génie des procédés.

. Le développement international et les grands centres d'innovation en génie des procédés.

. Informatique et sécurité dans la conception et la mise en œuvre des procédés chimiques.

. La chimie et le développement des technologies de pointe.

Ce cycle est organisé par la Société de Chimie Industrielle avec le concours de la Société Française de Chimie, du Groupe Français du Génie des Procédés et de la Société des Ingénieurs et Scientifiques de France.

La journée des pompes du Syndicat des pompes et une journée sur la protection de l'environnement organisée par l'Agence de la Qualité de l'Air sont également au programme.

Interchimie 89 se déroulera conjointement avec le Salon du laboratoire, Physique et Hôpital Expo. Ensemble, ils recevront 100 000 visiteurs sur 60 000 m².

Renseignements : Interchimie, SEPIC, 17, rue d'Uzès, 75002 Paris. Tél. : (1) 40.39.15.15 (télécopie : (1) 42.36.20.60).

Physique 89

Paris-Nord, 4-8 décembre 1989

L'Exposition de physique, organisé par la Société Française de Physique, a pour but, d'une part, de présenter les matériels les plus récents mis au point dans le domaine de l'instrumentation scientifique et, d'autre part, de permettre aux services de recherche publics et privés d'exposer le résultat de leurs travaux.

La Société Française de Physique organise ses expositions alternativement, soit de façon indépendante, soit en association avec

des expositions internationales dont les centres d'intérêt sont complémentaires.

En 1981, 1984, et 1987 l'Exposition de physique s'est tenue seule.

En 1982 et 1985, elle a été jumelée avec Mesucora.

En décembre 1989, la 74e Exposition de physique se tiendra conjointement au Salon du laboratoire et aux mêmes dates et lieu qu'Interchimie et Hôpital Expo.

Renseignements : Société Française de Physique, 33 rue Croulebarbe, 75013 Paris. Tél. : (1) 47.07.32.98.

Polymères hydrosolubles Paris, 6-7 décembre 1989

Ce colloque sur les polymères hydrosolubles dans les phénomènes de floculation (6 décembre) et de gélification (7 décembre) clôturera les travaux de recherche de deux actions concertées inter-laboratoires :

- le groupe «Gels physiques», soutenu par le ministère de la Recherche dans le cadre de l'action «Aliments 2000» (animé par M. Rinaudo),

- l'ARC Floculation, soutenue par le CNRS (animée par A. Guyot).

Ce colloque sera précédé de la Journée 1989 du Groupe Français des Colloïdes, le 5 décembre 1989.

Renseignements : Mme F. Lafuma, Laboratoire de physico-chimie macromoléculaire, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 45.87.06.23.

Physiologie des cellules immobilisées Wageningen (Pays-Bas), 10-13 décembre 1989

Les groupes de travail «Biocatalyse appliquée» et «Physiologie microbienne» de la Fédération Européenne du Génie Biologique et «Biocatalyseurs» de l'université agronomique de Wageningen patronnent ce symposium international.

Renseignements : J.A.M. de Bont, Agricultural University, Division of Industrial Microbiology, Department of Food Science, P.O. Box 8129, 6700 EV Wageningen, Pays-Bas.

Quo Vadis Chromatographia Versailles, 13-14 décembre 1989

Renseignements scientifiques : Guy Gaspar, *renseignements administratifs et inscriptions* : Florence Cornet.

Renseignements : Chrompak France, ZA de Courtabœuf, 5, rue de la Terre de Feu, Boîte

Postale 20, 91941 Les Ulis Cedex. Tél. : (1) 69.07.36.52 (télécopie : (1) 69.07.75.40).

2^e Conférence de chimie Europe/Asie Séoul (Corée), 16-20 avril 1990

EuAsC₂S (2nd EurAsia Conference on Chemistry in Seoul) fait suite à la conférence de Bangkok (Thaïlande) de janvier 1988. Elle est patronnée par la Fédération Européenne des Sociétés Chimiques, par la Fédération des Sociétés Chimiques d'Asie et par l'UNESCO.

Des minisymposiums sont prévus sur les thèmes suivants : chimie bioorganique, chimie et ordinateur, chimie de coordination, chimie et environnement, chimie des produits naturels, chimie des organométalliques, chimie des polymères, chimie de l'état solide, chimie des solutions.

Langue : anglais.

Renseignements : Professeur Youngkyu Do, EuAsC₂S - 1990, Dept. of Chemistry, KAIST, Cheongryang, P.O. Box 150, Seoul 130-650, Corée.

Spectrogams 90 Angers, 29-31 mai 1990

Cette manifestation est organisée par le GAMS.

La spectrométrie d'émission appliquée à l'analyse élémentaire sera traitée à la fois dans son évolution et ses perspectives de développement. On considérera la technique dans son ensemble, c'est-à-dire de l'échantillon au signal, en passant par la source d'excitation,

Le Congrès comprendra 5 conférences plénières, chacune suivie d'une ou deux communications orales, puis d'une séance de communications affichées, et enfin d'une discussion sur le thème choisi.

Une exposition de matériel se tiendra dans le hall d'entrée du Centre de congrès pendant les trois journées.

La langue du congrès est le français. Toutefois l'anglais est admis pour les communications affichées.

Les résumés à soumettre au comité scientifique devront parvenir au GAMS avant le 1er novembre 1989.

Renseignements : GAMS, 88, bd Maiesherbes, 75008 Paris. Tél. : (1) 45.63.93.04 (télécopie : (1) 49.53.04.34).

5^e Congrès mondial de la filtration Nice, 5-8 juin 1990

Le congrès se tiendra à l'Acropolis de Nice ;

il est organisé sous le patronage de la Société Française de Filtration et de la Fédération Européenne du Génie Chimique, avec la participation de la Dechema, du GVC-VDI, de la Filtration Society, de l'American Filtration Society et de l'European Society of Membrane Science and Technology K.VIV.

Le 1er Congrès s'est tenu à Paris en 1974. Il a été suivi par les manifestations de Londres en 1979, Downington (USA) en 1982, et Ostende en 1986.

Principaux thèmes traités : gestion des ressources, économie d'énergie, optimisation des procédés et protection de l'environnement.

La langue du congrès est l'anglais.

Renseignements : Société Française de Filtration, 21, avenue de la Division Leclerc, 94230 Cachan. Tél. : (1) 46.65.18.34. et télécopie (1) 46.63.26.00.

15^e Congrès de l'Union International de Cristallographie Bordeaux, 19-28 juillet 1990

Ce 15e Congrès et l'Assemblée générale de l'International Union of Crystallography se tiendront à l'université de Bordeaux I.

Renseignements : Laboratoire de cristallographie, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex 05.

1^{er} Symposium international de Changchun de chimie analytique Changchun (Chine), 7-11 août 1990

Le 1er CISA (Changchun International Symposium on Analytical Chemistry) est patronné par la Commission d'Etat de l'enseignement de Chine et par la Société Chimique Chinoise.

Langue du congrès : anglais.

Parallèlement se tiendra une exposition d'équipements de laboratoire et d'appareillages pour la chimie analytique.

Renseignements : Gesellschaft Deutscher Chemiker, Abteilung Tagungen, Varrentrappstr. 40-42, P.O. Box 90 04 40, D-6000 Frankfurt/Main 90.

Chimie de coordination-28^e ICC Gera (RDA), 13-18 août 1990

La 28e Conférence de chimie de coordination est organisée par la Friedrich Schiller Universität Jena, et patronnée par l'IUPAC et la Société Chimique de la République Démocratique Allemande.

Langue du congrès : anglais.

Au programme : les métalloenzymes, les complexes en solution, la catalyse par des complexes des métaux et composés organo-métalliques, complexes des métaux et organo-métalliques en synthèse organique, les clusters, chimie de coordination de l'état solide, structure électronique.

Renseignements : Dozent Dr D. Walther, Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Steiger 3, Haus III, Jena 6900, RDA.

tion, traitement des données, la 11e Conférence traitera de biothermodynamique, des solutions, des mélanges, des équations d'état, des matériaux, de thermochimie, des capacités calorifiques, des polymères, des surfaces, de l'environnement, de calorimétrie...

Renseignements : c/o Dip. to Chimica Fisica Applicata, Politecnico di Milano, Via Golgi 39, 20133 Milano MI, Italie.

Renseignements : J. Barrault ou D. Duprez, laboratoire de catalyse en chimie organique (URA CNRS DO 350), université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. : 49.46.06.11 et 49.46.26.30.

11e Conférence IUPAC de thermodynamique chimique

Come (Italie), 27-31 août 1990

Sur le thème des progrès réalisés en thermodynamique chimique : théorie, expérimenta-

Catalyse hétérogène et chimie fine

Poitiers, 2-5 octobre 1990

Ce 2e colloque international est organisé par l'université de Poitiers.

4e Congrès mondial du génie chimique

Karlsruhe (RFA), 16-21 juin 1991

Une semaine avant la tenue de l'Achema 91 se tiendra le 4e Congrès mondial de la Fédération Européenne du Génie Chimique qui est organisé par la Dechema, la GVC/VDI, la GDCh et la Bunsengesellschaft sur le thème des stratégies pour l'an 2000.

Renseignements : Dechema, POB 97 01 46, D-6000 Frankfurt 97, RFA.

RAPPEL DES MANIFESTATIONS ANNONCÉES

| DATE ET LIEU | SUJETS | RENSEIGNEMENTS |
|--|--|--|
| 21-25 mai 1989 GARCHY | 19e CONCOORD (novembre-décembre 1988, p. XXIV). | O. Eisenstein, Laboratoire de chimie théorique (bât. 490), Centre de Paris-Sud. Tél : (1) 69.41.61.92. |
| 22-25 mai 1989 STRASBOURG | European Conference on the Clustering and Aggregated State of Matter (janvier-février 1989, p. XVI). | Prof. E. Constantin, GRSMI, Département de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex. Tél. : 88.41.68.00 |
| 22-25 mai 1989 RIVA DEL GARDA (Italie) | 10e Symposium international de chromatographie capillaire (novembre-décembre 1988, p. XXIV). | Pat Sandra, Lab. for Organic Chemistry, Université de Gand, Krijgslaan 281 (S4), B-9000 Gent, Belgique. |
| 22-25 mai 1989 KURASHIKI (Japon) | 7e Symposium franco-japonais de chimie fine et thérapeutique (novembre-décembre, p. XXIV). | Pr. A. Marquet, lab. de chimie organique et biologique, univ. Paris VI, tour 44/45, 3e étage, 4, place Jussieu, 75005 Paris ou G. Jolles, Rhône-Poulenc Santé, La Croix de Berny, 20, avenue Raymond Aron, 92165 Antony Cedex. |
| 23-25 mai 1989 NANCY | Rencontre SFT sur la thermique et le génie des procédés (novembre-décembre 1988, p. XXIV). | Secrétariat SFT, 3, rue Henri Heine, 75016 Paris. Tél : (1) 42.24.59.35. |
| 24-25 mai 1989 LIEGE (Belgique) | 28e Journées des aciers spéciaux (novembre-décembre 1988, p. XXIV). | Secrétariat du Cercle d'Etudes des Métaux, 158, cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne. Tél. : 77.42.01.23 (L. Glénat ou M. Némoz) |
| 29 mai-1er juin 1989 STRASBOURG | Congrès national du pétrole et Forum les métiers du pétrole (janvier-février 1989, p. XVI). | Association Française des Techniciens du Pétrole, 16, avenue Kleber, 75116 Paris. Tél : (1) 45.00.64.50. |
| 29 mai - 1er juin 1989 MONTPELLIER | Journées d'électrochimie (novembre-décembre 1988, p. XXIV). | Pr C. Gavach, lab. de physico-chimie des systèmes polyphasés, rte de Mende, BP 5051, 34033 Montpellier Cedex. Tél. : 67.61.34.01 ou 67.61.33.90. |

| DATE ET LIEU | SUJETS | RENSEIGNEMENTS |
|--|--|--|
| Juin 1989 BUDAPEST (Hongrie) | 15Th Conference on Silicate Industry and Science Silicate (novembre-décembre 1987, p. L). | Siliconf, Scientific Society of the Silicate Industry, H-1368 Budapest, POB 240, Hongrie. |
| 5 - 9 juin 1989 KARLSRUHE (RFA) | 2e Conférence internationale Chimie analytique en technique nucléaire (septembre-octobre 1988, p. XV). | Prof. Dr Hans J. Ache, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Radiochemie, Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe 1, RFA. |
| 5-9 juin 1989 STRASBOURG | 9e Symposium international sur les polymérisations (novembre-décembre 1988, p. XXIV). | Institut Charles Sadron, (CRM-EAHP), 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex. Tél. : 88.61.19.19. |
| 6-8 juin 1989 WINDSOR (G-B) | Logiciels de gestion de données de laboratoire (janvier-février 1989, p. XVI). | Doctor C.J. Jackson, Health & Safety Executive, Broad Lane, Sheffield S3 7HQ, Grande-Bretagne. |
| 6-9 juin 1989 ANGERS | Congrès international Chevreul pour l'étude des corps gras (septembre 1987, p. XXXVI). | AFECG, 10 A, rue de la Paix, 75002 Paris. Tél. (1) 42.96.50.29. |
| 12-13 juin 1989 STRASBOURG | European Conference on the Fundamental FAB and Applications (janvier-février 1989, p. XVI). | Université Louis Pasteur, Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex. Tél. : 88.41.68.00. |
| 12 - 16 juin 1989 LEIPZIG (RDA) | Second International Conference on Spillover (septembre-octobre 1988, p. XV) | Prof. Dr K. H. Steinberg, Karl-Marx University, Section of Chemistry, Talstrasse 35, Leipzig, DDR-7010, RDA. |
| 17-28 juin 1989 GINOSA (Italie) | Ecole d'été de l'OTAN sur le gaz carbonique (janvier-février 1989, p. XVI). | Prof. Michèle Aresta, NATO-ASI Summer School on Carbon Dioxide, Dipartimento di Chimica, Campus Universitario, 70126 Bari, Italie. |
| 19-22 juin 1989 OSLO (Norvège) | Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries (janvier- février 1988, p. XV). | The Norwegian Society of Chartered engineers, Kronprinsensgt 17, N-0251 Oslo, Norvège. |
| 21-23 juin 1989 STRASBOURG | Métaux de transition et synthèse organique (janvier-février 1989, p. XVI). | Michel Pfeffer, Laboratoire de chimie de coordination, 4 rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex. Tél. : 88.41.60.73. |
| 25-30 juin 1989 AUTRANS | 1re Université d'été de physico-chimie théorique (janvier-février 1989, p. XVI). | A. Grand, CENG, DRF-Laboratoires de chimie, 85X, 38041 Grenoble Cedex. Tél. : 76.88.39.17. |
| 25-30 juin 1989 STOCKHOLM (Suède) | 13e Symposium de chromatographie sur colonne en phase liquide (novembre-décembre 1988, p. XXV). | CLC 89, Stockholm Convention Bureau, Box 6911, S-102 39 Stockholm, Suède. |
| 25-30 juin 1989 MONTREUX (Suisse) | Transducers'89 (novembre-décembre 1988, p. XXV). | Comst SA, P.O. Box 415, 1001 Lausanne 1, Suisse. Tél. : 21.23.48.86. |
| 26-28 juin 1989 COVENTRY (G-B) | Protection cathodique (janvier-février 1989, p. XVII). | Mr. T.E. Evans, 36 Rushbrook Road, Stratford-upon-Avon, Warwickshire, CV 37 7JW, Grande-Bretagne. |
| Juillet 1989 LENINGRAD (URSS) | 15e Congrès international du verre (juin-juillet 1987, p. XXXIII). | I.V. Grebenshchikov, Institute of Silicate Chemistry, Academy of sciences of the USSR, nab. Makarova, 2, Leningrad 199164, URSS. |
| 2-7 juillet 1989 COME (Italie) | ICCOSS IX (janvier-février 1989, p. XVII). | Centro di Cultura Scientifica «A.Volta, Villa Olmo, via Cantoni 1, 22100 Como, Italie. |
| 2-7 juillet 1989 QUEENSLAND (Australie) | Conférence internationale de chimie de coordination (janvier-février 1989, p. XVII). | XXVII ICCS Conference Secretariat, UniQuest Ltd, University of Queensland, St.Lucia, Qld 4067, Australie. |
| 3 - 6 juillet 1989 MONTPELLIER | 1ère réunion sur les membranes minérales (septembre-octobre 1988, p. XV) | L. Cot, ENSCM, 8, rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier Cedex. |

| DATE ET LIEU | SUJETS | RENSEIGNEMENTS |
|--|--|--|
| 10-14 juillet 1989 BRIGHTON (G-B) | Chimie des métaux de transition (janvier-février 1989, p. XVII). | Dr John F. Gibson, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London W1V OBN, Grande-Bretagne. |
| 17-20 juillet 1989 NEW CASTLE UPON TYDE (G.-B.) | Mécanismes moléculaires dans les procédés bio-organiques (janvier-février 1989, p. XVII). | Dr John F. Gibson, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, W1V OBN, Grande-Bretagne. |
| 18-20 juillet 1989 BRUXELLES (Belgique) | Effet de l'étain sur la croissance des cellules malignes (juin-juillet 1987, p. XXXIII). | Dr M. Gielen, Université Libre de Bruxelles VUB, Salle 8G512, Pleinlaan, 2, B-1050 Bruxelles, Belgique. |
| 23 - 28 juillet 1989 BRUXELLES (Belgique) | Les organométalliques et la chimie de coordination du Ge, Sn et Pb (septembre - octobre 1988, p. XV). | Prof. Dr Marcel Gielen, Vrij Universiteit Brussel, AOSC Unit, 8G 512, Pleinlaan 2, B 1050 Bruxelles, Belgique. |
| 25-27 juillet 1989 OXFORD (G.-B.) | 11e Symposium de synthèse en chimie organique (novembre-décembre 1988, p. XXV). | The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London W1V OBN, Grande-Bretagne. |
| 2 - 7 août 1989 STOCKHOLM (Suède) | 32e Congrès IUPAC (septembre 1988, p. XVI). | IUPAC, c/o Stockholm Convention Bureau, Box 6911, S-102 39 Stockholm, Suède. |
| 20 - 25 août 1989 TOYONAKA (Japon) | Les composés aromatiques originaux (septembre - octobre 1988, p. XVI). | Prof. Hiizu Iwamura, Faculty of Science, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japon. |
| 20-25 août 1989 WATERLOO (Canada) | 10th International Conference on Chemical Education (janvier-février 1988, p. XXXV). | Prof. C. Chieh, Department of chemistry, University of Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1. |
| 27 août-1er sept. 1989 PADOUE (Italie) | 2e Symposium européen sur la réactivité en chimie organique (janvier-février 1989, p. XVII). | Prof. G. Scorrano, Dipartimento di Chimica Organica dell' Università, via Marzolo 1, 35131 Padova, Italie. |
| 29-31 août 1989 BUDAPEST (Hongrie) | 13e Colloque international pour la réduction des risques chimiques (novembre-décembre 1988, p. XXV). | Sekretariat der internationalen Sektion der IVSS, Postfach 10 14 80, 6900 Heidelberg 1, RFA. |
| 4-8 septembre 1989 LEICESTER (G-B) | Chimie du fluor (janvier-février 1989, p. XVII). | Dr John F. Gibson, Royal Society of Chemistry, Burlington House, London W1V OBN, Grande-Bretagne. |
| 4-9 septembre 1989 VAISON LA ROMAINE | GECO XXX (janvier-février 1989, p. XVII). | D. Sinou, bât 308, université Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. |
| 5-7 septembre 1989 TOULOUSE | 2e Congrès français de génie des procédés (janvier-février 1989, p. XVII). | F. Foucaud, PROGEC (ENSIGC), chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex. Tél. : 61.52.92.41. |
| 6-8 septembre 1989 LOUVAIN (Belgique) | Journées d'étude des sels fondus (novembre-décembre 1988, p. XXV). | W. d'Olieslager, Université Catholique de Louvain, lab. de radio-chimie, Celestijnenlaan 200 F, B-3030 Heverlee, Belgique. |
| 10-15 septembre 1989 BELGRADE (Yougoslavie) | ESOC 6 (janvier-février 1988, p. XXXV). | Professor D. Vitorovic, ESOC 6 Secretariat Department of Chemistry of Belgrade, PO Box 998, 11001 Belgrade, Yougoslavie. |
| 11-13 septembre 1989 PAU | 4e journées sur les méthodes informatiques dans l'enseignement de la chimie (janvier-février 1989, p. XVII). | Alain Dumon, à Pau : tél : 59.92.30.77. Ou le CDIEC, à Nice : tél : 93.52.98.55 et 93.52.99.64. |
| 11-14 septembre 1989 UNIVERSITE DE ST ANDREWS (Grande-Bretagne) | Applications des métaux de transition en synthèse (janvier-février 1989, p. XVIII). | Dr John F. Gibson, Royal Society of Chemistry, Burlington House, London W1V OBN, Grande-Bretagne |
| 12-14 septembre 1989 KARLSRUHE (RFA) | Filtech 89 (novembre-décembre 1988, p. XXV). | Maureen Duck, Pressaids Limited, Bridge House, 181 Queen Victoria Street, London EC4V 4DN, Grande-Bretagne. |

| DATE ET LIEU | SUJETS | RENSEIGNEMENTS |
|---|--|--|
| 12-15 septembre 1989 GENEVE (Suisse) | 7e Conférence internationale sur les métaux lourds dans l'environnement (novembre-décembre 1988, p. XXV). | Heavy Metals Secretariat, CEP Consultants Ltd, 26-28 Albany Street, Edinburgh EH1 3QH, Grande-Bretagne. |
| 17-22 septembre 1989 KYOTO (Japon) | 40e Congrès de l'international Society of Electrochemistry (janvier-février 1988, p. XXXV). | M. Chemla, University Paris VI, Laboratoire d'électrochimie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 43.36.25.25, poste 31-17. |
| 18 - 22 septembre 1989 PARIS | 14e Congrès international de géochimie organique (septembre - octobre 1988, p. XVI). | Mlle Y. Rondot, IFP, Direction des relations extérieures, BP 311, 92506 Rueil Malmaison Cedex. Tél. : (1) 47.49.02.14. |
| 21-22 septembre 1989 CAEN | Forum EIFANS sur les supraconducteurs (novembre-décembre 1988, p. XXV). | M. Paul Laveant, EC2-Expermat, 269, rue de la Garenne, 92009 Nanterre. Tél. : (1) 47.80.70.00. |
| 25-29 septembre 1989 PISE (Italie) | 6e Symposium international sur les relations entre la catalyse homogène et hétérogène (novembre-décembre 1988, p. XXV). | Prof Glauco Sbrana, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Risorgimento 35, 56100 Pisa, Italie. |
| 25-29 septembre 1989 KONIGSTEIN KAUNUS (RFA) | New Perspectives in Organometallic Chemistry (janvier-février 1989, p. XVIII). | P. Braunstein, Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex. Tél. 88.41.60.30. |
| 25-29 septembre 1989 LIMOGES | 4e Carrefour international céramique (janvier-février 1989, p. XVIII). | Comité Régional d'Expansion Economique du Limousin CREEL, 27, boulevard de la Corderie, 87000 Limoges Tél. : 55.45.18.30. |
| 27-29 septembre 1989 VERSAILLES | Euro Food Chem V (janvier-février 1989, p. XVIII). | GAMS, 88, boulevard Maiesherbes, 75008 Paris. Tél. : (1) 45.63.93.04. |
| 3-6 octobre 1989 LYON | New Trends in Asymmetric Synthesis and Related Processes (janvier-février 1989, p. XVIII). | Prof. A. Collet, ENS Lyon, 46, allée d'Italie, 69634 Lyon Cedex 07. Tél. : 72.72.81.59. |
| 3-6 octobre 1989 MULHOUSE | Congrès international sur la chimie organique du brome et ses applications (juin-juillet 1988, p. X) | M. Jean Klapuch, ENSC Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex. |
| 9 - 14 octobre 1989 DUSSELDORF (RFA) | Interkama 89 (septembre - octobre 1988, p. XVI). | Interkama, Stockumer Kirchstrasse 61, Postfach 32 02 03, D - 4000 Düsseldorf 30, RFA. |
| 11-17 octobre 1989 BEIJING (Chine) | ACHEMASIA 89 (janvier-février 1989, p. XVIII). | Dechema e.V. Organization, POB 97 01 46, D-6000 Frankfurt/M 97. |
| 22-27 octobre 1989 KNOXVILLE (Tenn, USA) | 6e Symposium sur la science de la séparation et la technologie pour les applications énergétiques (novembre-décembre 1988, p. XXVI). | Dr J.T. Bell, Oak Ridge National Laboratory, P.O. Box 2008, Oak Ridge, Tennessee 37831-6268, Etats-Unis. |
| 23-27 octobre 1989 ANTIBES | ECASIA 89 (janvier-février 1989, p. XVIII). | Société Française du Vide, 19, rue du Renard, 75004 Paris. Tél. : (1) 42.78.15.82. |
| 22 novembre 1989 GRENOBLE | 1er Symposium sur la rhéologie des fluides complexes et ennoblissement du papier (janvier-février 1989, p. XVIII). | M. Trouvé, Société Française Hoechst, Centre de recherches et d'applications, 48 bis, avenue G. Monmousseau, 93240 Stains. Tél. : (1) 48.21.61.88. |
| 4-8 décembre 1989 VILLEPINTE | 5e Congrès de Chimie Analytique (janvier février 1989, p. XV). | GAMS, 88, boulevard Maiesherbes, 75008 Paris. Tél. : (1) 45.63.93.04. |

LIVRES

Note importante

Nous avons le plaisir d'informer nos abonnés qu'après accord avec la librairie **Technisciences**, qui collabore à cette rubrique, ils bénéficieront de conditions particulières pour leurs achats. N'omettez donc pas de mentionner votre qualité d'abonné.

Technisciences, 103, rue Lafayette, 75010 Paris. Tél. : (1) 42.85.50.44.

Pour le Benelux, s'adresser à STBC, 12, rue de Neufchâtel, B - 1060 Bruxelles, Belgique. Tél. : (02) 537.94.74 et 93.90.

Technologie des propergols solides

A. Davenas et coll.
Masson

Qu'il s'agisse d'engins militaires balistiques de courte ou moyenne portée ou de lanceurs spatiaux, les compositions propulsives solides occupent une place essentielle dans la conception de leurs moteurs. Si tout le monde sait que la synthèse de l'eau est la source unique de propulsion par propergols liquides, la physico-chimie des propergols solides est en revanche moins connue.

L'ouvrage collectif (rédigé par des responsables du département "Défense-Espace" de la Société Nationale des Poudres et Explosifs) comble cette lacune.

L'ambition ayant été de couvrir tous les aspects scientifiques et technologiques de la conception et de la réalisation d'un propulseur "à poudre", une place importante revient nécessairement aux considérations de thermodynamique, de mécanique des fluides, de résistance des matériaux, etc. Le chimiste y découvrira néanmoins que si les composants "énergétiques" d'un propergol solide ne sont pas très nombreux, la composition d'un propergol constitue cependant un assez bel exemple des difficiles problèmes que pose la physico-chimie de la formulation. Le caractère dangereux de l'instabilité de ces mélanges est sans doute l'aspect le plus évident des contraintes multiples imposées à un propergol dont on souhaite aujourd'hui, en outre, que sa combustion soit, entre autres, "discrète et non (ou peu) polluante". Une chimie, en tout cas, qui n'est pas, ce livre le montre, un "secret militaire".

M. Bohy

Les silicones. Production et applications

G. Schorsch
Nathan, coll., Techno-Nathan

Les polysiloxanes ont été, probablement, les premiers polymères synthétiques préparés au laboratoire.

Le développement industriel continu des silicones s'explique par une heureuse conjonction :

– la facilité d'accès et la grande réactivité chimique des chlorosilanes et des polysiloxanes, dont les propriétés physiques s'avèrent particulièrement originales,

– la possibilité d'adapter, par le biais de formulations judicieuses et variées, les propriétés des mélanges à base de polysiloxanes aux multiples applications entrevues,

– la très bonne stabilité thermique et la bonne tenue au vieillissement des films ou des matériaux massiques ainsi obtenus.

Cet ouvrage de synthèse édité dans la collection Techno-Nathan se propose, en 75 pages abondamment illustrées, de donner une idée rapide et claire de l'originalité des propriétés physiques des polysiloxanes et de la diversité des applications des silicones.

Vient de paraître

Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, par Jean-Louis Rivail.
426 p., broché.
InterEditions/Éditions du CNRS, 1989.

Studies in Natural Products Chemistry, vol. 2 : Structure Elucidation (part A), publié sous la direction de Atta-ur-Rahman.
470 p., relié.
Elsevier, Amsterdam, 1988.

The Chemistry of α -Haloketones, α -Haloaldehydes and α -Haloimines, par Norbert de Kimpe, Roland Verhé.
496 p., relié.
John Wiley, Chichester, 1988.

Procédés de séparation par membranes. Transport. Techniques membranaires. Applications, par J.-P. Brun.
270 p., broché.
Masson, Paris.

Phosphates and Phosphoric Acid. Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Process, par Pierre Becker.
Marcel Dekker, New York, 1989.

Preparative-Scale Chromatography, publié sous la direction de Eli Grushka.
324 p., relié.
Marcel Dekker, New York, 1989.

Evolution of Size Effects in Chemical Dynamics, part 2, par I. Prigogine, Stuart A. Rice.
594 p., relié.
John Wiley, Chichester, 1988.

The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, par Robert H. Crabtree.
422 p., relié.
John Wiley, Chichester, 1988.

Cyanide Compounds in Biology (Ciba Foundation Symposium 140).
261 p., relié.
John Wiley, Chichester, 1988.

Molecules in Physics, Chemistry and Biology, vol 3 : Electronic Structure and Chemical, Reactivity, publié sous la direction de Jean Maruani.
431 p., relié.
Kluwer Academic, Dordrecht, 1988.

Analyse des sols, roches et ciments. Méthodes choisies, par Igor A. Voïnovitch.
445 p., relié.
Masson, Paris, 1989.

Random Fluctuations and Pattern Growth : Experiments and Models, publié sous la direction de H. Eugene Stanley, Nicole Ostrowsky.
355 p., broché.
Kluwer Academic, Dordrecht, 1988.

Art in Organic Synthesis, 2^e édition, par Nitya Anand, Jasjit S. Bindra, Subramania Ranganathan.
427 p., relié.
Wiley Intersciences, New York, 1988.

Structure and Reactivity, publié sous la direction de Joël F. Liebman, Arthur Greenberg.
385 p., relié.
VCH, Weinheim, 1988.

Équilibres chimiques en solution aqueuse, par R. Mahé, J. Fraissard.
301 p., broché.
Masson, Paris, 1989.

technisciences



LIBRAIRIE INTERNATIONALE

103, rue La Fayette 75010 PARIS

TÉL. : (1) 42.85.50.44

CHIMIE



**INDUSTRIES
CHIMIQUES**



BIOLOGIE



PHARMACIE



INFORMATIQUE

*Tous ouvrages
français et étrangers*

*Abonnements
aux périodiques
de tous pays*

*Guides Dictionnaires
Annuaire*

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

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

Fiches catalyse

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

A ce jour, 12 fiches sont parues :

1. Clusters hétérométalliques.
2. Les zéolithes et tamis moléculaires synthétiques.
3. La désulfuration des fractions pétrolières : l'HDSD.
4. Synthèse industrielle de l'acide acétique par carbonylation du méthanol.
5. Les procédés Dimersol et Alphabutol.
6. La carbonylation de l'acétate de méthyle.
7. Les zéolithes naturelles.
8. Procédé et catalyse Claus.
9. Le craquage catalytique en lit fluide.
10. Époxydation des oléfines par hydroperoxydes d'alkyle.
11. Traitement catalytique des gaz d'échappement.
12. Supports en alumine – procédés de fabrication.

Trois nouvelles fiches paraîtront dans ce numéro de *L'Actualité Chimique* :

13. Ligands et complexes.
14. Ligands et catalyse.
15. Catalyse Ziegler-Natta.

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

Table des annonceurs

| | |
|------------------------------|----------------|
| AFPIC | XXXIII |
| ATOCHEM | II (Couv. 2) |
| ELSEVIER | XXXI |
| GAUTHIER-VILLARS | XLII (Couv. 4) |
| HELVETICA CHIMICA ACTA | IX |
| INTERCHIMIE | IV |
| RHÔNE-POULENC | I (Couv. 1) |
| SPEP | XXXII |
| SPRINGER VERLAG | X |
| TECHNISCIONES | XXX |

Books from ELSEVIER – special 25% discount to members of La Société Française de Chimie

TRENDS IN MEDICINAL CHEMISTRY '88

H. VAN DER GOOT, Amsterdam, G. DOMÁNY, Budapest,
L. PALLOS, Budapest, and H. TIMMERMAN, Amsterdam (editors)
(Pharmacochemistry Library, 12)

These Proceedings of the Xth International Symposium on Medicinal Chemistry, Budapest, August 1988, comprise 47 papers presenting up-to-date results in medicinal chemistry and related sciences, covering the complete field of the design, synthesis, testing, development and introduction of new drugs. At the meeting some 700 participants discussed actual problems, evaluated the present state of research and indicated tasks to be solved. The plenary lectures give impressive summaries of current problems and solutions in the areas of research discussed, while other lectures cover almost every aspect of the interdisciplinary team-work involved in drug research today. The book, with its extensive keyword index of over 1400 entries, is recommended to all active in medicinal chemistry and related sciences.
1989 xii + 860 pages FFrs. 1114 / Dfl. 367.50 0-444-87380-5

ION AND CLUSTER ION SPECTROSCOPY AND STRUCTURE

J.P. MAIER, Universität Basel (editor)

This is an up-to-date, in-depth coverage of progress and current knowledge in the field of spectroscopy and structure of ion and ionic clusters. Chapters discuss: Coulomb explosion technique for determining geometric structure; microwave spectroscopy of molecular ions; theoretical approaches to predict spectroscopic data on ions; infrared laser spectroscopy of molecular ions; high resolution photodetachment studies of molecular negative ions; electronic spectroscopy of open-shell cations; laser induced fluorescence and MS detection; photodissociation dynamics of small cluster ions; structure of solvated cluster ions; structures of ion-molecule complexes in decomposition pathways of radical cations; important developments photoelectron spectroscopy of cluster ions.
1989 xiv + 484 pages FFrs. 750 / Dfl. 247.50 0-444-87283-3

SELF-DIFFUSION IN ELECTROLYTE SOLUTIONS A Critical Examination of Data Compiled from the Literature

R. MILLS, The Australian National University, Canberra, Australia, and
V.M.M. LOBO, University of Coimbra, Coimbra, Portugal
(Physical Sciences Data 36)

This compilation - the first of its kind - fills a real gap in the field of electrolyte data. Almost all self-diffusion data in electrolyte solutions as reported in the literature have been examined and the book contains over 400 tables covering diffusion in binary and ternary aqueous solutions, in mixed solvents, and of non-electrolytes in various sol-

vents. All data have been critically examined and their accuracy assessed. Other features are an introductory chapter in which the methods of measurement are reviewed; appendices containing tables of the limiting self-diffusion coefficients of ions; and a list of references.
1989 354 pages FFrs. 625 / Dfl. 206.25 ISBN 0-444-87288-4

STUDIES IN NATURAL PRODUCTS CHEMISTRY

Vol. 3: Stereoselective Synthesis (Part B)

ATTA-UR-RAHMAN, University of Karachi (editor)

This book, the third in the series "Studies in Natural Products Chemistry", is the second to be devoted to stereoselective synthesis. It reviews and highlights important and new contributions by eminent scientists on a wide variety of organic reactions and strategies to the stereoselective synthesis of complex structures which will provide stimulating reading for a large number of synthetic organic chemists.
1989 x + 540 pages FFrs. 773 / Dfl. 255.00 0-444-87298-1

SUCCESSFUL DESIGN OF CATALYSTS

Future Requirements and Development

T. INUI, Kyoto University, Kyoto, Japan (editor)

(Studies in Surface Science and Catalysis, 44)

After the 9th International Catalysis Congress, Japanese researchers working on catalysis held seminars in four countries (USA, France, Italy, Germany) each focussing on a specific subject yet covering a wide range of topics in catalysis from the fundamental to the industrial stages. This book contains the proceedings of this unique event.
1989 368 pages FFrs. 614 / Dfl. 202.50 0-444-87146-2

HETEROGENEOUS CATALYSIS AND FINE CHEMICALS

M. GUISET, J. BARRAULT, C. BOUCHOULE, D. DUPREZ, C.
MONTASSIER and G. PÉROT, Poitiers, France (editors)

(Studies in Surface Science and Catalysis, 41)

This international symposium held at Poitiers, March 15-17, 1988 provided an opportunity for contact between academic researchers and manufacturers, and users (or potential users) of solid catalysts for fine chemical synthesis. Two panels of industrial and academic researchers - one on selective hydrogenation, the other on selective synthesis of substituted aromatics - showed that heterogeneous catalysis already plays a significant role in fine organic chemistry. The main topics of the symposium were introduced in the plenary lectures and invited communications, maintaining a balance between the industrial and the academic points of view. Some 60 research papers were submitted from which the Scientific Committee selected the 35 communications which fitted most closely the symposium's theme.
1988 434 pages FFrs. 750 / Dfl. 247.50 0-444-43000-8

I am a member of La Société Française de Chimie. Please send the following book(s) at the reduced price shown above:

I enclose cheque

Pay to Credit Lyonnais, Boulogne Billancourt, no. 000 000 1262L (non resident account)

Please charge my credit card:

Mastercard/Access Eurocard Visa American Express

Card Number _____

Expiry Date _____

Signature _____

Name _____

Address _____

Post Code _____

Date _____

Return this form to:



ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS

Dr. M. Honan

P.O. Box 330

1000 AH Amsterdam, The Netherlands

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

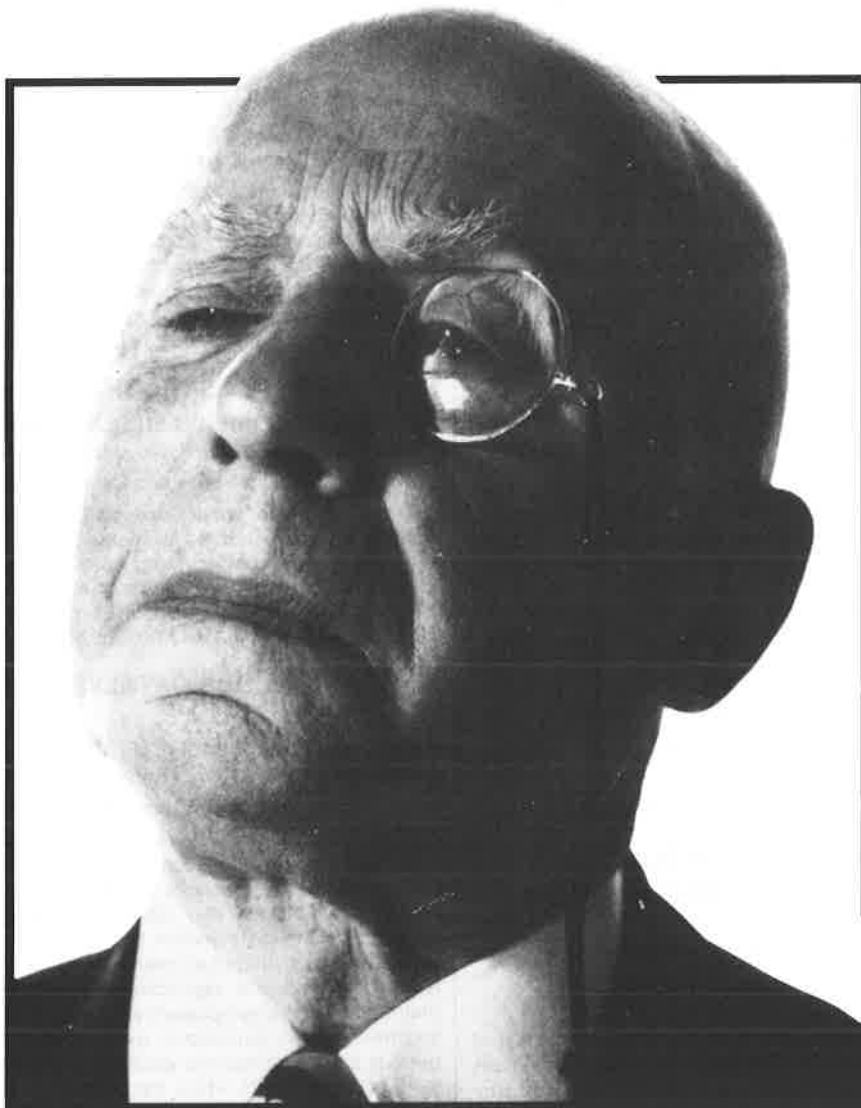


PHOTO : JOSEPH NORMANDIN

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

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

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

La Presse Professionnelle, le média de tous les succès.



Parlez-vous chimie théorique ?

Gilles Ohanessian

Philippe Maître

Philippe C. Hiberty

Jean-Michel Lefour

3^e partie : La méthode Valence Bond

Cet article fait suite à deux autres textes parus ces dernières années dans *L'Actualité Chimique* :

- 1^{re} partie : Méthodes de calcul, B. Bigot et F. Volatron, *L'Actualité Chimique*, novembre 1984, p. 43.
- 2^e partie : La chimie quantique, pour quoi faire ?, N.T. Anh, B.T. Thanh, *L'Actualité Chimique*, janvier-février 1987, p. 1.

Introduction

Les deux premiers articles de cette série ont été consacrés à une présentation générale de la chimie théorique, ses méthodes [1] et leurs applications à des problèmes d'intérêt chimique [2]. Nous commençons ici une description plus détaillée de divers aspects seulement mentionnés précédemment ; l'objet de ce troisième article est de présenter une méthode générale de calcul de fonctions d'onde moléculaires et d'interprétation de leurs propriétés, appelée "valence bond" (VB). Par opposition à la méthode des orbitales moléculaires (OM), les fonctions d'ondes VB sont construites *directement* en termes d'orbitales atomiques (OA). Ceci leur confère une grande facilité d'interprétation : la façon naturelle du chimiste de penser une molécule est en termes des atomes qui la constituent. En revanche, cette approche a longtemps

été considérée comme trop difficile à mettre en œuvre quantitativement ; la puissance des ordinateurs actuels tend à aplanir cet obstacle, et la méthode a connu depuis quelques années un net regain d'intérêt.

Nous commençons par un bref rappel des notions nécessaires à la présentation de la méthode : orbitales, déterminants de Slater..., que nous utiliserons pour introduire VB sur l'exemple de liaisons covalentes simples. Nous pourrions ainsi illustrer en détail l'intérêt de la méthode et ses relations avec la méthode des OM. Nous étendrons, ensuite, son utilisation aux molécules polyatomiques et à leur réactivité, en insistant plus particulièrement sur ses apports spécifiques.

I - Quelques notions fondamentales

1. Fonctions monoélectroniques et polyélectroniques

Le concept de base en chimie théorique est incontestablement celui d'orbitale. Les orbitales s, p, d, f, etc. sont les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène. Pour tout autre atome, la présence de termes de répulsion coulombienne entre les électrons rend la résolution analytique impossible. La notion d'orbitale atomique a toutefois été étendue à tous les atomes de la classification périodique, car elle fournit à la fois une bonne approximation pour les discussions qualitatives et un bon point de départ pour des calculs plus élaborés. Une orbitale est

une fonction monoélectronique, c'est-à-dire une fonction décrivant une distribution de probabilité de trouver un électron en tout point de l'espace. L'approximation, dans tous les atomes à plusieurs électrons, consiste à moyenniser la distribution spatiale de tous les autres électrons et à résoudre l'équation de Schrödinger pour un seul électron évoluant dans ce champ moyen.

Le principe de Pauli interdisant de placer deux électrons de même spin dans la même orbitale, il faut généralement combiner plusieurs orbitales pour décrire un système à n électrons. La notion essentielle lors de la construction de telles combinaisons est la notion de configuration électronique. Qu'est-ce qu'une configuration ? C'est la *fonction polyélectronique* la plus simple possible, caractérisée par un remplissage d'orbitales, qui doit se

conformer à trois contraintes imposées par les postulats de la mécanique quantique :

- Elle doit être antisymétrique par rapport à la permutation de toute paire d'électrons. Si nous prenons l'exemple d'un système tel que H_2 à deux électrons, l'un de spin α et l'autre β , placés dans la même orbitale ϕ , le produit $\phi(1)\alpha(1)\phi(2)\beta(2)$ devient $\phi(2)\alpha(2)\phi(1)\beta(1)$ et vice-versa lorsque l'on échange les deux électrons. Le déterminant :

$$\begin{vmatrix} \phi(1)\alpha(1) & \phi(1)\beta(1) \\ \phi(2)\alpha(2) & \phi(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \phi(1)\alpha(1)\phi(2)\beta(2) - \phi(2)\alpha(2)\phi(1)\beta(1)$$

possède donc la propriété d'antisymétrie requise. Ce résultat est général : le déterminant, dont la i^e ligne est constituée de la série des spin-orbitales (produit d'une orbitale par une fonction de spin, α ou β) occupées, toutes par l'électron i , est la fonction la plus simple qui soit antisymétrique par rapport à la permutation de toute paire d'électrons. En notation condensée, le spin β est symbolisé par une barre horizontale sur l'orbitale correspondante et le spin α simplement omis. Le déterminant étant complètement spécifié par la donnée de sa diagonale principale, on ne notera que celle-ci, soit $|\phi(1)\bar{\phi}(2)|$ ou, de façon encore plus abrégée, $|\phi\bar{\phi}|$. Ce principe d'antisymétrie est la traduction formelle de l'indiscernabilité des électrons en mécanique quantique. Une fonction d'onde dans laquelle l'électron 1 aurait un spin α et l'électron 2 un spin β , ou le contraire, les distinguerait artificiellement et ces deux possibilités doivent donc être superposées.

- Elle doit avoir la multiplicité de spin de l'état qu'elle est censée représenter. Dans ce qui suit, nous ne nous intéresserons, sauf exception, qu'à des états singulets qui sont l'immense majorité des états fondamentaux des molécules stables (l'état $^3\Sigma_g^-$ de O_2 étant une des rares exceptions). Il se trouve qu'un déterminant à orbitales doublement occupées, comme ci-dessus, est automatiquement un singulet de spin. Nous reviendrons un peu plus loin sur la construction de singulets pour des fonctions comportant des orbitales simplement occupées.

- Elle doit avoir la symétrie d'espace de l'état qu'elle décrit, et doit donc se transformer, sous l'effet des différentes opérations de symétrie du groupe ponctuel de la molécule, comme une fonction de base de l'une de ses représentations irréductibles. Il est important de noter que cette contrainte s'applique à la fonction polyélectronique, non aux orbitales elles-mêmes ; dans certaines méthodes, celles-ci sont individuellement adaptées à la symétrie, mais ce n'est pas le cas de VB.

2. Configurations d'OA et d'OM

Nous n'avons jusqu'ici rien précisé concernant les orbitales entrant dans la construction d'une configuration. Il peut tout simplement s'agir des OA elles-mêmes, ou de combinaisons linéaires d'OA plus ou moins délocalisées : hybrides, OM, ... Dans le premier cas, spécifier un remplissage d'orbitales correspond à répartir les électrons dans les atomes. Dans l'exemple précité de l'hydrogène, si ϕ est l'orbitale atomique $1s_a$ de l'un des atomes d'hydrogènes H_a de H_2 , la configuration obtenue est telle que les deux électrons sont sur H_a et aucun sur H_b . Il s'agit donc d'une formule mésomère, ou structure résonnante, $H_a^+H_b^-$. Inversement, si ϕ est l'orbitale $1s_b$ de H_b , on obtient $H_a^-H_b^+$. On pourrait enfin écrire une fonction purement covalente en utilisant deux orbitales différentes.

En fait, sauf cas particuliers, une configuration bâtie directement sur des OA n'est qu'une structure limite et ne fournit pas à elle seule une description satisfaisante de la molécule. Il faut donc former une combinaison pondérée de configurations individuellement insuffisantes : c'est la *résonance*.

Une autre façon de procéder consiste à chercher la meilleure forme possible pour une configuration unique, c'est-à-dire l'"optimiser". On est alors amené à utiliser des orbitales qui sont elles-mêmes des mélanges d'OA, composées de fonctions centrées sur des atomes différents, c'est-à-dire délocalisées : des orbitales moléculaires. Pour H_2 , il s'agit des OM liante σ et antiliante σ^* bien connues :

$$\sigma = (1+S^2)^{-1/2}(\phi_a + \phi_b) \text{ et } \sigma^* = (1-S^2)^{-1/2}(\phi_a - \phi_b)$$

où les facteurs $(1 \pm S^2)^{-1/2}$ assurent la normalisation des OM (S étant le recouvrement de ϕ_a et ϕ_b) de façon que la probabilité de trouver l'électron concerné dans tout l'espace vaille 1. Nous les omettrons dans ce qui suit pour alléger les expressions. La configuration d'OM fondamentale s'écrit donc :

$$|[(\phi_a + \phi_b)(1)][(\bar{\phi}_a + \bar{\phi}_b)(2)]|$$

On peut également envisager de construire des orbitales locales, combinaisons linéaires d'OA, telles que des orbitales hybrides. Nous aurons l'occasion de revenir plus loin sur ce point.

3. États de spin d'un système à deux électrons

Chaque électron portant un spin 1/2, une paire d'électrons peut être dans un état de spin total 0 (singulet) ou 1 (triplet). Les fonctions de spin représentant ces états sont respectivement

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \quad \text{pour le singulet}$$

et

$$\left. \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \right\} \text{pour le triplet (toutes trois de même énergie en l'absence de champ magnétique).}$$

On peut aisément vérifier qu'une configuration à orbitale ϕ doublement occupée est bien un singulet de spin (indépendamment de la nature de ϕ , OM ou OA) :

$$|\phi(1)\bar{\phi}(2)| = \phi(1)\phi(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (1)$$

La situation est un peu moins simple lorsque les deux orbitales occupées sont différentes puisque la mise en facteur ci-dessus des fonctions d'espace, d'une part, et de spin, d'autre part, n'est plus possible :

$$|\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2)| = \phi_a(1)\phi_b(2)\alpha(1)\beta(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)\beta(1)\alpha(2)$$

On peut, en revanche, le combiner avec le déterminant suivant :

$$|\phi_b(1)\bar{\phi}_a(2)| = \phi_b(1)\phi_a(2)\alpha(1)\beta(2) - \phi_a(1)\phi_b(2)\beta(1)\alpha(2)$$

pour obtenir une fonction propre de spin :

$$|\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2)| + |\phi_b(1)\bar{\phi}_a(2)| = [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

qui est une configuration singulet,

et une autre :

$$|\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2)| - |\phi_b(1)\bar{\phi}_a(2)| = [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

qui est une configuration triplet.

Ces deux configurations comportant un électron sur chacun des atomes représentent des situations covalentes. On voit donc que dans le formalisme VB où plusieurs orbitales sont simplement occupées, chaque configuration est une combinaison linéaire de déterminants. Il s'agit ici encore de respecter le principe d'indiscernabilité des électrons : dans le déterminant (1), l'électron de spin α est sur l'atome a et le spin β sur b. Il faut donc combiner cette répartition et son opposée pour avoir deux atomes d'hydrogène équivalents.

La configuration singulet covalente a une importance historique particulière puisque c'est la fonction utilisée par Heitler et Lon-

don pour la première étude quantique de la liaison chimique en 1927. Elle leur a permis d'obtenir une courbe de potentiel raisonnable pour l'état fondamental $^1\Sigma_g^+$ de H_2 , alors que la configuration triplet est une bonne description du premier état triplet $^3\Sigma_u^+$. La figure 1 donne l'allure de ces courbes, qui est commune à toutes les liaisons à deux électrons sur deux centres : l'appariement singulet correspond à une liaison stable (dont la stabilité quantitative dépend évidemment de la nature des atomes engagés), alors que le couplage triplet est répulsif. Pour cette raison, dans les molécules polyatomiques, la méthode VB construit des liaisons en couplant les électrons par paires en singulets représentant chacun une liaison localisée de manière tout à fait analogue à la fonction de Heitler et London pour H_2 . Il faut toutefois se souvenir que l'origine physique de la liaison n'est pas dans des interactions entre spins, mais entre distributions de charges électroniques et nucléaires ; il se trouve que les différents états de spin d'un système de deux électrons correspondent l'un à la formation d'une liaison, l'autre à une répulsion mutuelle des atomes.

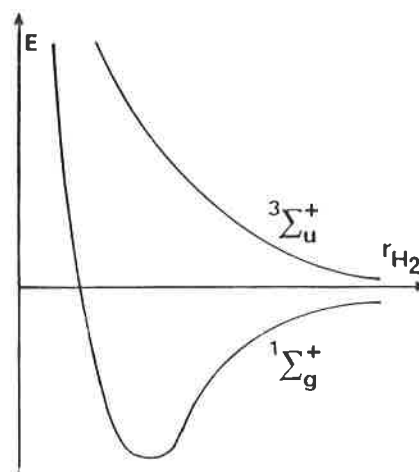


FIGURE 1. - Courbes de potentiel de l'état fondamental singulet et du premier état triplet de H_2 .

II - Liaisons à deux électrons sur deux centres

1. Développement de configurations d'OM en configurations d'OA

Dans cette partie, nous étudierons des cas suffisamment simples pour être traités explicitement. Ce sera l'occasion de comparer en détail les fonctions d'OM et d'OA. Plus précisément, une configuration d'OM peut être développée en combinaison linéaire de configurations d'OA. Nous utiliserons largement cette transformation pour identifier les configurations d'OM en termes de structures résonnantes.

Ce développement utilise la propriété d'un déterminant d'être distributif sur l'addition. On peut donc développer un déterminant d'OM en combinaison linéaire de déterminants d'OA comme si ces déterminants n'étaient que de simples produits d'orbitales ; par exemple, pour la configuration fondamentale σ^2 de H_2 :

$$|\phi_a(1) + \phi_b(1)| |\bar{\phi}_a(2) + \bar{\phi}_b(2)| = |\phi_a(1)\bar{\phi}_a(2)| + |\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2)| + |\phi_b(1)\bar{\phi}_a(2)| + |\phi_b(1)\bar{\phi}_b(2)|$$

On peut regrouper cette expression en configurations d'OA : les premier et quatrième déterminants, comportant une orbitale doublement occupée, sont déjà des configurations singulets, et la somme des second et troisième est précisément la configuration covalente que nous avons développée plus haut. L'expression de σ^2 en termes de structures résonnantes est donc :

$$\sigma^2 = H_a^+ H_b^- + H_a^- H_b^+ + H_a^- H_b^-$$

On voit que le fait d'utiliser des orbitales délocalisées revient à adjoindre des termes ioniques à la fonction de Heitler et London, dans des proportions importantes. Cette fonction OM décrit elle aussi de manière raisonnable la liaison dans H_2 . La courbe de potentiel correspondante est présentée sur la figure 2 (OM) [3] et le tableau 1, avec la courbe Heitler-London (HL). On voit que les deux fonctions conduisent à un minimum lié pour H_2 . En revanche, lorsque la distance entre atomes d'hydrogène augmente, on constate que la fonction OM a une énergie beaucoup trop élevée, pour aboutir à une énergie de dissociation largement supérieure à l'asymptote correspondant à deux radicaux H_a et H_b . La fonction HL a une allure plus convenable et tend vers la bonne limite de dissociation. Il s'agit là d'une propriété générale de ces deux types de fonctions d'onde, que nous allons maintenant discuter en détail.

TABLEAU 1. - Energie de dissociation (eV) et distance d'équilibre (Å) de H_2 .

| | OM | HL | exact |
|-------|-------|-------|-------|
| D_e | 3,49 | 3,78 | 4,75 |
| R_e | 0,732 | 0,743 | 0,741 |

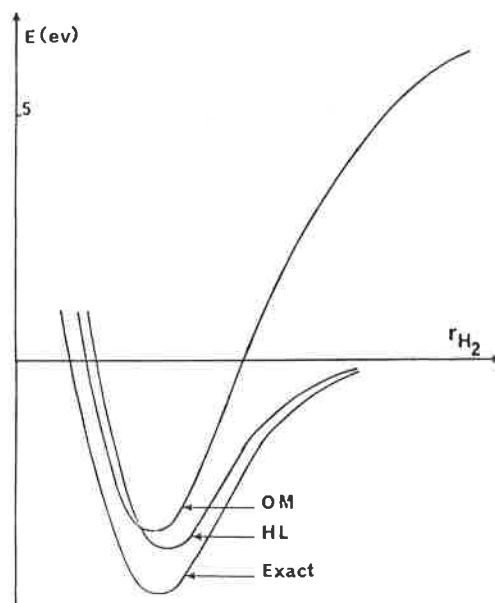


FIGURE 2. - Courbes de dissociation de H_2 .

2. Superposition $\sigma^2 - \sigma^{*2}$; corrélation gauche-droite dans H_2

Le comportement pathologique de la fonction d'OM aurait pu être prédit très simplement à partir de sa description en termes

de déterminants VB, deux covalents et deux ioniques. Cette description est indépendante de la distance H_a-H_b puisqu'elle est due à la symétrie de l'OM liante, elle-même déterminée par la symétrie de la géométrie moléculaire qui est inchangée au cours d'une dissociation. Lorsque les deux atomes sont infiniment éloignés, on a donc toujours un mélange à poids égaux de formes ioniques et covalentes, ce qui devient une erreur non seulement quantitative mais aussi qualitative : un hydrogène *isolé* est soit cationique, soit radicalaire, soit anionique, mais pas tout en même temps ! Or, nous savons que la dissociation de H_2 , comme celle de toutes les liaisons, produit une paire de radicaux H^\cdot et non pas une paire d'ions (H^+ , H^-) [4]. Les formes ioniques doivent donc être totalement évacuées à distance infinie. Il faut pour cela assouplir la description de la densité électronique en permettant aux coefficients relatifs des situations covalentes et ioniques de varier avec la distance internucléaire. Comment y parvenir ?

– Si des configurations d'OA sont utilisées, il suffit de combiner les termes ioniques au terme covalent avec un coefficient de mélange μ :



μ devant être déterminé à chaque distance de manière à obtenir la plus basse énergie possible (et dont on sait à l'avance qu'il devra être nul à distance infinie).

– Si l'on utilise des configurations d'OM, le remède est moins intuitif quoique analogue dans son principe. Il faut se souvenir qu'une configuration d'OM n'est pas une description complète de l'état étudié, mais seulement la fonction polyélectronique correcte la plus simple possible construite à partir d'OM. Nous avons choisi σ^2 parce qu'elle est la plus basse en énergie, mais il reste possible de construire d'autres configurations satisfaisant les trois conditions du paragraphe I.1. La configuration $\sigma\sigma^*$ est antisymétrique par rapport au centre d'inversion de la molécule et ne peut donc pas être utilisée, d'après la contrainte n° 3 ci-dessus ; en revanche, σ^2 est de symétrie g. On peut donc la combiner à σ^2 pour obtenir une meilleure description de l'état fondamental. Pour mieux saisir l'effet de ce mélange, on peut développer σ^2 en configurations d'OA :

$$\begin{aligned} & |[\phi_a(1) - \phi_b(1)][\bar{\phi}_a(2) - \bar{\phi}_b(2)]| \\ &= |\phi_a(1)\bar{\phi}_a(2)| + |\phi_b(1)\bar{\phi}_b(2)| - |\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2)| - |\phi_b(1)\bar{\phi}_a(2)| \\ &= H_a^+H_b^+ + H_a^-H_b^- - H_a^+H_b^- - H_a^-H_b^+ \end{aligned}$$

Il s'agit donc ici encore d'une combinaison linéaire de configurations ioniques et covalente, mais cette fois avec des signes opposés.

La combinaison linéaire de σ^2 et $\sigma\sigma^*$ peut s'écrire, de manière générale, et allégée du facteur de normalisation :

$$\sigma^2 - \lambda\sigma\sigma^* = (1-\lambda)(H_a^-H_b^+ + H_a^+H_b^-) + (1+\lambda)(H_a^+H_b^-)$$

Le paramètre λ joue ici le même rôle que μ dans la fonction VB ci-dessus : moduler l'importance respective des termes covalents et ioniques, de manière à ce que l'énergie de $\sigma^2 - \lambda\sigma\sigma^*$ soit la plus basse possible en chaque point. Pour diminuer le poids excessif des termes ioniques, λ doit être positif et tendre vers 1 à distance infinie. Au voisinage du minimum, leur présence représente la délocalisation des électrons accompagnant la formation de la liaison ; toutefois, on imagine aisément que la répulsion coulombienne entre les électrons est très destabilisante lorsqu'ils sont sur le même centre. Les termes zwitterioniques restent donc toujours nettement minoritaires.

Cette description en termes de structures résonnantes fait ressortir la notion de corrélation électronique : si l'un des électrons est placé sur l'un des centres, l'autre se trouvera de préférence sur l'autre centre. Au contraire, dans la configuration d'OM fondamentale, on dit qu'il n'y a pas de corrélation entre les électrons puisqu'ils ont autant de "chances" d'être voisins qu'éloignés. Ce type de corrélation est généralement appelé "corrélation gauche-droite" pour rappeler qu'elle fait référence à un système à deux centres (d'autres types de corrélation existent, en particulier dans les atomes à plusieurs électrons [5]). Cette façon de prendre en compte la corrélation électronique par mélange de cas limites s'appelle l'interaction de configurations.

3. Corrélation électronique et interaction de configurations (IC)

La corrélation électronique, chargée de décrire l'interaction coulombienne répulsive entre toute paire d'électrons, est un concept d'autant plus utile que, précisément, toute corrélation est absente de la fonction d'OM σ^2 si couramment utilisée. C'est pourquoi l'énergie de corrélation est définie comme la différence entre calcul exact (superposition de toutes les configurations possibles bâties à partir d'une base d'OA complète [6]) et calcul à la "limite Hartree-Fock" (calcul de la seule configuration fondamentale, avec une base d'OA complète).

La manière la plus directe de tenir compte de la corrélation entre les mouvements des électrons serait d'utiliser l'opérateur de répulsion coulombienne pour déterminer la fonction polyélectronique sans utiliser le formalisme orbitalaire ; cette répulsion assurerait automatiquement que lorsque l'un des électrons se trouve en un point donné, la probabilité d'en trouver un autre au voisinage de ce point est très faible, et a la distribution correcte dans tout l'espace. De tels calculs sont extrêmement lourds à mettre en œuvre, et sont très peu utilisés en pratique. L'interaction de configurations (IC) est donc un substitut à cette méthode. Elle consiste à considérer l'état réel du système comme une superposition de situations limites (situation covalente : "si un électron est au voisinage d'un noyau, l'autre est au voisinage de l'autre", situation ionique : "si un électron est au voisinage d'un noyau, l'autre y est aussi") et à calculer leurs coefficients respectifs de sorte que l'énergie de la fonction totale soit la plus basse possible. La fonction d'onde obtenue est alors le meilleur compromis possible entre ces différentes situations. Si tous les cas limites sont pris en compte dans le mélange (ce qui est le cas de la description de H_2 ci-dessus avec une base d'OA ne contenant qu'une orbitale 1s sur chaque atome), le résultat est équivalent à la description exacte "quand un électron est au point x, la probabilité que l'autre soit au point y est $P(x, y) = \dots$ ". Ce langage est familier au chimiste, sous les traits de la théorie de la résonance que nous discuterons plus loin.

Le mécanisme de l'IC que nous venons de décrire est commun aux méthodes basées sur les OM et sur les OA. C'est la nature de chaque configuration entrant dans le mélange qui change, et l'exemple de la liaison dans H_2 illustre la lisibilité des configurations VB et, au contraire, la nécessité de décrire les configurations d'OM en termes de configurations d'OA pour en saisir la signification. Lorsque toutes les configurations possibles sont prises en compte, les deux fonctions d'onde sont équivalentes. On voit à quel point les modèles OM et HL sont des points de départ opposés puisque la corrélation électronique est absente dans le premier cas et excessive dans le second.

En résumé, les caractéristiques à imposer à une fonction d'onde pour décrire correctement une liaison covalente sont : (a) tendre vers une paire de radicaux à distance infinie, et (b) présenter un mélange covalent/ionique à courte distance, dans lequel les formes covalentes sont prépondérantes.

4. Autres liaisons homopolaires à deux électrons sur deux centres

Si la molécule d'hydrogène est, *stricto sensu*, la seule à laquelle le traitement du paragraphe 2 peut s'appliquer, plusieurs autres molécules diatomiques peuvent être considérées comme ayant deux électrons engagés dans une liaison, les autres n'étant pas directement concernés. C'est en particulier le cas des dimères d'alcalins puisque la liaison y mobilise les deux seuls électrons de valence. C'est aussi le cas des dimères d'halogènes si l'on considère qu'en première approximation les paires libres n'interviennent pas. Nous avons vu que le problème essentiel associé à la configuration d'OM fondamentale est son comportement au cours de la dissociation. L'erreur à distance infinie est facile à

évaluer : elle n'est autre que la moitié de la différence entre les énergies des paires d'ions ($X^+ + X^-$) et de la paire de radicaux ($X \cdot + X \cdot$), puisque la fonction est mi-covalente, mi-ionique. La différence d'énergie entre ($X^+ + X^-$) et ($X \cdot + X \cdot$) est la différence entre potentiel d'ionisation (PI) et affinité électronique (AE) de $X \cdot$. Le tableau 2 présente les valeurs de AE, PI et leur demi-différence pour quelques atomes.

TABLEAU 2. - Affinité électronique et potentiel d'ionisation d'atomes monovalents (eV).

| Atome | AE | PI | $\frac{PI-AE}{2}$ |
|-------|------|-------|-------------------|
| H | 0,80 | 13,60 | 6,40 |
| Li | 0,62 | 5,39 | 2,39 |
| Na | 0,55 | 5,14 | 2,30 |
| F | 3,45 | 17,42 | 6,99 |
| Cl | 3,61 | 13,01 | 4,70 |

On constate que la variation de PI a une amplitude largement supérieure à celle de AE. C'est donc celui-ci qui détermine la tendance : plus le potentiel d'ionisation de $X \cdot$ est élevé, plus la différence d'énergie entre $X^+ + X^-$ et $X \cdot + X \cdot$ est grande et donc la fonction d'OM de X_2 inadéquate à dissociation. Comme l'indique la colonne de droite du tableau 2, l'erreur est toujours importante, et plus spécialement pour H_2 et les dihalogènes.

Puisque le problème principal de la fonction d'OM se situe à la limite de dissociation, une manière efficace de le contourner est de prendre en ce point la somme des énergies de chaque atome isolé. L'énergie de liaison est alors la différence d'énergie de la fonction d'OM à l'équilibre et des fonctions des atomes calculés séparément. Toute contamination ionique étant évitée *a priori* à dissociation, on a ainsi une procédure acceptable pour le calcul d'énergie de liaison sans recours à l'IC. Il faut toutefois être conscient de ce que le poids des formes ioniques n'est pas optimal à la distance d'équilibre, ce qui tend à destabiliser la molécule par rapport aux atomes neutres à l'infini. Cette procédure sous-estime donc systématiquement les énergies de liaison. On peut citer le cas célèbre de F_2 pour lequel la fonction d'OM à la limite Hartree-Fock (c'est-à-dire bâtie sur une base d'OA complète, cf. [6]) est *moins* stable que deux radicaux $F \cdot$. La limite de dissociation présente une telle erreur qu'elle "aspire" toute la courbe vers le haut (figure 3). Le tableau 2 indique en effet que

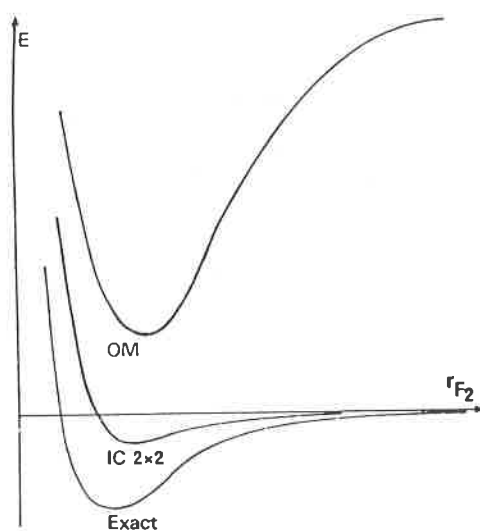


FIGURE 3. - Courbes de dissociation de la molécule F_2 , calculées par trois méthodes : orbitales moléculaires sans IC, avec IC 2*2 par la méthode MCSCF ; calcul exact (IC totale).

F_2 correspond à la plus forte différence PI-AE. De plus, l'AE des halogènes est une grandeur particulièrement difficile à reproduire par le calcul (environ 1,20 eV pour $F \cdot$ à la limite Hartree-Fock au lieu de 3,45 eV) d'où le comportement pathologique de la fonction d'OM.

L'IC 2*2 permet de rétablir l'ordre énergétique correct entre molécule liée et atomes séparés, ce qui montre bien que le problème de la corrélation gauche-droite se pose pour toute la courbe. Mais dans ce cas, le puits de potentiel obtenu après IC 2*2 n'est que de 12 kcal/mole [7] (au lieu de 38), ce qui montre les limites de l'approximation à deux électrons : pour recouvrer un puits satisfaisant, il est nécessaire d'optimiser le degré de contraction des paires libres selon que l'atome est formellement positif, neutre ou négatif. Il s'agit là de phénomènes exclusivement moléculaires, puisque les termes ioniques disparaissent à l'infini ; ce point illustre le fait que la correction de corrélation n'est pas constante le long d'une courbe de potentiel, qu'elle n'opère pas une simple translation des énergies. Ceci se manifeste non seulement sur les énergies de liaison calculées, mais aussi sur les distances d'équilibre et les fréquences de vibration. Pour clore ce paragraphe sur une note plus optimiste, on peut rappeler que F_2 reste un cas exceptionnel, puisqu'un puits OM existe même pour Cl_2 .

5. Extension aux liaisons multiples

Supposons maintenant que deux liaisons, par exemple σ et π entre atomes de carbone dans l'éthylène, relient les deux centres. En ne considérant que ces quatre électrons, le déterminant d'OM fondamental s'écrit :

$$|\sigma\bar{\sigma}\pi\bar{\pi}| = |[(\phi_a + \phi_b)(1)][(\bar{\phi}_a + \bar{\phi}_b)(2)][(\phi'_a + \phi'_b)(3)][(\bar{\phi}'_a + \bar{\phi}'_b)(4)]|$$

En développant ce déterminant, exactement comme dans le cas d'une liaison simple, on obtient une mixture de situations d'ionicité variable, telles que :

$$|\phi_a(1)\bar{\phi}_a(2)\phi'_b(3)\bar{\phi}'_b(4)| \quad \text{qui représente } X_a^2 X_b^+$$

$$|\phi_a(1)\bar{\phi}_a(2)\phi'_b(3)\bar{\phi}'_b(4)| + |\phi_a(1)\bar{\phi}_a(2)\phi'_b(3)\bar{\phi}'_b(4)| \quad \text{qui représente } X_a^- X_b^+$$

$$|(\phi_a(1)\bar{\phi}_b(2) + \phi_b(1)\bar{\phi}_a(2))(\phi'_b(3)\bar{\phi}'_b(4) + \phi'_b(3)\bar{\phi}'_a(4))| \quad X_a = X_b$$

qui est l'analogie de la fonction Heitler-London pour décrire deux liaisons covalentes $\phi_a - \phi_b$ et $\phi_c - \phi_d$, et de divers autres termes.

Ici encore, les deux électrons de chaque paire de liaison sont indifféremment sur le même site ou au contraire éloignés, mais la superposition de deux liaisons aggrave la situation avec l'apparition de termes multi-ioniques. De manière générale, pour une liaison n-uple, on aura un mélange sans nuances de termes covalents, mono-, di-, ..., n-ioniques, d'où une fonction d'OM particulièrement faussée : par exemple, l'énergie de la liaison triple de N_2 est évaluée à 5,34 eV, en utilisant l'énergie des atomes séparés comme limite de dissociation alors que la valeur expérimentale est de 9,90 eV.

Comme précédemment, c'est le mélange de configurations d'OM excitées qui permet à la fois d'éliminer les termes ioniques à grande distance et d'optimiser leur importance à courte distance. La situation devient tout de même assez vite complexe dans la mesure où il faut superposer autant de traitements de type H_2 qu'il y a de liaisons, mais aussi tenir compte de la corrélation interliaisons. En effet, si les situations di-ioniques tête-à-tête $X_a^2 X_b^+$ sont particulièrement hautes en énergie, les cas où les dipôles sont contraires ($X_a^- X_b^+$ dans le système σ et $X_a^+ X_b^-$ dans le système π) produisent des atomes globalement neutres et sont d'énergies plus basses. Autrement dit, ce qui se passe dans une liaison n'est pas indépendant de ce qui se passe dans les autres,

et il faut en réalité corrélérer tous les électrons simultanément.

Dans une description VB, la construction de l'IC pour le traitement de la corrélation gauche-droite est plus naturelle : on construit la fonction polyélectronique en commençant par la configuration covalente (Heitler-London dans chaque liaison), puis des configurations d'ionicté croissante, en gardant les charges atomiques les plus faibles possibles. Cette démarche, plus "chimique" que dans le cadre des OM, permet d'envisager une convergence plus rapide de l'énergie avec la taille de l'IC.

6. Liaisons hétéropolaires

Lorsque les deux centres, donc les deux orbitales ϕ_a et ϕ_b , ne sont plus identiques, les structures ioniques ont en charge la description de la polarité de la molécule. Ceci signifie que si A est plus électronégatif que B, la structure $A^- B^+$ est plus basse en énergie que $A^+ B^-$ et prend donc une part plus importante dans l'état fondamental. Le traitement des termes ioniques doit être adapté en conséquence.

L'état fondamental s'écrit maintenant comme combinaison linéaire de trois structures indépendantes :

$$X_a X_b + x X_a^+ X_b^- + y X_a^- X_b^+$$

que l'on peut exprimer sous la forme :

$$X_a X_b + \frac{x+y}{2} (X_a^+ X_b^- + X_a^- X_b^+) + \frac{x-y}{2} (X_a^+ X_b^- - X_a^- X_b^+)$$

pour mieux faire apparaître deux phénomènes bien distincts dont les structures ioniques doivent rendre compte :

- l'ionicté de la liaison, décrite par le second terme, qui est l'analogue du terme ionique des liaisons homopolaires, décrit la délocalisation des électrons correspondant à la formation d'une liaison covalente et gouverne la polarisabilité de la liaison ;

- la polarité, décrite par le troisième terme, résulte de la différence d'électronégativité des atomes A et B reflétée par la différence des coefficients x et y. Elle gouverne la polarité de la liaison.

En terme d'OM, il faut également mélanger trois configurations : σ^2 , $\sigma^1 \sigma^1$ et σ^2 (IC 3*3) pour obtenir une description équivalente. L'analyse en configurations d'OA est ici plus complexe

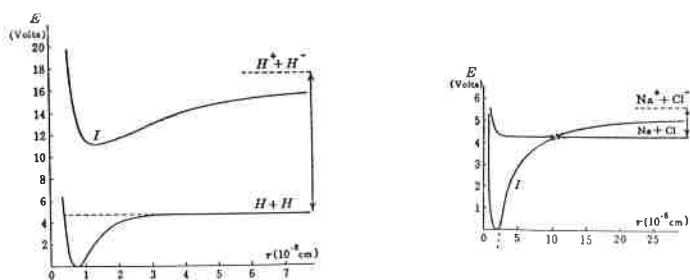


FIGURE 4. - Courbes de dissociations covalentes et ioniques calculées par la méthode de Heitler et London (réf. 4, p. 374).

puisque tous les termes apparaissent mélangés dans chaque configuration d'OM.

La description VB fait apparaître des liaisons purement covalente et purement ionique comme deux extrêmes en fonction des valeurs relatives de x et y. On pourrait ainsi définir un indice de polarité de liaison. On voit à quel point il est arbitraire de considérer liaisons covalentes et ioniques comme intrinsèquement différentes : dans les liaisons homopolaires, les formes ioniques existent mais sont très minoritaires. Dans les liaisons hétéropolaires, leur importance est surtout due à leurs poids inégaux. Enfin, une configuration ionique peut être la plus basse en énergie lorsque la différence d'électronégativité entre A et B est très importante. On peut résumer la comparaison des liaisons ionique et covalente en traçant l'énergie des structures en fonction de la distance interatomique, pour les cas extrêmes de H_2 et NaCl (figure 4). Le point commun à toutes les liaisons est qu'elles dissocient en une paire de radicaux (en phase gazeuse), la paire d'ions étant proche en énergie pour une liaison polaire et élevée pour une liaison covalente. Lorsque les atomes se rapprochent, l'attraction électrostatique stabilise fortement la (ou les) structure(s) ionique(s), et la rend plus stable que la structure covalente si leur différence d'énergie était faible à distance infinie (cas de NaCl). La liaison devient alors essentiellement ionique, alors qu'elle reste essentiellement covalente à toute distance dans le cas contraire (H_2). En changeant la nature des atomes, on engendre un spectre de situations intermédiaires entre ces deux cas limites.

III - Extensions aux molécules polyatomiques

1. Quelques points de repère méthodologiques

Les méthodes OM et VB ont pour base commune l'utilisation de déterminants de Slater construits à partir de fonctions monoélectroniques (orbitales). Dans la méthode OM, on cherche d'abord à obtenir la forme optimale d'un déterminant unique en construisant des OM contenant les paramètres variationnels. On peut, éventuellement, construire ensuite une combinaison linéaire de tels déterminants (donc introduire des paramètres variationnels supplémentaires) pour tenir compte de la corrélation électronique par IC. Dans la méthode VB, on garde la forme d'OA simples (court-circuitant ainsi l'étape SCF) pour construire les déterminants, et tous les paramètres variationnels apparaissent comme des coefficients de combinaison linéaire de déterminants.

Si le niveau de calcul le plus usuel reste la détermination des OM (première étape de la méthode OM ci-dessus), prendre en compte la corrélation électronique en superposant des configurations est devenu chose courante dans les calculs de chimie théorique moderne. La mise en œuvre pratique de l'IC prend des formes diverses, mais son principe est presque universellement

adopté aujourd'hui. Les formalismes sous-jacents et les algorithmes numériques ont fait des progrès considérables dans la dernière décennie, et les calculs les plus complets prennent maintenant en compte plusieurs millions de configurations. Ces réalisations sont toutefois exclusivement le cas des méthodes d'OM. Les calculs d'IC VB sont encore le fait d'un nombre d'équipes très limité de par le monde. La raison en est la non-orthogonalité des configurations bâties sur des orbitales non orthogonales, problème crucial dont nous donnerons ici un bref aperçu.

Lorsque des configurations ψ_i à N électrons sont construites, il est nécessaire, pour évaluer leur interaction, de calculer des intégrales du type $\int \psi_i H \psi_j d\tau$ où H est l'hamiltonien total de la molécule considérée. Chaque configuration étant une combinaison linéaire de déterminants d'OA D_i , on a :

$$\int \psi_i H \psi_j d\tau = \int \sum_k c_{ik} D_k H \sum_l c_{jl} D_l d\tau = \sum_k \sum_l c_{ik} c_{jl} \int D_k H D_l d\tau$$

combinaison linéaire d'intégrales entre déterminants. De telles intégrales peuvent à leur tour être développées en combinaisons linéaires d'intégrales entre produits d'orbitales du type :

$$\int \phi_a(1) \phi_b(2) \dots \phi_n(N) H \phi'_a(1) \phi'_b(2) \dots \phi'_n(N) d\tau.$$

L'hamiltonien contenant des termes monoélectroniques $h(n)$ (énergie cinétique de chaque électron n , et attraction coulombienne par chacun des noyaux) et biélectroniques $1/r_{nm}$ (répulsion coulombienne entre deux électrons n et m), on a finalement à calculer deux types d'intégrales : monoélectroniques du type :

$$\int \phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_n(N) h(1)\phi'_a(1)\phi'_b(2)\dots\phi'_n(N) d\tau \quad (2)$$

et biélectroniques, du type :

$$\int \phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_n(N) (1/r_{12})\phi'_a(1)\phi'_b(2)\dots\phi'_n(N) d\tau \quad (3)$$

Chacune de ces intégrales peut être factorisée. Par exemple (3) se factorise en une partie correspondant aux électrons 1 et 2 reliés par l'opérateur $1/r_{12}$, une partie correspondant à l'électron 3 sur lequel cet opérateur n'agit pas, etc., et prend la forme :

$$\int \phi_a(1)\phi_b(2)(1/r_{12})\phi'_a(1)\phi'_b(2) d\tau_{12} \times \int \phi_c(3)\phi'_c(3) d\tau_3 \times \dots \times \int \phi_n(N)\phi'_n(N) d\tau_N$$

Autrement dit, mis à part le premier terme qui représente la répulsion coulombienne des électrons 1 et 2, on a affaire à un produit d'intégrales de recouvrement qui valent toutes 0 ou 1 si les orbitales sont orthonormées, de sorte qu'un grand nombre de termes du type (3) sont nuls tandis que les autres se réduisent à une intégrale bi- (ou mono-) électronique. En revanche, les OA n'étant en général pas orthogonales, toutes les intégrales du produit ci-dessus sont en général différentes de 0 et de 1, et doivent donc être calculées, stockées, puis tous les termes recombinaés, d'où un surcroît de calcul considérable. Les règles classiques de calcul des intégrales entre déterminants, dites règles de Slater, doivent être reformulées en conséquence. Les formules résultantes, appelées règles de Löwdin, sont sensiblement plus complexes.

Dans ces conditions, la tentation est grande de revenir aux règles de Slater en orthogonalisant les OA avant tout calcul. Toutefois, cette procédure conduit à les mélanger entre elles, donc à les délocaliser partiellement. L'interprétation en termes de structures résonnantes reste-t-elle alors possible ? La réponse est clairement négative. Slater [8] a montré qu'avec une fonction Heitler-London bâtie sur des OA orthogonalisées, H_2 n'est pas une molécule stable ! Même dans les systèmes π où le recouvrement des OA est faible, l'orthogonalisation obscurcit complètement l'interprétation de la fonction d'onde et enlève à la méthode son attrait principal [9].

Une approche plus réaliste, popularisée par la méthode "generalized valence bond" (GVB) [10], consiste à rendre chaque OA orthogonale à toutes les autres sauf celle avec laquelle elle forme une liaison. Cette méthode a de nombreux avantages sur le plan technique : elle fournit des fonctions d'onde tenant relativement bien compte de la corrélation électronique, tout en restant d'une complexité raisonnable. Cependant, les orbitales qu'elle utilise sont nécessairement délocalisées sur plusieurs centres, ce qui rend l'interprétation peu claire en termes de structures résonnantes, bien que beaucoup moins catastrophique que dans le cas des OA totalement orthogonalisées. Dans ce qui suit, nous nous restreindrons à la méthode VB classique, dans laquelle les OA n'ont aucune contrainte d'orthogonalité. Le problème d'interprétation ne se pose pas dans ce cas, puisque les structures VB ainsi définies constituent le concept mathématique le plus proche de l'idée de schéma de liaison en chimie.

Il faut remarquer que l'oubli presque complet de VB pour les raisons d'ordre pratique mentionnées plus haut (que l'on retrouve comme point final à l'exposé de la méthode dans la plupart des livres de chimie théorique) a bloqué en retour pendant les dernières décennies le développement des algorithmes, d'où un mécanisme en chaîne qui n'a cessé que récemment, lorsque les avantages spécifiques de la méthode VB lui ont valu un regain de popularité (et aussi parce que le développement des ordinateurs rend caduques bon nombre de limitations d'ordre pratique).

Comme dans le cas simple des molécules à deux électrons sur deux centres, l'espace de fonctions d'onde engendré par l'ensemble des configurations d'OM est le même que celui qu'engendrent les configurations d'OA. Il s'agit donc de deux façons diffé-

rentes d'aborder chaque problème qui convergent vers la même limite exacte lorsque l'IC inclut toutes les configurations possibles dans un cas comme dans l'autre. Or, l'analyse d'IC tronquées est intéressante à deux titres :

- Au-delà d'une certaine taille de molécule, qui est très faible et d'intérêt chimique très limité, l'IC totale est et restera impossible. On peut la chiffrer typiquement à plusieurs milliards de configurations. Il est donc important d'obtenir une convergence rapide de la grandeur étudiée avec l'extension de l'IC, et le choix d'un type d'orbitales est déterminant à cet égard. Nous avons vu que, dans le cas de liaisons multiples, la méthode VB fournit un meilleur point de départ et une façon plus rationnelle de sélectionner les configurations excitées importantes.

- Un calcul incluant un petit nombre de configurations peut être mis au point *a priori*, puis discuté *a posteriori*, sur la base de concepts physiques et/ou chimiques généraux. Le calcul s'insère alors dans une démarche d'ensemble. Il est significatif, à cet égard, que l'interprétation du rôle des configurations d'OM se fasse en termes de configurations d'OA. De manière générale, la méthode VB permet d'appréhender beaucoup plus simplement le rôle de la corrélation électronique dans les molécules. Au contraire, un calcul d'IC très poussé devient rapidement une "boîte noire" dont on tire seulement quelques valeurs numériques.

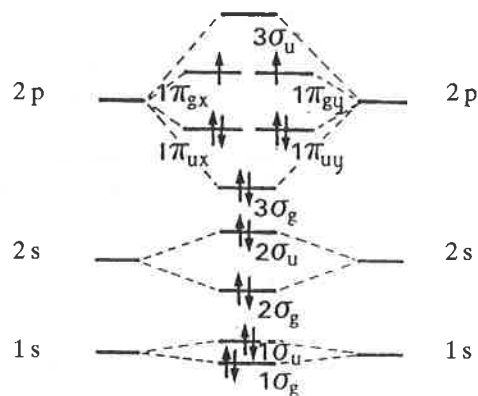
Sur ces deux plans, la méthode VB semble présenter des avantages non négligeables par rapport aux méthodes d'OM + IC. "Semble" seulement, parce que les arguments qualitatifs, qui sont essentiellement des extensions des discussions des paragraphes précédents, ne sont encore corroborés que par des calculs en nombre limité [11].

Nous allons maintenant voir comment il est possible de construire une fonction d'onde VB pour quelques exemples de molécules polyatomiques simples.

2. L'état fondamental triplet de O_2

Il peut sembler paradoxal d'exclure O_2 des molécules diatomiques ; il se trouve que cette molécule a un statut particulier, puisque la multiplicité de spin triplet de son état fondamental ${}^3\Sigma_g^-$ a été historiquement une casserole des plus bruyantes à traîner pour la méthode VB. La raison en est précisément que sa structure électronique ne peut pas être décrite en termes de liaisons à deux électrons sur deux centres.

Si l'on construit les OM de O_2 , la configuration fondamentale est représentée par :

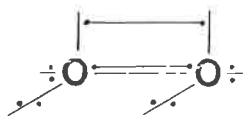


qui peut s'écrire $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_{gx}^4 1\pi_{gy}^2$.

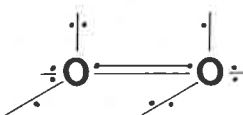
Le terme $1\pi_g^2$ est constitué d'une paire (π_{gx}, π_{gy}) d'OM dégénérées, dans lesquelles il faut répartir deux électrons ; la règle de Hund indique que la multiplicité de spin maximale, un triplet dans le cas de deux électrons, sera celle de l'état fondamental.

La méthode OM fournit donc une explication particulièrement concise et élégante de cette particularité de O₂.

Si l'on utilise de manière automatique le principe de construction de la fonction VB par superposition du plus grand nombre possible de singulets locaux, on obtient le schéma de liaison suivant :



dans lequel une liaison σ et une liaison π sont formées. Les autres électrons de valence formant des paires libres, l'état fondamental est cette fois singulet d'où l'échec de cette approche simple. On peut en fait aisément deviner l'existence d'un problème dans un tel schéma : si la construction d'un singulet entre deux électrons π correspond effectivement à une stabilisation, l'autre système π est occupé par quatre électrons, en interaction particulièrement destabilisante. Il est plus avantageux de former deux interactions à trois électrons, donnant lieu chacune à une énergie de liaison partielle ; pour éviter une répulsion excessive, sur chaque atome cette fois, on place deux électrons dans le système x sur un atome et deux dans le système y sur l'autre, pour obtenir la distribution électronique suivante :

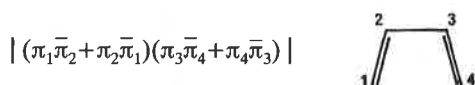


Les deux électrons non appariés étant dans deux orbitales orthogonales, la règle de Hund joue ici aussi et on obtient la multiplicité de spin correcte, finalement sans plus de peine en VB qu'en OM. La raison de l'échec initial se trouve dans une application "aveugle" du mode de construction de la fonction VB la plus stable, par appariement des électrons par paires dans des états singulets. Lorsqu'il existe des interactions fortes avec d'autres électrons, une inspection préalable des différents modes de couplage possibles se révèle nécessaire.

3. Le système π du butadiène

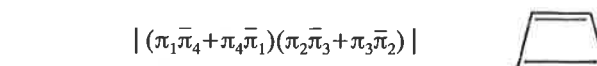
Le mode de construction des fonctions d'onde moléculaires, exposé jusqu'ici, qui privilégie la formation de liaisons locales à deux électrons, semble contradictoire avec l'existence de la délocalisation électronique. Il est en fait bien connu que lorsque la délocalisation est importante, il faut faire intervenir une (ou plusieurs) autres structures résonnantes. L'exemple du système π du butadiène permet d'illustrer simplement comment ceci se traduit en termes de fonction d'onde.

La structure principale dans laquelle les électrons des centres 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part sont couplés en singulets est décrite par la fonction suivante :



(Les électrons σ forment un "cœur" fixe, omis ici pour simplifier les expressions) qui est un simple produit antisymétrisé de fonctions de liaisons à deux électrons telles que nous les avons vues plus haut.

Lorsque plus de deux électrons se trouvent dans des orbitales différentes simplement occupées, on peut montrer qu'il existe plusieurs façons linéairement indépendantes de les coupler par paires. Dans le cas du butadiène, il y en a deux et la seconde est le diradical 1-4 :



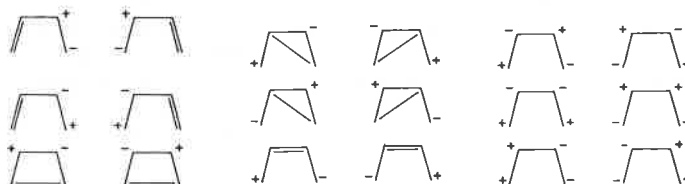
c'est-à-dire deux liaisons 1-4 et 2-3. La "liaison" 1-4, très étirée, représente une énergie d'interaction très faible, bien que son écriture formelle soit identique à celle d'une liaison courte (comme nous l'avons vu pour l'allongement de la liaison de H₂).

Puisque les électrons d'une paire ont toujours des spins opposés, la structure principale du butadiène impose des spins opposés sur 1 et 2 d'une part, et sur 3 et 4 d'autre part. En revanche, aucune relation ne lie les spins de 2 et 3 ni ceux de 1 et 4. Introduire la seconde structure covalente revient précisément à les corrélérer partiellement. On voit que la résonance introduit un ordre de spin [12]. De manière générale, la situation la plus favorable (donc celle qui prévaut dans l'état fondamental) est celle qui maximise le nombre d'alternances de spins alpha et bêta entre plus proches voisins, pour minimiser la répulsion d'échange entre spins parallèles. Dans le butadiène, il s'agit de :



L'ordre de spin est important puisqu'il détermine les propriétés magnétiques de la molécule.

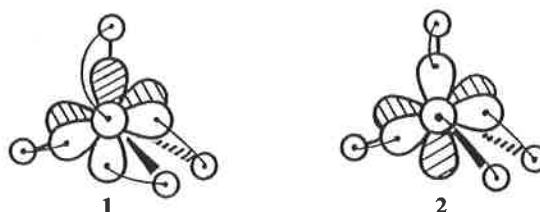
Le second aspect de la résonance est la généralisation de la corrélation gauche-droite des liaisons à deux électrons, c'est-à-dire l'importance relative des structures covalentes et zwitterioniques. Le nombre de structures résonnantes, donc la complexité du problème, croît très rapidement avec le nombre d'électrons. Pour le butadiène, on peut construire des structures monoioniques à charges contiguës, obtenues par ionisation d'une liaison covalente, des structures monoioniques à charges éloignées, et enfin diioniques :



Il y a en tout vingt structures pour le butadiène. On peut anticiper des poids faibles pour les diioniques ; il est plus difficile de deviner à quel point les interactions électrostatiques favorables dans celles où les charges sont alternées compensent la perte de deux liaisons covalentes. L'optimisation de leurs poids relatifs entraîne l'établissement d'un ordre de charge. Celui-ci correspond aux charges pi atomiques nettes, donc gouverne la polarité des liaisons, mais aussi leur polarisabilité qui est d'autant plus grande que la liaison est plus zwitterionique.

4. Hybridation : le méthane

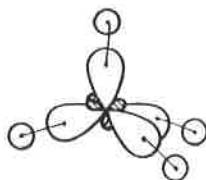
Le carbone, pour former quatre liaisons avec chacun des atomes d'hydrogène dans le méthane, met en jeu ses quatre OA 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z. La manière la plus directe de construire une fonction d'onde VB est de former des couplages singulets entre ces quatre OA du carbone et les quatre OA 1s des atomes d'hydrogène :



etc.

A priori, l'électron de chaque atome d'hydrogène peut être couplé à un électron dans chacune des quatre OA du carbone (même si certains couplages sont de toute évidence privilégiés par un meilleur recouvrement des OA, tel que le couplage p_z -s dans 2). Si toutes ces possibilités sont prises en compte, la description qualitative du méthane devient extrêmement complexe.

Il est possible de combiner au préalable les OA du carbone pour former de nouvelles orbitales ayant chacune une directionnalité optimale vis-à-vis de l'un des hydrogènes, de telle sorte qu'un seul couplage soit très largement prépondérant.



Un calcul complet nécessiterait, comme précédemment, le mélange de tous les couplages possibles, mais la description qualitative est grandement simplifiée. De telles orbitales sont appelées des hybrides et sont largement utilisées, en particulier pour l'enseignement de la structure géométrique des molécules. Il

convient, toutefois, de bien cerner la nature et les limitations de l'utilisation des orbitales hybrides. Deux points sont particulièrement importants :

a) On peut associer des énergies aux OA "pures" 2s, 2p, etc. d'un atome, dans le cas de la théorie du champ autocohérent, parce qu'elles sont solutions d'une équation de Schrödinger approchée (cf. paragraphe I-1). Il n'en est pas de même avec les orbitales hybrides auxquelles aucune énergie ne doit être associée [13], et qui ne peuvent donc pas être utilisées dans les diagrammes usuels d'interactions entre OA. Pour la même raison, le théorème de Koopmans, qui permet le calcul simple des potentiels d'ionisation, ne s'applique pas aux orbitales hybrides.

b) La détermination usuelle des hybrides se fait *en admettant* une certaine géométrie, et en cherchant des combinaisons linéaires orthogonales des OA, de directions appropriées. Par conséquent, la directionnalité des hybrides ne permet pas de prédire, ni de retrouver, la géométrie tétraédrique du méthane, ni d'aucune autre molécule.

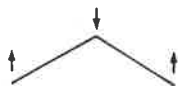
En revanche, dans un *calcul* VB où aucune contrainte d'orthogonalité n'est imposée a priori, l'utilisation d'hybrides ne représente pas une approximation *per se*, à condition de construire un mélange s-p optimal *par la méthode variationnelle*. La forme des hybrides n'étant, de plus, pas fixée par une contrainte de symétrie a priori, il est possible d'optimiser la géométrie moléculaire.

IV - La résonance dans les molécules conjuguées

La propriété caractéristique des molécules conjuguées est de posséder plusieurs structures résonnantes de basse énergie. L'usage courant est de se limiter à ces structures principales ; nous allons d'abord rappeler sur un exemple que cette approche peut effectivement permettre d'appréhender simplement certains faits observés, puis développer plus complètement la "théorie" de la résonance pour insister particulièrement sur ses limites souvent méconnues (qui lui valent son statut de "théorie entre guillemets").

1. Polarisation de spin dans les radicaux allyliques

Une conséquence immédiate de l'ordre de spin apparaît dans les radicaux libres : la polarisation de spin. Les spectres RPE des radicaux allyliques mettent, par exemple, en évidence que leur distribution de spin n'est pas uniforme, mais inversée entre les atomes terminaux et l'atome central, dont la densité de spin est faible mais non nulle. Cette composante sur l'atome central ne peut pas s'expliquer simplement avec une fonction d'OM, alors qu'une fonction VB retenant seulement les deux structures covalentes en rend bien compte. La polarisation de spin provient de la prépondérance de la distribution à alternance maximale :



Comment décrire ce phénomène à l'aide de structures résonnantes ? La distribution de spin ci-dessus correspond à un déterminant de Slater, $|p_1\bar{p}_2p_3|$. Chaque structure résonnante étant une combinaison linéaire de tels déterminants, il suffit de chercher le mélange qui favorise celui-ci :

$$I \quad |(p_1\bar{p}_2 + p_2\bar{p}_1)p_3| = |p_1\bar{p}_2p_3| - |\bar{p}_1p_2p_3|$$

$$II \quad |p_1(p_2\bar{p}_3 + p_3\bar{p}_2)| = |p_1p_2\bar{p}_3| - |p_1\bar{p}_2p_3|$$

où les parenthèses permettent de mieux faire apparaître les couplages singulets qui correspondent aux liaisons (on rappelle qu'un déterminant change de signe lorsqu'on en inverse deux colonnes). On constate que le déterminant recherché est présent dans I et II. La combinaison I-II, dans laquelle ces contributions s'ajoutent, correspond donc à l'état fondamental :

$$(2|p_1\bar{p}_2p_3| - |\bar{p}_1p_2p_3| - |p_1p_2\bar{p}_3|)$$

La population de spin sur chaque centre s'obtient en sommant les carrés des coefficients des déterminants, avec un signe + si le spin de ce centre est α dans ce déterminant et - s'il est β . On obtient ainsi la distribution suivante :

$$+2/3 \quad -1/3 \quad +2/3$$

qui traduit la tendance observée expérimentalement en RPE. Toutefois, cette polarisation est excessive et serait atténuée par l'adjonction de structures VB ioniques.

2. Une version simplifiée : la "théorie" de la résonance

Revenons pour un temps à l'histoire. La première description quantique de la liaison chimique a été celle de Heitler et London en 1927, que nous avons vue au chapitre II, bientôt suivie, en 1928, du traitement d'OM de Hund et Mulliken. Si la méthode VB a ensuite connu son âge d'or pendant les années 30 avec les travaux de Pauling, Eyring et quelques autres, c'est à la fois parce qu'elle représentait une application réussie de la nouvelle théorie quantique à la liaison chimique et parce qu'elle était la traduction formelle de l'écriture de formules développées, introduite auparavant par Lewis, dont l'usage se répandait rapidement. Plus qu'une méthode théorique parmi d'autres, elle pouvait devenir le langage commun aux expérimentateurs et aux théoriciens.

A partir des années 40 se produisit une double évolution : les difficultés techniques rappelées plus haut constituaient un lourd handicap pour les développements théoriques alors que Coulson, Longuet-Higgins et Lennard-Jones développaient une méthode d'orbitales moléculaires simple et particulièrement efficace [14]. La méthode VB tombait alors dans un oubli presque complet en tant que formalisme sous-tendant des calculs théoriques fins. En même temps, ses liens étroits avec les structures de Lewis en faisaient un outil central de discussion qualitative de structure et de réactivité en chimie organique, qui reste constamment utilisé aujourd'hui sous le nom de "théorie de la résonance".

Cette théorie se présente comme une approche VB assortie de deux hypothèses simplificatrices :

– on peut se limiter aux structures dites "classiques", c'est-à-dire à celles qui correspondent au nombre maximal de liaisons entre plus proches voisins. Ceci exclut, en particulier, les structures zwitterioniques et les structures covalentes à liaisons longues, telles que les structures de Dewar pour le benzène. Cette approximation, souvent satisfaisante, souffre d'exceptions notables. On manque ainsi la description correcte de l'état fondamental de O_2 , des dipôles 1,3 allyliques, etc. ;

– la stabilisation par résonance est d'autant plus forte qu'il y a plus de structures de basse énergie. Ce point peut être décomposé :

(a) s'il y a deux structures "fondamentales", dégénérées en énergie comme dans le benzène, la stabilisation est plus forte que si l'une des deux est de plus haute énergie. Ce point a conduit Pauling à prévoir une résonance analogue dans le cyclobutadiène et le benzène...

(b) la stabilisation est d'autant plus forte que le nombre de structures est plus grand. On explique ainsi la plus grande stabilité du phénanthrène (cinq structures) que de l'anthracène (quatre structures).

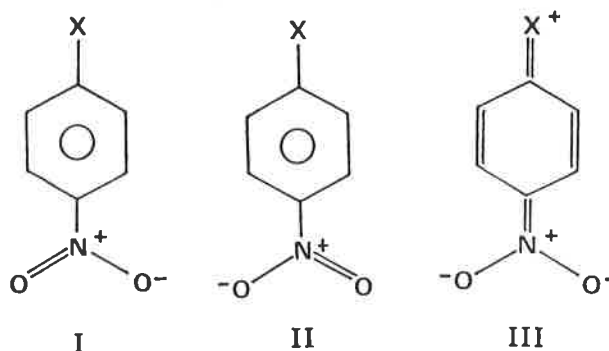
En fait, comme l'ont fait originalement remarquer Dewar et Longuet-Higgins [15], aucune de ces règles n'a de justification théorique solide, et nous avons cité quelques-uns des cas pour lesquels les prédictions que l'on en tire sont effectivement erronées. La "théorie" de la résonance se présente donc comme une version simplifiée de la théorie valence bond, mais ses approximations spécifiques, considérées comme nécessaires pour en faire un outil pratique pour le chimiste, en font plutôt une méthode ad hoc sans réel fondement théorique. De fait, elle est surtout utilisée pour expliquer a posteriori des phénomènes bien connus, comme moyen mnémotechnique et comme outil d'enseignement. Nous allons voir maintenant, sur un exemple, que sa mise en œuvre pratique est elle aussi loin d'être exempte de difficultés.

3. Un problème parfois délicat ; le choix des structures résonnantes

Puisque les bases formelles de la théorie de la résonance sont minces, il faut trouver une autre façon de justifier l'emploi de certaines structures résonnantes seulement. C'est à cette condition que cette "théorie" pourrait fournir autre chose que des explications a posteriori de réalités expérimentales bien établies. Le choix des structures est généralement basé sur des grandeurs expérimentales telles que moment dipolaire, déplacements chimiques en RMN, barrières à la rotation autour de certaines liaisons, ou tout simplement la géométrie de la molécule. Nous allons dans ce paragraphe illustrer la difficulté d'un tel exercice.

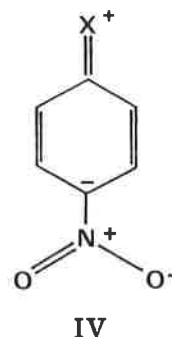
La discussion de la structure électronique des nitrobenzènes

substitués en positions para par un groupe donneur d'électrons π est généralement basée sur les structures I à III :



En fait, invoquer III n'est pas la meilleure manière de décrire les propriétés de ce type de molécule [16].

Le premier argument est le moment dipolaire élevé de ces molécules : environ 6,5 D pour la nitroaniline, 4,5 D pour le nitro-phénol. Il faut donc faire intervenir une forme mésomère de moment dipolaire très élevé en plus de I et II. Mais III n'est pas la seule possible : son moment vaut 32 D, alors que celui de IV vaut 23 D, ce qui est bien suffisant.



Le fait que la liaison C=N soit plus courte dans la p-nitroaniline que dans le nitrobenzène ne nécessite pas la présence d'une double liaison. Une liaison ionique comme dans IV est en fait plus proche, en longueur, d'une liaison double que d'une liaison simple, à cause des termes électrostatiques d'attraction.

Le point fort de l'argumentation habituelle est basé sur la comparaison de déplacements chimiques avec ceux de l'aniline et du phénol en RMN de ^{15}N et de ^{17}O , qui indiquent une diminution de la densité électronique entourant l'azote et une augmentation de celles des oxygènes. Toutefois, une fois encore, ces observations sont également compatibles avec IV, qui présente aussi une charge positive sur l'azote, alors que l'augmentation de densité autour des oxygènes est liée au fait que le groupe nitro devient plus zwitterionique (polarisé par la charge négative du carbone voisin). La question qui se pose est tout simplement : existe-t-il un moyen de trancher entre III et IV ? Ce moyen existe, c'est la RMN du ^{13}C . En effet, il ressort de la discussion précédente que la seule différence nette entre III et IV est la charge négative portée par le carbone ipso au groupe nitro dans IV, absente dans III. L'apparition de cette charge implique une variation de déplacement chimique en RMN du ^{13}C . On constate que cette variation existe effectivement, ce qui permet d'établir que IV est le complément correct de I et II pour la description de la structure électronique de ce type de molécule.

V - Réactivité chimique : diagrammes de corrélation valence bond

1. Description VB d'une réaction chimique.

Électrons actifs

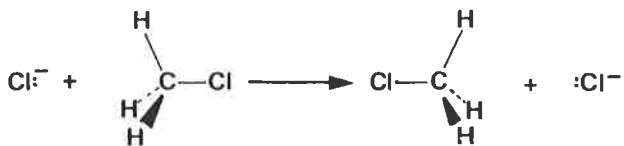
Tout comme un diagramme d'OM constitue un lien entre OM des réactifs et OM des produits, il est possible de donner une description d'une réaction chimique en termes de transformation de structures résonnantes. Cette idée est ancienne [17], et semble particulièrement adaptée à certaines réactions comme le réarrangement de Cope :



On est naturellement tenté de considérer cette réaction comme analogue à l'interconversion des deux structures de Kekulé du benzène. Nous allons voir que cette idée sous-tend en fait une méthode générale d'approche de la réactivité chimique : *les réactifs sont décrits par une structure résonnante, les produits par une seconde, et le mécanisme réactionnel est dominé par leur interconversion.*

Il nous faut au préalable définir une notion particulièrement utile, celle d'électron actif. Les discussions des sections précédentes, concernant les seuls électrons π des molécules conjuguées, illustrent bien cette notion : les électrons actifs sont ceux qui sont impliqués dans les phases essentielles du phénomène étudié. Il ne faudrait pas penser pour autant que l'on distingue réellement les électrons les uns des autres, ce qui serait contraire au principe d'indiscernabilité rappelé plus haut ; on considère "ceux des électrons qui forment le système π ", et tous y participent partiellement via l'antisymétrie imposée à la fonction d'onde. Ce que l'on choisit, ce sont les atomes et, sur ces atomes, les OA qui sont impliqués dans la réaction, avec le nombre global d'électrons à y répartir. Il faut insister sur le fait que les OM, étant délocalisées sur l'ensemble du squelette nucléaire, ne permettent généralement pas de faire une telle sélection, alors qu'elle entre très naturellement dans le cadre VB. Cette différence sera un élément important lors de la comparaison des deux méthodes [18].

La notion d'électron actif est également opérante en réactivité. Considérons la réaction S_N2 d'un nucléophile simple tel que Cl^- sur un substrat méthylé tel que CH_3Cl .



Tous les électrons de valence ressentent fortement le processus réactionnel, mais peu d'entre eux voient leur statut fondamentalement modifié. Par exemple, le mouvement d'inversion autour du carbone est capital, mais la nature des liaisons C-H reste approximativement inchangée au cours de ce mouvement. La description du phénomène essentiel requiert seulement les quatre électrons impliqués dans la rupture et la formation de liaisons : la paire libre du nucléophile et la paire de liaison carbone-nucléofuge. On peut donc se contenter, au moins de manière qualitative, de suivre l'évolution des quatre électrons actifs, les autres s'adaptant à chaque instant de manière à leur créer les conditions favorables à la formation des produits. *De manière générale, les électrons actifs sont ceux des liaisons formées ou rompues au cours de la réaction.*

Il nous faut maintenant adopter une démarche générale pour décrire l'interconversion de deux structures résonnantes. Une telle démarche a été proposée par Shaik, il y a quelques années,

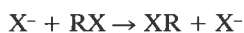
sous la forme de diagrammes de corrélation VB [19].

Le principe de base de tout diagramme de corrélation est de mettre en relation certaines propriétés connues des réactifs et des produits d'une réaction, pour obtenir des informations sur les propriétés des états intermédiaires mal connus : états de transition, intermédiaires réactionnels, etc.

Dans les diagrammes de Woodward et Hoffmann, les propriétés considérées sont la symétrie et l'ordre énergétique des OM. Dans les diagrammes de Shaik, il s'agit du mode de couplage des électrons dans chaque structure résonnante, et de l'ordre énergétique de ces structures. Le schéma ci-dessus représente ainsi les deux structures résonnantes essentielles du système ($ClCH_2Cl$), et l'on suivra l'évolution énergétique de chacune des structures au cours de la réaction.

2. La réaction S_N2

Nous pouvons maintenant illustrer la construction et l'utilisation d'un diagramme de corrélation VB sur l'exemple d'une réaction du type :



La structure principale des réactifs comprend deux électrons couplés en un singulet de spin sur le nucléophile, et deux électrons également couplés formant la liaison R-X. En maintenant ces couplages jusqu'à la géométrie des produits, on obtient une liaison covalente RX infiniment longue (donc d'énergie nulle, le couplage singulet de ces deux électrons devenant une entité mathématique sans conséquence énergétique) et une paire d'électrons dans la liaison XR à sa distance d'équilibre. Au cours de la déformation, on a donc rompu une liaison covalente et formé une liaison XR à trois électrons, c'est-à-dire un radical anion ; il y a donc une perte d'énergie (figure 5a). Une corrélation exactement symétrique peut être tracée pour la seconde structure résonnante (figure 5b). Pour les réactifs, comme pour les produits, la configuration excitée correspond au transfert d'un électron de X^- vers RX. La différence d'énergie entre les configurations est donc égale au potentiel d'ionisation de X^- (PI_{X^-}) diminué de l'affinité électronique de RX (AE_{RX}).

Lorsque les deux courbes sont superposées, elles se croisent au voisinage de l'état de transition, et le croisement est évité à cause de l'interaction des deux structures, donnant naissance à deux états hybrides de résonance. Pour mieux saisir la signification de ce croisement évité, suivons l'état fondamental le long du chemin

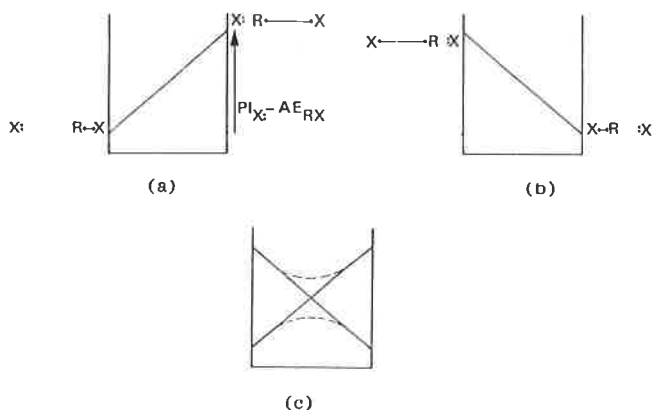


FIGURE 5. - Diagramme valence-bond d'une réaction de type S_N2 ; (a) courbe Heitler London des réactifs ; (b) courbe Heitler London des produits ; (c) en pointillés, les courbes adiabatiques.

réactionnel. Il est initialement confondu avec la structure dominante des réactifs, qu'il suit de près pendant leur approche. Au cours de cette première phase de la réaction, la géométrie de la supermolécule est de moins en moins favorable à cette structure dont l'énergie monte, alors qu'à l'opposé la structure excitée voit son énergie baisser. C'est la phase d'activation qui cause l'apparition d'une barrière énergétique. Puis, lorsque les énergies des deux structures deviennent proches, un fort mélange apparaît et l'état fondamental change de nature pour être, après le croisement, constitué essentiellement de la structure résonnante des futurs produits, qu'il suit ensuite jusqu'à s'y identifier. Mathématiquement, on a un état fondamental de la forme :

$$\Psi = a_1\Phi_1 + a_2\Phi_2$$

où Φ_1 et Φ_2 sont les structures résonnantes "de départ" et "d'arrivée", le couple de paramètres (a_1, a_2) passant de $(1,0)$ à $(0,1)$ avec une variation prononcée au voisinage du croisement.

On voit que la configuration excitée des réactifs ϕ_2 est celle qui les prépare à se transformer en produits. En termes énergétiques, c'est par elle que se produit la stabilisation du produit, et les déformations des réactifs, donc la barrière d'activation, sont dues à la nécessité d'abaisser son énergie jusqu'à celle de ϕ_1 .

Ce modèle dégage donc un indice de réactivité : la hauteur énergétique de la configuration excitée des réactifs par rapport à leur configuration fondamentale. Plus cette différence est élevée, plus les distorsions des réactifs nécessaires pour l'annuler sont coûteuses en énergie, donc plus la barrière d'activation est élevée. L'intérêt de ce type de diagramme, basé sur des configurations et non sur des orbitales, est de permettre d'exprimer cet indice de réactivité en termes de paramètres physiques des molécules concernées, ici une différence de potentiels d'ionisation et d'affinités électroniques.

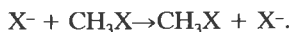
Pour caractériser complètement le diagramme VB, deux autres paramètres sont nécessaires : la courbure des traits de corrélation et l'amplitude de l'évitement de leur croisement. Considérons la courbe de corrélation faisant passer de la configuration excitée des réactifs ($X^{\cdot}/R-X^{\cdot}$) à la configuration fondamentale des produits ($X-R/X^{\cdot}$). L'énergie de la structure excitée des réactifs sera d'autant plus rapidement abaissée que la liaison XR se formera plus facilement. On peut prévoir quantitativement ceci en considérant les deux structures résonnantes représentant le radical anion : $R^{\cdot}X$ et $R^{\cdot}X$ de poids respectifs W_R et W_X . La formation de la liaison X-R sera donc facilitée par la localisation de l'électron radicalaire sur R. Ainsi, si le nucléofuge est peu électro-négatif, cet électron sera moins accessible pour former une liaison avec le nucléophile et la descente en énergie sera plus lente. Le point de croisement des courbes VB sera plus élevé et donc aussi la barrière d'activation. Enfin, le troisième paramètre est l'amplitude d'évitement du croisement, c'est-à-dire la stabilisation par résonance. Il est difficile de l'évaluer quantitativement, mais Shaik et Pross ont montré que la réactivité S_N2 peut être rationalisée en supposant ce terme constant [19].

Le tableau 3 illustre l'exploitation du diagramme VB pour la

TABLEAU 3. - Facteurs de réactivité pour des réactions identités de type S_N2 (énergies en kcal/mol).

| X | $PI_{X^-}-AE_{RX}$ | W_R | E^* théor. (Wolfe) | E^* exp. (Brauman) |
|-----|--------------------|-------|----------------------|----------------------|
| Cl | 113 | 0,251 | 5,5 | 10,2 |
| F | 135 | 0,242 | 11,7 | 26,2 |
| HS | 95 | 0,340 | 15,6 | - |
| HO | 109 | 0,357 | 21,1 | - |
| HCC | 145 | 0,362 | 50,4 | 41,2 |
| NC | 159 | 0,309 | 43,8 | 35,0 |
| H | 84 | 0,720 | 52,0 | - |

compréhension des tendances de réactivité S_N2 de type :



Le modèle prévoit que la barrière d'activation E^* varie dans le même sens que $PI_{X^-}-AE_{RX}$ à W_R constant, et dans le même sens que W_R à $PI_{X^-}-AE_{RX}$ constant. La comparaison avec les calculs théoriques de Wolfe *et al.* et les valeurs expérimentales en phase gazeuse de Brauman *et al.* confirme tout à fait ces tendances.

De nombreux autres aspects de la réactivité S_N2 ont pu être rationalisés par ce modèle, en particulier concernant les réactions non symétriques et les effets de solvant [19].

3. Réactions radicalaires

Considérons le cas le plus simple de réaction de substitution, $H + HD \rightarrow H_2 + D$, où le deutérium sert uniquement à différencier réactifs et produits. Le principe de construction du diagramme VB défini au paragraphe 1 s'applique en enlevant un électron au réactif pour obtenir le diagramme suivant (figure 6).

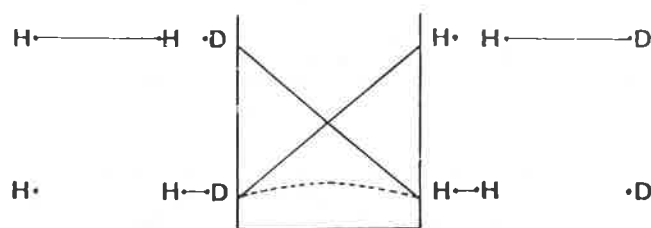
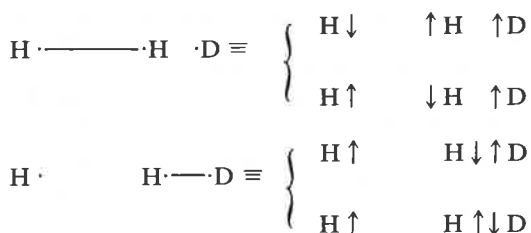


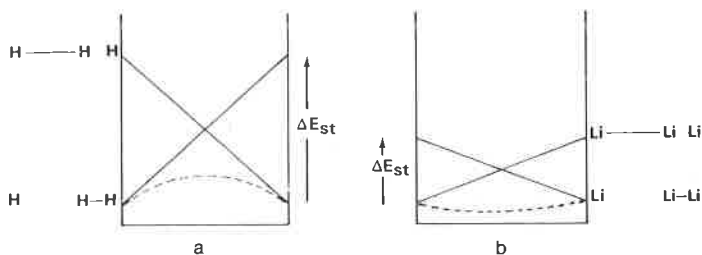
FIGURE 6. - Diagramme VB pour une réaction d'échange radicalaire.

Pour évaluer la différence d'énergie entre configurations fondamentale et excitée des réactifs, il faut revenir à la composition d'une liaison covalente en termes d'arrangements des spins :



Considérons l'état de spin de la molécule HD dans les réactifs. Dans la configuration fondamentale, la liaison covalente est formée des deux arrangements de spins opposés. Dans la configuration excitée se trouvent superposés un arrangement à spins opposés et un à spins parallèles, ce qui correspond à un mélange de singulet et de triplet. On peut montrer aisément que ce mélange est tel que la différence d'énergie entre les deux configurations vaut trois-quarts de l'énergie de transition du singulet de H_2 vers le triplet, ΔE_{ST} . Il faut remarquer, de manière tout à fait générale, qu'il s'agit d'une transition verticale puisque la configuration excitée est prise à la géométrie d'équilibre de la molécule dans son état fondamental et non à sa propre géométrie optimale.

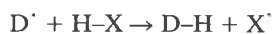
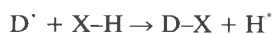
Comme précédemment, cet écart énergétique a une influence cruciale sur le profil réactionnel. Cette influence peut être illustrée par la comparaison de H_3 , état de transition de la réaction de substitution ci-dessus, et Li_3 qui est un radical stable par rapport à $Li_2 + Li$. Ces deux radicaux ont des structures électroniques très similaires, à trois électrons sur trois centres identiques. Leur différence provient de leur écart singulet-triplet ΔE_{st} qui est bien plus grand dans H_2 que dans Li_2 [20]. Le diagramme VB permet de refléter immédiatement cette différence et son impact sur la stabilité des trimères :



où les courbures et les évitements de croisement ont été schématisés arbitrairement, leurs variations entre a et b étant négligeables devant celle de ΔE_{st} .

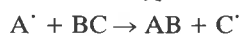
Sur cet exemple, nous voyons apparaître une caractéristique importante des diagrammes de corrélation VB : l'interconversion de deux structures résonnantes se manifeste toujours par l'apparition d'un croisement évité ; celui-ci peut toutefois donner lieu à un minimum aussi bien qu'à un état de transition, selon la valeur des paramètres du diagramme considéré. On peut anticiper un minimum si l'écart énergétique ΔE_{st} est très faible.

Ce type de diagramme peut s'appliquer directement à toute réaction impliquant l'attaque d'une liaison covalente à deux électrons sur deux centres par un centre radicalaire. On peut ranger dans cette catégorie les réactions d'addition, où les électrons actifs sont par exemple les électrons π d'une oléfine, les réactions de substitution, ainsi que les réactions d'abstraction



4. Relation avec les diagrammes de Bell-Evans-Polanyi

Les diagrammes de Bell-Evans-Polanyi (BEP) sont un outil qualitatif classique de la chimie organique physique. Ils sont à la fois proches et différents des diagrammes VB de Shaik présentés dans les paragraphes précédents (figure 7). Pour décrire une réaction de type :



le diagramme BEP (figure 7 a) est constitué de la courbe de dis-

sociation de BC à partir de l'état fondamental des réactifs, et de celle de AB à partir du fondamental des produits. On retrouve donc à gauche comme à droite les fragments dissociés A + B + C. Une remarque immédiate est que l'abscisse du diagramme ne peut correspondre à la coordonnée de réaction puisque les abscisses des deux courbes sont différentes. Si l'on remplace A par A' de façon que la liaison A'B soit plus forte que AB, on voit graphiquement (ligne pointillée) que le changement d'enthalpie de la réaction entraîne l'abaissement de la barrière d'activation et le déplacement de l'état de transition vers la géométrie des réactifs ; conséquence classique du postulat de Hammond.

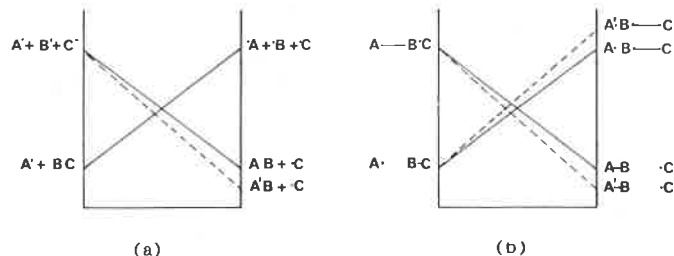


FIGURE 7. - (a) Diagramme de Bell-Evans-Polanyi ; (b) diagramme VB de Shaik.

Le diagramme de Shaik correspondant (figure 7 b) est analogue à ceux de H_3 et Li_3 . Les états fondamentaux des réactifs et des produits sont chacun représentés par une structure résonnante unique dont l'énergie est suivie le long de la coordonnée de réaction. Le tracé du diagramme est donc ici correctement défini. Lorsque A est remplacé par A', l'état fondamental des produits est abaissé, mais l'excité peut se trouver relevé par rapport au fondamental des réactifs, car les liaisons fortes sont associées à de grands écarts singulet-triplet (ΔE_{st}). Il devient difficile de tirer une conclusion quant à la variation de barrière d'activation. On voit ainsi apparaître la possibilité de violations du postulat de Hammond. Dans les deux cas, le paramètre essentiel est la différence d'énergie entre les points d'ancrage des courbes, à chaque extrémité du diagramme. Dans le cas BEP, il s'agit d'énergies de liaison (puisque les points situés sur une même verticale ne correspondent pas à la même géométrie), d'où la difficulté de discuter la variation d'enthalpie de la réaction. Dans le cas VB de Shaik, il s'agit de fractions de ΔE_{st} , une observable moléculaire à la géométrie d'équilibre. Seul ce type de diagramme se prête à généralisation et peut être calculé quantitativement par les méthodes de la chimie quantique.

VI - VB ou OM : que choisir ?

1. Un choix stratégique

Dans les sections précédentes, nous avons progressivement mis en place un outil général d'étude théorique de la structure et de la réactivité des molécules. Partant du traitement simple de la liaison covalente à deux électrons sur deux centres, qui est la brique de base de la méthode, nous avons vu comment s'opère sa généralisation à toute molécule polyatomique pour en faire un moyen d'analyse aussi bien quantitatif que qualitatif. Quoique son regain de popularité soit récent, donc que son développement en termes de logiciels de calcul sur ordinateur et en termes d'exemples traités soit encore limité, la méthode valence bond peut en principe s'appliquer à tout problème chimique. Elle est en ce sens une concurrente de la méthode des orbitales moléculaires. Mais, puisque celle-ci existe et que ses succès, tant qualitatifs que quantitatifs, sont bien établis, tout cet effort est-il nécessaire et utile ? L'étude d'un problème donné demande d'évaluer

le niveau de sophistication nécessaire et/ou possible, mais aussi de comprendre quel est le type d'approche qui pointe le plus directement vers ses aspects essentiels. Les règles de Woodward-Hoffmann se démontrent de manière élémentaire à partir d'OM délocalisées, alors qu'elles demandent des développements longs et complexes en termes localisés. En revanche, comme nous l'avons vu plus haut, la délocalisation n'est pas nécessairement l'alternative énergétique optimale, et l'approche VB rend compte plus simplement de la transition vers des structures localisées et de leur résonance. De manière générale, un phénomène délocalisé sur l'ensemble d'une molécule (tel qu'une excitation électronique) nécessite forcément la superposition de fonctions localisées, alors qu'un phénomène localisé (tel qu'une rupture de liaison) nécessiterait à son tour une superposition de fonctions délocalisées, précisément pour faire disparaître la délocalisation devenue un parasite.

Il est dommage que peu d'efforts aient été jusqu'ici consacrés à une comparaison systématique des performances respectives des

deux approches. La diversité des outils disponibles est pourtant une richesse dont il faut essayer de tirer parti au maximum. Pour y voir un peu plus clair, nous décrivons, dans le paragraphe suivant, leur complémentarité sur un exemple.

2. La cyclisation disrotatoire du butadiène en cyclobutène

Il s'agit d'un des archétypes de réaction interdite par voie thermique au sens de Woodward et Hoffmann. Le diagramme classique de corrélation des OM, impliquant les OM π du butadiène et les OM σ et π du cyclobutène correspondant aux liaisons rompues et formées, est représenté sur la figure 8a. Elles sont classées en fonction de leur symétrie par rapport au plan vertical bissectant ces liaisons. Les traits de corrélation sont tracés symétriquement, et par ordre énergétique croissant à l'intérieur de chaque symétrie. La plus haute OM occupée du butadiène corrélant avec une OM antiliante du cyclobutène, vacante dans l'état fondamental, la réaction est très coûteuse en énergie. Quid de la réaction photochimique ? Woodward et Hoffmann ont considéré la monoexcitation du butadiène, corrélant avec une configuration également monoexcitée du cyclobutène (figure 8b), en admettant que celle-ci trouve ensuite une voie de désexcitation pour atteindre finalement l'état fondamental du cyclobutène. Or il n'est pas évident que ce schéma soit favorable énergétiquement ; de plus, cette description ne nous apprend rien sur le mécanisme réactionnel.

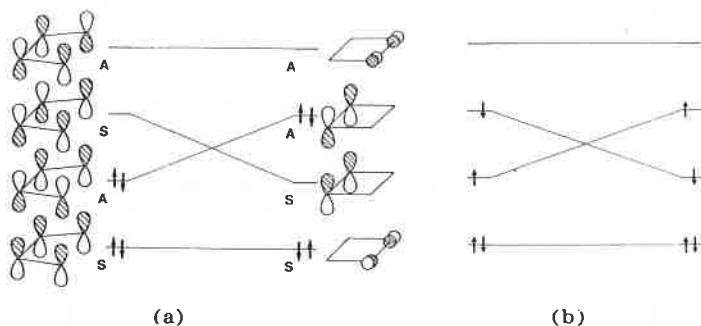


FIGURE 8. – Diagramme de corrélation d'OM pour la cyclisation disrotatoire du butadiène : (a) réaction thermique ; (b) réaction photochimique.

Que peut apporter un diagramme VB pour cette réaction ? La configuration VB excitée préparant le butadiène à se transformer en cyclobutène est obtenue, comme dans la section précédente, en "transportant" le mode de couplage des électrons actifs prépondérant dans le produit, à la géométrie du réactif. Nous obtenons

ainsi la structure covalente qui est minoritaire dans l'état fondamental du butadiène (figure 9a). Nous pouvons ainsi identifier l'état excité par lequel la réaction peut se produire. La décomposition en configurations VB des premiers états excités indique que le premier, correspondant essentiellement à la configuration invoquée par Woodward et Hoffmann, ne contient aucun terme purement covalent, mais uniquement des termes mono- et di-ioniques, et n'est donc pas celui que nous cherchons. Le second état, légèrement plus élevé en énergie, a au contraire la bonne composition : la structure diradicalaire y est majoritaire, celle de Kekulé minoritaire, accompagnées de termes ioniques sans importance ici. Cet état, qui est dominé par une diexcitation, doit donc jouer un rôle prépondérant dans la réaction. Quel en est finalement le mécanisme ? Le diagramme quantitatif de corrélation des états est représenté sur la figure 9b.

L'excitation initiale est bien vers le premier état, à cause de la difficulté d'exciter simultanément deux électrons. Au cours de la distorsion géométrique rapprochant et tournant les méthylènes terminaux, l'énergie de cet état est peu affectée, alors que celle du second état est largement abaissée puisqu'une liaison 1-4 peut commencer à se former. Les deux courbes se croisent donc, et ce croisement est permis puisque les deux états sont de symétries différentes. On observe ensuite le croisement évité prédit par la corrélation VB, entre cet état excité (désormais le plus bas en énergie) et le fondamental. La différence d'énergie est telle que la transition peut avoir lieu par conversion interne pour finalement donner lieu à la formation du cyclobutène dans son état fondamental.

Récapitulons :

- la corrélation VB nous a permis d'identifier l'état excité essentiel à la réalisation de la réaction, et donc d'en comprendre le mécanisme. On peut souligner qu'il ne s'agit pas d'une "réécriture de l'histoire", puisque c'est effectivement de cette manière que le mécanisme a été élucidé [21] ;
- la corrélation VB ne s'appuie en rien sur les propriétés de symétrie. Comme nous l'avons vu précédemment, il s'agit d'un avantage non négligeable si la réaction ne conserve intrinsèquement aucun élément de symétrie bissectant les liaisons formées et/ou rompues ;
- cette même caractéristique a le désavantage majeur de ne pas permettre de distinguer de manière simple entre modes conrotatoire et disrotatoire : on ne considère que l'interconversion de deux structures résonnantes, sans autre détail intermédiaire. Autrement dit, si une symétrie de type Woodward-Hoffmann existe, il faut l'utiliser explicitement, ce que l'utilisation d'OM permet de manière simple et élégante ;
- en revanche, on peut expliquer en VB l'existence d'une barrière énergétique même pour la réaction conrotatoire permise, puisque le croisement évité existe dans ce cas également.

On voit donc à quel point il est possible de tirer parti des deux méthodes simultanément, pour comprendre différents aspects de la réaction.

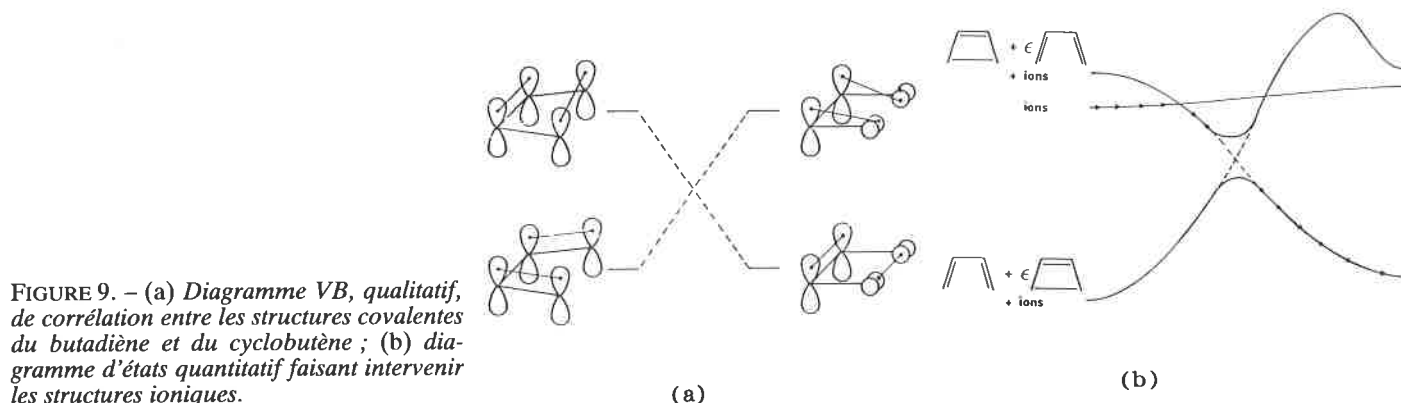


FIGURE 9. – (a) Diagramme VB, qualitatif, de corrélation entre les structures covalentes du butadiène et du cyclobutène ; (b) diagramme d'états quantitatifs faisant intervenir les structures ioniques.

3. Électrons actifs et analogie isolobale

Pour une étude structurale ou réactionnelle, le principe de la démarche VB précédemment proposée est le suivant : on ne s'intéresse qu'aux électrons actifs, qui sont ceux qui participent directement à la rupture et à la formation des liaisons du processus étudié. Ces électrons sont respectivement dans des orbitales atomiques ou hybrides des fragments. Le formalisme des orbitales moléculaires ne permet en principe pas cette étude localisée puisque les OM sont délocalisées sur l'ensemble du squelette moléculaire. Néanmoins, l'utilisation pratique des OM s'appuie bien souvent sur des discussions de grandeurs locales ; ainsi, un problème de régiosélectivité s'interprète dans le cadre de la théorie des orbitales frontières par une plus grande localisation d'une OM sur une OA que sur les autres.

La convergence des deux méthodes est particulièrement claire avec l'analogie isolobale récemment développée par Hoffmann [22], qui permet d'aborder la chimie organométallique en utilisant les connaissances acquises en chimie organique. Deux fragments sont dits isolobaux si le nombre, la symétrie et l'énergie des orbitales frontières sont similaires. On voit ainsi se dessiner des familles de fragments isolobaux que l'on peut recombinaison pour former d'autres molécules stables, dans la mesure où deux fragments isolobaux doivent avoir des comportements voisins lors de l'établissement de liaisons avec un partenaire donné. Ce "mécano moléculaire" permet de construire des familles isoélectroniques analogues à celles que nous avons introduites plus haut en termes VB.

La conformation du carbène dans le complexe $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CH}_2$ s'interprète ainsi très facilement à partir de celle de l'éthylène, $\text{Fe}(\text{CO})_4$ et CH_2 étant isolobaux [22].

Il est généralement admis que la distribution des deux électrons dans les deux orbitales de chaque fragment a peu d'influence sur la structure électronique de la supermolécule formée (par exemple, l'ordre énergétique des orbitales a_1 et b_2 n'est pas le même dans CH_2 et dans $\text{Fe}(\text{CO})_4$). Des travaux VB récents indiquent cependant que l'ordre et l'écart énergétique des états électroniques singulet et triplet les plus bas des fragments peuvent avoir des effets importants. On peut en effet remarquer que l'état triplet d'un carbène (ou d'un fragment isolobal) le prépare à former une double liaison (figure 10a), alors que l'interaction de deux carbènes singulets dans lesquels l'orbitale la plus basse est doublement occupée ne peut être stabilisante qu'en formant deux liaisons datives inversées (figure 10b).

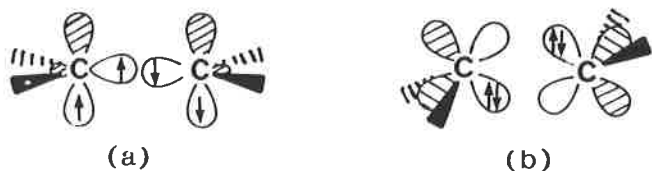


FIGURE 10. – Schéma de double liaison éthylénique classique (a), de paire de liaisons datives inversées (b).

Si l'état fondamental des carbènes est le singulet, la double liaison dative devient effectivement une alternative possible. Deux cas sont alors à envisager :

– Les deux couplages formant les liaisons σ et π sont toujours la

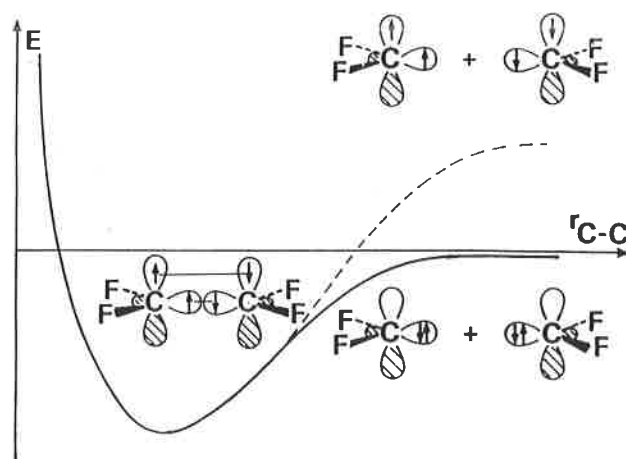
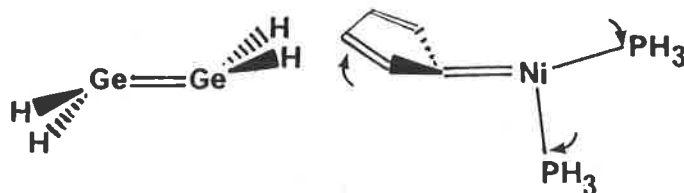


FIGURE 11. – En traits pleins, courbe de dissociation du tétrafluoroéthylène vers les états fondamentaux singulets des carbènes ; en pointillés, tracé fictif d'une dissociation vers les états excités triplets des carbènes.

bonne description de la supermolécule ; exemple : le perfluoroéthylène. La nature des substituants ($X=\text{F}, \text{H}$) affecte peu l'énergie de la molécule C_2X_4 par rapport à celle des carbènes CX_2 dans leur état triplet, et les puits de potentiel représenté par la courbe pointillée (figure 11) est à peu près la même que celui de l'éthylène. Mais, comme l'état fondamental de CF_2 est un singulet, plus stable que le triplet par un écart énergétique ΔE_{st} , l'énergie de liaison de C_2F_4 par rapport à CF_2 se trouve diminuée de $2\Delta E_{st}$, et ne vaut plus que 76 kcal/mol (courbe pleine, figure 11), contre 172 pour l'éthylène [23].

– La double liaison dative devient le mode de couplage prépondérant ; exemple : le digermène Ge_2H_4 . L'optimisation des deux interactions requiert des déformations structurales non planaires pour la "double liaison" (cf. figure 10b plus haut) [24] :



On explique ainsi la structure pyramidale des analogues de l'éthylène, dans lesquels les atomes de carbone sont remplacés par des atomes de germanium ou d'étain (le disilaéthylène semble être à la frontière des deux modes de couplage et sa géométrie, plane ou pyramidalisée aux atomes de silicium, n'est pas connue avec certitude). Quant aux composés organométalliques, la diversité de propriétés qui les caractérise permet d'envisager de nombreuses distorsions de ce type. Lorsque le méthylène exocyclique du fulvène est remplacé par le fragment isolobal $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$, les déformations indiquées ci-dessus sont peu coûteuses ou même stabilisantes d'après les calculs [24].

Sur cet exemple, nous avons une fois encore l'occasion d'apprécier le degré de complémentarité des approches localisées et délocalisées.

Conclusions

Cet article s'est principalement attaché à décrire des analyses qualitatives. Les exemples discutés ici ont été volontairement restreints à de très petites molécules pour tenter de dégager des

principes généraux. La notion d'électron actif permet ensuite d'appliquer les mêmes concepts à des familles de réactions plus complexes.

L'aspect quantitatif de la chimie théorique n'en est pas moins crucial. Par exemple, la discussion de la cyclisation du butadiène serait restée purement spéculative sans calculs *ab initio* des courbes de potentiel des différents états impliqués. Sur ce plan, le déséquilibre entre méthodes OM+IC et VB est particulièrement flagrant : cette dernière n'est pratiquée que par relativement peu d'équipes dans le monde, et ceci parce que les logiciels de chimie quantique impliquent un investissement de programmation particulièrement élevé, qui a été développé progressivement depuis deux décennies pour les méthodes OM+IC, jusqu'à la mise au point de chaînes standards de programmes aujourd'hui largement diffusées et constamment améliorées. En revanche, les logiciels VB n'ont pas encore pu mobiliser une véritable commu-

nauté de travail et restent le fait de contributions isolées. La situation semble appelée à changer dans le proche futur avec la reconnaissance des avantages spécifiques de cette méthode, et le fait que les difficultés liées à la non-orthogonalité des OA ne constituent plus un obstacle majeur avec la puissance actuelle des ordinateurs.

Remerciements : Nous remercions le professeur Nguyen Trong Anh et Christophe Jung pour leurs commentaires concernant cet article.

Notes et bibliographie

- [1] Bigot (B.) et Volatron (F.), *L'Actualité Chimique*, novembre 1984, p. 43.
- [2] Nguyễn Trong Anh et Bui Tho Thanh, *L'Actualité Chimique*, janvier 1987, p. 1.
- [3] Les valeurs numériques de la figure 2 correspondent à des calculs "ab initio", non empiriques, en base minimale.
- [4] Herzberg (G.), *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, Londres, 1950, chapitre VI-4.
- [5] Spiegelmann (F.), Malrieu (J.-P.), Maynau (D.), Zurru (J.-P.), *J. Chim. Phys.*, 1986, 83, 69.
- [6] Pour une première approche des bases, voir : Salem (L.), *Electrons in chemical reactions*, Wiley-interscience, New-York, 1982 ; pour approfondir : Davidson (E.R.), Feller (D.), *Chem. Rev.*, 1986, 86, 681 ; Ahlrichs (R.) et Taylor (R.), *J. Chim. Phys.*, 1981, 78 (4), 315.
- [7] Calcul du type MCSCF en base double zéta complétée par des fonctions de polarisation, donc assez précis.
- [8] Slater (J.C.), *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 220.
- [9] Ohanessian (G.), Hiberty (P.C.), *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 137, 437.
- [10] Goddard (W.A.), Dunning (T.H.), Hunt (W.J.), Hay (P.J.), *Acc. Chem. Res.*, 1973, 6, 368 ; Brobowicz (F.B.), Goddard (W.A.), in "Methods of electronic structure theory", ed. H.F. Schaefer, Plenum Press, New York, 1977.
- [11] Articles de revue VB : Gallup (G.A.), Vance (R.L.), Collins (J.R.) Norbeck J.M., *Adv. Quant. Chem.*, 1982, 16, 229, Harcourt (R.D.), *Lect. Notes Chem.*, 1982, vol. 30, Raimondi (M.), Simonetta (M.), Tantardini (G.F.), *Comp. Phys. Rep.*, 1985, 2, 173.
- [12] Saïd (M.), Maynau (D.), Malrieu (J.P.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5244.
- [13] En effet, une combinaison linéaire de vecteurs propres d'un opérateur linéaire est également vecteur propre si ces vecteurs appartiennent au même espace propre. Donc, par exemple, une combinaison linéaire d'orbitales 2p du carbone est solution de l'équation de Schrödinger ; en revanche, ceci n'est pas vrai pour une combinaison linéaire d'orbitales 2s et 2p.
- [14] Salem (L.), *The molecular orbital theory of conjugated systems*, W.A. Benjamin, Inc., New York, 1966.
- [15] Dewar (M.J.S.), Longuet-Higgins (H.C.), *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A 214, 482.
- [16] Hiberty (P.C.), Ohanessian (G.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6963.
- [17] Evans (M.G.), *Trans. Faraday Soc.*, 1939, 35, 824.
- [18] Il est possible de raisonner sur des OM localisées dans le cadre de la théorie des corrélations naturelles. Voir : Devaquet (A.), Sevin (A.), Bigot (B.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 2009. La méthode VB permet cependant la définition d'orbitales actives de façon beaucoup plus générale.
- [19] Shaïk (S.S.), *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1985, 15, 197 ; Shaïk (S.S.), Pross (A.), *Acc. Chem. Res.*, 1983, 16, 363.
- [20] Maitre (P.), Hiberty (P.C.), Ohanessian (G.), Shaïk (S.S.), à paraître.
- [21] W.T.A.M. Van der Lugt, Oosterhoff (L.T.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 6042.
- [22] Hoffmann (R.), *Angew. Chem.*, 1982, 21, 711. Voir également Albright (T.A.), Burdett (J.K.) et Whangbo (M.H.), *Orbital interactions in chemistry*, Wiley-interscience, New-York, 1984.
- [23] Carter (E.A.), Goddard (W.A.), *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 998.
- [24] Trinquier (G.), Malrieu (J.-P.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 5303.

Jean Gauthier-Lafaye
Robert Perron

L'oxyde de carbone

Bilan des recherches Rhône-Poulenc

I. Introduction

7 500 articles, 4 700 brevets, au total plus de 12 000 références, plusieurs centaines de sociétés impliquées : tel est le contenu de la littérature relative à l'oxyde de carbone pour la période 1976-1987 ! Sa potentialité chimique, sa pluralité d'accès font en effet de l'oxyde de carbone la molécule "stratégique" de tous les scénarios de crise. Celui créé par les crises pétrolières de 1973 et de 1979 n'a pas échappé à cette règle. Brusquement inquiet de son avenir et de son indépendance énergétique, interrogé au plus profond de ses instincts vitaux, le monde industriel a redécouvert le gaz de synthèse et a organisé une fantastique course poursuite à la recherche de procédés nouveaux lui permettant l'indispensable diversification chimique et géographique de ces sources d'approvisionnement.

Quel bilan peut-on faire en 1989 de ce prodigieux effort de recherche ?

Au plan des réalisations industrielles dans le domaine des grands intermédiaires de chimie, on pourrait faire état de trois importantes applications :

- La carbonylation du méthanol selon le procédé Monsanto.
- L'hydroformylation du propène avec deux procédés : celui d'Union Carbide et celui de Ruhrchemie - Rhône-Poulenc.
- L'anhydride acétique par carbonylation de l'acétate de méthyle développée par Eastman Kodak selon une invention d'Halcon.

Mais, d'une part les recherches correspondantes, hormis celle de la carbonylation de l'acétate de méthyle, ont été initiées avant 1970 et, d'autre part, ces procédés relèvent tous d'une catalyse au rhodium. Il serait donc plus juste de les considérer comme retombées des travaux initiés par G. Wilkinson et de J. Osborn sur la potentialité du rhodium en catalyse homogène.

En ce qui concerne les réalisations industrielles correspondant à une chimie plus fine ou de plus faible tonnage, il faut mentionner les esters maloniques obtenus par carbonylation des esters chloracétiques correspondants (Dynamit Nobel, Mitsubishi Chem...), les carbonates et les oxalates issus d'une carbonylation oxydante des alcools (Montedison, Ube...). Ces procédés relèvent plus en fait d'une opportunité chimique pure que des conséquences de l'engouement stratégique pour l'oxyde de carbone.

Le bilan apparaît donc, vu sous cet angle, plutôt négatif : la crise passée, les objectifs stratégiques initiaux ont été reconsidérés en objectifs purement économiques. La plupart des projets n'ont alors pas supporté ces nouveaux critères.

Mais est-ce le seul bilan à prendre en compte ? N'y a-t-il pas, cachés derrière ces 12 000 références de la littérature, un acquis

scientifique valorisable, une multitude d'opportunités industrielles à saisir à la bonne occasion ? La chimie de l'oxyde de carbone, suite à l'arrivée massive des produits pétroliers, avait été délaissée. N'était-il pas nécessaire de réactualiser cette chimie si riche, en mettant à profit les nouvelles connaissances acquises en catalyse organométallique ? N'était-il pas judicieux par ailleurs d'adopter cet excellent support que constitue la chimie de l'oxyde de carbone pour développer les études théoriques en catalyse homogène comme en catalyse hétérogène ?

Le bilan est-il donc aussi négatif qu'il apparaît en première analyse ? Rhône-Poulenc s'est largement engagé au cours de la dernière décennie dans cette recherche. Il nous incombe donc, en partie, d'essayer de répondre à cette question. Nous n'éviterons pas totalement les retombées industrielles de notre recherche, mais à cet inventaire rapide et déjà bien connu, nous avons préféré une focalisation sur la deuxième facette du bilan : notre acquis scientifique et technique. Nous essayerons de l'illustrer à travers plusieurs exemples et proposerons une conclusion.

II. Les retombées scientifiques de notre recherche

La recherche industrielle, par la définition très ciblée de ses objectifs, est avant tout une recherche appliquée. Elle ne peut pourtant être performante que si elle est originale et inventive. Cette contrainte nous oblige donc à des "incursions" dans une recherche plus fondamentale : par exemple, la mise à plat d'un mécanisme réactionnel, les raisons de la fuite d'un métal du cycle catalytique, les cinétiques de la réaction principale et des réactions secondaires, etc. Bien que notre seule ambition avouable soit la stricte réussite industrielle de notre recherche, en fait nous aspirons bien entendu également à la reconnaissance scientifique de nos travaux.

Nous avons choisi les quatre sujets suivants :

1. La catalyse homogène en milieu aqueux : les phosphines hydrosolubles.
2. La synergie des iodures dans l'hydrocarbonylation du méthanol.
3. La double carbonylation des dérivés halogénés.
4. La carbonylation des halogénures aromatiques.

Comme tout choix, celui-ci bien évidemment sacrifie l'exhaustivité, laquelle ne pourrait par ailleurs être atteinte sans enfreindre nos règles de confidentialité. Ces quatre sujets illustrent toutefois la méthodologie de notre recherche et l'éclairage que nous avons apporté dans ces quatre domaines.

La catalyse homogène en milieu aqueux. Les phosphines hydrosolubles

Émile Kuntz, Michel Thiers, Yves Colleuille, Jean Jenck, Didier Morel et Gérard Mignani

Les performances atteintes par les catalyseurs homogènes au plan de leur activité et de leur sélectivité ne sont plus à démontrer. En fait, ces performances ne sont très souvent rendues possibles que par l'utilisation de catalyseurs à base de métaux fort chers. Rappelons à titre d'exemple qu'un gramme de rhodium coûte aujourd'hui 300 F... !

Pour prétendre à l'exploitation industrielle de tels systèmes catalytiques, il est nécessaire que les pertes de catalyseurs soient compatibles avec le prix de revient du produit visé. Cette exigence est des plus draconienne : 0,1 à 1 g de perte par tonne de produit fabriqué. Cette contrainte correspond en régime discontinu à des taux de récupération du métal de l'ordre de 99,99 % ; traduit en régime continu, cette contrainte exige des durées de vie du catalyseur de plusieurs mois pendant lesquels celui-ci accomplira plusieurs millions de cycles catalytiques avant de disparaître. On conçoit la difficulté du problème et on comprend l'intérêt porté par les industriels au recyclage du catalyseur.

Les solutions sont, en fait, peu nombreuses :

- L'évaporation à sec du mélange réactionnel permet la récupération totale du métal engagé, mais elle est très largement pénalisée par la consommation énergétique et le reconditionnement souvent laborieux du métal sous sa forme active. La solution est rarement viable.

- Une autre solution consiste à hétérogénéiser le catalyseur en le fixant sur un support, généralement polymérique. Cette catalyse dite "homogène supportée" souffre de deux inconvénients : les performances sont affaiblies et surtout la fuite du métal en phase liquide est souvent trop importante.

- La distillation "flash" consiste à soumettre le mélange réactionnel chaud à une détente. Une partie est vaporisée, entraînant le produit ; l'autre partie, liquide, contient le catalyseur et est directement recyclée au réacteur. Cette technique est intéressante si le produit recherché est suffisamment volatil et si, en outre, le complexe catalytique supporte les contraintes physiques de température et de pression de ce type de distillation. Par ailleurs, l'entraînement en phase vapeur des composants du milieu réactionnel oblige à de coûteuses séparations et recirculations. Ce procédé a toutefois fait ses preuves sur de très nombreuses installations industrielles.

- La séparation biphasique "liquide-liquide", lorsqu'elle est possible, est certainement la plus intéressante. Elle consiste comme son appellation l'indique, à effectuer la catalyse en utilisant deux phases liquides non miscibles, généralement une phase organique et une phase aqueuse ; le produit de la réaction se trouve dans l'une d'entre elle, le catalyseur dans l'autre. Une simple décantation permet de séparer le produit du catalyseur lequel est alors facilement recyclable au réacteur.

Dans la quasi-totalité des références de la littérature, le catalyseur se trouve en phase organique et le produit en phase aqueuse. A titre d'exemple, on peut citer la carbonylation des dérivés halogénés en acides carboxyliques : le catalyseur est maintenu dans un solvant organique, l'acide est récupéré sous forme salifiée dans la phase aqueuse alcalinisée.

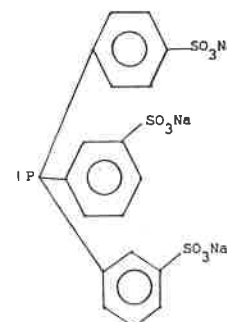
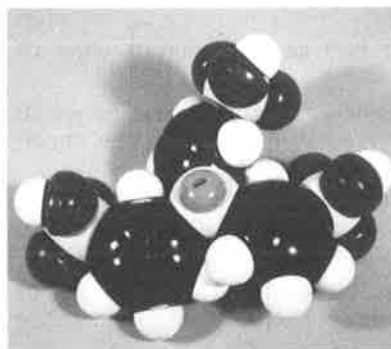
La technique est intéressante, mais sa limitation est liée à l'hydrophilie du produit. La solution inverse qui consisterait à immobiliser le catalyseur dans la phase aqueuse et à récupérer le produit dans la phase organique est certes très attrayante, mais apparaît a priori sinon utopique au moins très ambitieuse. Comment solubiliser dans l'eau un complexe organométallique ? Que peut-on attendre de l'activité d'un tel catalyseur dans ce milieu "hostile" ? Comment le substrat organique et les réactifs diffusent-ils dans ce milieu aqueux ?

Ce sont ces questions et ce défi que se pose Émile Kuntz en 1973

Comment assurer l'hydrosolubilité d'un complexe métallique ? C'est la première question. Il faut trouver ou préparer un ligand très soluble dans l'eau et qui entraînera le métal. Le choix se porte sur la sulfonation de la triphénylphosphine, le "ligand universel" des catalyseurs organométalliques. Des démarches analogues ont déjà été tentées : J. Chatt et Sahlrand en 1958 [1], puis H. Schindlbauer en 1965 [2] ont réussi à préparer une triphénylphosphine sulfonée sur un seul noyau benzénique. Cette phosphine n'est malheureusement pas suffisamment soluble dans l'eau (~ 88 g/l) ; il faudrait, pour obtenir une phosphine plus hydrophile et plus lipophile, réussir la sulfonation sur chacun des noyaux benzéniques de la phosphine.

La synthèse de ce qu'on appellera plus tard la TPPTS : triphénylphosphine trisulfonate de sodium s'avérera délicate : il faut réussir successivement une trisulfonation dans un oléum concentré sans s'arrêter au stade des acides mono- ou disulfoniques, puis une neutralisation à la soude rendue difficile par la susceptibilité de la phosphine à l'oxydation en milieu basique, enfin l'isolement de la TPPTS d'une solution aqueuse de sulfate de sodium dans laquelle elle est... très soluble.

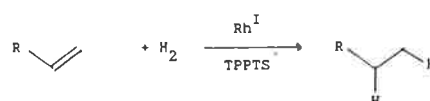
Le produit est isolé, il répond à la formule espérée :



Après cette synthèse difficile de la TPPTS vient le temps de sa mise en application. Les premiers essais de solubilisation des métaux, même à bas degré d'oxydation, sont positifs : ils conduisent à des solutions aqueuses homogènes de Ni⁰, Pd⁰, Rh^I... Le premier objectif est atteint : la complexation d'un métal par un ligand très hydrosoluble permet sa solubilisation en milieu aqueux.

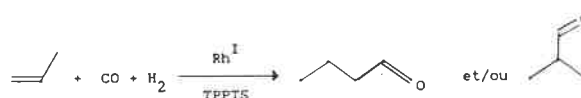
Mais qu'en est-il de son activité catalytique ?...

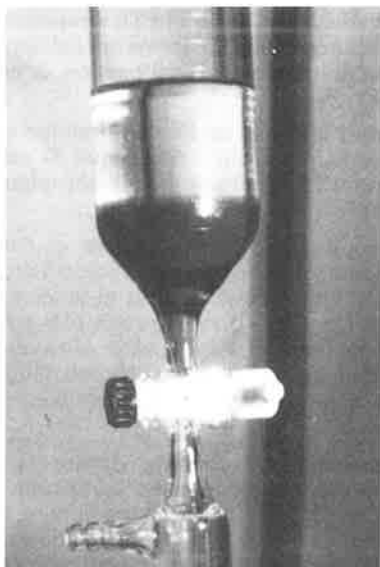
Les premiers tests sont effectués avec du rhodium en hydrogénation de l'hexène-1 et de l'acrylonitrile :



R = n C₄H₉, CN

L'hydroformylation du propène catalysé par Rh^I/TPPTS en milieu aqueux, sans cosolvant organique, est ensuite tentée et réussie :



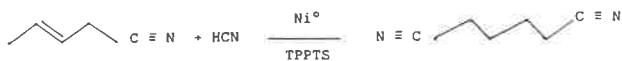


Les résultats sont très bons. L'activité est correcte, la sélectivité en n-butanal remarquable : > 90 %. De plus, on observe une séparation biphasique étonnante. Le butanal surnage ; l'interface avec l'eau est très propre ne contenant ni insolubles, ni particules métalliques.

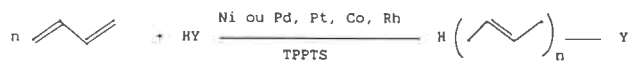
Le dosage du rhodium dans la phase butanal, décantée en fin de réaction, ne fait apparaître que des traces infimes de métal, la phase aqueuse contient bien la totalité du rhodium ; son recyclage dans un deuxième test conduit aux résultats du premier essai.

Le pari est gagné et la voie est ouverte à d'autres catalyses

Après l'hydroformylation des oléfines simples ou fonctionnalisées [3, 4, 5], la technique s'avère performante pour l'hydrocyanation des oléfines, catalysée par le nickel, le palladium ou le fer [6]. On constate en particulier que l'hydrocyanation du pentène-3 nitrile conduit à l'adiponitrile avec un rendement de l'ordre de 80 % :



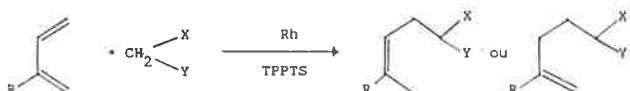
La télomérisation des diènes devient possible en milieu aqueux [7].



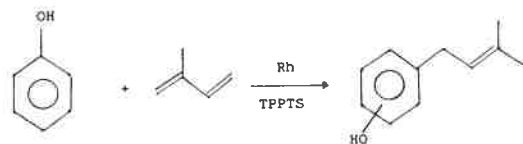
HY = H₂O, RCOOH, R₂NH, C₆H₅OH, etc.

L'utilisation du rhodium associé à la TPPTS permet des sélectivités inattendues supérieures à 90 % ; on réussit de la même façon :

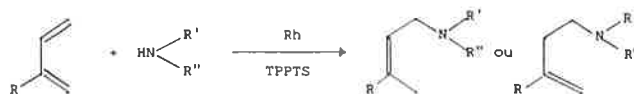
– l'addition d'un composé à méthylène activé sur un diène conjugué [8, 9] :



– l'isoprénylation des phénols [10] :



– l'addition d'amines sur les diènes-1,3 conjugués dissymétriques [7] et [11] :



[7] Pd, Pt RT = 70 %
[11] Rh RT > 90 %

Le relais est ensuite pris par les universitaires, le plus souvent en collaboration avec Rhône-Poulenc :

J.M. Basset et coll. (CNRS/IRC, Villeurbanne) réalisent la synthèse de composés hydrosolubles nouveaux du ruthénium [12] ; Ph. Kalck et coll. (ENSC de Toulouse) améliorent l'hydroformylation des alcènes soit par CO/H₂, soit par CO/H₂O en utilisant un complexe hydrosoluble binucléaire du rhodium [13, 14, 15] ; H. Patin et coll. (ENSC de Rennes) étudient l'hydrogénation des oléfines catalysées par le rhodium [16, 17, 18, 19] ; D. Sinou et coll. (université Lyon I) mettent à profit des complexes asymétriques hydrosolubles [20] et I. Tkatchenko et coll. (CNRS/LCC de Toulouse) étudient les possibilités offertes par la TPPTS pour l'oligomérisation et la télomérisation des alcènes, catalysées par des complexes du nickel et du palladium.

Revenons sur l'hydroformylation du propène. La technique "TPPTS" a rapidement pris de l'importance au plan industriel par la conjonction de plusieurs facteurs :

TABLEAU 1. - Comparaisons entre les différents procédés d'hydroformylation.

| Sociétés | Ruhrchemie BASF | Shell | Union Carbide | Ruhrchemie Rhône-Poulenc |
|------------------------------------|-----------------------------------|--|---|---|
| Système catalytique | Cobalt HCo(CO) ₄ | Cobalt + phosphine HCo(CO) ₃ P(Bu) ₃ | Rhodium + phosphine HRh(CO)(TPP) ₃ | Rhodium + TPPTS HRh(CO)(TPPTS) ₃ |
| T(°C) | 110 à 180 | 160 à 200 | 80 à 120 | 90 à 130 |
| P(bar) à T(°C) | 200 à 300 | 40 à 100 | 10 à 20 | 10 à 100 |
| (métal) (ppm) | 10 ³ à 10 ⁴ | 1 000 à 2 000 | 200 à 500 | 10 à 1 000 |
| P/Rh | – | 4 | 50 | 2 à 300 |
| Productivité (T/h.m ³) | 0,5 à 1 | 0,1 à 0,2 | 0,15 | 0,1 |
| Produits | aldéhydes + alcools | alcools | aldéhydes | aldéhydes |
| Rendement en alcane (%) | 2 à 3 | 10 à 15 | 2 | |
| Rendement en lourds (%) | 3 à 7 | 1 | 0,1 | < 0,5 |
| Sélectivité * | 76 à 81 | 85 à 88 | 92 | > 95 |
| Rendement en n. butanal (%) | 67 | 67 | 90 | > 90 |

* sélectivité = $\frac{\text{n. butyraldéhyde}}{\text{(n + iso) butyraldéhydes}}$

- La forte croissance du marché du butyraldéhyde au cours de la dernière décennie ; utilisé dans les plastifiants, les solvants pour peintures, les tensio-actifs, les additifs pour textiles, sapro-duction mondiale dépasse les quatre millions de tonnes par an.

- Les performances obtenues dès 1967 avec le rhodium en syn- thèse oxo [21, 22] rendaient inéluctable l'obsolescence des anciens procédés au cobalt. Pour s'en convaincre, il suffit de se rapporter au *tableau 1* où sont comparées les performances des différents procédés d'hydroformylation.

- Cette substitution du cobalt par le rhodium impliquait l'absolu- nécessité d'une récupération totale du rhodium et la première solution à ce problème fut apportée par Union Carbide : l'hydro- formylation est effectuée dans un milieu de triphénylphosphine fondue, qui stabilise le rhodium, et le butyraldéhyde produit est extrait par distillation.

L'alternative "TPPTS" apportait donc une autre solution tout aussi intéressante avec un avantage non négligeable : une moins- grande consommation d'énergie à consentir pour la séparation du butanal.

L'approche de la faisabilité industrielle a été effectuée à Rhône- Poulenc.

– La synthèse si laborieuse de la TPPTS a rapidement été prise en compte. De très nettes améliorations ont été apportées sur les trois phases de sa préparation : la sulfonation, la neutralisation, l'isolement [24, 25, 26].

– Les conditions opératoires de l'hydroformylation ont par ail- leurs été optimisées, de façon à augmenter la cinétique de la réaction et à assurer la stabilisation de la phosphine et du com- plexe du rhodium [27].

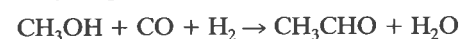
Après l'accord signé entre Rhône-Poulenc et Ruhrchemie en 1982, le développement industriel du procédé a été effectué par Ruhrchemie. Différentes modifications et améliorations furent encore apportées [28, 29, 30] et deux ans plus tard, grâce à la remarquable compétence des spécialistes allemands de la syn- thèse oxo, une première unité de 100 000 t/an démarrait à Ober- hausen, en 1984 ; une deuxième unité vient d'être mise en ser- vice en 1988.

Comme on l'aura compris, ce chapitre constitue, pour nous, une page d'histoire importante que nous souhaitons écrire ainsi. N'illustre-t-elle pas par ailleurs parfaitement notre propos ? Au- delà de l'objectif industriel initial largement atteint, n'y a-t-il pas lieu de considérer également les retombées scientifiques poten- tielles de cette étude ?

La synergie des deux iodures dans l'hydrocarbonylation du méthanol

Jean Gauthier-Lafaye et Robert Perron

La réaction d'hydrocarbonylation du méthanol conduit à l'acétal- déhyde, puis à l'éthanol, par deux réactions consécutives :



L'éthanol, mais surtout l'acétaldéhyde constituent des cibles industrielles intéressantes.

Décrite pour la première fois en 1929 par Dreyfus en catalyse hétérogène [31], la réaction a été reprise en 1951 par I. Wender en catalyse homogène au cobalt [32]. L'augmentation de la vitesse de réaction par addition d'un promoteur halogéné, et notamment de l'iode d'argent ou de cuivre, a été découverte en 1943 par O. Vorbach, G. Wietzel et A. Scheuermann de BASF [33]. En 1952, J. Berty, L. Marko et D. Kallo [34, 35] ont démontré le rôle bénéfique de l'iode et de l'iodure de méthyle et, en 1964, T. Mizoroki et M. Nakayama [36, 37, 38] celui des iodures de sodium, potassium et calcium.

La littérature relativement silencieuse de 1941 à 1973 (sept bre- vets et neuf publications) a littéralement explosé à partir de 1973 (une dizaine de revues générales, plus de 60 brevets).

C'est dans ce contexte que notre étude a démarré en 1976. L'ob- jectif consistait à redécouvrir en quelque sorte la réaction, à en estimer les performances et à en trouver les améliorations poten- tielles. Le système catalytique avait été déjà bien cerné : pour le catalyseur : le cobalt ; pour le cocatalyseur : un dérivé iodé. Une ambiguïté subsistait toutefois quant à la nature exacte du dérivé iodé à adopter : les renseignements donnés par la littérature étaient évasifs, voire incohérents. Étaient décrits l'iode molé- culaire [39], l'iodure de méthyle [40] et l'acide iodhydrique [41], mais aussi les iodures de cobalt [42], de ruthénium [43], d'argent, de cuivre [33], de lithium, de sodium, de calcium [36, 37, 38], de tétraalkyl ammonium ou de phosphonium [41, 44], ainsi que l'io- date de potassium [45].

"Qu'en est-il donc de l'influence de la nature du promoteur iodé ?" Cette interrogation fut l'objet de notre première étude, et nos premiers essais visèrent la comparaison du comportement des différents iodures dans cette hydrocarbonylation du méth- anol catalysée par le cobalt. Ces résultats sont rapportés dans le *tableau 2*.

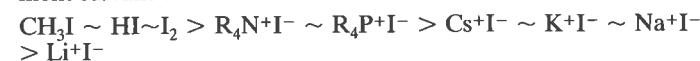
TABLEAU 2. - Influence du promoteur iodé sur la cinétique ini- tiale de l'hydrocarbonylation du méthanol.

| Promoteur iodé | LiI | KI | CsI | MePh ₃ PI | CH ₃ I |
|--------------------|-----|-----|------|----------------------|-------------------|
| Vitesse initiale * | 0,2 | 0,3 | 0,35 | 0,45 | 1 |

Conditions : méthanol = 100 ml ; Co₂(CO)₈ = 0,058 mmol ; I/Co = 100 ; CO/H₂ = 1 ; 250 bar ; 200 °C

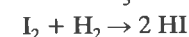
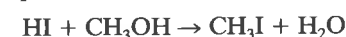
(* vitesse normée à 1 pour CH₃I).

Ces premiers résultats démontrent donc que les iodures ne sont pas équivalents. Par regroupement et recouplement de nos résul- tats avec ceux de la littérature, nous sommes arrivés au classe- ment suivant :



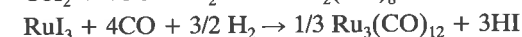
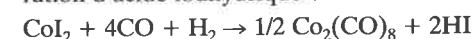
Les différences sont d'autant plus marquées que le rapport I/Co est plus grand, mais le classement reste inchangé, quel que soit ce rapport.

L'équivalence observée entre l'iode moléculaire, l'acide iodhy- drique et l'iodure de méthyle est inattendue : les différences de propriétés chimiques de ces trois composés sont trop grandes pour que le nivellement observé de leurs effets ne soit pas un reflet de leur transformation en un intermédiaire commun : l'io- dure de méthyle. Les réactions suivantes sont en effet connues pour être faciles et rapides en milieu méthanolique :



L'iode et l'acide iodhydrique doivent donc être considérés comme de simples précurseurs de l'iodure de méthyle covalent.

Il en va de même des iodures de cobalt et du ruthénium : les conditions habituelles de l'hydrocarbonylation sont suffisantes pour les transformer *in situ* en Co₂(CO)₈ et Ru₃(CO)₁₂ avec libé- ration d'acide iodhydrique :



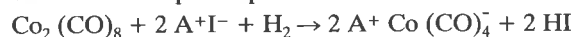
On peut donc admettre une équivalence entre les différents promoteurs iodés ci-après :



Tous ces promoteurs iodés covalents sont donc capables de conduire stoechiométriquement à l'iodure de méthyle. Cette proposition est évidemment rassurante, puisqu'elle apporte une première généralisation ; mais qu'en est-il des iodures ioniques tels que NaI, KI, LiI... ? : l'intermédiaire catalytique serait-il différent de CH_3I ? Une remarque intéressante avait été faite par T. Mizoroki, T. Matsumoto et A. Ozaki [46], concernant la présence d'iodure de méthyle dans le brut réactionnel issu d'essais d'hydrocarbonylation réalisés en présence de cobalt, de ruthénium et d'iodure de sodium. Nous avons confirmé ce résultat dans le cas d'essais effectués avec du cobalt et des iodures de lithium, de potassium, de césium ou de phosphonium, ce qui oblige à écrire une équation du type :



Or on ne détecte pas d'iodure de méthyle quand on chauffe, sans cobalt, ces iodures dans le méthanol : il faut donc admettre une intervention du cobalt dans cette transformation. La réaction suivante rend compte du phénomène observé :



Elle permet de comprendre pourquoi les iodures ioniques sont moins actifs que l'iodure de méthyle : quelle que soit la quantité d'iodure, par exemple de potassium, cet iodure ne pourra jamais développer plus de CH_3I que de cobalt chargé.

Elle peut contribuer à expliquer également certaines "anomalies" relevées dans la littérature quant à l'efficacité respective des différents iodures : plus la concentration de cobalt est grande, plus un iodure ionique se transformera en CH_3I ... donc plus minces seront les différences entre les deux types d'iodures : iodures covalents et iodures ioniques.

L'utilisation d'iodures covalents et iodures ioniques conduit donc dans tous les cas à la formation d'iodure de méthyle, qui peut dès lors être considéré comme le maillon commun à toutes ces catalyses effectuées en présence de dérivés iodés.

Nous avons été alors "tentés" par des essais effectués en présence des deux types d'iodures par exemple CH_3I et KI. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

TABLEAU 3. - Addition de CH_3I à un système Co/KI.

| KI (mmol/l) | CH_3I (mmol/l) | Vitesse initiale * |
|-------------|--------------------------------|--------------------|
| 120 | — | 0,6 |
| — | 6 | 1 |
| 120 | 6 | 4 |

Conditions : $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 0,58 \text{ mol/l}$ méthanol ; 250 bar $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$; 205 °C

(* vitesse initiale normée à 1 pour CH_3I seul).

Il y a effet de synergie entre les deux iodures : la vitesse obtenue avec le système Co/KI/ CH_3I est largement plus grande que la somme des vitesses observées avec Co/KI et avec Co/ CH_3I !

Nous avons confirmé ce résultat par la série d'essais suivante, consistant à ajouter des quantités croissantes de CH_3I à deux systèmes différents Co/KI et Co/ $\text{MeP}^+\text{Bu}_3\text{I}^-$. La figure 1 en rend compte :

Trois conclusions peuvent être dégagées de ces essais :

- La synergie se manifeste quel que soit l'iodure ionique.
- La nature de l'iodure ionique détermine toutefois l'amplitude de la synergie ; ainsi $\text{MeP}^+\text{Bu}_3\text{I}^-$ est supérieure à KI.
- L'intersection des courbes expérimentales avec l'axe des abs-

Vitesse initiale (unité arbitraire)

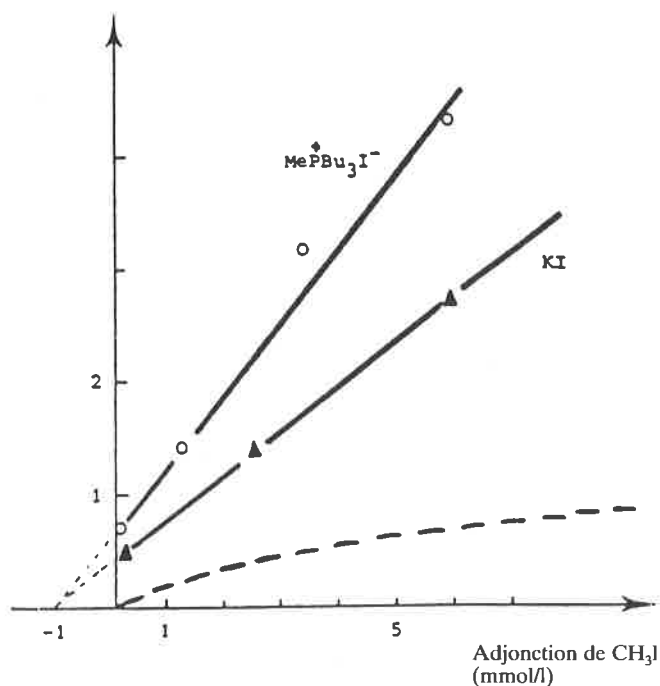
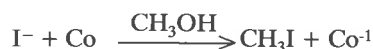


FIGURE 1. - Influence de l'adjonction de CH_3I à un catalyseur Co/ A^+I^- sur la vitesse initiale.

Composition : $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 0,6 \text{ mmol/l}$ de méthanol ; 250 bar ; $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$; 205 °C (la courbe en pointillé représente la variation de la vitesse initiale lorsqu'on utilise CH_3I seul).

cisses est indépendante de la nature de A^+I^- . L'abscisse à l'origine correspond à une quantité de CH_3I de l'ordre de -1 mmol, soit pratiquement la quantité du cobalt chargé : 1,2 mAtg sous forme de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. On vérifie ainsi notre hypothèse :



La formation de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entraîne celle de CH_3I à raison de 1 mmol par mAtg de cobalt Co^0 réduit en Co^- .

Sur un plan plus quantitatif, le tableau 4 rapporte les sélectivités et les productivités en acétaldéhyde obtenues avec le système Co/KI/ CH_3I .

La sélectivité en acétaldéhyde reste très élevée quelle que soit l'adjonction de CH_3I . Quant à la productivité, elle atteint dans le dernier essai 2 200 moles d'acétaldéhyde par heure et par atome-gramme de cobalt : ceci correspond à un cycle catalytique toutes

TABLEAU 4. - Influence de l'adjonction de CH_3I à un système Co/KI sur la sélectivité et la productivité en acétaldéhyde.

| CH_3I ajouté (mmol) | Σ Rendements (%) | Sélectivité (%) | | | Productivité AcH | |
|-------------------------------------|-------------------------|-----------------|------|------|------------------|----------|
| | | AcH | EtOH | AcOH | g/h.l | g/h.g.Co |
| 0 | 4,2 | 93 | — | 7 | 28 | 400 |
| 0,23 | 14,5 | 91 | — | 9 | 94 | 1 360 |
| 0,57 | 17,6 | 89 | 0,9 | 10 | 113 | 1 650 |

AcH = acétaldéhyde ; EtOH = éthanol ; AcOH = acide acétique. Méthanol = 100 ml ; KI = 12 mmol ; Co = 0,117 mAtg ; $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$; 250 bar ; 205 °C ; 1,5 h.

les 1,5 seconde. Le cobalt "travaille" alors avec une efficacité comparable à celle observée avec le rhodium dans les réactions de synthèse "oxo" ou de carbonylation du méthanol.

Cette synergie est évidemment très intéressante au plan pratique ; elle apporte de plus une explication au rôle des iodures ioniques. L'activation du méthanol passe toujours, quelle que soit la nature de l'iodure, covalent ou ionique, par la formation d'iodure de méthyle qu'on peut écrire de façon très classique :

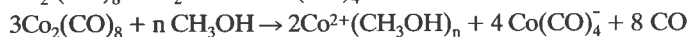
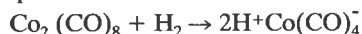


L'iodure de méthyle est ensuite transformé en acétaldéhyde par la réaction suivante catalysée par le cobalt :

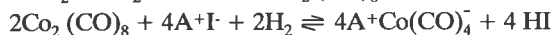
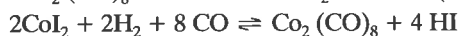


Nous pensons que l'entité catalytique "Co" est dans tous les cas l'anion $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, avec toutefois une différence fondamentale quant à la nature du cation associé à $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.

Dans le cas des iodures covalents, le cation associé ne peut être que H^+ ou Co^{2+} , comme l'illustrent les réactions suivantes :



En présence d'iodure ionique, les équations suivantes rendent compte de la formation de $\text{Co}(\text{CO})_4^- \text{A}^+$:



La présence d'iodure ionique A^+I^- induit la formation d'une espèce catalytique $\text{Co}(\text{CO})_4^- \text{A}^+$, que l'on peut considérer comme une paire d'ions libres, bien plus réactive que $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ou $\text{Co}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. La dissociation de $\text{Co}(\text{CO})_4^- \text{A}^+$ est évidemment dépendante du cation A^+ : on explique alors les différences observées entre iodures ioniques, par exemple celle entre KI et MePPf_3I .

Les réactions précédentes font état, par ailleurs, de la formation de HI, lequel, après réaction avec le méthanol, conduit à CH_3I , à raison d'une mole par atome-gramme de cobalt, en accord avec le fait expérimental observé.

La synergie entre iodures covalents et iodures ioniques peut s'interpréter de la façon suivante :

- Les iodures covalents assurent la présence du maillon CH_3I , mais sont pénalisés par une espèce catalytique paresseuse.

- Les iodures ioniques, au contraire, génèrent un anion $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ très actif, mais en contrepartie ne libèrent que des quantités faibles d'iodure de méthyle.

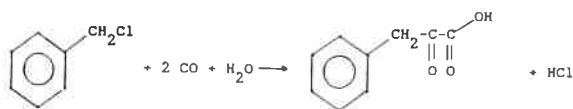
- La conjugaison des iodures covalents et des iodures ioniques permet de pallier les deux inconvénients.

En d'autres termes, les iodures *covalents* assurent l'activation du *substrat*, en l'occurrence le méthanol, alors que les iodures *ioniques* modifient la nature même du *catalyseur* et en augmentent l'activité. Cette conceptualisation de la synergie "dite des deux iodures" nous a permis de l'étendre à bien d'autres catalyses (pour en savoir plus : Méthanol et (and) carbonylation, Jean Gauthier-Lafaye et Robert Perron, *Éditions Technip*, 1986).

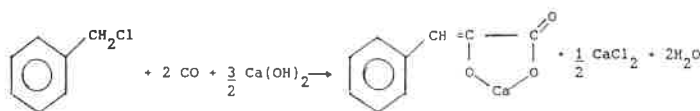
La double carbonylation du chlorure de benzyle

Robert Perron, Philippe Leconte, Bernard Besson et Philippe Coste

La réaction conduit à l'acide phénylpyruvique, ce qui correspond à une double insertion d'oxyde de carbone sur le substrat de départ.



En fait, la réaction est conduite en présence d'une base et, d'une façon avantageuse, en présence d'hydroxyde de calcium : l'acide phénylpyruvique est ainsi obtenu sous la forme énolisée de son sel de calcium :



La catalyse est assurée par l'anion $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.

Cette réaction a été découverte dans nos laboratoires en 1974 [47]. Elle s'applique à tous les chlorures benzylés diversement substitués sur le noyau aromatique et a été étendue, comme on le verra, à d'autres types de substrats. Pour la petite histoire, la réaction a été trouvée dans le contexte suivant : notre étude portait alors sur la carbonylation du chlorure de benzyle en phénylacétate de calcium ; systématiquement, nous enregistrons un défaut de quelques pour-cent au bilan de la réaction. Ce constat nous a alors incités à aller chercher le manque au bilan, c'est-à-dire le sous-produit : c'était l'acide phénylpyruvique. Une étude systématique des paramètres de la réaction nous a alors permis

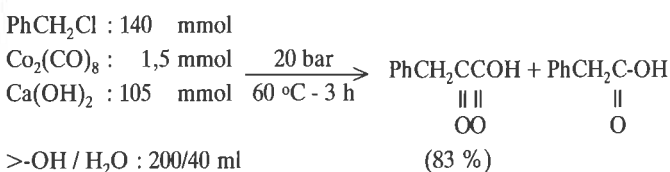
de transformer ces quelques pour-cent en une sélectivité de double carbonylation supérieure à 80 %. Il est également à mentionner que, quelques mois plus tard, Hervé Desabbayes redécouvrait cette réaction en catalyse de transfert de phases [48].

Trois facteurs régissent la sélectivité en acide phénylpyruvique, le "sous-produit" étant bien évidemment l'acide phénylacétique :

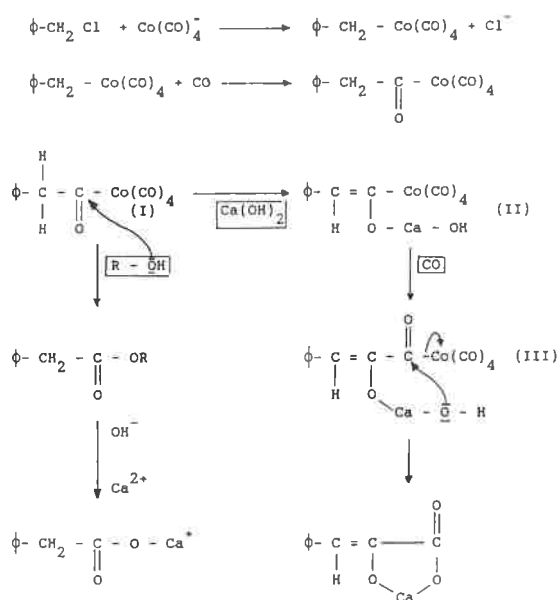
- l'utilisation comme solvant d'un milieu hydroalcoolique, avec un alcool encombré, tel que l'isopropanol ou le tertiobutanol,
- l'emploi d'un hydroxyde alcalinoterreux, la chaux convenant particulièrement bien,
- une pression d'oxyde de carbone minimale ; cette exigence n'est toutefois pas draconienne dans la mesure où 20 bar sont largement suffisants.

Ces trois remarques expérimentales nous ont permis d'atteindre l'essai type de laboratoire suivant et de proposer un mécanisme réactionnel [49].

L'essai type :



Le mécanisme réactionnel



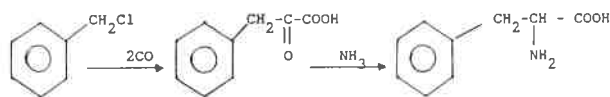
La sélectivité de la réaction est indépendante du taux de transformation du chlorure de benzyle : ceci signifie que les deux produits principaux : l'acide phénylpyruvique et l'acide phénylacétique se forment parallèlement à partir d'un même complexe intermédiaire, très certainement l'acylcobalt carbonyle (I).

Ce dernier a deux possibilités : ou bien réagir avec l'alcool pour conduire à l'ester de l'acide phénylacétique, qui sera en grande partie saponifié *in situ*, ou bien se transformer en une forme énolisée (II). Celle-ci est alors capable d'insérer une deuxième molécule d'oxyde de carbone pour conduire à un intermédiaire bêta énol acylcobalt carbonyle (III) ; après attaque intramoléculaire par l'hydroxyde de calcium, celui-ci libère le sel de calcium de l'acide phénylpyruvique et l'espèce catalytique initiale $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.

L'influence des trois facteurs principaux s'explique parfaitement : l'encombrement de l'alcool restreint son attaque sur l'acylcobalt (I) ; la chaux intervient très certainement sur l'équilibre céto-énolique, mais aussi par la divalence du calcium sur l'ultime attaque intramoléculaire ; la pression d'oxyde de carbone favorise la deuxième insertion.

Ce mécanisme a été récemment confirmé par Foa [50].

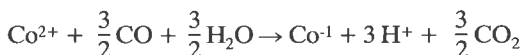
L'implication industrielle de la réaction de double carbonylation est importante : il s'agit de l'accès relativement facile aux acides aminés. C'est ainsi que le chlorure de benzyle devient une matière première privilégiée pour atteindre la phénylalanine en deux étapes :



On connaît l'importance de la phénylalanine, en particulier dans

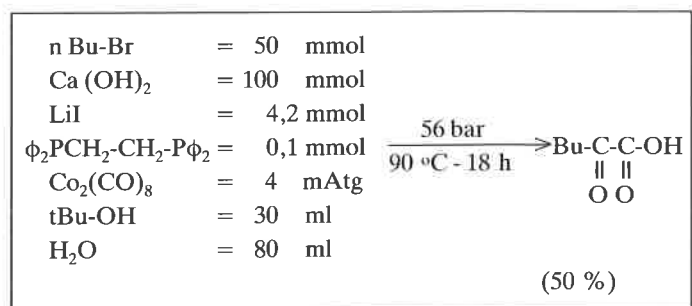
son utilisation pour l'édulcorant *Aspartame*.

De nombreux travaux de développement ont été menés à Rhône-Poulenc, nous permettant de prétendre à un procédé de phénylalanine très compétitif. Nous mentionnerons la très belle synthèse du catalyseur $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ mise au point dans ce contexte de développement. Il s'agit d'une réduction, sous basse pression d'oxyde de carbone, de Co^{2+} en Co^- [51].

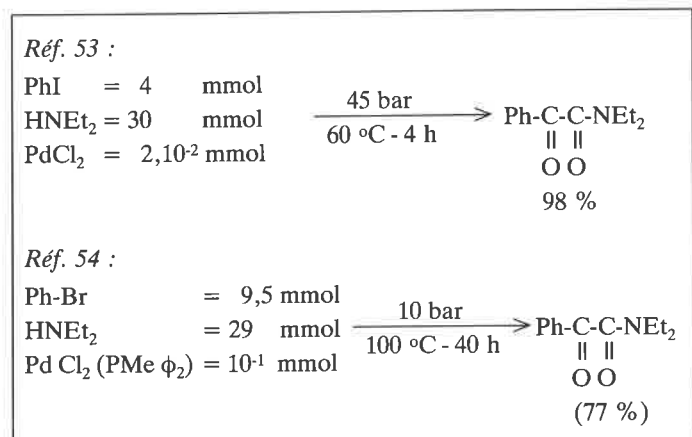


Elle peut être réalisée en milieu hydroalcoolique, en présence d'hydroxyde de calcium, c'est-à-dire dans le même milieu que celui de la double carbonylation du chlorure de benzyle. La condition pour réussir cette réduction d'un Co^{2+} en $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ est l'utilisation des dérivés soufrés en quantité catalytique !

La réaction de double carbonylation a été étendue par Ethyl Corp. aux halogénures d'alkyle [52] ; elle ne marche en fait que sur les bromures d'alkyle primaires ou secondaires. Elle nécessite de plus la présence de cocatalyseurs et, d'une manière générale, elle est moins performante que la double carbonylation des chlorures de benzyle, comme en témoigne l'exemple suivant :

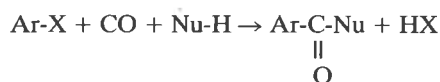


Il est par ailleurs possible de réaliser la double carbonylation des halogénures aromatiques en cétoamides ou en cétoesters [53, 54]. La réaction n'est possible qu'avec les dérivés iodés ou bromés ; catalysée par le palladium, elle relève d'un mécanisme différent de celui de l'acide phénylpyruvique. Les exemples suivants extraits respectivement des références [53] et [54] donnent une idée des conditions opératoires et des résultats obtenus.



Carbonylation des halogénures aromatiques

Norbert Bluthé



avec NuH = H₂, H₂O, ROH, RR'NH

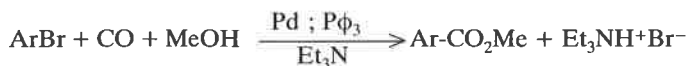
Cette réaction développée initialement par R.F. Heck [55] peut être catalysée par le nickel, le cobalt ou le palladium. Ce dernier métal est de loin le plus actif : aussi nous limiterons-nous à cette catalyse dont les caractéristiques générales sont les suivantes :

- la réaction ne marche que pour les composés bromés ou

iodés ;

- il est indispensable d'utiliser une base (Et₃N le plus souvent) ;
- la présence d'un ligand est nécessaire pour tenir le catalyseur en solution : la triphénylphosphine est fréquemment choisie pour assurer ce rôle.

Alkoxy-carbonylation



En présence de méthanol, la carbonylation des bromoaromatiques conduit à la formation des esters correspondants. Nous avons choisi cette réaction comme modèle pour une étude [56] dont l'objectif était de déterminer l'influence des substituants sur la vitesse de réaction. Cette étude nous a permis, par ailleurs, d'évaluer les limites de la réaction et d'en confirmer l'approche mécanistique proposée antérieurement.

Conditions générales de la carbonylation

Ar-Br/Pd (OAc)₂ / Pφ₃ / Et₃N = 50/1/5/60 mmol
 MeOH = 20 ml ; θ = 120 °C ; P = 30 bar
 Réacteur Prolabo de 125 ml en inox

a) Effet du substituant en para du brome

Les résultats du tableau 5 montrent que :

- les groupes électro-attracteurs, par effet mésomère ou inductif, accélèrent la réaction,
- inversement, les groupes électro-donneurs diminuent très fortement la vitesse de réaction.

En ce qui concerne plus particulièrement le p.bromophénol et la p.bromo diméthyl-aniline, le palladium précipite sous forme métallique. La même observation a été faite par R.F. Heck [58] pour la vinylation des bromures aromatiques catalysée par le palladium.

TABLEAU 5.

| p-ZPhBr Z = | CO ₂ Me | CF ₃ | Cl | F | H | OMe | OH | NMe ₂ |
|----------------------------------|--------------------|-----------------|----|---|---|-----|----|------------------|
| k ₂ /k _H * | 4,5 | 4 | 3 | 1 | 1 | 0,2 | 0 | 0 |

* Rapport des constantes de vitesse (par rapport à celle du bromobenzène).

b) Influence de la position du substituant (tableau 6)

En méta du brome les groupements électro-attracteurs sont également activants mais dans une moindre mesure comparée à la position para. Les groupements électro-donneurs tel que le méthoxy n'ont pas d'effet.

Enfin en ortho du brome : tous les groupements sont désactivants ce qui est dû à leur encombrement stérique.

Ces résultats peuvent être corrélés à partir de l'activation de la liaison carbone-brome par le palladium.

c) Mécanisme

Dans la figure 2 ci-dessous, on trouvera le mécanisme de carbonylation au palladium le plus couramment admis.

TABLEAU 6.

| Substrat | k ₂ /k _H |
|----------------------------|--------------------------------|
| PhBr | 1 |
| 4 MeCO ₂ -Ph-Br | 4,5 |
| 3 MeCO ₂ -Ph-Br | 2,5 |
| 4 CF ₃ -Ph-Br | 4 |
| 3 CF ₃ -Ph-Br | 3 |
| 2 CF ₃ -Ph-Br | 0,5 |
| 4 Cl-Ph-Br | 3 |
| 2 Cl-Ph-Br | 0,4 |
| 4 MeO-Ph-Br | 0,2 |
| 3 MeO-Ph-Br | 1 |
| 2 MeO-Ph-Br | 0,4 |

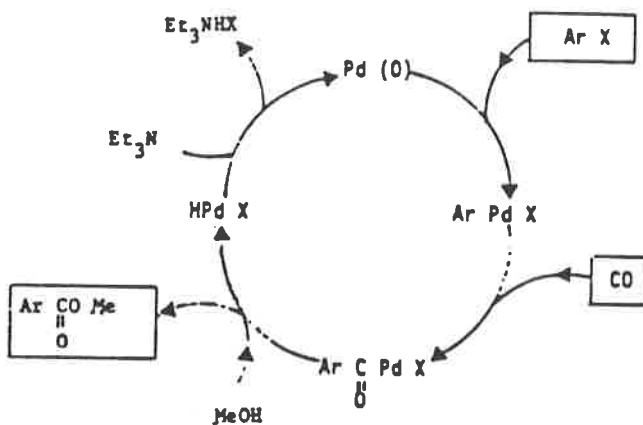
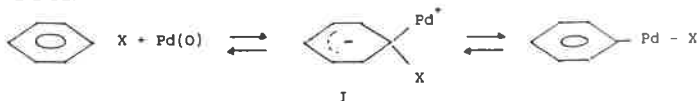


FIGURE 2.

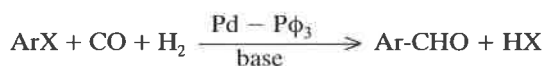
L'espèce métallique active est un complexe du palladium (0). Ayant montré par ailleurs que la réaction était d'ordre 1 par rapport au métal et à l'halogénure aromatique, il s'ensuit que l'étape cinétiquement déterminante est l'addition oxydante de l'halogénure sur le palladium. Comme l'ont déjà proposé certains auteurs [57, 59], compte tenu du caractère nucléophile du palladium (0), cette étape peut être considérée comme une attaque nucléophile du métal sur le carbone portant l'halogène, donnant ainsi naissance à un intermédiaire de type I. Un réarrangement dans la sphère de coordination du palladium donne l'espèce Ar-Pd-X.



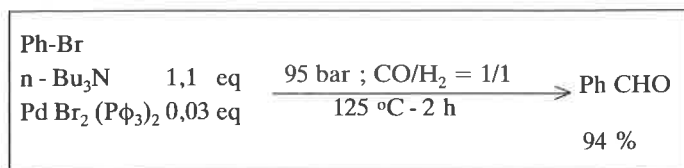
Les effets de substituants décrits dans les paragraphes précédents analogues à ceux observés dans les substitutions nucléophiles aromatiques s'interprètent parfaitement en ces termes.

Le mécanisme que nous venons de décrire peut être étendu à toutes les carbonylations d'halogénures aromatiques catalysées par le palladium. Toutefois, les caractéristiques cinétiques peuvent différer : ceci sera illustré par l'hydrocarbonylation.

Hydrocarbonylation



L'hydrocarbonylation permet, en présence de CO et H₂, de transformer un halogénure aromatique en aldéhyde. On trouvera ci-dessous un exemple type emprunté à un brevet de R.F. Heck [60].

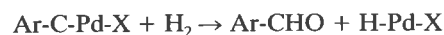


Une étude cinétique de la réaction a été réalisée par H. Yoshida et coll. [61] : les résultats comparés à ceux de l'alkoxycarbonylation figurent dans le tableau 7.

TABLEAU 7.

| Hydrocarbonylation | Alkoxycarbonylation |
|---------------------------------|---------------------|
| Ordre 0 en Ar-X | Ordre 1 en Ar-X |
| Ordre 1 en Pd | Ordre 1 en Pd |
| Ordre positif en H ₂ | |

Il ressort donc que l'étape cinétiquement déterminante de l'hydrocarbonylation est l'hydrogénolyse de l'acylpalladium II.



Le mécanisme de cette étape, nous est inconnu : plusieurs schémas sont envisageables, mais rien pour l'instant ne permet de trancher (voir figure 3).

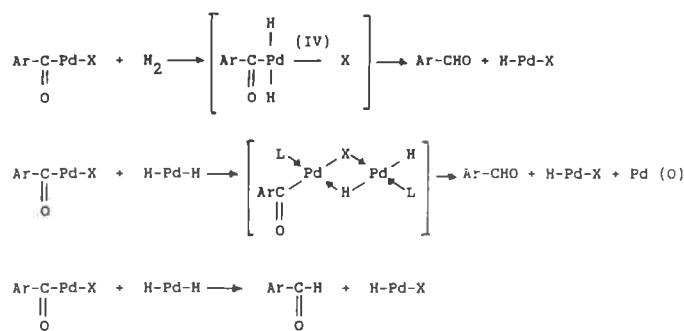


FIGURE 3.

III. Conclusions

Comme toute entreprise humaine, la recherche, même industrielle, n'échappe pas complètement aux phénomènes de modes... et la mode de l'oxyde de carbone est passée.

Cette désaffection nouvelle après tant d'engagement ne fait que traduire la confiance retrouvée du monde occidental dans un pétrole durablement économique et facilement accessible ; elle souligne également la déception des industriels et des chercheurs devant la faiblesse des résultats "tangibles", c'est-à-dire des réalisations industrielles, au vu des efforts consentis et de l'argent dépensé.

Ces jugements un peu hâtifs, que l'on entend un peu partout aujourd'hui, sont à notre sens excessifs et injustes.

Excessifs parce qu'on oublie que la découverte et l'exploitation d'un nouveau "grand" procédé de la chimie de base sont de toutes façons choses exceptionnelles. Et arriver à trouver puis industrialiser un nouveau procédé "oxo" (Ruhrchemie - Rhône-Poulenc) et un nouveau procédé "anhydride acétique" (Eastman-Kodak) dans une seule décennie constitue déjà une performance remarquable ; sans compter les procédés "oxalate" (Ube), "malonate" (Denki Kagaku, Dynamit Nobel...), "carbonate d'alkyle" (ENI)...

Ces jugements sont par ailleurs injustes dans la mesure où l'ensemble des travaux réalisés dans le domaine de l'oxyde de carbone a considérablement élargi nos connaissances en chimie organométallique, en catalyse homogène comme en hétérogène. Les nouveaux sujets "à la mode" vont bien évidemment profiter de ces connaissances, des nouveaux concepts comme des nouveaux catalyseurs.

Et comme le disait toujours notre patron, Yves Colleuille, aux jeunes ingénieurs embauchés : "En recherche industrielle, on peut ne pas aboutir, mais on n'a pas le droit de n'avoir pas appris".

Bibliographie

- [1] J. Chatt et Sahrland, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 276.
- [2] H. Schindlbauer, *Monat. Chem.*, **1965**, 96, 2051.
- [3] E. Kuntz, Rhône-Poulenc Chimie de base, FR 2.314.910 20.06.1975.
- [4] E. Kuntz, Rhône-Poulenc Chimie de base, FR 2.349.562 29.04.1976.
- [5] J. Jenck et E. Kuntz, Rhône-Poulenc Chimie de base, FR 79/26.994, 31.10.1979.
- [6] E. Kuntz, Rhône-Poulenc Chimie de base, FR 2.338.253 13.01.1976.
- [7] E. Kuntz, Rhône-Poulenc Chimie de base, FR 2.366.237 27.07.1976, US 4 142 060, 21.07.1977.
- [8] D. Morel, Rhône-Poulenc Santé, EP 44.771, 10.07.1980.
- [9] D. Morel, Rhône-Poulenc Santé, FR 2.541.675, 24.02.1983.
- [10] G. Mignani et D. Morel, Rhône-Poulenc Santé, FR 2.561.641, 22.03.1984.
- [11] G. Mignani et D. Morel, Rhône-Poulenc Santé, FR 2.569.403 23.08.1984.
- [12] J.M. Basset et coll., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4320.
- [13] Ph. Kalck et coll., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 147.
- [14] Ph. Kalck et coll., *New J. Chem.*, **1987**, 11, n° 8-9, 601.
- [15] B. Besson, Ph. Kalck et A. Thorez, EP-A-0.179.004 16.10.1984.
- [16] H. Patin et coll., *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2922-2924.
- [17] H. Patin et coll., *J. Organometallic Chem.*, **1987**, 335, C 13-16.
- [18] H. Patin et coll., *Tetrahedron Letters*, **1987**, 28, n° 22, 2507-2510.
- [19] Ch. Larpent, thèse de doctorat de l'université de Rennes, 04.03.1987.
- [20] D. Sinou, *Bull. Soc. Chim. de France*, **1987**, n° 3, 480-486.
- [21] A. Sivade, thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 13.11.1987.
- [22] G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 3133 ; FR 1.459.643 (1964).
- [23] R.L. Pruet, Union Carbide, US 3.499.932 (1967).
- [24] D. Morel, J. Jenck, Rhône-Poulenc Recherche, FR 2.550.202, 03.08.1983.
- [25] C. Varre, M. Desbois, J. Nouvel, Rhône-Poulenc Recherche, FR 2.561.650, 26.03.1984.
- [26] J.L. Sabot, Rhône-Poulenc Chimie de base, EP 0.104.967 31.08.1982.

- [27] J. Jenck, Rhône-Poulenc Industries, FR 2.478.078 12.03.1980.
- [28] B. Cornils, J. Hibbel, W. Konkol, B. Lieder, J. Much, V. Schmidt, E. Wiebus, Ruhrchemie, EP 0.103.810 07.09.1983.
- [29] B. Cornils, W. Konkol, H. Bach, G. Dambkes, W. Gick, W. Greb, E. Wiebus, H. Bahrmann, Ruhrchemie, EP 0.158.246 10.04.1984.
- [30] J. Hibbel, G. Kessen, W. Konkol, B. Lieder, E. Wiebus, H. Kalbfeu, H. Bach, Ruhrchemie, EP 0.111.257 12.11.1982.
- [31] H. Dreyfus, FR 697.726 (1929) ; FR 697.727 (1929) ; FR 697.896 (1929).
- [32] I. Wender, R.A. Friedel et M. Orchin, *Science*, **1951**, 113, 206.
- [33] BASF, DE 877598 (1943).
- [34] J. Berty, L. Marko et D. Kallo, *Magyar Kemia FPolyorat*, **1956**, 62, 94.
- [35] J. Berty, L. Marko et D. Kallo, *Chem. Techn.*, **1956**, 5, 260.
- [36] J. Mizoroki et M. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1964**, 37, 236.
- [37] J. Mizoroki et M. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1965**, 38, 1876.
- [38] J. Mizoroki et M. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, 41 (7), 1628-1633.
- [39] Commercial Solvents Corp., BE 618 413 (1961).
- [40] H. Bahrmann et B. Cornils, *Chem.-Ztg*, **1980**, 104 (2), 39-44.
- [41] M. Roper *et al.*, *J. Mol. Catal.*, **1982**, 17 (2-3), 315-322.
- [42] Shell Int Res Mij BV, FR 2 314 166 (9 juin 1975).
- [43] Mitsubishi Gas Chem Ind, J. 57114541 (1 mai 1981).
- [44] J. Gauthier-Lafaye, R. Perron et Y. Colleuille, *J. Mol. Catal.*, **1982**, 17 (2-3), 339-347.
- [45] Nippon Kasu Kagaku, US 3 356 734 (1963).
- [46] T. Mizoroki *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 52 (2), 479.
- [47] R. Perron (Rhône-Poulenc), BF 2 297 200 (1975).
- [48] H. Desabbayes *et al.*, *J.C.S., Chem. Comm.*, **1978**, 1030.
- [49] R. Perron et coll. (Rhône-Poulenc), résultats non publiés.
- [50] Foa et coll., *J. Organometallic Chem.*, **1983**, 243, 87-94.
- [51] J. Gauthier-Lafaye (Rhône-Poulenc), EP 0 108 698 (1982).
- [52] Ethyl Corporation, WO 84 02 699 (13.1.83).
- [53] T. Kobayashi et coll., *J.* 58.213.745.
- [54] A. Yamamoto et coll., *J.* 58.152.846 ; *Pure and Appl. Chem.*, **1985**, 57, 1709.
- [55] A. Schoenberg, I. Bartoletti et R.F. Heck, *J. Org. Chem.*, **1974**, 3318 ; US 3 988 358 (10.05.1974).
- [56] Rhône-Poulenc, résultats non publiés.
- [57] P. Fitton et E.A. Rick, *J. Organometallic Chem.*, **1971**, 287.
- [58] R.F. Heck, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, 50, 691.
- [59] K.S.Y. Lau, P.K. Wong et J.K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1976**, 5832 ; J.F. Fauvarque et F. Pfluger, *J. Organometallic Chem.*, **1981**, 419.
- [60] R.F. Heck, US 3 960 932 (10.10.1974).
- [61] H. Yoshida et coll., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, 1981.

Bientôt trop peu d'universitaires qualifiés pour assurer la relève de l'enseignement de la chimie en Allemagne Fédérale ?

Le nombre de jeunes scientifiques qualifiés et habilités sera-t-il suffisant au cours des années 90 pour remplacer les professeurs titulaires d'une chaire C3 ou C4 partis à la retraite ? Les salaires plus élevés et les conditions de travail plus attrayantes de l'industrie chimique détourneront-ils les meilleurs éléments des carrières universitaires ? Malgré des chiffres alarmants, les professeurs de l'enseignement supérieur restent modérément optimistes.

Depuis environ un an, les professeurs de chimie des universités de République Fédérale d'Allemagne s'interrogent sur les possibilités à pourvoir, pendant les années 90, les postes des professeurs des catégories C3 et C4 en scientifiques qualifiés.

Au début de l'année 1988, trois organiciens de Marburg, R.W. Hoffmann, G. Boche et M.T. Reetz, ont remis au "Fonds der Chemischen Industrie" un mémorandum analysant la situation en chimie organique. Selon ce rapport, quarante et une (soit 54 %) des chaires de chimie organique deviendraient vacantes au cours de la courte période 1992-2000 par suite de départs à la retraite. La relève issue du vivier des professeurs C3 sera pratiquement nulle. En effet, environ 40 % de la centaine de professeurs de cette catégorie auront alors atteint l'âge de la retraite, les autres n'entrant plus en ligne de compte en raison de leur âge pour une promotion à l'échelon C4.

Le mémorandum des chimistes de Marburg est très clair quant à ses conclusions : compte tenu de cette situation, les chaires vacantes ne pourront plus être pourvues, même si l'État supprime quelques postes de professeurs par suite d'une baisse du trop-plein des effectifs dans les universités. Si la situation ne change pas, on devra davantage faire appel à des collègues de l'étranger et de l'industrie. Ponctuellement, des placements excellents pourront ainsi être réalisés mais, globalement, ceux qui, normalement, n'auraient pas été sélectionnés sur des critères de qualité finiront par se placer. Cela conduira à une baisse du niveau en chimie dans les universités et sera déterminant pour la qualité de la formation à la recherche pendant une génération.

Il est vraisemblable que cette situation soit identique à celle des autres spécialités de la chimie : selon les chiffres avancés par le bureau fédéral de la statistique, le nombre d'habilitations en chimie aurait reculé de façon plus ou moins continue, entre 1976 et 1986, de 62 à 42 avec un minimum en 1984/1985. La biochimie introduit une certaine incertitude à ces chiffres, car les habilitations dans ce domaine se déroulent partiellement dans les instituts de biologie et médecine. D'une façon générale, la biologie semble connaître moins de problèmes de renouvellement : le

nombre annuel d'habilitations pour cent chaires C3 et C4 confondues est actuellement de 9,4 en biologie, contre 4,7 en chimie et 6,4 en physique. En biologie, le nombre d'habilitations est à la hausse : on en enregistrerait 55 en 1976, 62 en 1986, alors que la tendance est également à la baisse en physique où le nombre d'habilitations est passé de 65 à 53 dans le même intervalle, ce qui correspond cependant à une baisse moins sensible que celle enregistrée en chimie.

L'Université n'attire plus

La carrière universitaire n'est ostensiblement plus attrayante pour la relève scientifique. Bien qu'elle ne l'ait jamais été particulièrement, elle constituait cependant, pour les jeunes scientifi-

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Des contacts établis l'an passé avec notre société sœur allemande, la Gesellschaft Deutscher Chemiker nous ont conduits à penser qu'il serait opportun, pour notre bénéfice réciproque, de procéder à des publications communes de textes entre *Nachrichten* et *L'Actualité Chimique*.

Vous verrez donc apparaître, dans les mois qui viennent, des textes abordant des sujets d'intérêt scientifique général ou traitant des divers aspects de notre discipline, qu'ils soient d'ordre industriel ou éducatif.

Nous commençons aujourd'hui par une analyse de la situation future des chaires de chimie dans les universités allemandes. Des accents qui rappellent d'autres paroles entendues récemment à Paris au Forum Chimie-Centre. Dommage que l'unité européenne soit déjà réalisée... en matière de lamentations justifiées !

ques passionnés de recherche, la seule chance de se consacrer librement et de façon déterminée à celle-ci. Aujourd'hui, l'industrie offre bien plus de possibilités qu'autrefois pour mener à bien, avec de réelles libertés, une recherche exigeante, de sorte que bien des chimistes motivés par la recherche y trouvent des conditions de travail attrayantes. Telles sont, selon le rapport de Marburg, les raisons du désenchantement pour l'habilitation. Le professeur Hoffmann a évoqué ceci lors d'une interview accordée au magazine *Nachrichten* : « d'un côté, l'intérêt pour l'Université a baissé, de l'autre celui pour d'autres emplois a gagné du terrain. En discutant ces dernières années avec des candidats potentiels à l'habilitation, il apparaît que la stabilité des emplois dans les établissements du supérieur constitue un facteur déterminant. A l'époque où j'ai passé mon habilitation existaient les chaires de "Dozent". Cette situation n'était pas particulièrement intéressante, mais elle était suffisante. Celui qui débutait un travail d'habilitation avait au moins la certitude de pouvoir nourrir sa famille en fin de parcours. Après la réforme de l'enseignement supérieur au cours des années 70 qui avait supprimé la fonction du "Diätendozent", les postes d'assistants, liés par un contrat de six ans, avaient été créés ; ces emplois ne sont pas adaptés au système allemand car pour ces personnes il n'existe, en dehors de l'enseignement supérieur, aucun débouché. Autrement dit, ceux qui veulent aujourd'hui préparer une habilitation devront encourir un risque professionnel supérieur à celui que nous avons pris à notre époque. Les jeunes expriment cela en disant : je ne peux pas exiger de ma famille qu'elle accepte de me voir occuper un emploi incertain. Bien entendu, ils le feraient certainement s'il n'y avait rien de plus attrayant. Il ressort cependant des discussions avec ceux partis au cours de ces dernières années dans l'industrie que les conditions de travail y sont devenues plus intéressantes, moins pour ce qui concerne le nombre de laborantins ou les équipements de laboratoire que pour les problèmes posés. Les libertés que l'on accorde à ces gens dans l'industrie sont aujourd'hui bien plus grandes que celles que l'on pouvait oser espérer il y a vingt ans. Et c'est là que l'écart se creuse. D'un côté les problèmes industriels sont devenus scientifiquement plus exigeants et plus intéressants, de l'autre la sécurité financière qu'apporte l'Université a diminué. La solution politique juste serait de re-crée des emplois de "Diätendozent" : le retour à cette situation ne pourra cependant pas s'opérer rapidement ».

Mais est-ce uniquement l'État qui, par suite d'erreurs de prévisions, assèche l'Université ? Par ses propositions alléchantes, l'industrie est-elle la seule responsable de l'engouement des meilleurs jeunes chimistes pour la voie de l'industrie ? La chimie elle-même ne serait-elle pas aussi un peu en faute si les jeunes s'en désintéressent ? Monsieur H. Kleinstück, secrétaire d'État au ministère des Sciences et de la Culture du Pays de Hesse, ne voit pas le problème ainsi : "La faute n'est pas la chimie, c'est un problème démographique. Actuellement, il y a, pour la chimie, 813 chaires des catégories C4 et C3 et environ 2 500 thésards. Depuis 1983 la moyenne annuelle des thèses soutenues est de 1107. Le nombre d'habilitations n'a malheureusement pas cessé de diminuer et a atteint un minimum en 1984 et 1985 ; depuis cette date, ce nombre est à nouveau en hausse. Nous, au ministère, ne pensons pas qu'il y aura, pendant les années 90, de dramatiques problèmes de recrutement. Nous avons évalué le nombre de postes qui deviendront vacants : 24 entre 1986 et 1990, 35 entre 1991 et 1995 et 42 entre 1996 et l'an 2000. Une quarantaine d'habilitations soutenues par an devraient donc permettre de maintenir les effectifs". Pour ce qui est de l'attrait de la chimie, le professeur Quinckert, organicien à l'université de Francfort, pense que l'Université doit faire son autocritique : "Si l'attrait de l'Université a vraiment baissé, c'est certainement en raison des barrières de la bureaucratie". Ce reproche s'adresserait plutôt à l'État pour son manque de flexibilité. J'aimerais maintenant faire un reproche aux enseignants universitaires qui manquent également de flexibilité. Je crois que, précisément dans le domaine de la chimie, les subdivisions traditionnelles peuvent apparaître aux jeunes plus stériles qu'elles ne le sont. Nous devons, en tant qu'enseignants universitaires, favoriser les possibilités d'extensions interdisciplinaires souvent absentes. Alors que pendant plus de cent ans la structure des molécules constituait la préoccupation majeure, c'est maintenant leur fonction qui intéresse davantage, ce sont les propriétés physi-

ques d'un matériau, les propriétés biologiques d'une substance qui représentent, au-delà de l'interprétation structurale, les objectifs à atteindre. Ce dépassement n'a pour l'instant pas suffisamment été réalisé. Encore un mot sur l'attrait de la chimie : je me souviens que, lorsqu'en 1973, avec Monsieur Nöth, nous avons établi un rapport sur la situation de la chimie dans les états fédéraux où la réforme de l'enseignement supérieur était en vigueur, il y a eu beaucoup de plaintes et de lamentations de la part des enseignants sur ce qu'étaient devenues les choses. Elles étaient en partie justifiées. Mais dix ans de mécontentement ne l'étaient certainement pas. Si l'intérêt des jeunes a baissé c'est aussi à cause de la contre-publicité faite par de nombreux enseignants. Ceux qui font des reproches à l'État ou, mieux, qui proposent des solutions aux problèmes, doivent d'abord réfléchir à leur propre situation. Une certaine autoanalyse est absolument indispensable. Il y a un autre point que j'aimerais aborder : la bureaucratisation qui a accompagné la réforme de 1970 a supprimé une chose importante : la responsabilité personnelle des membres du corps enseignant vis-à-vis de la relève. Formellement, il n'y a jamais eu de "Habilitationssvater", mais il y a toujours eu une personne qui se considérait comme responsable des jeunes évoluant dans son environnement et qui, quelle que fût sa situation, partageait comme cela se fait normalement dans une famille. Aujourd'hui, ce sont des commissions qui décident, annihilant ainsi toute responsabilité individuelle. Si l'on pouvait renforcer cette responsabilité personnelle face à la relève universitaire, et même la renforcer, on aurait fait un grand pas".

La contribution possible de l'industrie

Les chimistes universitaires lancent leur appel, d'une part à l'État à qui de nombreux enseignants réclament, outre de l'argent et des garanties sociales, avant tout un meilleur équipement pour les instituts, d'autre part à l'industrie chimique. Certes, personne n'ose espérer d'un secteur industriel prospère qu'il ne mette tout en œuvre pour assurer une relève optimale ; pourtant, par exemple, Hans Musso, organicien de Karlsruhe récemment décédé, mettait en garde : "Il arrive fréquemment que de jeunes et talentueux postdocs décidés à effectuer une habilitation soient "achetés" avant leur retour des États-Unis par des industriels offrant des salaires très élevés. Que les directeurs de recherche responsables de cette situation veuillent bien tenir compte de ce qui a été exposé avant et ne pratiquent pas une politique du personnel à court terme uniquement favorable à leur entreprise. Je voudrais même les inciter à faire une offre d'emploi à ceux qui débutent un travail d'habilitation pour le cas où ceux-ci interrompraient leur essai ou ne se verraient pas offrir à temps un poste de professeur". Une proposition analogue est formulée dans le mémorandum de Marburg : "Il serait bon que les candidats se présentent normalement à une entreprise de l'industrie chimique et y obtiennent une garantie d'embauche restant valable après une ou deux années passées à l'Université. Seule une telle couverture permettra, dans les années à venir, d'assurer la relève universitaire nécessaire. Quant à l'opportunité d'une incitation financière supplémentaire, elle dépendra de l'évolution à la fois de l'industrie chimique et de celle des universités dans les deux ou trois prochaines années. Une couverture financière de l'industrie n'est qu'un aspect du problème : un cautionnement moral par l'industrie est tout aussi important. Car si l'industrie veut disposer d'une génération de chimistes ayant reçu plus qu'une formation moyenne, il faudrait qu'il y ait des signes d'ici un an : il pourrait y avoir des parrainages de jeunes scientifiques".

Selon Monsieur Ording, directeur du "Fonds der Chemischen Industrie" qui, par ailleurs, a attesté que l'industrie chimique non seulement paie des salaires plus élevés mais confie également des sujets de recherche au moins aussi intéressants que ceux de la recherche fondamentale : "Ce qui peut particulièrement contribuer à la sécurité d'un candidat à l'habilitation, c'est de cesser la discussion sur les incertitudes liées au développement des universités : le nombre d'universités sera-t-il maintenu ou, si l'on tient compte de la démographie, sera-t-il en diminution ? Y aura-t-il autant de postes d'enseignants après régulation des sureffectifs ?

Un pas important serait franchi dès lors que cette insécurité serait remplacée par un concept politique non pas fait de garanties de principe mais d'un projet clair de l'État sur les possibilités de formation et de formation continue où l'on tiendrait particulièrement compte de la recherche.

Parlons maintenant de l'industrie chimique : le "Fonds" s'est, à mon avis, toujours montré très flexible dès lors qu'il s'agissait d'apporter une aide rapide là où des problèmes sont apparus. Le "Fonds" peut faire des expériences permettant de tester l'efficacité d'une mesure. En général, l'État ne pourra pas avoir cette flexibilité. Jamais nous n'avons envisagé notre tâche comme allant à l'encontre des intérêts de l'État ; ce que nous voulons, c'est créer des incitations. Saisir du neuf, prendre des initiatives, développer des modèles. Notre travail doit être envisagé comme complémentaire et aussi, partiellement, comme un allègement du rôle de l'État. Ne pas formuler des interdits mais créer des incitations aux efforts individuels ; voilà ce qui nous semble un chemin juste pour motiver des jeunes gens. On peut concrétiser ceci par des distinctions. Ainsi, il a été décidé d'augmenter de 50 % le nombre de bourses Liebig annuellement attribuables. Par ailleurs, il est envisagé de soutenir les candidats à l'habilitation, ainsi que les jeunes habilités, par des crédits d'équipements supplémentaires *. Nous pourrions ainsi, grâce à des propositions financières équivalentes, créer pour ceux préparant leur habilitation, des conditions comparables à celles de scientifiques habilités dans le domaine de la chimie. Ni l'industrie chimique, ni le "Fonds", ne souhaitent cependant apporter une totale garantie financière et professionnelle. Cela ne correspond pas à l'idée que nous nous faisons d'une économie libre. Pas

plus qu'à notre politique de soutien. cela n'exclut pas non plus que, ponctuellement, telle ou telle entreprise ne puisse, en raison d'intérêts particuliers, trouver un arrangement avec un "habilitant" et un habilité. Cela a toujours existé et continuera d'exister. La flexibilité des contacts, des accords, contrats, etc., est grande et a tendance à être étendue".

L'incertitude sur la réussite d'un travail d'habilitation, et donc sur l'objectif professionnel du professorat, subsistera ; elle ne devrait cependant pas nuire à un jeune chimiste qualifié. Même si l'industrie chimique ne peut ni ne désire apporter des garanties totales aux "habilitants", elle ne laissera pas tomber des scientifiques exceptionnellement qualifiés n'ayant pu réaliser leur objectif. "L'industrie chimique ne déconsidérera pas un tel candidat. Un retard d'une année ou deux pour l'entrée dans l'industrie ne constituera pas un gros handicap pour un scientifique ayant une telle qualification" (Erding).

Il est certain que les problèmes liés à la relève scientifique doivent être discutés aujourd'hui. Selon le Professeur Nöth, président de la GDCh : "Il faut montrer que l'habilitation reste encore liée à certains risques. En aucun cas nous ne voudrions que cette discussion donne l'impression que nous incitons tout le monde à fréquenter l'Université qui habilitera tout le monde. Par ailleurs, nous avons un besoin en professeurs hautement qualifiés en vue du renouvellement des postes ; ils auront, à mon avis, de très bonnes chances au cours des 10-15 années à venir. Et nous, professeurs d'université, avons tout intérêt à "gagner" cette relève".

* Entretiens, ces propositions ont été transformées par le "Fonds" en indemnités versées aux candidats à l'habilitation ainsi qu'aux jeunes habilités.

Vers un enseignement cohérent, attractif et actuel de la chimie inorganique au 1^{er} cycle de l'enseignement supérieur

Gérard Montel *

Si la chimie intéresse, actuellement, un nombre croissant d'étudiants, du fait, notamment, des différentes actions qui sont conduites dans ce but par l'industrie et par les milieux de l'enseignement, il faut reconnaître que la chimie inorganique ne constitue pas, tant s'en faut, pour les débutants, un secteur particulièrement attractif de notre discipline ; cette situation est regrettable, que l'on considère ses conséquences actuelles ou à venir.

On doit, en effet, noter que, même si les chercheurs qui s'y consacrent sont relativement peu nombreux, la recherche française en chimie inorganique occupe une très bonne place au plan international. Il est dommage que sa production ne soit pas plus

importante, faute de moyens humains, surtout à une époque où elle joue un rôle de plus en plus important dans l'élaboration des nouveaux produits et matériaux nécessaires au développement des technologies récentes en plein essor (électronique, informatique, énergétique, aérospatiale...) ainsi que dans la compréhension et l'exploitation de processus qui peuvent en paraître éloignés (catalyse homogène et hétérogène, processus biologiques...).

Il apparaît ainsi que l'organisation d'un séminaire consacré à l'enseignement de la chimie inorganique dans le cadre des 5^e Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en

Ce texte a été rédigé à partir des comptes rendus des travaux des quatre ateliers des V^e JIREC, animés par MM. Onillon (Chimie du solide), R. Poilblanc (Chimie de coordination), D. Grandjean (introduction de la symétrie), C. Mesnil et B. Liautard (Chimie inorganique descriptive).

* Président du comité de coordination des Olympiades nationales de la chimie.

chimie (V^e JIREC) était particulièrement bien venue : ce séminaire s'est tenu à Pau-Bielle, du 4 au 6 mai 1988, sous l'égide de la division Enseignement de la chimie de la Société Française de Chimie.

Quatre ateliers de réflexion : un même ensemble de préoccupations

Quatre ateliers parallèles ont rassemblé, pendant 1 jour et demi, dans le beau site du village de vacances "L'Arriu-Mage", une cinquantaine d'enseignants et enseignants-chercheurs en chimie intervenant les uns dans les lycées et les classes préparatoires, les autres dans les universités et les écoles d'ingénieurs.

L'objet des réflexions qui ont été conduites était essentiellement la recherche d'une présentation de la chimie inorganique susceptible de la faire apparaître aux étudiants-débutants sous une forme plus attrayante que l'illustration des lois fondamentales de la chimie, ou que la description des fabrications de quelques produits de la grande industrie dont l'actualité remonte souvent à un siècle. Certes, ces enseignements sont utiles, voire nécessaires : mais s'ils sont censés exprimer à eux seuls les préoccupations de la chimie inorganique, on conçoit aisément que celle-ci apparaisse à nos élèves comme un domaine du passé (et dépassé), disparate et incohérent, ce qui correspond à l'inverse de la réalité.

En se situant volontairement dans le cadre des enseignements de premier cycle (DEUG et classes préparatoires), et de leurs relations avec les connaissances acquises au lycée d'une part, avec les formations dispensées en deuxième et troisième cycles universitaires d'autre part, les quatre ateliers ont traité respectivement de :

- la chimie du solide,
- la chimie de coordination,
- la chimie descriptive,
- l'utilisation des symétries comme facteur de cohérence.

On peut dire que le *souci de cohérence* a dominé les réflexions : cohérence entre elles des approches de la chimie inorganique qui s'interpénètrent souvent, cohérence de ce secteur avec les autres domaines de la chimie (chimie théorique, chimie physique, chimie analytique, chimie organique, chimie biologique...), cohérence avec les autres disciplines (physique, biologie, géologie) ; cette cohérence exprime, d'ailleurs, la disparition rapide des frontières entre les différentes sciences.

1) La chimie du solide

L'enseignement de la chimie du solide se heurte à une difficulté de taille : le préjugé de son caractère étrange.

Tout concourt, en effet, dans les enseignements du second degré à présenter les solides comme des corps non réactifs : l'inertie du monde minéral, l'inertie des récipients vis-à-vis des réactifs qu'ils contiennent constituent encore souvent des évidences. Même si l'on décrit la dissolution des solides, leur attaque par un acide ou par une base, le solide est généralement présenté comme un constituant passif : c'est le solvant qui dissout le solide, l'acide ou la base qui attaque. A la question de savoir si un solide peut réagir avec un autre solide, si un solide peut dissoudre un autre solide (pour former une solution solide), si des réactions chimiques peuvent se produire au sein d'un cristal, la réponse est très généralement, a priori, négative.

Pourtant, la *thermodynamique* ne justifie en rien un "caractère étrange" de l'état solide : elle met au contraire en évidence la continuité de la courbe pression de vapeur-température à travers les trois états de la matière, et elle permet d'établir des conditions d'équilibre entre solutions solides et solutions liquides.

D'où vient le blocage ?

Assurément, une difficulté majeure surgit si l'on se réfère au *modèle du cristal parfait* toujours présenté aux débutants, du cristal où chaque atome ou ion est figé dans son site sans possibilité de se déplacer, où la composition chimique de chaque maille cristalline est, par conséquent, invariable dans le temps, où toute réaction chimique, qui implique nécessairement des déplacements et des regroupements d'atomes ou d'ions est ainsi inconcevable : tout déplacement d'atomes ou d'ions nécessite, en effet, un site pour le recevoir, qui n'apparaît pas dans le modèle du cristal parfait.

Or, la thermodynamique permet justement d'établir que l'état solide parfaitement ordonné ne peut exister qu'au zéro absolu. Au-dessus de cette température, *des défauts* apparaissent dans les cristaux grâce auxquels les constituants élémentaires peuvent se déplacer, et qui conditionnent, de fait, une grande part des propriétés des solides, chimiques, physiques ou mécaniques.

A partir de cette conception, deux questions demeurent : elles touchent, d'une part, aux facteurs qui suscitent le déplacement de ces constituants, d'autre part aux grandes distances qu'ils doivent parcourir pour permettre la constitution de nouvelles espèces chimiques à partir des espèces initiales, les dimensions d'un cristallite étant infiniment plus grandes que celles d'une molécule : ici s'introduisent la notion de *diffusion à l'état solide*, les lois de Fick qui la régissent, *l'influence de la température* sur les vitesses de diffusion qui fait qu'en règle générale, les réactions chimiques entre solides interviennent à des températures relativement élevées.

Ainsi, l'introduction de la cristallographie élémentaire, des défauts de réseau, des lois de la diffusion permet-elle, en se référant à la thermodynamique et à la cinétique, de décrire la dissolution d'un solide par un autre solide (conduisant à une *solution solide*, la formation d'un nouveau solide à partir de deux ou plusieurs solides initiaux, le déplacement d'ions dans un "électrolyte solide" sous l'action d'un champ électrique, la formation de *composés non stoechiométriques* de composition variable. Nombreux sont les solides ainsi obtenus qui, comme les supraconducteurs à "haute température" récemment découverts, jouent un rôle déterminant dans l'évolution des nouvelles technologies.

2) La chimie de coordination

La chimie de coordination porte sur les édifices que constituent des molécules ou groupements ioniques, organiques ou inorganiques, liés à un ou plusieurs éléments centraux, atomes ou ions, pour constituer des ions complexes dont la charge est considérée de façon globale.

Elle est plus accessible que la chimie du solide à la démarche traditionnelle des chimistes, dans la mesure où les édifices qu'elle étudie ont la taille des molécules usuelles.

Dépassant de très loin les applications analytiques de la complexation, la chimie de coordination s'est considérablement développée à partir de concepts, de règles, de modèles qui en font, aujourd'hui, une chimie extrêmement riche, qui apporte des interprétations fécondes de processus chimiques et biologiques (tels que la catalyse), et qui offre de très intéressantes possibilités d'applications.

Son support théorique est relativement élaboré, et parfois difficilement accessible à des débutants : les réflexions conduites au cours des 5^e JIREC ont justement permis de concevoir l'approche décrite ci-dessous qui devrait faciliter sa présentation devant ce public.

En admettant que les notions essentielles sur la structure électronique des atomes, sur les liaisons ionique, covalente et métallique aient été traitées ou rappelées dès les premiers mois de l'année Bac + 1, il est apparu que la notion de complexe (complexe classique) doit être introduite à partir de considérations thermodynamiques : au plan des applications, une telle approche peut

faire référence à la complexation en chimie analytique. Certains complexes offrent en effet, de ce point de vue, une stabilité qui permet d'illustrer, de façon simple, les raisonnements de la théorie des ions.

Définis sur cette base, les complexes peuvent être ensuite décrits en précisant les types de ligands, la nature de l'effet chélate, les cas d'isomérisation, la stéréochimie, etc.

A partir de ces données, il serait possible, à Bac + 2, d'introduire des modèles de liaison plus élaborés, en faisant appel aux notions de symétrie que nous évoquerons plus loin, en particulier en cohérence avec les enseignements de physique.

Il peut être alors intéressant d'introduire la "règle des 18 électrons", extension de la règle de l'octet des organiciens, comme clé de la description des complexes organométalliques et, en particulier, des carbonyles. Ce domaine, riche en applications, amène naturellement à citer la catalyse homogène – et même hétérogène – en évitant de développer pour cela le long chapitre de la réactivité des espèces organométalliques.

Des exemples particuliers de complexes pourraient être présentés à ce niveau, tels que les composés de l'azote (dans un rapprochement rapide avec les carbonyles) et les métalloporphyrines, comme introduction à la chimie biorganique. Les antitumoraux (cis-platine) pourraient, de leur côté, offrir un exemple de relations étroites entre structure (isomère) et propriété (activité pharmacologique).

Divers travaux pratiques pourraient apporter une illustration des notions ainsi introduites : ils consisteraient à suivre la formation de complexes par spectroscopie, ou par la mesure de propriétés magnétiques, sans oublier le rôle formateur de manipulations sur l'analyse qualitative et quantitative des ions sous des formes modernisées en relation aussi intégrée que possible avec le cours.

L'articulation de ces différents chapitres est schématisée sur la figure 1.

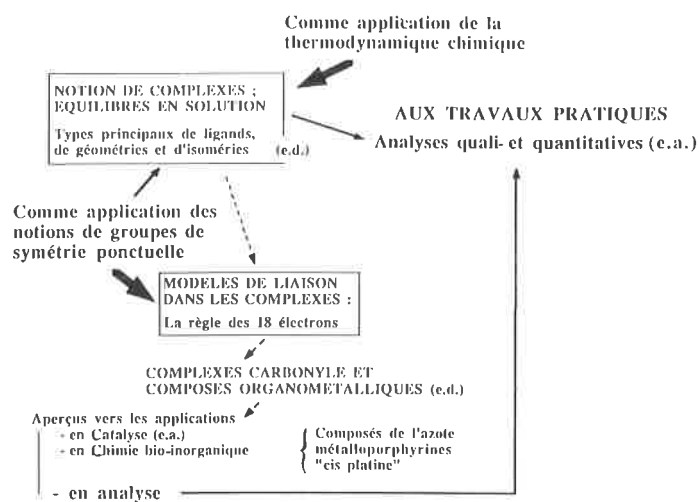


FIGURE 1. – Une sélection de quelques concepts, de quelques brèves études descriptives (e.d.) et exemples d'application (e.a.) de travaux pratiques d'analyse peut faire de la chimie des complexes métalliques, une "plaque tournante" de la chimie de premier cycle.

3) Introduction des éléments de la théorie des groupes ponctuels de symétrie

Les réflexions ont été conduites à partir de l'expérience acquise par D. Grandjean, qui a introduit cet enseignement en DEUG A2 (PC) à l'université de Rennes I, dans le souci d'apporter une méthodologie aisément accessible aux étudiants qui permette de

contribuer à la cohérence des différentes approches de la chimie inorganique.

Il est, tout d'abord, apparu qu'il fallait se limiter, en premier cycle, aux éléments de la théorie des groupes ponctuels de symétrie, et que cet enseignement ne pouvait être introduit, à titre facultatif, qu'en 2^e année de premier cycle, lorsque les conditions locales sont favorables.

Sous ces réserves, on peut présenter, tout d'abord, la notion fondamentale d'élément de symétrie dans une figure finie – ce qui exclut de nombreuses classes de symétrie propres aux cristaux qui constituent des figures infinies : il s'agit donc uniquement de présenter les axes de rotation, le plan de symétrie, le centre de symétrie de l'axe de rétroflexion. Ces éléments permettent l'identification (par sa notation de Schönflies) du groupe de symétrie d'une figure.

En s'appuyant alors sur la structure mathématique de groupe, qui doit être connue des étudiants, et en procédant par voie analogique, on peut définir la notion de représentation matricielle de groupe. La notion de caractère d'une opération de symétrie peut être alors dégagée en exploitant la propriété d'invariance d'une trace de matrice par une transformation de similitude.

On illustre la réduction des représentations sur un cas concret (C_{3v}) en retenant pour base les coordonnées x, y, z . D'autres bases peuvent être ensuite proposées (en particulier x^2-y^2, xy) pour définir la notion de dégénérescence. Les propriétés de transformation des orbitales atomiques courantes s'établissent aisément à partir de ces diverses bases.

Il est possible d'illustrer, de manière originale, des levées de dégénérescence successives, en considérant un cube reposant indifféremment sur une de ses faces, et que l'on étire d'abord suivant un axe C_4 , puis suivant un second axe C_4 .

Les étudiants peuvent être alors entraînés à exploiter les tables de caractères des groupes ponctuels de symétrie : ils peuvent ainsi, en particulier, déterminer qualitativement le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de quelques édifices simples.

Il s'agit alors, à partir de ces premières données, d'établir une cohérence entre différentes démarches relevant par exemple du champ des coordinats ou des spectroscopies.

4) Présentation de la chimie inorganique descriptive

Les approches précédentes, très conceptuelles, ne sauraient assurément à elles seules rendre compte de l'ensemble de la chimie inorganique dans sa richesse et sa diversité : elles permettent d'en dégager la trame et l'étendue, de montrer qu'elle n'est pas, et de loin, constituée d'observations ponctuelles et disjointes, mais elles ne doivent, en aucun cas, écarter la dimension de science concrète et expérimentale, s'appuyant essentiellement sur la description des propriétés des espèces et sur les travaux au laboratoire. Une présentation de la chimie inorganique descriptive est donc indispensable en premier cycle de l'enseignement supérieur, dès l'instant qu'elle est suffisamment connectée aux acquisitions théoriques précédemment décrites.

Il convient de souligner, tout d'abord, un problème de sémantique : le terme "chimie descriptive" est, en effet, démobilisateur par lui-même ; on pourrait le remplacer par le titre : "structure et réactivité des espèces inorganiques".

Ceci étant, il faut admettre que si l'on peut, aujourd'hui, s'appuyer sur un corps de doctrine cohérent, il est indispensable d'introduire une part de mémorisation : compréhension et mémoire sont d'ailleurs indispensables à toute acquisition de nouvelles connaissances.

Une autre donnée, essentielle à la présentation de la chimie descriptive, doit aussi être soulignée : la précision du langage utilisé en cours.

Les règles générales étant ainsi définies, il faut reconnaître que cet enseignement occupe une place trop restreinte, tant avant le baccalauréat qu'au cours des deux années qui le suivent (classes préparatoires, STS, IUT, DEUG) : son support bibliographique est d'ailleurs absent en langue française, et trop limité d'une façon générale.

Parallèlement, un examen rapide des programmes actuellement proposés en seconde classique, en seconde et en première techniques (OSTL) et dans les classes postbaccalauréat (classes préparatoires, STS 2^e année, DEUG) souligne le caractère arbitraire, ponctuel, parfois répétitif de ces programmes, et leur totale déconnexion des démarches actuelles de la chimie inorganique.

Il est ainsi établi que cet enseignement doit être entièrement reconstruit et amplifié.

Conclusions

Les 5^e JIREC, consacrées, dans le cadre de leur séminaire, à l'enseignement de la chimie inorganique au cours des deux années qui suivent le baccalauréat, ont permis de dresser un grave constat de carence : ce secteur de la chimie, d'une importance considérable aux plans scientifique, technique, économique, et où la recherche française se situe à un excellent niveau, est pratiquement délaissé dans les programmes et n'attire, de ce fait, qu'un nombre très insuffisant d'étudiants de valeur.

Une solution doit être rapidement trouvée à ce problème grave.

Des propositions ont été formulées par les professeurs relevant des enseignements secondaires et supérieurs : elles introduisent une *préoccupation essentielle de cohérence* entre les démarches propres aux différents secteurs de la chimie inorganique, celles de la chimie organique et celles des autres domaines scientifiques

A partir de ce constat, quelques propositions peuvent être formulées :

1) L'étude des espèces chimiques devrait fortement s'appuyer sur l'expérience ; un gros effort doit être consenti pour présenter des *expériences de cours*. Par ailleurs, il faut absolument renoncer à la réalisation, au laboratoire, des seuls travaux pratiques d'analyse et introduire des préparations de produits.

2) L'enseignement devrait être fait en gardant un lien étroit avec l'expérience quotidienne des élèves et être consacré le plus possible à des questions liées à l'environnement, l'industrie, l'économie, les prolongements biologiques, la sécurité.

3) Dans tous les cas, il faudra éviter le catalogue.

(mathématiques, physique, biologie, géologie...).

Parallèlement, le souci d'une relation constante entre les représentations conceptuelles, l'expérience et les applications a conduit à dégager l'importance d'une première approche s'appuyant sur des modèles et sur des règles, incluant, dans toute la mesure du possible, l'utilisation si féconde de la *notion de symétrie* introduite par ailleurs très tôt en mathématiques.

Enfin, il a paru nécessaire de souligner que la chimie du solide ne doit pas être présentée comme une chimie particulière.

Comme on le voit, il s'agit d'un problème de fond, qui nécessitera sans doute du temps, mais qui ne peut pas être éludé ; peut-être aurons-nous l'occasion d'y revenir quand les réflexions auront suffisamment progressé, à la faveur d'un futur séminaire des JIREC.

Stage de Pharmacochimie

Dans le cadre de la Formation Permanente de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, un stage de Pharmacochimie est organisé sous la responsabilité du Professeur Andrée Marquet.

Cet enseignement, qui s'adresse à des chimistes, docteurs, ingénieurs ou assimilés, se déroulera au cours du dernier semestre 1989 à partir du lundi 25 septembre, en six séances de deux jours consécutifs, espacées de deux semaines. Son but est d'initier les chimistes organiciens à un certain nombre de concepts modernes qui sous-tendent la conception de nouvelles molécules à activité pharmacologique.

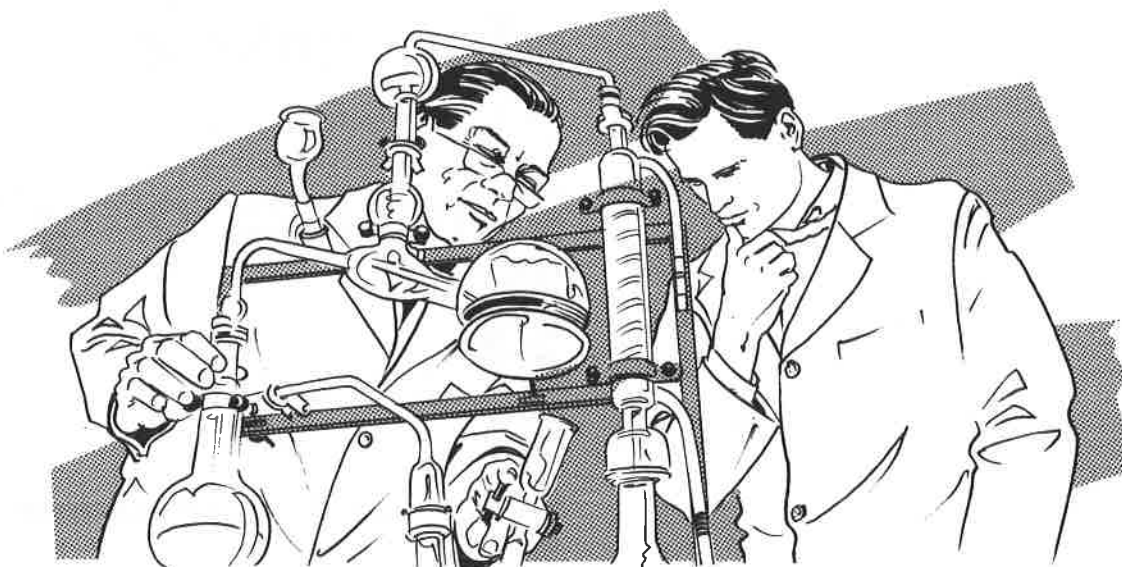
Programme

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

Renseignements administratifs et inscriptions : Mme Anquez ou Mme Billier, Formation Permanente, Paris VI, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 46.33.10.32 et (1) 43.29.02.63.

Renseignements techniques et pédagogiques : S. Lavielle, Laboratoire de Chimie Organique Biologique, Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 43.36.25.25, poste 55.64.

LE CONTRAT D'ADAPTATION, UNE SOLUTION SIMPLE POUR TOUTES VOS EMBAUCHES.



Grandes entreprises ou PME, l'AFPIC Chimie met à votre disposition un contrat d'adaptation destiné aux jeunes de moins de 26 ans.

- Simple et souple, cette formule s'applique aussi bien à l'ouvrier qu'à l'ingénieur, à durée déterminée ou indéterminée.

- Vous contrôlez vous-même cette adaptation au poste de travail chez vous, dans votre entreprise.

- Les aides financières sont importantes : 10.000 francs minimum par jeune embauché.

L'AFPIC prend en charge l'ensemble du dossier et en assure le financement.

APPELEZ LE (1) 45 63 60 41

AFPIC CHIMIE
40 AVENUE HOCHÉ
75008 PARIS

Association Parisienne pour la Formation
Professionnelle dans l'Industrie Chimique

Un organisme de la Chambre Syndicale
des Industries Chimiques d'Île-de-France

Je désire sans engagement de ma part ,

AC

une documentation sur le contrat d'adaptation

la visite d'un conseiller en formation

Nom _____ Société _____

Fonction _____

Adresse _____

Tél. _____

PETITES ANNONCES

DEMANDE D'EMPLOI

J.F., 29 ans, niveau doctorat 3^e cycle chimie thérapeutique, recherche un premier emploi (France ou étranger). Étudie toutes les propositions.

F. Blaisonneau, 31, rue de la Gagnerie, 49100 Angers.
Tél. : 41.43.16.11

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

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

OFFRE D'EMPLOI

UNIVERSITÉ DE LOUVAIN, BELGIQUE
Département de Chimie

POSTE ACADÉMIQUE TEMPORAIRE

Le Recteur de l'Université Catholique de Louvain à Louvain-La-Neuve annonce l'ouverture d'un poste académique temporaire dans le Département de Chimie, Unité de Chimie Organique à partir de l'année académique 1989-1990. Le Département de Chimie s'intéresse à un candidat susceptible de mettre sur pied un groupe de recherche de très haut niveau dans le domaine de la synthèse organique ou de la chimie organométallique. Dans la mesure où l'activité du titulaire répondrait à l'attente de l'université, ce poste pourrait être converti en poste définitif après trois ans. Le département est très bien équipé en instruments d'analyse spectroscopique (RMN : 1 spectromètre à 500 MHz et 3 spectromètres à 200 MHz ; analyse par diffraction des RX en routine ; spectrométrie de masse à triple quadropole). Les candidat(e)s sont invité(e)s à envoyer un curriculum vitæ, un programme de recherche à long et court terme et trois lettres de recommandation au Professeur P. Macq, Recteur de l'U.C.L., Halles Universitaires, 1348 Louvain-La-Neuve, Belgique.

Pour toute information, écrire ou téléphoner au Professeur L. GHOSEZ, Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, Place L. Pasteur, 1 - 1348 Louvain-La-Neuve, Belgique, Tél. : (0) 10.47.27.41.

A VENDRE

A vendre (à une société) ou à céder gracieusement (à un étudiant ou à une organisation humanitaire) une collection "Chemistry of Organic Compounds", éd. par E.H. Rodd, Elsevier, 1950-1962, 10 vol. reliés.

Téléphoner au (1) 47.50.22.19

IMPORTANT
CENTRE DE RECHERCHE
PHARMACEUTIQUE
situé en Région Parisienne recrute

TECHNICIENS
pour ses équipes de recherche

chimie
Synthèse Organique

pharmacologie

Biologie ou Biochimie
dans différents
axes thérapeutiques
(cardiovasculaire, rhumatologie, pneumologie)
de niveau DUT ou BTS,
avec si possible une expérience
en laboratoire de recherche.

Merci d'adresser lettre manuscrite, CV, photo
et prétentions à PUBLIVAL/3005 - 27, Route
des Gardes - 92190 MEUDON qui transmettra

ANALYSES A FAÇON

Laboratoire moderne offre recherche

analyses à façon pour : infrarouge T.F. (PE 1600), ultraviolet (Lambda 2), chromatographie en phase gazeuse (PE 8700), torche à plasma (ICP) (P 40), (appareils Perkin Elmer très récents).

Pour tous renseignements contacter : M.B. Leseche (1)
39.19.81.81.

Directeur de la publication : Jacques Metzger

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

Ligands et complexes

Définition

Les cations métalliques et les métaux nus n'existent pas naturellement à l'état d'entité chimique isolée. Ils s'entourent d'un environnement d'ions ou de molécules, appelés ligands (coordinats ou chélates) formant ainsi des complexes ; ainsi se trouve mis en jeu le phénomène de coordination métal-ligand.

Ligands et complexes

Classement des ligands

Celui préconisé par M.L.H. Green a le mérite de regrouper par famille les complexes "ML_nX_xZ_z" d'un métal donné et par là même de prédire leur réactivité et leur probabilité d'existence.

M désigne le métal dans son état fondamental ; Z, X et L sont des ligands respectivement donneurs de zéro électron (acide de Lewis), un électron et une paire d'électrons. Les valeurs de n, x et z représentent donc bien les nombres de ligands L, X et Z. Tout complexe chargé est ramené à une forme neutre en convenant que sa charge est portée par les ligands. Ainsi :



Le tableau 1 présente le classement de quelques coordinats donneurs de zéro, un, deux... électrons.

Classement des complexes

Un complexe étant considéré comme la combinaison d'un métal (et non d'un cation) et de ligands, il est indispensable d'en définir les nombres caractéristiques :

■ Nombre d'électrons de valence : $NE = m + 2n + x$ (m nombre d'électrons des couches d et s du métal dans son état fondamental) ; NE ne dépasse généralement pas 18.

■ Nombre de valence ou d'oxydation formel $NV = x$. C'est le nombre de liaisons dans lesquelles le métal donne un électron.

■ Nombre de ligands $NL = n + x + z$. C'est le nombre de liaison métal-ligand.

Exemple :

| | |
|--|---|
| Rh (PPh ₃) ₃ H ₂ Cl Type ML ₃ X ₃ | Rh, m = 9 ; x = 3 (2H, 1Cl) ; n = 3 (PPh ₃) |
| | NE = m + 2n + x = 18 |
| | NV = x = 3 |
| | NL = n + x + z = 3 + 3 = 6 |

Caractères des ligands

Ils peuvent être :

■ σ donneurs seulement : 1 seule paire électronique libre sans orbitales vacantes de basse énergie (ex : NR₃, H⁻, R⁻...).

■ σ et π donneurs : plusieurs paires libres (ex : F⁻, O⁼, N⁼, OH⁻, OH₂, NH₂⁻...).

■ σ donneurs et π accepteurs :

– soit par paires libres et orbitales d ou π^* de basse énergie (ex : R₃P, R₃As, Py, CO, CN⁻...);
– soit grâce à leurs orbitales moléculaires π et π^* (ex : alcènes, alcynes, cyclopentadiène, benzène).

■ ou avec un caractère π accepteur dominant (ex : CF₂ = CF₂...).


| | |
|-----------------------|--|
| Z (0e) | H ⁺ , BF ₃ , AlCl ₃ |
| X (1e) | -H, -CR ₃ , -NR ₂ , -OH, -OR, -F, -Cl, -CN ... |
| X ₂ (2e) | -CR ₂ , =NR, =O... |
| L (2e) | CO, OH ₂ , OR ₂ , SR ₂ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , RCH = CHR', PR ₃ , NR ₃ ... |
| X ₃ (3e) | ≡ C - R, ≡ N |
| LX (3e) | -NO, π allyle, acétylacétonate |
| L ₂ (4e) | 2,2' bipyridyle  (diphosphine) norbornadiène, cyclooctadiène |
| L ₂ X (5e) | π - cyclopentadiényle |
| L ₃ (6e) | arène, triphosphine, triamine ... |

TABLEAU 1 : classement de quelques coordinats.

Propriétés

La capacité des ligands à moduler les propriétés des complexes s'exerce de multiples façons. Certaines de ces possibilités se sont souvent dégagées de l'étude des complexes monométalliques.

Les ligands contrôlent :

■ les états d'oxydation et l'on connaît bien les distinctions introduites dans ce domaine entre ligands σ donateurs, π accepteurs, ligands durs et mous que l'on peut utiliser pour stabiliser tel ou tel état de valence du cation ;

■ les coordinances : dans de nombreux cas, la notion d'effet stérique s'impose, soit qu'elle corresponde à une répulsion entre les atomes donateurs (cas de l'encombrement stérique), soit à une contrainte susceptible de les rapprocher (ligands contraignants). Elle trouve une certaine forme de paramétrage sous la forme du cône de Tolman ;

■ la présence ou la formation de sites de coordination libres (effet trans...). L'encombrement stérique d'un coordinaat revient à préserver la présence d'un site actif ;

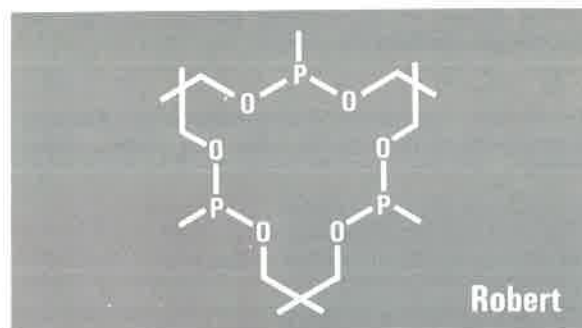
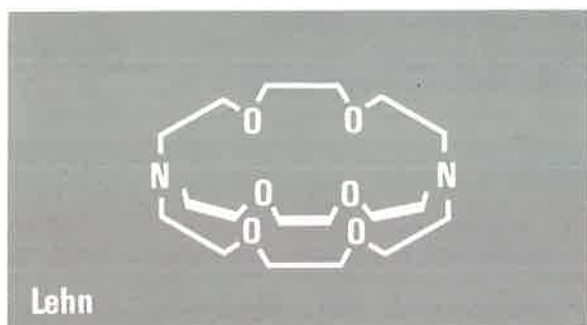
■ les propriétés électrophiles ou nucléophiles des sites actifs : la nature d'un ligand peut faire varier la répartition électronique de l'ensemble d'un complexe et, par conséquent, la réactivité des autres ligands qui lui sont associés. Ces effets déterminent l'activité et la sélectivité de certains catalyseurs (une prochaine fiche Ligands et Catalyse traitera ce sujet en détail) ;

■ la stéréochimie des complexes :

$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2 \text{Br}_2$ cis (tétraèdre) ; $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2 \text{Br}_2$ (plan carré) ;

■ l'énantiosélectivité de nombreuses réactions.

Enfin, signalons que les ligands peuvent complexer les ions sous forme d'édifices très stables (ex : édifices de Lehn et de Robert : cf figure).



Les alcalins ont longtemps semblé rebelles à ces associations jusqu'à ce que l'on découvre les capacités complexantes de substances naturelles telles que la valinomycine et la nonactine qui furent dès lors le modèle des éthers-couronnes puis des coordinats macrocycliques. Le ligand devient alors une cage, une cavité (le cryptant). Les cryptants peuvent, préparés avec des cavités

cationiques, inclure des anions, ou sous forme de cavité cylindriques, complexer des molécules linéaires. On accède ainsi à la notion de chimie supramoléculaire qui englobe bien d'autres associations récepteur-substrat (formant par exemple des micelles, des couches, des membranes...) en une vaste généralisation de la notion de ligand.

Pour en savoir plus

[1] Chimie moléculaire des éléments de transition, École d'été du CNRS, Solignac, 1975.

[2] G.E. Coates, M.L.H. Green, K. Wade, Organometallics compounds, Vol. 2, Methuen and Co, 1968.

[3] C.A. Tolman, W.C. Seidel, L.W. Gosser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 93, 53.

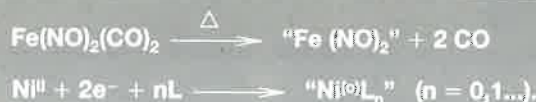
[4] Asymmetric synthesis, vol. 5, (J.B. Morrison, ed.), Academic Press, 1985.

[5] J.M. Lehn, *L'Actualité Chimique*, juin-juillet 1985, 33.

Ligands et catalyse

A partir de complexes " $ML_nX_xZ_z$ " (voir fiche "Ligands et complexes"), il est possible d'envisager la synthèse d'espèces insaturées catalytiques

($Ne < 16e$) par des réactions de dissociation ou de réduction :



Suivant le nombre et la nature des ligands portés par l'atome métallique, ces espèces donnent lieu, avec des activités parfois comparables à celles des enzymes, à des réactions sélectives :

– soit de par la nature des produits obtenus (chimiosélectivité),

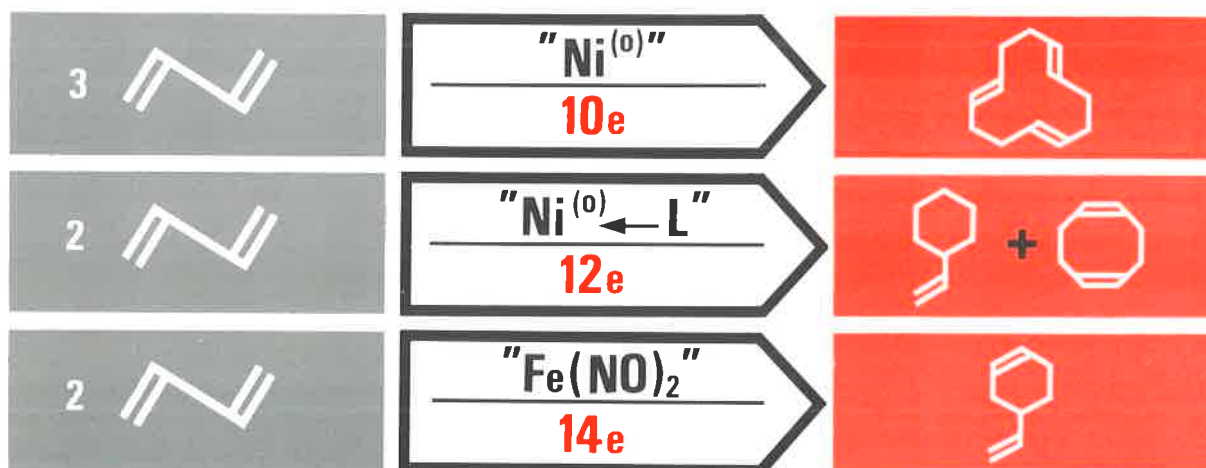
– soit de par l'orientation de l'attaque des réactifs (régiosélectivité)

– ou encore par la formation préférentielle d'un énantiomère (énantiosélectivité).

Chimiosélectivité

L'oligomérisation chimiosélective du butadiène sur des entités insaturées à 10, 12 et 14 électrons

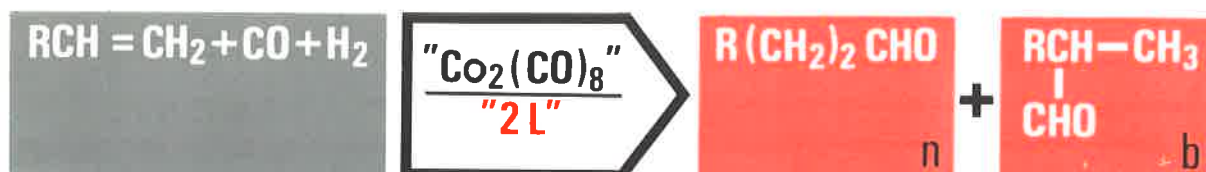
a été étudiée en détail. Elle requiert des intermédiaires à 16 ou 18 électrons [1].



Régiosélectivité

En oxosynthèse, l'utilisation de coordinats augmente considérablement la vitesse des réactions catalysées par le cobalt. Ainsi, les aldéhy-

des linéaires (n) se forment préférentiellement aux aldéhydes branchés (b) en présence d'une phosphine basique [2].



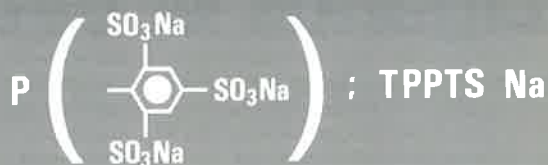
Exemple de rendement

| L | n % | b % |
|------------------|------|------|
| PPh ₃ | 75 % | 25 % |
| PCy ₃ | 92 % | 8 % |

Ph : phényl L

Cy : cyclohexyl

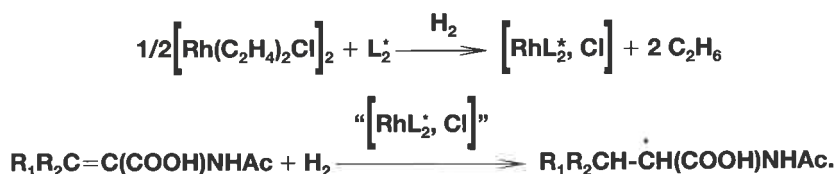
Pour cette même réaction, des précurseurs catalytiques à base de rhodium sont aussi utilisés industriellement et, depuis peu, la mise en œuvre de phosphines aquasolubles (triphénylphosphine trisulfonate de sodium, TPPTS Na) permet de résoudre le problème de la séparation des produits de la réaction (phase organique) et du catalyseur (phase aqueuse).



Énantiosélectivité

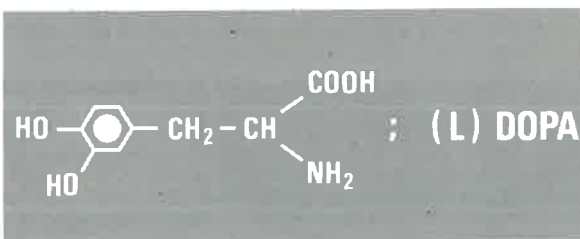
La catalyse énantiosélective connaît également un essor considérable par l'utilisation de ligands optiquement actifs. Leur caractère asymétrique

permet d'induire une asymétrie dans les complexes intermédiaires qui conduit à un énantiomère majoritaire [3].



Des excès énantiomériques proches de 100 % sont atteints dans l'hydrogénation des précurseurs d'acides aminés à l'aide de complexes du rhodium chélatés par des diphosphines L_2 optiquement actives.

La mise en œuvre au stade industriel de cette réaction par la société MONSANTO a permis la synthèse industrielle de la (L) DOPA, médicament utilisé dans le traitement de la maladie de Parkinson.



Conclusion

Le point clef de la plupart des réactions de catalyse de coordination apparaît donc être le ligand lui-même dont la fonction n'est pas seulement de rendre les réactions chemio-, régio- et (ou) énantio-sélectives mais aussi d'en augmenter l'activité.

Des modifications électroniques et structurales de ces ligands font actuellement l'objet de nombreuses études qui permettront de progresser encore dans ce mode d'activation et de voir sans doute se concrétiser des applications industrielles de plus en plus nombreuses.

Pour en savoir plus

[1] P.W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1975.

[2] F. Matthey, G. Muller, C. Demay, H. Lemke, *Informations chimie*, 1978, 179, 191.

[3] H.B. Kagan, in *Asymmetric Synthesis* (J.D. Morrison, ed.), Academic Press, New York, 1985, vol. 5, p. 1.

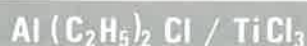
Catalyse Ziegler-Natta

Application à la polymérisation de l'éthylène

En 1953, la découverte de catalyseurs à base d'organométalliques et de composés de métaux de transition a été l'un des faits majeurs de l'histoire des polymères (prix Nobel attribué à K. Ziegler et G. Natta en 1963).



Elle a permis en effet d'obtenir pour la première fois de nombreux polymères de structure bien définie : (polyéthylène haute densité, polypropylène, nombreux caoutchoucs synthétiques comme le polyisoprène 1-4 cis, imitation du caoutchouc naturel, etc.). De très nombreux brevets (100 000 environ) ainsi qu'un nombre impressionnant de publications attestent de la vitalité de la catalyse



Ziegler-Natta durant ces trente dernières années. Nous nous limiterons ici au cas du polyéthylène.

Plusieurs mécanismes ont été proposés mais, dans tous les cas, le site actif est porté par le métal de transition avec une liaison métal-carbone et un site libre de coordination.

La nouvelle génération de catalyseurs

La nécessité industrielle de recourir à des procédés de fabrication les plus simples et le moins coûteux possible a dirigé naturellement la recherche vers des catalyseurs de plus en plus actifs (figure 1). En effet, les résidus catalytiques restent dans le polymère à l'issue de la réaction et sont actifs à teneur trop élevée. Ainsi faut-il :

Ti, V < 10 ppm (sinon coloration du polymère,

problèmes de vieillissement, de toxicité dans le cas du vanadium)

Cl < 50 ppm (sinon pouvoir corrosif de la résine)

Si les rendements sont suffisants, il n'est pas nécessaire d'épurer les polymères des résidus catalytiques d'où une économie et une plus grande simplicité du procédé.

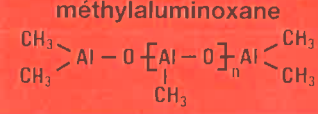
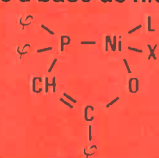
| | | |
|---|---|--|
| 1 ^{re} génération | $\text{TiCl}_3 \cdot x\text{AlCl}_3$ / alkylaluminium | 0,1 à 1 % Ti actif |
| 2 ^e génération Catalyse supportée | association de composés de Ti et Mg (+ alkylaluminium) Ex : TiCl_3 (ou TiCl_4)- MgCl_2 / AlEt_3 TiCl_3 et MgCl_2 isostructuraux | 1 à 20 % Ti actif (valeurs citées : jusqu'à 70 %) |
| Catalyse non supportée | association de composés de Ti et V (+ alkylaluminium) Ex $\text{TiCl}_3 \cdot (x\text{AlCl}_3) \cdot \text{VCl}_3$ / AlEt_3 | éléments Ti et V tous deux actifs |
| Catalyse homogène | Cp_2ZrX_2 / méthylaluminoxane X = CH_3 ou Cl Cp = cyclopentadiényle (C_5H_5) méthylaluminoxane  | ~ 70 % Zr actif |
| (en recherche actuellement) | catalyseurs à base de nickel  | copolymérisation possible avec monomères polaires |

Figure 1. Développement des catalyseurs Ziegler-Natta.

Sélectivité : catalyse "sur mesure"

La "sélectivité" a ici un double sens ; elle représente d'une part l'importance de la polymérisation par rapport aux autres réactions et, d'autre part, le contrôle de la structure moléculaire du polymère (masses moléculaires, branchements).

Les masses moléculaires peuvent être abaissées par addition d'hydrogène. Le nombre de branchements voulu peut être apporté par addition d'un comonomère (α -oléfine comme le butène-1). On peut ainsi faire :

- du polyéthylène haute densité (entre 0,950 et 0,970)

- du polyéthylène moyenne densité (0,930 - 0,950)
- du polyéthylène basse densité (0,910 - 0,930)
- du polyéthylène très basse densité (< 0,910)

Le polyéthylène basse densité "linéaire" (PEbdl) se caractérise par l'absence de branches longues. Le catalyseur (nature du métal de transition, degré d'oxydation, ligands environnants, nature de l'alkylaluminium, caractère homogène ou non) joue un rôle décisif sur la sélectivité ; ainsi par exemple, le titane conduit, au contraire du vanadium, à des copolymères où la répartition des branchements est très hétérogène.

Les principaux procédés

| Type de procédé (1) | Conditions opératoires | | | Produit obtenu | | |
|---------------------|------------------------|------------------|-------------|----------------|---------|--|
| | Température (°C) | Pression | Solvant (2) | Aspect (3) | DMM (4) | Densités |
| Solution | élevée > 150 | basse ou moyenne | S | G | étroite | PEbdl comonomère lourd (C ₆ -C ₈) |
| Masse | élevée 180 - 260 | élevée 800 bars | - | G | étroite | PEbdl et PEbd (5) |
| Suspension | modérée 80 | basse | S | P | large | PEhd |
| Phase gaz (6) | modérée | basse | - | P PEbdl | moyenne | PEhd et |

(1) Le procédé est particulièrement adapté aux produits cités à la colonne densités.

(2) S : présence de solvant ; (-) : absence de solvant.

(3) G : obtention directe sous forme de granulés.

P : obtention sous forme de poudre. La morphologie de la poudre dérive directement de celle du catalyseur

qui devra avoir une granulométrie étroite et une forme sphérique.

(4) DMM : distribution des masses moléculaires.

(5) Le procédé masse à haute température et haute pression est le seul capable de faire tous les polyéthylènes.

(6) Le réacteur est souvent à lit fluidisé.

Quelques chiffres de production (en milliers de tonnes, 1986)

(d'après *Informations Chimie*, n° 287 (oct. 1987), p.141-144)

| | France | Europe | Japon | USA |
|--------------|--------|--------|-------|-------|
| PEbd + PEbdl | 916 | 4 379 | 1 243 | 4 031 |
| PEhd | 207 | 2 133 | 824 | 3 252 |

Devant la concurrence sévère des producteurs arabes, les autres pays s'orientent actuellement

vers des produits spéciaux (copolymères C₂-C₆, polyéthylène très basse densité...).

Pour en savoir plus

[1] Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire, vol. 4 : Quelques grands polymères industriels. (GFP), 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.


[2] F.J. Karol, Studies with high activity catalysts for olefin polymerisation, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1984, 26 (3 et 4), 557-595.

[3] *Advances in Polymer Sciences*, vol. 81 : Catalytic and Radical Polymerization, Springer-Verlag, 1986, 240 p.

[4] L.F. Albright, *Process for Major Addition-type Plastics and their Monomers*, 2^e édit., R.E. Krieger, Publ. Co., 1985, 287 p.

[5] J. Boor Jr, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization*. Academic Press, Orlando (Floride), 1979, 670 p.

RAPPORT D'INTERVENTION

| | | |
|--|----------------------------|--------------|
|  | Nom du client : | N° askserv : |
| | Société Chimique de France | N° call |

Libellé de la mission : *Installation 2 serveurs sur 2 sites*



Renseignements client

| | | | |
|----------------|-------------------------------|-------------|---------------------------|
| Nom du contact | <i>M^r TOURNIER</i> | Adresse | <i>250 Rue St Jacques</i> |
| Fonction : | | Ville | <i>Paris</i> |
| Tel : | | Code postal | <i>75000</i> |
| Mobile : | | | |

| Jour n° | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Heure arrivée | <i>9h45</i> | <i>9h30</i> | <i>9h45</i> | <i>17h30</i> |
| Heure départ | <i>18h15</i> | <i>19h00</i> | <i>18h00</i> | <i>17h00</i> |

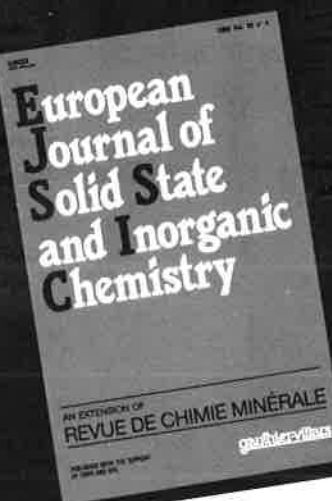
| Travaux réalisés & observations (à renseigner par le technicien) | Conformité de l'intervention | |
|--|------------------------------|-----|
| | OUI | NON |
| <i>Site 1 st Jacques</i> | | |
| <i>- Installation serveur + Mise en route</i> | <i>Y</i> | |
| <i>- Installation OS W2008 R2 ST + Activation + mise à jours</i> | <i>Y</i> | |
| <i>- Récupération domaine + comptes + install open manage</i> | <i>Y</i> | |
| <i>- Installation antivirus sur serveur + postes (3)</i> | <i>Y</i> | |
| <i>- Transfert données (60 Go) vers nouveau serveur</i> | <i>Y</i> | |
| <i>- Remise en place lecteurs réseaux 3 postes + installation imprimantes</i> | <i>Y</i> | |
| <i>Site 2 st Dominique</i> | | |
| <i>- Installation + Mise en route + Install OS W2008 R2 ST + activations + update</i> | <i>Y</i> | |
| <i>- Mise en place serveur en secondaire + installation antivirus serveur + postes (8)</i> | <i>Y</i> | |
| <i>- Transfert données (560 Go) vers nouveau serveur</i> | <i>Y</i> | |
| <i>- Remise en place lecteurs réseau 8 postes + installation imprimantes + scan</i> | <i>Y</i> | |
| <i>- Installation et fourniture sauvegarde Acronis 2 serveurs + config</i> | <i>Y</i> | |

Observations éventuelles (à renseigner par le client):

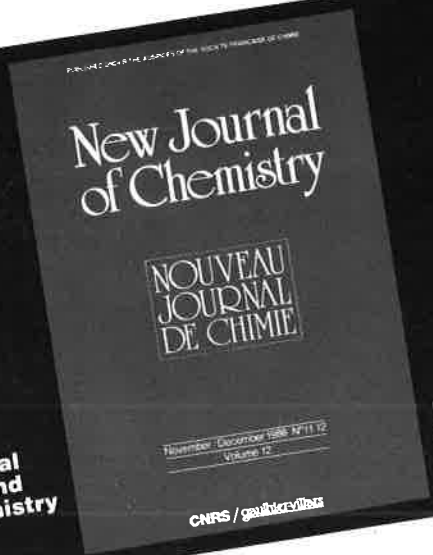
| | |
|--|---|
| Nom du responsable client <i>TOURNIER Jacques</i> Fonction Date & signature + cachet <i>2/10/15</i>  | Nom de l'intervenant <i>Delf F M^r MARTHEL</i> Fonction <i>Technicien</i> Date & signature <i>11/10/15</i>  |
|--|---|

4 international chemistry journals in one subscription

gauthier-villars

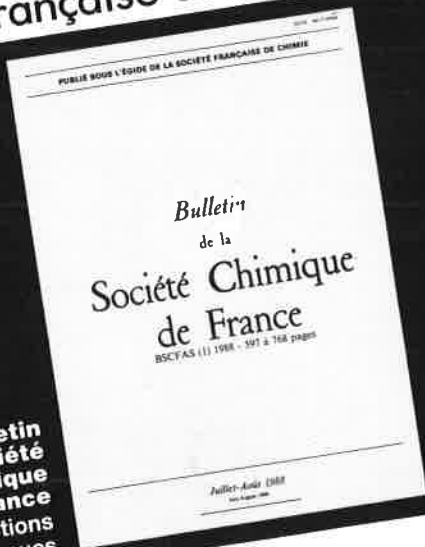


European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry
1989 - Vol. 26
6 issues



New Journal of Chemistry
1989 - Vol. 13
11 issues

Société française de chimie



Bulletin de la Société Chimique de France
2 sections
6 issues



Journal de chimie physique
1989 - Vol. 86
10 issues

All these journals publish papers in English and French

Joint subscription rate 1989 (export) :
US \$ 1080 (U.S.A. & Canada), 6290 FF (rest of the world)
From your local supplier or from
CDR - Centrale des Revues - 11, rue Gossin - 92543 Montrouge Cedex, France.