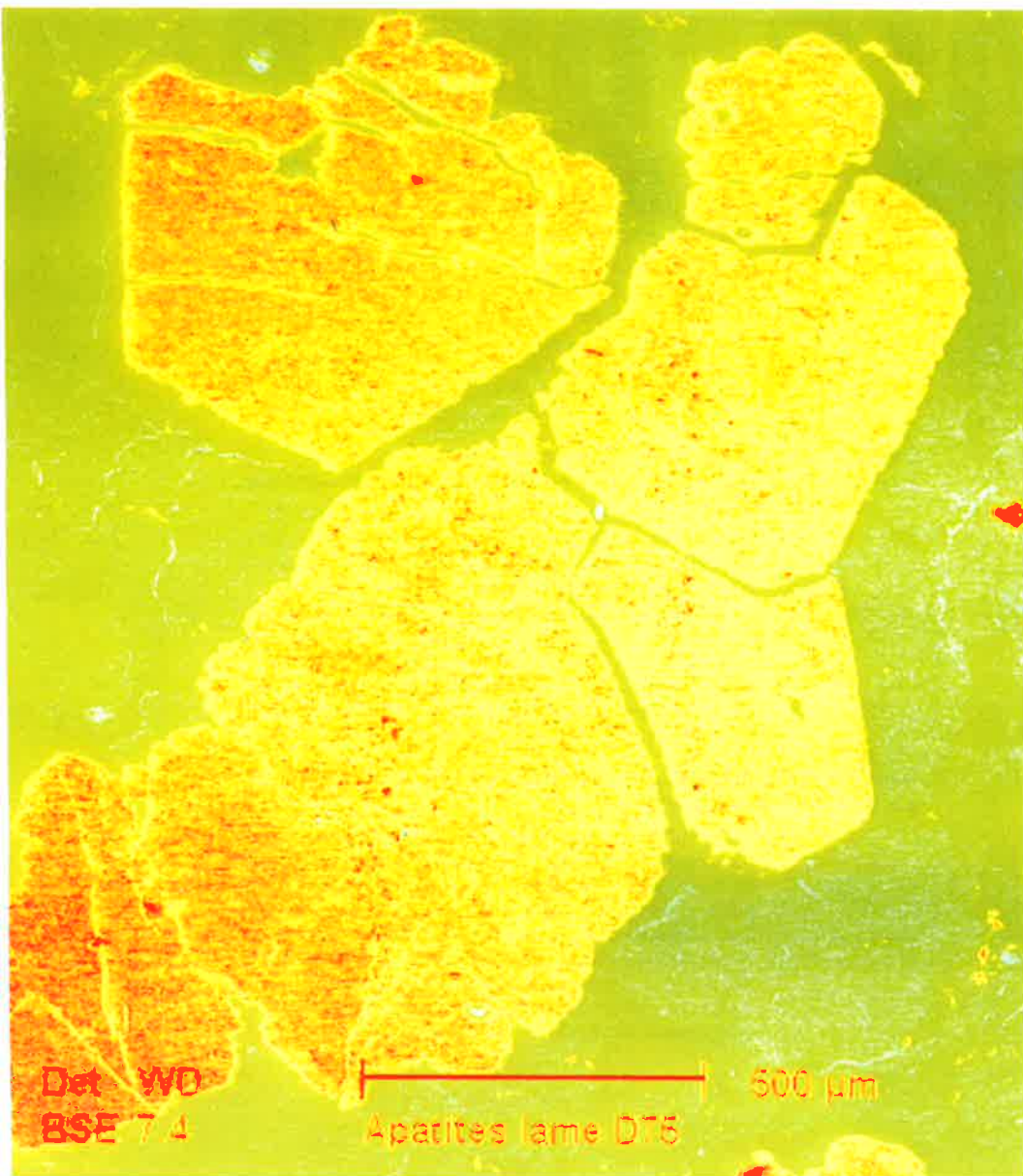


l'actualité chimique

enseignement - industrie - recherche

**Février
1997**

n° 2



- **Déchets nucléaires : un confinement prometteur**
- **Le Centenaire de « Chimie Paris »**
- **La RMN à 2 dimensions**
- **Épreuves sélectionnées des Olympiades (VII suite)**

Contribuer

Contribuer aux progrès de la santé,
notre raison d'être et de faire autorité dans nos spécialités.

Système nerveux central, cardiologie, urologie et gastro-entérologie sont les grands métiers de Synthélabo, ceux où son expérience et son expertise sont reconnues à l'échelle internationale.

Et ce savoir faire, qui a déterminé la réussite de notre implantation en Europe, aux USA et au Japon, rend tout aussi déterminante notre progression scientifique.

Contribuer aux progrès de la recherche,
notre engagement dans la mise au point des médicaments qui font la différence.

La qualité de notre recherche tient à la multiplicité de nos cultures et à leurs interactions. 1700 collaborateurs représentent 23 nationalités et c'est dans cette situation d'échanges constants que notre laboratoire puise ses forces d'anticipation avec une évolution dynamique de la recherche. L'introduction récente de nouvelles approches et de nouvelles technologies (Génomique, Chimie combinatoire, détermination de la structure des protéines et Criblage à haute capacité) permet de continuer cette évolution incessante.

Contribuer à l'ouverture du champ de la connaissance,
une exigence qui nous tient à cœur.

Partager nos savoirs, soutenir la recherche, favoriser les rencontres entre chercheurs, médecins et spécialistes de la santé, c'est aussi notre manière de contribuer aux progrès de la connaissance.

Synthélabo développe donc une large activité de formation en organisant des séminaires, en éditant des revues et des livres, aide les jeunes chercheurs en leur attribuant des bourses et soutient d'importants programmes de recherche en épidémiologie.



Synthélabo

L'actualité chimique
enseignement - industrie - recherche



- Déchets nucléaires : un confinement prometteur
- Le Centenaire de « Chimie Paris »
- Le RMN à 2 dimensions
- Épreuves sélectionnées des Olympiades (VII suite)

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

Cristaux d'apatite d'Oklo (réacteur nucléaire fossile n°16) : les cristaux ont des tailles pouvant atteindre le millimètre, ils ont cristallisé au cœur du réacteur, dans l'argile de pile, il y a 1970 millions d'années, pendant les réactions nucléaires. L'apatite a alors incorporé dans son réseau cristallin des produits fissiogéniques comme le plutonium, des terres rares (néodyme, samarium), du strontium et du rubidium sans altération sensible de ce réseau. Photographie en microscopie électronique à balayage, image traitée.

ÉDITORIAL

- Vers une année 1997 foisonnante, par G. Montel..... 2

RECHERCHE

- Des apatites naturelles aux apatites synthétiques. Utilisation des apatites comme matrice de conditionnement de déchets nucléaires séparés, par J. Carpena, J.-L. Lacout..... 3
- Les complexes de l'uranium : de nouveaux agents de synthèse organique, par M. Ephritikhine 10

INDUSTRIE

- Le Centenaire de « Chimie Paris » (ENSCP), notes prises par G. Montel 15

ENSEIGNEMENT

- La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à deux dimensions ou l'aide à la détermination structurale des molécules organiques, par M. Briat, P. Watkin 24
- Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie. Chapitre VII : L'analyse chimique médicale (suite)..... 36

- LIVRES 40



L'Actualité Chimique
Revue de la Société Française de Chimie
250, rue St-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01.40.46.71.60 - Fax : 01.40.46.71.61
E.mail : sfc@sfc.fr

Rédaction

Rédacteur en chef : Gérard Montel

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page : Évelyne Girard

Comité de rédaction : J. Buendia (Roussel Uclaf), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), J.-C. Depezay (com. inter. Ens.), J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC), D. Duprez (div. Cata.), N. El Murr (div. Chim. anal.), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), J.-P. Guetté (CNAM), B. Jacquet (SFC), C. Jeanmart (SFC), J.-M. Lefour (Polytechnique), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), P. Millié (div. Chimie physique), Th. Ortega (clubs de jeunes), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), M. Quarton (div. Chim. solide), E. Samuel (div. Chim. coord.), G. Scharsch (SFC), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire)

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

Édition

Société Française de Chimie.
Directeur de la publication : le président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI - 54425 Pulnoy

ISSN 0151 9093

Commission paritaire : en cours

Publicité : EDF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.
Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

Tarifs 1997

L'Actualité Chimique
(11 numéros par an)

• Particuliers/Institutions

France 1 050 FF
Étranger 1 260 FF

• Étudiants*

France 420 FF
Étranger 630 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC

Tarif préférentiel (voir p. 40)

Abonnement

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61

Prix de vente au numéro : 100 FF

© SFC, 1997 - Tous droits réservés - Dépôt légal : février 1997

Index des annonceurs

• Chiralsep.....	p. 39	• Micromeritics.....	p. 9
• Cirana.....	p. 23	• Rhône-Poulenc Agro.....	p. 9
• Elf Atochem	Ile de couv.	• SFC 97.....	Ile de couv.
• Essilor.....	p. 23	• Synthélabo.....	Ile de couv.

Vers une année 1997 foisonnante

L'année 1997 s'inscrit dans la continuité, et même dans le renforcement des diverses opérations dont *L'Actualité Chimique* rend compte depuis plusieurs années, concernant la recherche, l'enseignement de la chimie et leurs relations avec l'industrie chimique.

S'agissant de la recherche, nous nous apprêtons à publier, après de multiples mises au point telles que l'École d'été sur la chimie de coordination et son intervention dans plusieurs autres domaines de la chimie, qui a fait l'objet du numéro de décembre 1996, ou les articles sur la chimie bio-organométallique présentés dans les numéros de novembre 1996 et janvier 1997, de nombreux articles qui témoignent de la vitalité et de la qualité de notre recherche publique et de notre recherche industrielle, agissant d'ailleurs souvent de concert. Il en est ainsi, dans ce numéro, de l'article sur les recherches très prometteuses en cours sur le confinement, avec une sécurité fortement accrue, des déchets radioactifs de longue et très longue période dans des réseaux cristallins.

S'agissant des relations entre la recherche publique et l'industrie, la Société Française de Chimie a mis en place, en liaison étroite avec l'Union des Industries Chimiques, comme cela a déjà été dit, des groupes de travail mixtes destinés à dégager de façon précise, dans le prolongement de l'important rapport de l'UIC « Science et technologie pour l'industrie chimique », les domaines de recherche fondamentale qu'il conviendrait d'approfondir dans les meilleurs délais pour permettre à l'industrie chimique française de maintenir et de renforcer la bonne place qu'elle occupe au plan mondial.

Nous rendrons compte des conclusions de ces groupes de travail. En outre, la démarche conjointe qui se développe entre recherche publique et industrie chimique constituera le thème du symposium 27 de SFC 97 « Recherche publique en chimie et industrie chimique : vers une stratégie commune », où deux hautes personnalités de la recherche industrielle et de la recherche publique témoigneront, dans leurs conférences, de la réalité et de l'intérêt des actions conduites en commun. *L'Actualité Chimique* se fera évidemment l'écho de ce symposium comme elle l'a fait dans le n° 1 de 1997 pour les conclusions de l'Alliance européenne AllChemE actuellement présentées aux décideurs nationaux et européens.

S'agissant enfin de l'enseignement de la chimie, le symposium 19 « Vers une nouvelle conception de l'enseignement de la chimie pour de nouveaux étudiants » lui sera consacré à SFC 97 : des témoignages particulièrement pertinents sur la mise en œuvre des nouveaux programmes de chimie dans les collèges, les lycées et les classes préparatoires y seront présentés, pour compléter l'information des enseignants du supérieur qui reçoivent d'ores et déjà des étudiants qui devraient être plus ouverts aux réalités de notre discipline, plus motivés et peut-être plus exigeants. Des réflexions sur les évolutions qui en découlent dans plusieurs universités, notamment en premier cycle universitaire, et sur l'évolution souhaitable de la pédagogie dans l'enseignement supérieur seront ensuite conduites au cours de ce symposium. Elles devraient susciter d'intéressants débats, dont *L'Actualité Chimique* s'attachera à rendre compte.

Le rôle joué par l'industrie chimique dans cette affaire qui la concerne au premier chef en tant que futur employeur, sera bien sûr évoqué au cours de ce symposium par l'une des personnalités industrielles les mieux placées pour le faire. Ce témoignage de l'industrie chimique sera d'autant plus intéressant qu'une réunion européenne aura traité, quelques mois plus tôt, ce sujet actuellement au centre des préoccupations de l'industrie chimique européenne. Là encore, *L'Actualité Chimique* contribuera à faire largement connaître les conclusions de ces derniers travaux conduits au sein de commissions restreintes.

Comme on le voit, l'année 1997 sera foisonnante d'activités concernant la chimie et l'industrie chimique... et *L'Actualité Chimique* ne risque pas de manquer de sujets passionnants à présenter à ses lecteurs.

G. Montel
Rédacteur en chef

Des apatites naturelles aux apatites synthétiques

Utilisation des apatites comme matrice de conditionnement de déchets nucléaires séparés

Joelle Carpena* chercheur, Jean-Louis Lacout** professeur

Summary : *From natural to synthetic apatites : the use of apatites as conditioning material for separated nuclear wastes*

The minerals with an apatitic structure formed two billion years ago during natural nuclear reactions in Oklo (Gabon) are phosphosilicate apatites called britholites. In the lattice, they contain as substitutions or inclusions, radioactive elements or the fission products. They remain totally stable and appear to be excellent nuclear waste conditioning materials. From these observations, the study of synthetics britholites was carried out. The optimal chemical composition was determined, solid/solid synthesis was performed and the stability under radioactive, thermal conditions was studied in relation to geological observations. The first results indicating resistance to radiation and leaching open a supplementary way for the preparation of conditioning material for separated nuclear waste.

Mots clés : *Déchets radioactifs, apatite, britholite.*

Key-words : *Nuclear waste materials, apatite, britholite.*

Au Commissariat à l'Énergie Atomique, les études sur le confinement des déchets nucléaires de haute activité ont débuté vers 1957. L'utilisation de minéraux de synthèse avait été envisagée mais très vite abandonnée : les minéraux choisis se sont en effet révélés trop spécifiques, ne fixant qu'une classe de déchets. La nécessité de synthétiser plusieurs phases minérales, chacune avec sa spécificité, est apparue à l'époque non réalisable et le choix du verre a alors fait l'unanimité : un verre peut en effet incorporer un mélange de déchets.

Dans l'optique d'un retraitement poussé des déchets (séparation des déchets), et dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991 (loi n° 91-1381), le Commissariat à l'Énergie Atomique a entrepris de nouveaux programmes de recherche visant, d'une part, à l'optimisation des procédés existant, notamment le conditionnement des déchets de haute activité (HA) dans le verre et, d'autre part, à la mise au point de matrices de conditionnement spécifiques pour des déchets séparés. Les études actuelles portent en particulier sur le conditionnement de certains produits de fission tels l'iode et le césium, et d'actinides mineurs tels l'américium et le curium.

Parmi les matrices actuellement développées, les apatites présentent un réel intérêt et, dans ce texte, nous nous proposons de mettre l'accent sur trois points principaux :

- la démarche scientifique qui a permis d'initier et de développer ces travaux,
- les données géologiques, structurales et physicochimiques qui conduisent à envisager l'utilisation de ces matériaux,
- la préparation de ces matériaux, dopés avec des analogues chimiques de déchets. L'utilisation d'analogues chimiques n'est prévue que pendant la première étape de recherche et de développement.

Il est tout d'abord nécessaire de faire un bref rappel sur les déchets nucléaires et leur devenir, puis sur la structure et la physicochimie des apatites.

Les déchets nucléaires

La France, pour la phase aval du cycle du combustible, a opté pour le retraitement des combustibles usés et le recyclage des matières fissiles comme le plutonium.

Ce sont les usines de retraitement de la Cogéma à La Hague qui mettent en œuvre des procédés chimiques pour récupérer le plutonium et l'uranium, deux actinides qualifiés de « majeurs » en raison de leur grande valeur énergétique et de leur abondance dans les combustibles irradiés : ces deux produits représentent, en effet, 97 % des matières retraitées.

* Commissariat à l'Énergie Atomique, direction du Cycle du combustible, département Entreposage et stockage de déchets, Centre d'Études de Cadarache, 13108 Saint-Paul-Lez-Durance. Tél. : 04.42.25.46.94. Fax : 04.42.25.37.27.

** Laboratoire des matériaux-physicochimie des solides, ENSCT-INPT UPRESSA 445, 38, rue des Trente-Six-Ponts, 31400 Toulouse. Tél. : 05.61.17.56.74. Fax : 05.61.55.60.85.

Les déchets de haute activité provenant du retraitement, « déchets *stricto sensu* », se trouvent donc dans les 3 % restants. Ils appartiennent à deux catégories d'éléments : d'une part, les produits de fission (PF), issus du partage de noyaux lourds en deux fragments de masse approximativement identique ; ces produits de fission sont formés directement dans le réacteur puis ultérieurement par désintégration spontanée ; d'autre part, les actinides « mineurs », éléments parmi les plus lourds existants, ainsi nommés par opposition aux actinides majeurs (uranium et plutonium). Tous ces éléments sont instables (radioactifs) avec des durées de vie très variables. Les principaux sont reportés sur le *tableau I*.

Tableau I - Actinides mineurs et produits de fission.

Produits de fission	Période (années)	Actinides mineurs	Période (années)
Césium 137*	30	Neptunium 237	2 140 000
Strontium 90*	28	Américium 241	433
Technétium 99	214 000	Américium 243	7370
Césium 135	2 900 000	Curium 243	28,5
Iode 129	15 700 000	Curium 244	18,1
		Curium 245	8 532

* Ces deux éléments, principaux produits de fission, ont pratiquement disparu après 300 ans.

Le procédé chimique utilisé pour récupérer l'uranium et le plutonium consiste à dissoudre les combustibles irradiés dans l'acide nitrique concentré. Un solvant contenant du phosphate tributylque (TBP) extrait ensuite sélectivement à partir de la solution d'acide nitrique, l'uranium et le plutonium qui sont ainsi séparés de la quarantaine d'autres éléments initialement présents dans le combustible irradié. Ces solutions acides, dites « solutions de PF », constituent les déchets de haute activité et sont aujourd'hui vitrifiées : après évaporation de ces solutions, le déchet solide résiduel est calciné et incorporé dans une matrice de verre. Les blocs de verre sont placés dans des conteneurs en acier inoxydable. Ces colis de déchets sont ensuite entreposés dans des puits ventilés pendant plusieurs dizaines d'années. Après ce délai, mais pas avant 2020 (loi du 30 décembre 1991), ces colis de déchets de haute activité seront transférés dans un site de stockage géologique.

Dans le but d'améliorer la gestion des déchets nucléaires, la loi du 30 décembre 1991 a prescrit l'engagement de nouvelles recherches. Parmi celles-ci, la séparation des déchets est envisagée dans le but de leur transmutation en déchets moins nocifs ou de périodes plus courtes. Pour les déchets difficilement transmutables, il reste à inventer des matrices de conditionnement spécifiques pour des radionucléides séparés tels l'iode, le césium, le curium, l'américium, etc.

Plusieurs matrices minérales sont à l'étude : le zircon (silicate de zirconium), la monazite (phosphate de terres rares), les phosphates de thorium, les titanates... et les apatites.

Si notre intérêt s'est porté sur les apatites, c'est qu'en plus de leur grande capacité de fixation de nombreux ions,

de leur grande stabilité thermique et chimique dans les conditions géologiques d'un stockage, ces minéraux présentent la propriété d'être très stables en milieu radioactif. C'est l'étude d'apatites naturelles qui a mis en évidence cette remarquable propriété.

Les apatites

Structure et composition des apatites

Le terme apatite désigne une famille de composés qui possèdent une même formule chimique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ et qui cristallisent dans le même système, le système hexagonal P63/m. On pourra se rapporter à un article précédemment paru dans *L'Actualité Chimique* présentant en détail ce minéral [1].

La structure apatique permet de nombreuses substitutions qui conduisent à la formation de solutions solides totales ou partielles. Sur le *tableau II* sont reportés les divers ions qui peuvent contribuer à la formation d'une apatite.

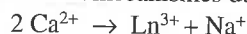
Tableau II - Principales substitutions dans les apatites.

Me ₁₀	(XO ₄) ₆	Y ₂
Ca ²⁺	PO ₄ ³⁻	F ⁻
Sr ²⁺	VO ₄ ³⁻	Cl ⁻
Ba ²⁺	AsO ₄ ³⁻	Br ⁻
Cd ²⁺	SiO ₄ ⁴⁻	I ⁻
Mn ²⁺	CO ₃ ²⁻	OH ⁻
Eu ²⁺	SO ₄ ²⁻	O ₂ ⁻
Pb ²⁺	CrO ₄ ³⁻	CO ₃ ⁻
Eu ³⁺	HPO ₄ ³⁻	S ²⁻
Na ⁺		lacune
K ⁺		
Al ³⁺		
U ⁴⁺		
Pu ⁴⁺		
lacune		

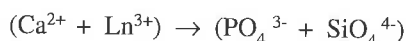
Les apatites les plus répandues et les mieux connues sont les apatites phosphocalciques soit fluorées soit hydroxylées, de formules respectives $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ou $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. La fluorapatite, qui constitue la majeure partie des gisements sédimentaires de phosphate, est à l'origine de toute l'industrie du phosphore. L'hydroxyapatite forme, quant à elle, la partie minérale des tissus calcifiés des vertébrés. A partir du composé fluorapatite, souvent choisi comme terme représentatif de la famille apatique, on peut décrire simplement à la fois les diverses substitutions et la structure cristallographique. La mise en œuvre des différentes substitutions possibles nécessite parfois des compensations de charges : ainsi

l'introduction d'un cation trivalent, par exemple un cation de terre rare en remplacement d'un cation Me^{2+} , peut se faire de plusieurs manières [2-4] :

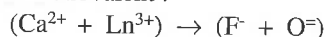
– soit par l'introduction d'un ion monovalent dans le réseau cationique selon un mécanisme du type :



– soit par la substitution couplée avec un groupement tétravalent :



– soit par l'introduction d'un ion divalent en remplacement d'un anion fluor monovalent :



On peut même envisager des substitutions encore plus complexes mettant en jeu plusieurs types de mécanismes : ce sont de telles substitutions que l'on rencontre dans les apatites naturelles.

La structure des apatites est relativement complexe [1] : elle est constituée par un arrangement quasi compact de groupements PO_4 ; cet arrangement met en évidence deux types de tunnels tous deux orientés selon l'axe c de la maille hexagonale. Le premier, de diamètre le plus faible (2,5 Å) contient quatre ions Ca^{2+} appelés Ca I. Le second de plus important diamètre (3 à 4,5 Å) contient six ions Ca^{2+} , appelés Ca II, disposés aux sommets de deux triangles perpendiculaires à l'axe c de la maille. C'est dans ces tunnels que se localisent les anions fluor ou hydroxyde, à une cote variable suivant la nature de l'ion.

La définition de la structure : valeur des paramètres de maille, position des ions, en particulier dans le tunnel, répartition des ions entre site de type I et de type II, déformation des angles et des longueurs de liaisons, est bien entendu étroitement reliée à la nature des ions substituants : rayon ionique, charge, polarisabilité, électronégativité, etc. De ces substitutions dépendent les grandeurs et les propriétés physiques ou chimiques telles que la dureté, l'indice de réfraction, les grandeurs thermodynamiques : enthalpies de formation, solubilité... la réactivité, la dureté, l'indice de réfraction...

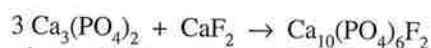
On conçoit donc à la fois la complexité et la richesse de la famille apatitique.

La préparation des apatites

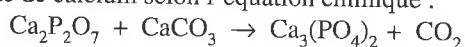
Il existe diverses méthodes de préparation de ces composés [5, 6]. On peut effectuer la synthèse par précipitation en milieu aqueux, soit par simple neutralisation de l'acide phosphorique par un lait de chaux, soit par double décomposition à partir de sels de calcium et de phosphate. Ces méthodes sont particulièrement adaptées à la précipitation des hydroxyapatites. On peut également effectuer la préparation par réaction solide/solide à partir de sels de calcium et de phosphate judicieusement choisis. D'autres méthodes, plus complexes, peuvent encore être également utilisées pour la synthèse ou la modification d'apatites telles les réactions gaz/solide, la synthèse en milieu gel, la voie des ciments, etc. Nous décrirons plus particulièrement la voie solide/solide qui nous intéresse ici.

Cette synthèse consiste à calciner divers composés de calcium et de phosphate, dont les quantités sont soigneusement

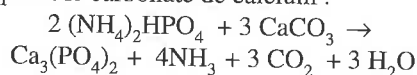
calculées, de façon à obtenir un composé final dont la composition est celle d'une apatite. Par exemple, on peut préparer la fluorapatite par réaction à 1 100 °C du phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ et du fluorure de calcium CaF_2 selon la réaction :



Le phosphate tricalcique peut lui-même être préparé de diverses manières : soit par précipitation, soit par réaction à haute température entre le pyrophosphate de calcium et le carbonate de calcium selon l'équation chimique :



ou même directement selon la réaction entre le phosphate diammonique et le carbonate de calcium :



La préparation selon la voie solide-solide peut apparaître comme une méthode relativement simple. Cependant, il est nécessaire de s'assurer de la parfaite homogénéité du produit final et de la totale réaction de tous les constituants : aussi, nécessite-t-elle de nombreux broyages intermédiaires ; la pureté finale dépend de la qualité des produits initiaux mais également de la précision des pesées ; la formation éventuelle de phases intermédiaires très stables peut limiter la formation du composé désiré ; enfin cette méthode nécessite des hautes températures. C'est cependant, dans certains cas, la seule voie de synthèse possible ; menée avec soin, c'est une méthode qui permet d'obtenir un matériau homogène, ce qui est indispensable dans le cas des matrices de confinement ; c'est à l'heure actuelle la voie la plus sûre.

Les propriétés des apatites

Parmi les diverses propriétés des apatites, trois nous intéressent particulièrement : la stabilité en température, la stabilité chimique en milieu aqueux faiblement alcalin et la stabilité sous rayonnements radioactifs.

La stabilité en température

Les apatites peuvent être préparées à haute température ; leur stabilité, du moins à température inférieure à 1 200 °C, est donc acquise. En fait, la stabilité des apatites dépend fortement, comme l'on peut s'y attendre, de leur composition. Ainsi l'hydroxyapatite phosphocalcique commence à se transformer au dessus de 1 000 °C en oxy-hydroxyapatite en perdant de l'eau, puis se décompose de façon complexe au delà de 1 250 °C [7]. Les apatites fluorées sont plus stables que les apatites hydroxylées. Quant aux apatites contenant des ions silicates, elles ne se décomposent pas en-dessous de 1 500 °C [8].

La stabilité chimique des apatites

La plupart des apatites naturelles sont des composés sédimentaires ; on peut donc penser qu'ils sont relativement insolubles ; à titre d'exemple, le produit de solubilité de la fluorapatite est égal à 10^{-120} [9]. La fluorapatite est insoluble en milieu neutre ou alcalin. Les apatites silicatées sont, semble-t-il, encore plus insolubles que les apatites phosphatées. Il n'existe, à notre connaissance, que très peu de données dans la littérature [10], mais nos propres expériences

ont montré que même en milieu fortement acide les britholites sont très insolubles.

La stabilité sous rayonnement radioactif

Les apatites phosphocalciques naturelles sont des minéraux qui ne sont jamais rencontrés dans l'état métamicté. Le phénomène de métamictisation est la détérioration du réseau cristallin d'un minéral provoqué par la radioactivité [12]. Cependant, les apatites phosphocalciques sont considérées comme des minéraux hôtes de l'uranium par excellence. En effet, dans la nature, certaines apatites contiennent des quantités importantes d'actinides, comme nous le verrons dans le cas des apatites d'Oklo. Leur réseau cristallin est alors le siège de réactions de fission naturelle et de radioactivité alpha. Par exemple, à Oklo, les apatites ayant cristallisé au cœur de réacteurs nucléaires naturels ont subi des doses d'irradiation de l'ordre de 10^{21} neutrons par cm^2 et de 2.10^{23} alpha/ cm^3 . Par comparaison, on peut calculer qu'une matrice de déchets de haute activité aura à subir, sur une période de un million d'années, des doses alpha d'au moins 10^{20} désintégrations alpha par cm^3 . Cependant, l'étude par diffraction des rayons X de ces minéraux révèlent une structure cristalline intacte. Rappelons ici les doses d'irradiation au-delà desquelles certains minéraux naturels voient leur structure cristalline devenir amorphe à cause du phénomène de métamictisation [13, 14].

- allanite : $2,3 \times 10^{17}$ alpha/ cm^2 ,
- fergusonite : $11,6 \times 10^{17}$ alpha/ cm^2 ,
- zircon : $8,3 \times 10^{17}$ alpha/ cm^2 ,
- thorite : $21,0 \times 10^{19}$ alpha/ cm^2 .

Les apatites restent un minéral très rarement décrit comme étant dans l'état métamicté. Seules certaines variétés de britholites alumineuses ou ne contenant pas de phosphate ont été signalées [12, 15]. Les apatites possèdent une structure cristalline dans laquelle les dégâts d'irradiation sont instables (dès lors qu'elles sont dans le milieu naturel). Cette propriété remarquable des apatites s'explique par le fait qu'une légère augmentation de température suffit pour que les atomes déplacés par les fragments de fission ou par les particules alpha reviennent à leur position initiale (selon un phénomène régi par une loi d'Arrhénius). Ce mécanisme d'autoguérison des dégâts d'irradiation existe pour tous les solides isolants ; cependant, c'est dans le cas de l'apatite qu'il intervient à la température la plus basse. Par exemple, le maintien d'une apatite phosphocalcique à 100°C pendant un million d'années, ou à 130°C pendant 10 000 ans provoquera la guérison de 50 % des dégâts d'irradiation (traces de fission) [16]. A titre de comparaison, il faudrait pour obtenir le même degré de guérison dans un zircon une température de 300°C pendant un million d'années, ou 350°C pendant 10 000 ans. En ce qui concerne les dégâts provoqués par les noyaux de recul alpha, ils sont instables à température ordinaire dans l'apatite alors qu'il faut 15 000 ans pour que 50 % d'entre eux s'autoguérissent dans une monazite et 300 millions d'années dans le zircon [17]. Ce comportement de l'apatite vis-à-vis de la température a été largement étudié [18, 19] : de nombreuses expériences de recuit de traces de fission ont été effectuées en laboratoire, mais aussi dans des forages géothermiques. Il

est maintenant bien établi qu'une loi du type Arrhénius régit le phénomène de guérison des dégâts d'irradiation dans l'apatite.

Ainsi, dans un stockage de déchets radioactifs de haute activité, l'augmentation de la température provoquée par la radioactivité des déchets sera un élément favorable qui augmentera la stabilité de l'apatite par rapport aux dégâts d'irradiation.

Les apatites d'Oklo

Les propriétés principales et la structure des apatites étant maintenant connues, on pourra ainsi mieux apprécier l'histoire des apatites d'Oklo. Le phénomène d'Oklo a été découvert il y a plus de vingt ans [20]. En 1972, l'analyse isotopique d'un uranium naturel (mesure du rapport isotopique de l'uranium 235 et de l'uranium 238) dans un laboratoire d'analyse de Pierrelatte révèle une proportion en poids d'uranium 235 très inférieure au pourcentage universel de 0,7254 %, vérifié jusque dans les échantillons lunaires. La mise en évidence de cette anomalie conduisit après de nombreuses analyses et après avoir envisagé de nombreuses hypothèses - telles qu'une mauvaise manœuvre dans la fabrication du concentré, un acte de malveillance ou même encore le déchargement de déchets par des extra-terrestres ! - à la conclusion que des réactions nucléaires de fission avaient eu lieu il y a deux milliards d'années dans ce gisement d'uranium du Gabon, d'où provenait ce minerai. En effet il y a deux milliards d'années, toutes les conditions furent réunies pour que différents foyers de réactions nucléaires se déclenchent à trois kilomètres sous terre : la valeur du rapport isotopique du rapport uranium 235 sur uranium 238 était à cette époque identique à la valeur du rapport isotopique de l'uranium enrichi actuellement utilisé pour fabriquer les combustibles des réacteurs à eau sous pression (REP) ; la présence d'eau qui a pu jouer le rôle de modérateur, la température, l'absence de substances neutrophages ont permis à de véritables réacteurs nucléaires de fonctionner et de produire de l'énergie - et des déchets nucléaires ! - pendant des périodes géologiques qui ont pu atteindre le million d'années. Cette découverte reste un événement extraordinaire car ces réacteurs naturels présentent de grandes analogies avec les réacteurs industriels. Le phénomène d'Oklo reste unique au monde.

L'accumulation, il y a deux milliards d'années dans les zones de réaction, de quantités notables de produits de fission et de transuraniens fournit des renseignements très précieux sur le conditionnement géologique de ces éléments. En effet, il a pu être démontré que les gros cristaux d'apatites retrouvés dans certaines zones de réaction avaient bien cristallisé pendant les réactions nucléaires, en incorporant dans leur structure, ou sous forme d'inclusions, des éléments tels que l'uranium, le vanadium, l'iode, l'yttrium, l'hafnium, le strontium, le zirconium, le rubidium, des terres rares légères, le molybdène, le plutonium, le barium (figure 1)[21]. Des analyses de spectroscopie de masse ont prouvé que certains de ces éléments (le plutonium, le rubidium, le strontium, les terres rares légères) sont bien issus de réactions nucléaires.

La caractérisation géochimique complète de ces minéraux

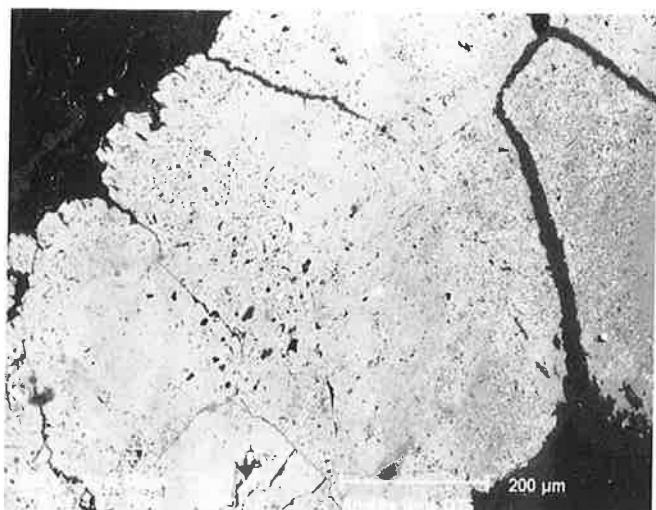


Figure 1 - Apatites de la zone de réaction 16 à Oklo, contenant les produits de fission et/ou leurs descendants issus des réactions nucléaires ayant eu lieu il y a 2 milliards d'années.

apatitiques a montré qu'ils se sont comportés en véritable « matrice naturelle de confinement » sur des périodes de temps géologiques, en résistant non seulement à des taux d'irradiation élevés dus aux réactions nucléaires mais également à la température et à la corrosion aqueuse.

C'est de là, en fait, qu'est née l'idée d'étudier et d'utiliser les apatites comme matériau de stockage des déchets de haute activité. A partir d'études « naturalistes » de type géologique et géochimique et de savoirs sur la cristallographie des apatites, un programme de travail a été proposé et effectué.

Les britholites, apatites naturelles contenant des actinides et des lanthanides

La britholite, apatite phosphosilicatée, est un minéral rare. Il est connu dans une dizaine de localités dans le monde. Un gisement important, découvert dans le môle d'In Ouzal dans le sud de l'Algérie, a fourni des britholites contenant plus de 50 % en poids de terres rares légères (La, Ce, Nd) et d'actinides (U, Th) [22]. Une étude des traces de fission de l'uranium dans ces minéraux a montré (figure 2) que ces défauts nucléaires avaient été d'autant plus instables

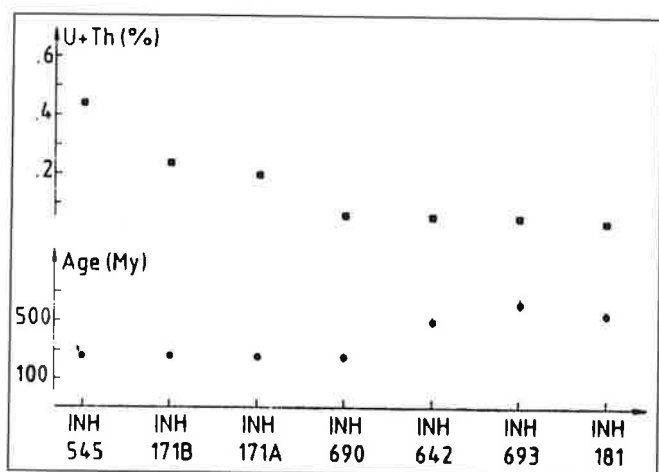
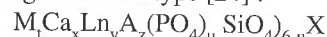


Figure 2 - Corrélation entre la teneur en actinides et l'âge « trace de fission » des britholites de l'In Ouzal en Algérie (en abscisse sont portés divers échantillons ; en ordonnée l'âge et la teneur en actinide).

dans le milieu naturel, au cours des temps géologiques, que les cristaux qui les contenaient étaient plus riches en actinides et lanthanides. Cette observation est importante car elle confirme que les dégâts d'irradiation, comme les traces de fission, sont instables dans les britholites en milieu géologique et que les cinétiques d'autoguérison de ces défauts sont variables en fonction du taux de substitution en site cationique des apatites [23, 24]. Les études de dégâts d'irradiation naturels dans les apatites présentent un autre intérêt en mettant clairement en évidence l'importance de l'observation de minéraux naturels pour accéder à des résultats fondamentaux nécessaires à la mise au point de matrices de conditionnement de déchets nucléaires.

La préparation de matrices de conditionnement

La voie de synthèse choisie est une voie par réaction solide/solide. Il est possible d'effectuer simultanément un très grand nombre de substitutions et d'obtenir ainsi des apatites de formules très générale du type [24] :



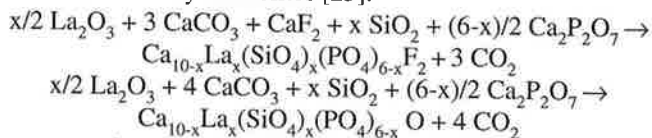
où M est un métal alcalin, Ln un lanthanide, A un actinide et X est S²⁻, 2 F⁻, 2 Cl⁻, 2 Br⁻, O²⁻. Le procédé permet de contrôler simultanément :

- la quantité de déchet intégrée dans la stoechiométrie du minéral synthétisé,
- le rapport Si/P de l'apatite de synthèse,
- la nature de l'anion X, qui contrôle le comportement à long terme vis-à-vis de la corrosion aqueuse.

La préparation de ces composés s'effectue à des températures comprises entre 1 400 °C et 950 °C.

Nous prendrons deux premiers exemples dans la famille des britholithes contenant le lanthane comme terre rare. Le lanthane a été choisi parce que, comme la plupart des lanthanides, il présente des propriétés analogues à celles des actinides mais, n'étant pas radioactif, il peut être manipulé sans danger.

La réaction de synthèse d'apatites de type britholites, contenant du lanthane est représentée par les équations suivantes concernant respectivement la synthèse des fluor-britholites et des oxy-britholites [25].



avec x variant entre 0 et 6

La température de réaction dépend du rapport Si/P : 1 100 °C pour les composés riches en phosphore et 1 450 °C pour les composés riches en silicium. A cette température, il se forme des composés fusibles et la réaction n'est plus réellement une réaction solide-solide ; ainsi la vitesse de réaction est largement augmentée. L'examen par diffraction des rayons X du matériau obtenu après refroidissement montre qu'il se forme dans les deux cas une phase unique apatitique. La mesure des paramètres cristallographiques montre que leur variation est une variation linéaire en fonction de la teneur en terre rare ou en silicate, ces deux valeurs étant dépendantes. Cette variation suit la loi de Vegard. Nous avons, à titre d'exemple, reporté sur la figure 3 la variation

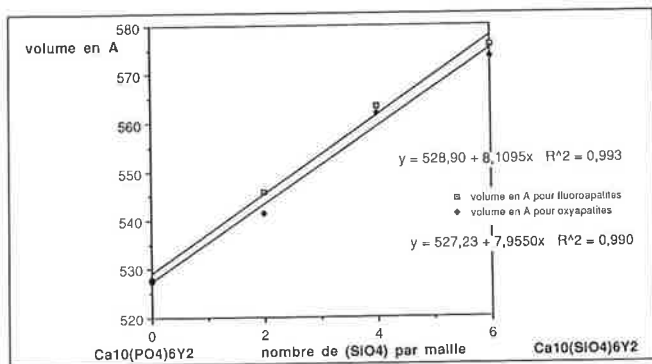


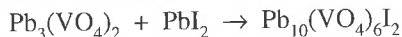
Figure 3 - Variation du volume de maille de britholites fluor- ou oxy- en fonction de la teneur en silicate (ou lanthane).

du volume de la maille. Il existe donc une substitution progressive dans le réseau des ions silicates et des ions de terres rares [26].

A partir de cette méthode générale, d'autres apatites ont pu être préparées, en particulier celles contenant simultanément du lanthane et de l'euprimum ou encore du néodyme.

Un exemple tout aussi intéressant concerne l'introduction d'uranium dans le cristal de l'apatite [27]. L'uranium a été introduit à de très faibles teneurs (1 000 ppm) dans une britholite de formule $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$. La synthèse a été effectuée à haute température (1 100 °C) mais également sous pression (30 kbar) ; ces conditions ont été choisies afin d'obtenir des cristaux d'apatites de dimensions suffisamment importantes pour qu'il puissent être étudiés. Les apatites ainsi obtenues ont été ensuite irradiées [réacteur nucléaire Orphée (canal P1) CEN Saclay] afin d'induire la fission de l'uranium 235. Quand un fragment de fission traverse un matériau isolant, ici la matrice minérale apatitique, elle crée un canal étroit de quelques dizaines d'angströms, le long duquel le matériau est endommagé : c'est la trace de fission induite. Cet endommagement, ici réalisé en un temps bref sous irradiation, est tout à fait similaire à celui qui se produit naturellement. Un traitement chimique (lavage à l'acide nitrique) permet de révéler ces traces qui peuvent être ensuite observées par microscopie électronique (figure 4). Le comptage de ces traces permet de déterminer la quantité d'élément fissile contenu dans le matériau. Les traces de fissions sont métastables : une augmentation de température permet le réarrangement des atomes et la disparition de la trace de fission. Le suivi du recuit permet donc de déterminer la température de guérison de ces traces de fission. La figure 4 montre la présence de traces révélées dans un cristal de britholite synthétique. L'étude de ces traces de fission : nombre, longueur, répartition dans les directions de l'espace confirment que l'uranium est bien localisé dans le cristal.

Un dernier exemple concerne l'introduction de l'iode. Cet anion s'introduit dans les tunnels de la structure apatitique. L'apatite choisie est l'apatite vanadoplombeuse. La synthèse de cette apatite s'effectue à une température d'environ 600 °C par réaction entre le vanadate triplombeux et l'iode de plomb selon la réaction :



En fait, l'apatite obtenue n'est pas parfaitement stœchiométrique et contient des lacunes dans les tunnels.

Un des intérêts de cette matrice est qu'elle permet d'utili-

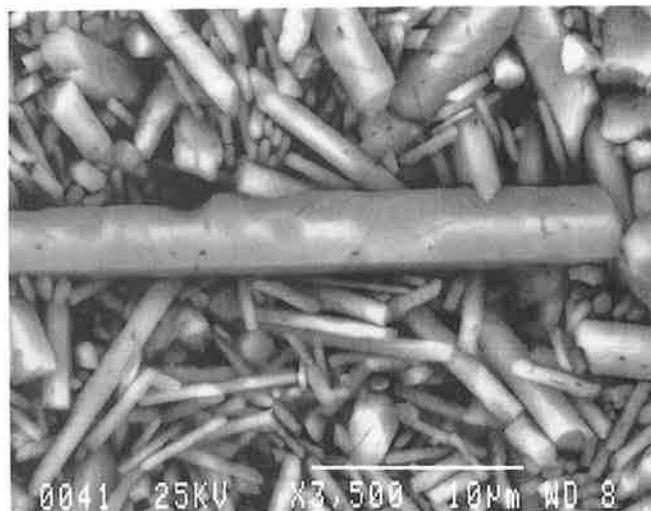


Figure 4 - Britholite synthétique dopée à l'uranium. Les traces de fission de l'uranium 235 sont nettement visibles.

ser directement des déchets d'iode déjà précipités sous forme de PbI_2 . Un autre intérêt est qu'elle permet, en réalisant une synthèse sous légère pression à une température relativement basse (700 °C), de préparer des enrobages d'un cœur de PbI_2 par du $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$: à l'interface des deux composés l'iodoapatite vanadoplombeuse se forme et confine ainsi le déchet [28].

A l'heure actuelle, ces matériaux sont étudiés afin de contrôler leur stabilité chimique, leur résistance aux dégâts d'irradiation, leur comportement à la lixiviation. Les résultats actuels, et surtout les observations géologiques qui ont montré que les britholites résistant le mieux aux dégâts d'irradiation sont celles contenant peu de silicium, incitent à l'étude des composés contenant une à deux terres rares (de un à deux groupements silicates) par maille : c'est semble-t-il le meilleur compromis entre la résistance aux dégâts d'irradiation et la résistance à la lixiviation.

Conclusions

L'option apatite est encore toute nouvelle et ces travaux sont entrepris, en fait, depuis peu de temps ; il faudra bien d'autres résultats pour qu'elle puisse s'imposer.

Les travaux menés lors de cette collaboration entre le CEA et l'université ont été fructueux sur plusieurs points : sur le plan fondamental, ils ont contribué à une meilleure connaissance de la physico-chimie des composés apatitiques et les synthèses mises en œuvre peuvent participer à une meilleure connaissance de la formation géologique de ces minéraux ; du point de vue des applications, ils contribueront peut-être à la définition de nouvelles matrices de stockage de déchets à haute ou moyenne activité résistant aux dégâts d'irradiations et aux accidents géologiques. Ces travaux sont aussi tout à fait remarquables dans leur démarche scientifique : initiés par des études géologiques, poursuivis par des études physico-chimiques, ils ont été en permanence conduits en associant ces deux disciplines. Il est intéressant que la mise au point de matériaux destinés au confinement de déchets radioactifs en stockage profond s'appuie sur une

connaissance de matériaux naturels qui ont eux mêmes stockés depuis des millions d'années des éléments radioactifs issus d'un réacteur nucléaire naturel.

Références

- [1] Rey C., *L'Actualité Chimique*, décembre 1995, p 41-45.
 [2] Suitch P.R., Taitai A., Lacout J.L., Young R.A., *J. of Solid State Chemistry*, 1986, 63, p. 267-277.
 [3] Taita A., Lacout J.L., *J. Phys. Chem. Solid*, 1987, vol 48, 7, p. 629-33.
 [4] Budin J.P., Michel J.C., Auzel F., *J. Appl. Phys.*, 1979, 50, p. 641.
 [5] Kanazawa T., *Inorganic Phosphate Materials*, Materials Science Monograph, 52, Elsevier, 1982.
 [6] Kreidler E.R., thesis, 1967, Pennsylvania, États-Unis.
 [7] Riboud P.V., *C.R.Acad. Sci.*, 1969, p. 269.
 [8] Elliot J.C., Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier, 1994.
 [9] Valyashko V.M., Kogarko L.M., Khodakovskiy I.L., Vernadskiy V.I., *Geokhimiya*, 1988, 1, p. 26-36.
 [10] Wald J.W., Weber W.S., *Advances in Ceramics*, vol. 8, *Nuclear Waste Management*, American Ceramic Society, 1984, p. 21-75.
 [12] Mitchell R.S., Metamic minerals : a review, *The Mineralogist Record*, 1973, p. 177.
 [13] Pellas P., *C.R. Acad. Sci*, Paris, 1951, 233, p. 1369.
 [14] Orcel J., Analyse thermique différentielle de quelques minéraux métamictes, *C.R. Acad. Sci*, Paris, 1953, 236, p. 1052.
 [15] Weber J., *J. Am. Ceramic Soc.*, 65, N 11, p. 544-548.
 [16] Carpena J., Mailhe D., Fission track dating. Its importance in geology. Roth E., Poty B., Nuclear method of dating, 1989 (E. Roth and B Poty Ed.).
 [17] Jonckere, communication personnelle.
 [18] Wagner G., Reiner G.M., *Earth Planet Sci. Letters*, 1972, 14, p. 263.
 [19] Grenn P.F., Duddy I.R., Gleadow A.J.W., Tingate P.R., Laslet G.M., *Chemical Geology (Isotop Geoscience Section)*, 1986, 59, p. 237-253.
 [20] Bodur R., Bouzigues H., Morin N., Pfiffelmann J.P., *C.R. Acad. Sci.*, 1972, p. 275, 1731.
 [21] Carpena J., Sere V., *Proc. 4th Joint EC-CEA Progress and final meeting*, Saclay, 22-23 juin 1995 EUR16704EN, 1996, p. 225-238.
 [22] Ouzegane K., Fourcade S., Kienast J.R., Javoy M., *Contrib. Miner. Petrol.*, 1988, 98, p. 277.
 [23] Carpena J., Kienast J.R., Ouzegane K., Jehanno C., *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1988, 100, p. 1237.
 [24] Carpena J., International Workshop on Fission Track Dating, Gent, 26-30 août 1996, p. 18, 1996.
 [25] Carpena J., Lacout J.L., brevet Fr., 1993, 93.08676.
 [26] Boyer L., Carpena J., Lacout J.L., *Solid State Ionics*, 1996, (sous presse).
 [27] Carpena J., Lacout J.L., Roux P., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 1993, 77, p. 285.
 [28] Carpena J., Audubert F., Lacout J.L., brevet Fr., 1994, 944706.



Rhône-Poulenc s'organise pour être encore plus proche de vous. Parce que chaque culture est différente.

Rhône-Poulenc Agro 14-20 rue P. Baizet - 69009 LYON
Tél. 04 72 85 25 25 - Fax. 04 72 85 27 99 - Télex : 310098

 **RHÔNE-POULENC**

Imaginons ensemble le futur de votre agriculture.

micromeritics® LEADER MONDIAL DANS LE DOMAINE DES MESURES SUR POUDRES ET FRAGMENTS

- POROSITE : de 0,3 nm à 500 µm par mercure ou adsorption gazeuse avec de nombreux gaz.
- DENSITES ET VOLUMES : REELS, APPARENTS, D'ENVELOPPE, sur tout corps (solide, pâteux, liquide) de toute forme et toute nature.
- SURFACE SPECIFIQUE (0,003 m²/g à 5000 m²/g). BET, Langmuir, en mono ou multipoints
- GRANULOMETRIE
- CHIMISORPTION
- THERMDESORPTION/THERMOREDUCTION (TPD/TPR)

MICROMERITICS France S.A. 181, rue Henri Bessemer - 60100 CREIL - Tél. : 03 44 64 60 80

Les complexes de l'uranium : de nouveaux agents de synthèse organique

Michel Ephritikhine* directeur de recherche

Summary : *The uranium complexes : new auxiliaries in organic synthesis*

Following a period of relative stagnation, the coordination chemistry of uranium is undergoing a new impulse today. Coordinatively and sterically unsaturated complexes, in the less usual oxidation states (III and V) could be prepared by using the proper ligands. These compounds are useful auxiliaries in organic synthesis and catalysis.

Mots clés : *Uranium, coordination, insaturation stérique, degrés d'oxydation, catalyse.*

Key-words : *Uranium, coordination, steric unsaturation, oxidation states, catalysis.*

Il y a une vingtaine d'années, la chimie de coordination de l'uranium pouvait encore paraître pauvre et sans grand avenir. A l'exception de quelques complexes au degré d'oxydation VI, en particulier les dérivés de l'uranyle $[\text{UO}_2]^{2+}$, presque tous les composés connus se trouvent alors au degré d'oxydation IV. Leur stabilité semble liée à la présence d'un nombre important de ligands, parfois volumineux, assurant la saturation stérique de la sphère de coordination. Ce phénomène, que l'on remarque également en chimie des lanthanides, est expliqué par la nature de la liaison métal-ligand qui, même si elle n'est pas parfaitement définie, est considérée comme ayant un caractère ionique très prononcé, résultant de la faible extension radiale des orbitales f.

La structure et la stabilité des complexes des éléments f paraissent déterminées essentiellement par les forces électrostatiques et les effets stériques, les interactions orbitales entre le métal et les ligands ne jouant pas un rôle important. En accord avec cette description, aucun composé carbonyle, arénique ou oléfinique n'a été observé. Les complexes des éléments f ont été par conséquent plus souvent comparés à ceux des métaux alcalins ou alcalino-terreux qu'à ceux des métaux de transition et c'est en partie pour cette raison que leur chimie, jugée limitée, fut relativement négligée pendant des années. La saturation stérique des complexes, la difficulté de modifier leur degré d'oxydation, leur inertie présumée vis-à-vis de molécules telles que l'oxyde de carbone, les hydrocarbures insaturés ou les phosphines n'étaient certes pas encourageants pour leur utilisation en synthèse organique ou en catalyse. L'autre obstacle au développement de cette chimie fut sans doute l'extrême sensibilité des

complexes organométalliques à toute trace d'eau et d'oxygène, obligeant l'emploi de techniques expérimentales particulières (et coûteuses). Les premiers composés stables présentant des liaisons uranium-carbone - les dérivés cyclopentadiényliques $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}]$ et $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{U}]$, obtenus respectivement en 1956 et 1962 [1], puis l'uranocène $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}]$, isolé en 1968 [2] (figure 1) - sont, ici encore, des complexes au degré d'oxydation IV, stériquement saturés, dont le caractère ionique a été souligné.

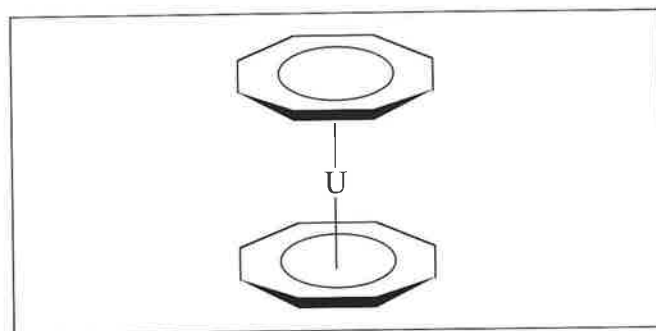


Figure 1 - Représentation de la structure de l'uranocène.

* CEA/Saclay, DRECAM/SCM/URA, bât. 125, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél. : 01.69.08.64.36. Fax : 01.69.08.66.40. E-mail : ephri@nanga.saclay.cea.fr

Cette vision de la chimie des éléments f semble lointaine et dépassée. Le formidable essor qu'elle connaît aujourd'hui dévoile une richesse et une variété insoupçonnées, et montre que les obstacles initiaux étaient surtout le reflet de conditions hostiles (indisponibilité de précurseurs et de ligands, mauvaises techniques expérimentales) et d'idées préconçues erronées. De nouvelles classes de composés présentant une structure et/ou une réactivité originales ont été découvertes. Certaines propriétés des complexes, jugées défavorables, se sont en fait révélées intéressantes. Par exemple, le caractère ionique et électropositif des complexes, qui rend leur manipulation délicate, est mis à profit dans les attaques électrophiles et oxophiles. L'absence d'interactions orbitales peut, en facilitant le réarrangement des ligands et la fluxionalité des complexes, accélérer les vitesses des réactions. Des complexes des éléments f figurent parmi les meilleurs catalyseurs homogènes d'hydrogénation ou de polymérisation des oléfines et sont particulièrement efficaces dans l'activation de la liaison C-H ou la réduction du monoxyde de carbone [3]. Les complexes du thorium et de l'uranium ont été relativement moins étudiés que ceux des lanthanides ; il est vrai que ces derniers ne sont pas radioactifs et que le choix entre les 14 terres rares permet de modifier avec précision la sélectivité des réactions. La chimie des complexes de l'uranium n'a pas pour autant été négligée ; la plus forte participation des orbitales 5f dans la liaison métal-ligand, le plus grand nombre de degrés d'oxydation accessibles, les propriétés magnétiques du centre métallique qui facilitent l'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) donnent à ces composés des atouts uniques et importants. C'est dans ce cadre que se situent nos recherches. Nous présentons, ici, une partie de nos résultats sur la synthèse de complexes stériquement insaturés et de composés à un degré d'oxydation non usuel ; nous montrons également l'utilité des complexes de l'uranium en synthèse organique et en catalyse.

A la recherche de l'insaturation stérique

Il était généralement admis que les complexes des éléments f ne pouvaient être stables que si leur sphère de coordination était suffisamment remplie ; beaucoup d'entre eux possèdent en effet comme ligands des molécules du solvant dans lequel ils ont été préparés. Le réarrangement ou la

décomposition de certains dérivés étaient attribués à leur insaturation stérique. Cette hypothèse n'était pas satisfaisante car elle ne permettait pas de comprendre pourquoi tel complexe stériquement insaturé ne conduisait pas, par coordination d'un ligand supplémentaire - une molécule de solvant par exemple - à un produit d'addition plus stable. Afin de préciser les facteurs, stériques et électroniques, qui déterminent la structure et la stabilité des complexes de l'uranium, nous avons examiné les propriétés de composés portant des ligands de même taille mais distincts du point de vue électronique [4]. Les espèces de l'uranium (IV) $[(C_5H_5)UCl_3]$, $[(C_5H_5)U(BH_4)_3]$ et $[(Bu^t_3CO)U(BH_4)_3]$ répondent à ces critères : les ligands C_5H_5 et Bu^t_3CO ont le même encombrement, ainsi que les groupes BH_4 et Cl , mais C_5H_5 et BH_4 sont respectivement plus électrodonneurs que Bu^t_3CO et Cl . La structure et la stabilité de leur adduit avec le tétrahydrofuranne (THF) sont différentes et ne sont manifestement pas déterminées par les facteurs stériques (figure 2). Le seul composé stable qui soit stériquement saturé est $[(C_5H_5)UCl_3(THF)_2]$. En revanche, $[(C_5H_5)U(BH_4)_3(THF)_2]$, qui a pu être observé à basse température dans le THF, se réarrange très rapidement en un mélange équimolaire de $[(C_5H_5)U(BH_4)_4]$ et $[U(BH_4)_4(THF)_2]$ tandis que dans les solvants non coordinants, le complexe $[(C_5H_5)U(BH_4)_3]$, stériquement insaturé, présente une stabilité remarquable. Cette différence de comportement entre $[(C_5H_5)UCl_3]$ et $[(C_5H_5)U(BH_4)_3]$ s'explique par le pouvoir électrodonneur plus important du ligand borohydure. L'entité chlorure $[(C_5H_5)UCl_3]$, relativement pauvre en électrons, ne peut être isolée que sous la forme d'adduits avec des ligands π -donneurs L alors que les adduits $[(C_5H_5)U(BH_4)_3L_2]$ sont instables à cause de leur densité électronique trop élevée. L'espèce $[(Bu^t_3CO)U(BH_4)_3]$, moins riche en électrons que $[(C_5H_5)U(BH_4)_3]$, donne un adduit avec le THF ; le complexe $[(Bu^t_3CO)U(BH_4)_3(THF)]$, qui n'a aucune tendance à coordonner ou dissocier une molécule de THF, semble posséder la densité électronique idéale.

Un autre exemple est fourni par les complexes cyclooctatétraényliques $[(\eta^8-C_8H_8)UX_2]_2$. L'échec des premiers essais de synthèse des dérivés alcoxydes ($X = OR$) fut attribué à leur instabilité, provoquée par leur insaturation stérique. Nous avons réussi à isoler ces composés qui existent, en solution et à l'état solide, sous forme de dimères très stables ; les deux atomes d'uranium sont reliés par deux ponts alcoxyde (figure 3). Les complexes thiolato analogues

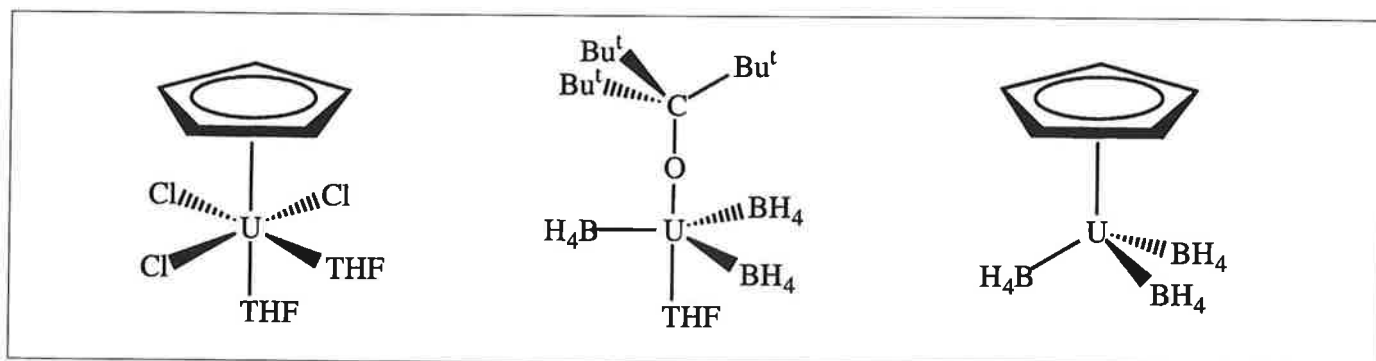


Figure 2 - Représentation de la structure des complexes $[(C_5H_5)UCl_3(THF)_2]$, $[(Bu^t_3CO)U(BH_4)_3(THF)]$ et $[(C_5H_5)U(BH_4)_3]$; les entités $[(C_5H_5)UCl_3]$, $[(Bu^t_3CO)U(BH_4)_3]$ et $[(C_5H_5)U(BH_4)_3]$ sont isostères mais leur richesse électronique croissante permet d'obtenir des complexes coordinativement et stériquement moins saturés.

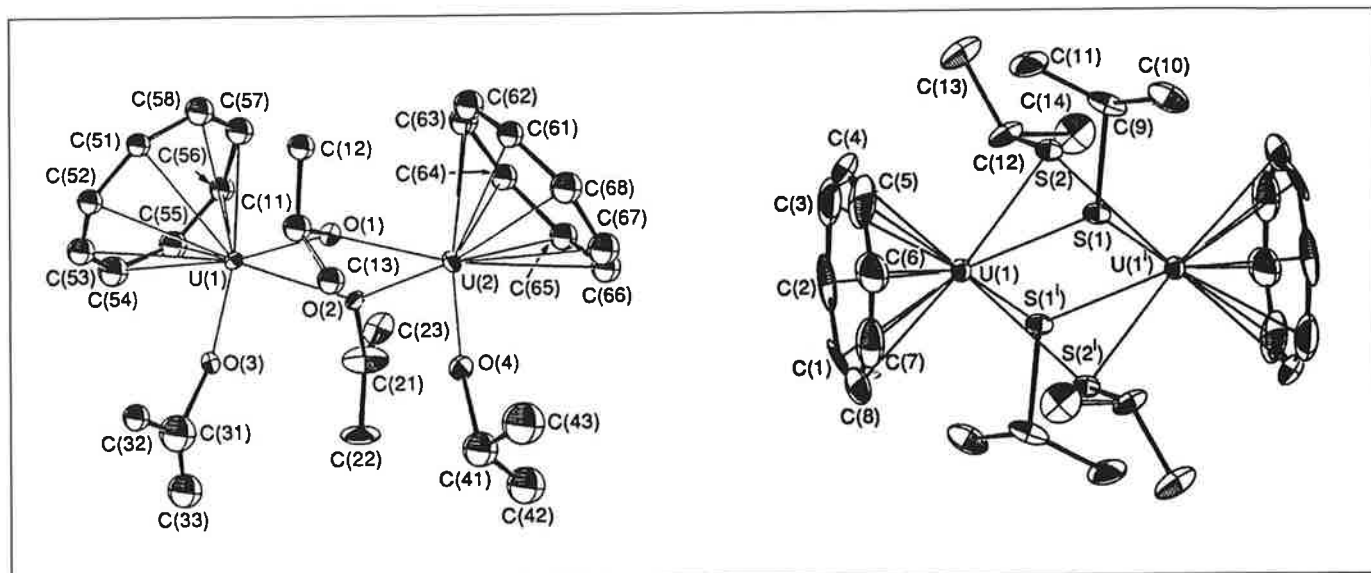


Figure 3 - Structures cristallines des complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{U}(\text{EP}^r)_2]_2$ ($E = \text{O}$ ou S).

$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{U}(\text{SR})_2]_2$ adoptent également une structure de dimère qui, dans ce cas, est assurée par quatre ponts thiolato.

Cette différence spectaculaire, qui va à l'encontre des effets stériques car le groupe OR est moins volumineux que le groupe SR, s'explique par les propriétés électroniques distinctes des deux ligands ; en effet, OR est plus électrodonneur que SR [5]. Il faut souligner que de tels complexes thiolato de l'uranium étaient très rares et n'avaient pratiquement pas attiré l'attention, sans doute parce que la liaison U-S entre un métal « dur » et un atome « mou » était réputée instable. Nous avons montré que cette affirmation est fautive. En particulier, le tétrachlorure d'uranium UCl_4 réagit avec les thiolates NaSR pour donner les anions $[\text{U}(\text{SR})_6]^{2-}$ alors que la même réaction avec NaOR livre les alcoxydes neutres $\text{U}(\text{OR})_4$; ici encore, cette différence s'explique par le caractère plus électrodonneur du ligand OR [6].

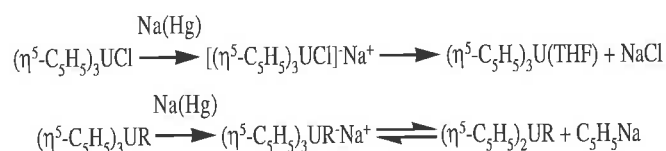
En conclusion, nous pouvons affirmer que les paramètres stériques ne sont pas les seuls facteurs à considérer pour expliquer et prévoir la structure et la stabilité des complexes de l'uranium. Il est clair que la densité électronique du centre métallique joue un rôle déterminant et ne doit pas dépasser une valeur limite. Une conséquence importante de ce résultat est que la synthèse de complexes stériquement insaturés sera favorisée dans les solvants non coordinants.

Les complexes aux degrés d'oxydation non usuels

Les complexes au degré d'oxydation III

L'essor de la chimie de l'uranium trivalent était entravé par plusieurs obstacles : la grande réactivité des complexes vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène, le contrôle délicat du passage $\text{U}(\text{IV}) \rightarrow \text{U}(\text{III})$ et le manque de précurseurs bien définis à ce degré d'oxydation. En particulier, le trichlorure d'uranium UCl_3 , préparé difficilement à partir de UCl_4 , n'est pas obtenu pur et ne peut être conservé longtemps.

Nous avons trouvé que de nombreux complexes de l'uranium (IV) pouvaient être réduits simplement au moyen de l'amalgame de sodium ; ce réducteur relativement doux ne provoque pas la dégradation des produits formés. Les complexes obtenus sont souvent des dérivés anioniques qui peuvent être transformés en composés neutres après précipitation de sel ; cette élimination de sel sera facilitée par la richesse électronique de l'anion. Des exemples sont donnés ci-dessous avec la préparation de complexes triscyclopentadiényles.



Le complexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{THF})]$ et ses dérivés substitués ont permis d'étudier les réactions de transfert monoélectronique de l'uranium (III) vers des molécules organiques et inorganiques [7]. Les orbitales 5f de l'uranium trivalent participent davantage à la liaison métal-ligand que celles de l'uranium (IV) ; récemment, le premier complexe carbonylé d'un élément f, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_3\text{U}(\text{CO})]$ a été isolé et caractérisé [8]. Il est intéressant de noter que l'anion alkyle $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}]^-$ catalyse l'hydrogénation des oléfines terminales dans les conditions normales alors que le complexe neutre correspondant $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}]$ est inerte, même aux températures et pressions élevées. La différence de réactivité entre $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}]$ et $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}]^-$ s'explique par la dissociation de ce dernier en l'entité stériquement insaturée $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{UR}]$ qui réagit avec l'hydrogène pour donner l'hydrure $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{UH}]$, l'espèce active dans le cycle catalytique [9]. Ce résultat montre qu'un composé peu réactif à cause de son encombrement stérique peut être transformé par réduction en l'anion correspondant qui, étant plus riche en électrons, est susceptible de dissocier un ligand pour donner une espèce insaturée très réactive.

D'autres réactifs, tels que les alkyl-lithiens et les hydrures ont aussi été employés pour réduire les complexes de l'ura-

niium (IV). Ainsi, le traitement de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{UCl}]$ par NaH conduit à la formation de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{UH}]^-$; ce dernier, premier hydruure anionique de l'uranium (III), est oxydé par TlBPh_4 en le dérivé neutre correspondant, exemple unique d'un hydruure stable de l'uranium (IV) [10].

Un pas décisif pour le développement de la chimie de l'uranium trivalent a été franchi grâce à la synthèse du complexe $[(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{U}(\text{BH}_4)_3]$, obtenu par coordination d'une molécule d'hexaméthylbenzène sur le triborohydruure d'uranium, lui-même formé par réduction thermique du tétraborohydruure. Ce complexe stériquement insaturé, dont la structure est présentée sur la figure 4, est un exemple unique d'un dérivé arénique de l'uranium, soluble et stable dans les solvants non coordinants [11].

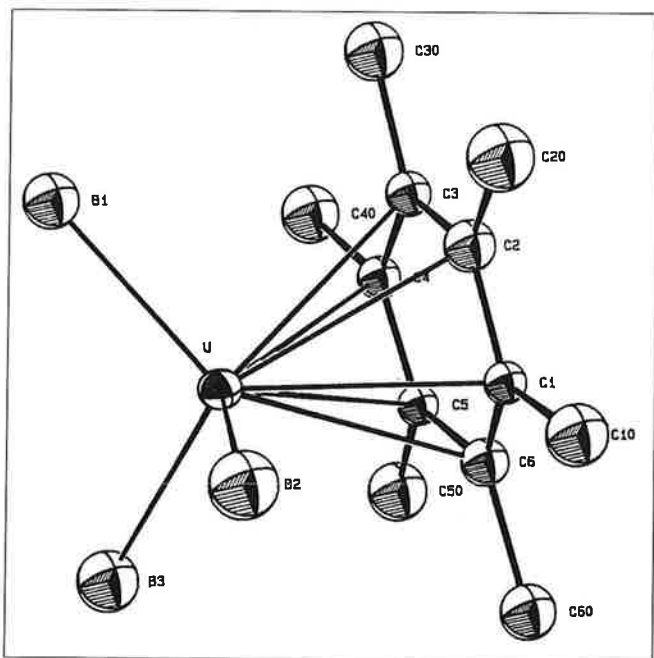


Figure 4 - Structure cristalline de $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{U}(\text{BH}_4)_3]$.

La substitution des groupes BH_4 par différents ligands a permis de préparer plusieurs familles de composés. Parmi celles-ci, nous signalerons les premiers complexes de l'uranium possédant des ligands pentadiénylène, cyclohexadiénylène ou phospholyle [12]. Récemment, les chercheurs du centre de Los Alamos ont mis au point la synthèse de $\text{U}(\text{I}_3)(\text{THF})_3$, qui est également un bon précurseur pour la préparation de complexes de l'uranium trivalent [13].

Les complexes au degré d'oxydation V

La synthèse de complexes stables aux degrés d'oxydation élevés pose encore des problèmes; en particulier, les dérivés de l'uranium (V) subissent facilement des réactions de réduction ou de dismutation. Les rares complexes organométalliques de l'uranium (V), décrits depuis 1985 [14], et le seul de l'uranium (VI), isolé en 1993 [15], sont des composés amidure ou oxo, obtenus respectivement en oxydant des précurseurs trivalents ou tétravalents par un azoture organique ou un oxyde de pyridine.

Nous avons trouvé que le ligand dialkylamidure NR_2 était capable de stabiliser le degré d'oxydation V de l'uranium [16]. L'oxydation de précurseurs anioniques ou neutres de l'uranium (IV) au moyen de sels de thallium ou d'argent conduit à la formation des dérivés de l'uranium (V) correspondants, neutres ou cationiques, selon les équations :



Ainsi ont été préparés le penta-amidure $\text{U}(\text{NEt}_2)_5$ et une famille de complexes organométalliques comportant les ligands η^5 -cyclopentadiénylène et η^8 -cyclooctatétrénylène. De la même façon, l'hexa-amidure $\text{U}(\text{NMe}_2)_6$ a été obtenu à partir de $[\text{U}(\text{NMe}_2)_6]^-$. Nous nous intéressons actuellement à la réactivité de ces complexes; les réactions classiques des composés amidure (insertion de molécules insaturées dans la liaison métal-azote ou substitution du ligand NR_2 par des substrats acides) devraient permettre d'accéder à de nouveaux dérivés.

Utilisation en synthèse organique et en catalyse

Même s'ils présentent des performances remarquables en synthèse organique et en catalyse, les complexes de l'uranium ne semblent pas aujourd'hui promis à une utilisation courante, surtout dans l'industrie. En plus des difficultés expérimentales déjà soulignées, leur emploi se heurte aux réticences à manipuler des substances radioactives (même très faiblement), soumises à une réglementation de plus en plus pointilleuse. Nous pensons cependant que les complexes de l'uranium doivent être considérés pour leur intérêt majeur dans la détermination des mécanismes réactionnels. Grâce à leurs propriétés magnétiques qui donnent lieu à des signaux fins et déplacés, il est possible de suivre par spectroscopie RMN leur évolution au cours de la réaction. L'examen des spectres, souvent interprétables au premier ordre, permet de distinguer les processus qui se déroulent autour du métal, sans qu'ils soient masqués par les molécules de solvant et de réactifs. D'autre part, les complexes de l'uranium, qui cristallisent souvent facilement, ont plus de chances d'être isolés et caractérisés.

Nos premières études ont porté sur la réduction des cétones par le tétraborohydruure d'uranium $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ ou par le borohydruure de lithium en présence de UCl_4 . Le mécanisme de cette réaction, assez compliqué, peut être décrit par six étapes élémentaires en compétition; chacune d'elles a été mise en évidence et examinée de façon indépendante. Nous avons également trouvé que les différentes espèces actives réagissent selon leur propre stéréosélectivité [17].

L'étude des complexes de l'uranium peut apporter des renseignements sur la chimie des composés des éléments des groupes 4 et 5 avec lesquels ils présentent de nombreuses analogies. Le caractère oxophile de ces métaux est mis à profit dans des réactions de désoxygénation. Le couplage réducteur des cétones en oléfines est une transformation classique et très utile en synthèse organique. Cette réac-

tion, communément appelée réaction de McMurry, s'effectue très souvent à l'aide de complexes du titane aux bas degrés d'oxydation ; l'intervention d'intermédiaires métallopinacoliques était généralement admise, mais non vérifiée. Nous avons trouvé que le système constitué par le tétrachlorure d'uranium et l'amalgame de sodium ou de lithium est très efficace pour coupler les cétones aromatiques et aliphatiques [18].

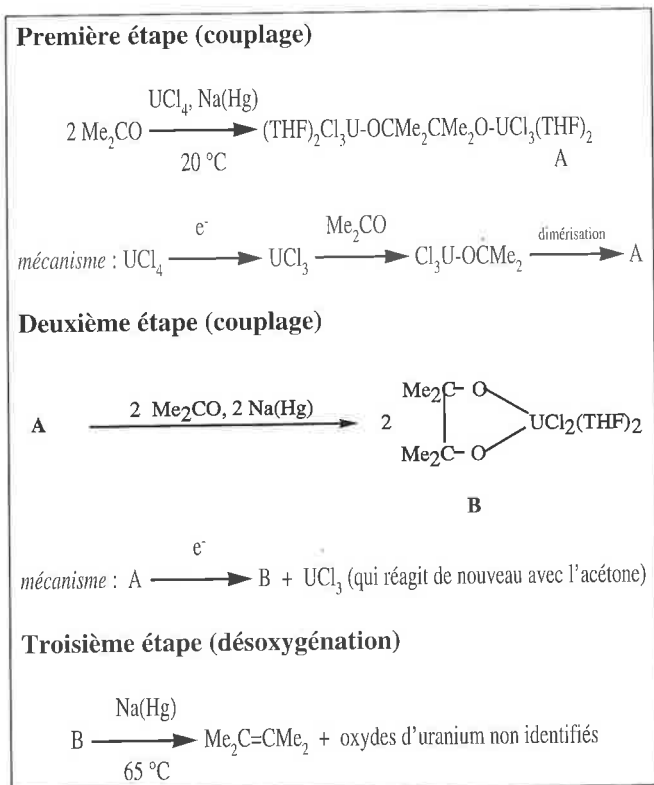


Schéma 1 - Les différentes étapes du couplage réducteur de l'acétone au moyen du système $\text{UCl}_4\text{-Na(Hg)}$; la réaction se déroule dans le THF.

Les complexes A et B (schéma 1), qui se forment successivement au cours de la réaction de l'acétone, ont été isolés et caractérisés. Le composé binucléaire A résulte vraisemblablement du couplage de deux radicaux « cétyle », formés par réduction de la cétone par le chlorure de l'uranium (III). Le second intermédiaire pinacolique B, mononucléaire, est produit par réduction de A, avec libération de UCl_3 qui réagira à nouveau avec l'acétone. Ce métallopinacol B est le vrai précurseur de l'oléfine, le tétraméthyléthylène, obtenue par action d'un excès de réducteur. La transformation acétone \rightarrow tétraméthyléthylène se déroule donc en plusieurs étapes : le couplage proprement dit qui conduit aux métallopinacols A et B (et au pinacol après hydrolyse), étape suivie par celle de désoxygénation. Cette dernière étape nécessite des conditions plus sévères, la réduction de l'intermédiaire B étant plus difficile. Ces conditions expérimentales différentes sont très favorables à l'orientation de la sélectivité qui peut être dirigée soit vers la formation du pinacol, si on opère à la température ambiante, soit vers la formation de l'oléfine, si on utilise un excès de réducteur dans le solvant (THF) au reflux.

Remerciements

Je remercie chaleureusement tous mes collègues qui ont activement participé à ce travail, dans le Laboratoire de chimie de l'uranium et le Laboratoire de cristallographie (CEA Saclay, Service de chimie moléculaire, CNRS URA 331).

Références

- [1] Reynolds L.T., Wilkinson G., *Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, 2, p. 246 ; Fischer E.O., Hristidu Y., *Z. Naturforsch.*, **1962**, B17, p. 275 ; Fischer E.O., Triebner A., *Z. Naturforsch.*, **1962**, B17, p. 276.
- [2] Streitwieser A., Müller-Westerhoff U., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, p. 7364.
- [3] Ephritikhine M., *New J. Chem.*, **1992**, 16, p. 451 ; Edlmann F.T., dans *Comprehensive Organometallic Chemistry*, édité par Wilkinson G., Stone F.G.A., Abel E.W., Pergamon, Oxford, **1995**, volume 4, p. 11.
- [4] Baudin C., Baudry D., Ephritikhine M., Lance M., Navaza A., Nierlich M., Vigner J., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 415, p. 59.
- [5] Leverd P.C., Arliguie T., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, p. 501 ; Arliguie T., Baudry D., Ephritikhine M., Lance M., Nierlich M., Vigner J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, p. 1019.
- [6] Leverd P.C., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, p. 2251 ; Leverd P.C., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, p. 3563.
- [7] Brennan J.G., Andersen R.A., Zalkin A., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, p. 1756 ; Stults S.D., Andersen R.A., Zalkin A., *Organometallics*, **1990**, 9, p. 1623 ; Villiers C., Ephritikhine M., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 393, p. 339 ; Adam R., Villiers C., Ephritikhine M., Lance M., Nierlich M., Vigner J., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 445, p. 99.
- [8] Parry J., Carmona E., Coles S., Hursthouse M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 2649.
- [9] Foyentin M., Folcher G., Ephritikhine M., *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 335, p. 201.
- [10] Berthet J.C., Villiers C., Le Maréchal J.F., Delavaux-Nicot B., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 440, p. 53 ; Berthet J.C., Le Maréchal J.F., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, p. 1573.
- [11] Baudry D., Bulot E., Charpin P., Ephritikhine M., Lance M., Nierlich M., Vigner J., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 371, p. 155.
- [12] Baudry D., Bulot E., Charpin P., Ephritikhine M., Lance M., Nierlich M., Vigner J., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 371, p. 163 ; Baudry D., Bulot E., Ephritikhine M., *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 397, p. 169 ; Gradoz P., Baudry D., Ephritikhine M., Nief F., Mathey F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, p. 3047.
- [13] Clark D. L., Sattelberger A. P., *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, p. 1771 ; Avens L. R., Bott S. G., Clark D. L., Sattelberger A. P., Watkin J. G., Zwick B. D., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 2248.
- [14] Brennan J. G., Andersen R.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, p. 514 ; Blake P. C., Lappert M.F., Taylor R.G., Atwood J.L., Zhang H., *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 139, p. 13 ; Rosen R.K., Andersen R.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 514.
- [15] Arney D.S.J., Burns C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 984.
- [16] Berthet J.C., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, p. 1566 ; Boisson C., Berthet J.C., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, p. 543 ; Boisson C., Berthet J.C., Lance M., Vigner J., Nierlich M., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, p. 947.
- [17] Adam R., Villiers C., Ephritikhine M., Lance M., Nierlich M., Vigner J., *New J. Chem.*, **1993**, 17, p. 455.
- [18] Villiers C., Adam R., Lance M., Nierlich M., Vigner J., Ephritikhine M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, p. 1144 ; Maury O., Villiers C., Ephritikhine M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 1129.

Le Centenaire de « Chimie Paris » (ENSCP)

Notes prises par **Gérard Montel***

Ouvert le 3 novembre 1896 sous la direction de Charles Friedel, le « Laboratoire de chimie pratique et industrielle de la Faculté des sciences de Paris » qui devait devenir, à la suite de plusieurs changements de nom, l'actuelle ENSCP, « Chimie Paris », a 100 ans.

Un tel anniversaire se devait d'être fêté dignement. Il le fut, grâce au dynamisme et à l'enthousiasme de Claude Quivoron, professeur à l'université Pierre et Marie Curie, ancien directeur de l'ENSCP, président de l'Association du Centenaire, et de tous ceux qui se sont dépensés pour que les différentes manifestations organisées à cette occasion soient des réussites, qu'il s'agisse de l'administrateur de l'École, Bernard Trémillon, ou de sa nouvelle directrice Danièle Olivier, des personnels de l'École, de ses élèves ou de ses anciens élèves.

Il le fut aussi grâce à la participa-

tion de nombreuses personnalités françaises de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'industrie chimique, et même de représentants de grande qualité venus de différents pays européens.

Plusieurs manifestations ont marqué ce centenaire, notamment :

- Une exposition.
- Une journée de rencontres et de détente organisée par les élèves et les anciens élèves.
- Un colloque du centenaire.

L'exposition, présentée dans le hall de l'École du 11 octobre au 13 décembre 1996, a été une exposition de

qualité : le souvenir des hautes personnalités qui ont marqué l'histoire de l'École**, la recherche et l'industrie y était conjugué à l'évocation de l'École actuelle et de ses ambitions, et une présentation originale de la classification périodique y a mis en relief les multiples applications pratiques de chaque élément (notamment du carbone et du silicium qui avaient droit à deux colonnades fort réussies) (*photo 1*). Mais nous nous attacherons plus particulièrement au colloque du centenaire, dont l'intérêt et la haute tenue ont justifié la participation de plus de 500 personnes.

Le colloque du centenaire de Chimie Paris

La chimie au service des hommes et de la planète. Quelles ambitions pour la science et l'industrie chimique européenne ?

Le colloque s'est tenu à la Maison de la Chimie, à Paris, les 25 et 26 novembre 1996. De nombreuses personnalités de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'industrie y ont participé de façon très active, ainsi qu'un grand nombre de jeunes, élèves d'écoles de chimie, étudiants, doctorants... Tous ont contribué à la qualité des échanges qui ont marqué les différentes tables rondes centrées

sur les domaines où la chimie joue un rôle important (pas toujours perçu ou reconnu), montrant ainsi tout l'intérêt qu'ils attachent à l'École.

Les séances plénières

Quatre séances plénières, marquées par l'intervention de hautes personnalités de la science ou du gouvernement, ont encadré les travaux du colloque.

Cérémonie d'ouverture

Elle a débuté par un déjeuner, pré-

sidé par M. Pierre Potier, membre de l'Institut, représentant officiel du ministre de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, président du comité de parrainage du centenaire de « Chimie Paris », président de la Fondation de la Maison de la Chimie, directeur de l'Institut de Recherche sur les Substances Naturelles-CNRS. P. Potier a souligné, à cette occasion, l'intérêt primordial d'un rapprochement entre chimie et biologie, thème qu'il a eu l'occasion de développer dans le cadre des tables rondes.

* Les documents distribués aux participants ont été aussi largement utilisés.

** voir article de B. Trémillon, *L'Actualité Chimique*, août-septembre, 1996.

La conférence d'ouverture a été présentée par Jean-Marie Lehn, membre de l'Institut, prix Nobel de chimie, sur le thème de la chimie supramoléculaire et de ses retombées dans différents domaines.

Trois savants ont, d'après J.-M. Lehn, introduit les bases de la chimie supramoléculaire : P. Herlich, biologiste, à qui l'on doit le concept de récepteur ; A. Werner, chimiste, qui a introduit la dimension énergétique ; E. Fischer, chimiste, qui a introduit la sélectivité, la relation « clé-serrure ».

La supramolécule se construit à partir d'un récepteur qui fixe des substrats à la faveur d'une reconnaissance moléculaire, qui le transforme après fixation, et qui peut alors le transporter, au travers par exemple de membranes.

Ainsi se construisent les *polymères supramoléculaires* (chaînes linéaires, ramifiées, à séquences contrôlées...), les *matériaux supramoléculaires* (cristaux liquides, mésophases, couches moléculaires, membranes, agrégats organisés en solution, solides ordonnés), la *catalyse supramoléculaire* (comparable à la catalyse enzymatique), les processus *d'adhésion*, de *transport* (passage sélectif à travers des membranes - thérapie génique), les *composants moléculaires* (conversion de la lumière, transferts d'énergie, nouvelles techniques de diagnostic médical), l'*ionique moléculaire* (stockage d'informations), la *sémiochimie* (par fermeture et ouverture de molécules), la *chimionique* (traitement du signal, autoorganisation de la matière), la *nanochimie*, etc. On passe dans tous les cas, de la matière condensée à une matière organisée dont on contrôle l'organisation.

Jusqu'à présent, la chimie était caractérisée par une grande diversité et une faible complexité, la biologie par une grande complexité et une faible diversité. Un domaine plein de richesses s'ouvre à nous, où la complexité et la diversité iront simultanément en croissant.

La séance plénière sur la formation, la recherche, la coopération européenne et internationale dans le secteur de la chimie

Animée par François Rocquet, directeur des relations humaines d'Elf



Photo 1 - L'exposition du centenaire : les colonnades dédiées au silicium et au carbone et à leurs applications.

Atochem, président du conseil d'administration de Chimie Paris, assisté de Claude Quivoron et de Pierre Mangin, président du conseil d'administration de l'ENSSPICAM, cette séance a permis d'entendre les interventions de Hubert Curien, membre de l'Institut, ancien ministre, Julian Darley, chef du groupe Recherche et Engineering du groupe British Petroleum, du professeur Heindirk tom Dieck, secrétaire général de la GDCh, et François L'Eplattenier, membre de la direction du groupe Ciba-Geigy, responsable R et D.

De ce très intéressant ensemble d'exposés peuvent être dégagées plusieurs informations et plusieurs conceptions fondamentales :

1) La formation des ingénieurs chimistes est très diverse en Europe, suivant les traditions académiques des différents pays, des relations plus ou moins étroites entre les écoles et l'industrie, et l'attitude des opinions publiques. Les efforts récents d'évaluation de la chimie dans plusieurs pays, y compris la France et l'Allemagne, ont permis de dégager les points forts nationaux ainsi que les faiblesses.

La globalisation des grandes entreprises, l'exportation de la production et du R et D, la réalité du marché intérieur européen constituent les éléments d'un défi auquel vont devoir faire face les écoles et les universités.

2) Les entreprises sont appelées à adopter de plus en plus des approches

« systémiques ». Cela implique la constitution d'équipes multidisciplinaires, où les chimistes devront travailler en relation de plus en plus étroite avec des spécialistes d'autres disciplines scientifiques, des différents « génies », des affaires... et avec les ordinateurs.

Ils devront, en outre, avoir un esprit ouvert, les rendant aptes à établir des relations fécondes à l'extérieur de leur entreprise, notamment avec les universités, les fournisseurs, les clients et les entreprises concurrentes.

Ce sont là surtout des challenges auxquels les jeunes ingénieurs devront être préparés.

3) Le travail de doctorat représente un élément très important de la formation d'un jeune scientifique. Le passage par la recherche, dans l'industrie, est toujours bénéfique.

Cette séance plénière s'est conclue par une allocution de François d'Aubert, secrétaire d'État à la Recherche, qui a fait part de l'excellente opinion des pouvoirs publics sur « Chimie Paris », et de l'attention qui est portée aux difficultés actuelles de l'École liées à la vétusté de ses locaux.

Conférence plénière de P.-G. de Gennes

Cette conférence du professeur Pierre-Gilles de Gennes, prix Nobel de physique, membre de l'Institut, direc-

teur de l'ESPCI, professeur au Collège de France, a permis à l'assistance d'apprécier l'originalité de sa démarche à la faveur d'un exposé d'une grande clarté sur l'énergie, en particulier celle qui est localisée aux interfaces.

Séance plénière de clôture : Quelles ambitions pour la chimie et les chimistes européens dans la compétition mondiale ?

Animée par Dmitri Savostianoff, rédacteur en chef d'*Informations Chimie*, cette séance a permis d'entendre 5 hautes personnalités : Philippe Desmarescaux, directeur général, Rhône Poulenc ; Dr Hermann Vodicka, président du comité de direction désigné des Spécialités Chimiques, Ciba-Geigy AG (Novartis) ; Simon de Bree, président du groupe DSM NV, président du Cefic ; Jacques Puéchal, président-directeur général d'Elf Atochem ; Georges Theys, directeur général, Solvay France.

On peut en dégager d'intéressantes informations :

En 1995, le chiffre d'affaires de la chimie mondiale a atteint 1 450 milliards de dollars (soit environ 7 250 milliards de francs). Sur ce total, les États-Unis représentent 26 %, l'Amérique latine 4 %, le Japon 18 %, le reste de l'Asie 11 %, l'Union européenne 29 %, les pays de l'EFTA (Suisse, Norvège) 3 %, et les pays de l'Europe de l'Est, Russie incluse, 5 %.

La chimie mondiale se divise aujourd'hui en trois blocs régionaux d'importance équivalente :

Amériques : 31 % - Asie : 29 % - Europe 37 %, mais dont les taux de croissance sont très différents, la palme revenant à l'Asie (hors Japon) dont la consommation *per capita* de produits issus de la chimie (médicaments, plastiques, etc.) est encore extrêmement faible.

Exemple : la Chine, qui annonce déjà un chiffre d'affaires de 85 milliards de dollars pour sa production chimique en 1995, prévoit une croissance de 9 %/an sur la période 1996-2000.

Deux secteurs méritent une attention particulière : l'industrie pharmaceutique, dont le chiffre d'affaires a atteint 284 milliards de dollars en 1995 (environ 20 % de la chimie mondiale) et l'industrie cosmétique (chiffre

d'affaires : 74 milliards de dollars en 1995), où l'Europe et les États-Unis détiennent des positions particulièrement fortes.

En Europe, l'industrie chimique représente environ 12 % du chiffre d'affaires de l'ensemble des industries, 11 % de la valeur ajoutée et 8 % des effectifs. L'examen de ses échanges extérieurs montre que le commerce extérieur de la chimie est aujourd'hui essentiellement intra-européen, et que l'Union européenne n'exporte que 14 % de son chiffre d'affaires et importe l'équivalent de 6 % de ce chiffre d'affaires.

A titre de comparaison, les chiffres correspondants sont de 11 % et 8 % pour les États-Unis. Autrement dit, contrairement à ce que l'on pense généralement, et si l'on s'en tient aux seuls échanges de produits, *la chimie européenne comme l'américaine vivent en quasi-autarcie.*

Mais l'influence de la chimie européenne sur les marchés mondiaux est en réalité beaucoup plus importante, en raison des implantations industrielles et commerciales très nombreuses de ses entreprises dans la plupart des pays.

Cette influence s'exerce aussi dans le domaine des technologies : c'est sur ce point que la chimie européenne concentre aujourd'hui ses efforts.

Enfin, l'une des forces de la chimie européenne réside dans la puissance de ses entreprises : sur les 30 chimistes mondiaux, l'Europe en compte 18, dont les 3 premiers, les États-Unis 10 et le

Japon 2. Elle compte aussi quelques leaders mondiaux : Glaxo Wellcome pour la pharmacie, Novartis (Ciba-Sandoz) pour l'agrochimie (n° 2 en pharmacie), Norsk Hydro pour les engrais, L'Oréal pour les cosmétiques, L'Air Liquide pour les gaz industriels, Michelin pour les pneumatiques (qui ne sont pas comptés dans la chimie), Lonza pour la chimie fine, etc.

On peut cependant prévoir que la croissance de la chimie européenne dans un monde plus compétitif ne dépassera pas de façon aussi substantielle qu'auparavant celle de son produit intérieur brut, avec tout de même des perspectives de croissance très positives dans les pays d'Europe centrale et de l'Est, qui pourraient devenir le prochain eldorado pour les chimistes européens !

Les tables rondes

De nombreuses séances en parallèle, réparties sur les deux journées, ont permis de traiter dans sa diversité le thème : « Acquis et prospective de l'apport de la chimie ».

Ce thème a été, en effet, traité en considérant les domaines suivants : les technologies de l'information, le patrimoine, la santé, l'agriculture et le l'industrie agro-alimentaire, le bien-être et le confort de la vie quotidienne, l'énergie et les transports, l'environnement, le bâtiment et les travaux publics.



Photo 2 - Détail de la présentation du silicium et de ses applications.

Il serait présomptueux de vouloir rendre compte ici de la multitude d'informations, de conceptions, de perspectives d'un grand intérêt qui ont été présentées et débattues au cours de ces séances. Nous nous limiterons donc à quelques éclairages.

Dans le domaine des technologies de l'information

Trois aspects importants de l'intervention de la chimie ont été présentés :

- Celui des ions des terres rares qui, obtenus aujourd'hui au plan industriel, à des niveaux de pureté supérieurs à 99,99 %, jouent un rôle majeur dans l'obtention des luminophores utilisés dans les dispositifs de visualisation (tubes cathodiques, écrans plats de demain à excitation plasma ou micro-pointes). P. Maestro (Rhône-Poulenc Recherches, Aubervilliers) a montré comment la chimie des solutions, la chimie du solide et les nouvelles méthodes de synthèse minérale se conjuguent pour obtenir des produits de mieux en mieux contrôlés.

Le cas du gallium, qu'on obtient aujourd'hui à un degré de pureté remarquable (99,99999 %), et qui offre ainsi de nouvelles perspectives aux applications électroniques de l'AsGa et du GaN, a été également évoqué.

- Celui des dispositifs semi-conducteurs à base de polymères, que R. Friend (Cavendish Laboratory, Cambridge, Royaume-Uni) a étudié en vue de mieux comprendre le comportement semi-conducteur inhabituel de ces composés, et d'en dégager les multiples possibilités d'applications [FETs (field effect transitions), LEDs (light emitting diodes), diodes photo-conductrices, laser à microcavité...].

- Celui des matériaux à transition de spin, qui représentent la forme la plus spectaculaire de bistabilité en chimie moléculaire. Le professeur O. Kahn (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Pessac) a montré l'origine de la « nervosité électronique » de ces molécules, et exploré leurs possibilités d'utilisation dans le traitement de l'information.



Photo 3 - Détail de la présentation du carbone et de ses applications.

Dans le domaine du patrimoine

Une belle diversité des approches a été exprimée à la faveur de la participation de chimistes de divers horizons, et d'une éminente personnalité du ministère de la Culture.

Au nom de l'industrie chimique, qui exerce un véritable mécénat en faveur de la protection du patrimoine, A. de Marco, de Rhône-Poulenc, a montré, par plusieurs exemples, comment les compétences scientifiques et technologiques des grandes entreprises chimiques, peuvent contribuer à sauver le patrimoine artistique, culturel et naturel de l'humanité. C'est ainsi que, sous l'égide de l'Institut de France, la Fondation Rhône-Poulenc est intervenue en Italie (colonnes de San Lorenzo à Milan, statue de Donatello à Florence, crypte de la Basilique San Marco à Venise, palais Senatorio à Rome) et au Viet-Nam (Cité impériale de Hué).

L'apport de la physique et de la chimie à l'authentification et à la datation des œuvres d'art, à leur restauration, à l'identification des originaux par rapport aux copies, à l'élaboration des techniques de sauvegarde du patrimoine a fait l'objet de l'exposé de J.-P. Mohen, directeur du Laboratoire de recherche des Musées de France (Palais du Louvre). Sur des exemples issus des collections égyptiennes et médiévales, ou des collections de peintures, il a montré toute la richesse des résultats que permettent d'atteindre les méthodes

d'analyse physico-chimique (spectrométries, chromatographie et méthodes analytiques...), et notamment l'accélérateur de particules qui fonctionne depuis quelques années au Laboratoire du Palais du Louvre. Le vieillissement des matériaux peut être ainsi étudié avec une grande efficacité.

Maryvonne de Saint-Pulgent, directeur du Patrimoine au ministère de la Culture et président de la Caisse nationale des Monuments historiques et des sites s'est également attachée à mettre en évidence le rôle joué par la chimie, notamment à partir du XIX^e siècle, dans la connaissance des œuvres d'art, leur conservation et leur restauration. Après l'adoption de la Charte de Venise (1966), de nombreux laboratoires publics et privés se sont mis à l'œuvre, tels que l'IRPA, en Belgique, et le Laboratoire de recherches des Monuments historiques à Champs-sur-Marne, qui consacrent leurs recherches à la lutte contre la détérioration de la pierre, des vitraux, des peintures, du bois, des fonds photographiques. Parallèlement, des laboratoires des universités, du CNRS, de l'Institut Pasteur s'intéressent à la « maladie de la pierre », contribuent au développement des sciences archéologiques - notamment aux méthodes de datation - et, en liaison avec les laboratoires du ministère de la Culture, participent à la connaissance des techniques picturales, à l'identification des restaurations successives des peintures originales, à la

connaissance des grands portails médicamenteux et de leur polychromie, des vitraux anciens, des colorants employés dans le textile. De même, les recherches sur les produits et les techniques de conservation sont actuellement en pleine expansion.

Dans le domaine de la santé

L'importance du rôle de la chimie est tel que deux sessions lui ont été consacrées.

Il est important de souligner, comme l'a fait Pierre Potier, que les deux mots *chimie* et *santé* ne sont pas antinomiques, comme le pensent « les gens ». La chimie apporte énormément au maintien des hommes, des animaux et des plantes en bonne santé, non seulement par les médicaments et les produits phytosanitaires, mais aussi dans le domaine de la prévention des maladies, notamment par les substances qui, introduites dans la nutrition, permettent d'empêcher la survenue de déséquilibres métaboliques. Et il faut ajouter à cela l'apport de la chimie à l'hygiène, à la production agro-alimentaire, etc. Il s'agit là d'un domaine de recherche et d'applications d'une très grande richesse pour la chimie, tant pour le présent que pour l'avenir.

Il a été illustré par de nombreux exposés de grande qualité, issus de la recherche publique et de la recherche privée.

C'est ainsi que le professeur Alexander T. Florence (École de pharmacie de l'université de Londres) a présenté les immenses perspectives offertes, pour les 100 prochaines années, par les systèmes autorégulés qui permettent la délivrance programmée dans le temps, de doses correctes de médicament dans des sites spécifiques du corps. Ces systèmes font intervenir des microparticules « intelligentes » formées de supramolécules (dendrimères, hydrogels...) constituant des nanomoteurs, et capables de self-assemblage, de self-organisation et de self-réplication.

Le professeur Claude Hélène, membre de l'Institut, directeur scientifique du groupe Rhône-Poulenc, a montré quel rôle primordial est appelée à jouer la chimie, à l'avenir encore plus que par le passé, dans le développement

d'une nouvelle ère de la médecine qui est en train de naître, où les substances chimiques agiront sur les causes, et pas seulement sur les symptômes des maladies. Le séquençage du génome humain a en effet permis d'identifier 100 000 gènes, de repérer des causes de maladies, et de déterminer ainsi les cibles des nouveaux médicaments.

La connaissance de la structure tridimensionnelle des cibles permet de concevoir rationnellement le médicament. Ainsi se trouve considérablement accrue la pertinence des cribles biologiques utilisés pour sélectionner les molécules actives, que l'on utilise les molécules naturelles ou celles qui proviennent de la synthèse combinatoire.

Daniel Mansuy, directeur de recherche au CNRS, a de son côté mis en évidence le rôle du chimiste dans le choix de la meilleure molécule en fonction de sa biodisponibilité et de sa toxicité. Cela conduit à suivre le métabolisme du médicament, et notamment à identifier les cytochromes P 450 qui interviennent dans le mécanisme d'action du médicament et dans son élimination : ainsi peut-on prévoir relativement tôt le comportement immunologique et toxicologique d'un médicament nouveau.

Le professeur Gérard Siest, du Centre du Médicament, a apporté pour sa part des éclairages intéressants sur la chimie clinique, notamment sur les laboratoires d'analyse médicale qui sont, à l'étranger, sous la responsabilité de chimistes, alors qu'ils sont en France sous la responsabilité de médecins et de pharmaciens. La chimie clinique (intervenant dans le diagnostic, le dépistage, la prévision des risques et le suivi thérapeutique) évolue vers les concepts moléculaires et cellulaires. Pour l'avenir, on s'oriente vers une chimie non invasive faisant intervenir des analyses sur la peau.

Enfin, s'agissant toujours des médicaments, le Dr R. Spagnoli (Roussel-Uclaf, Romainville), a illustré, dans le cas de la production d'hydrocortisone à grande échelle, l'intérêt de la substitution de la synthèse chimique à multiples étapes combinée à une étape unique de bioconversion, par la reconstitution dans un microorganisme (*Saccharomyces cerevisiae*) du processus bio-

synthétique qui conduit à la production d'hydrocortisone dans l'adrenocortex des mammelles.

Dans le domaine de l'agriculture et de l'industrie agro-alimentaire

Dans ce domaine, qui est essentiel à la survie de l'humanité et à la préservation de l'environnement, la chimie joue, aux côtés de la biologie et de la physique, un rôle très important.

Ce rôle a été décrit par G. Pailotin, président de l'Inra, qui a distingué : les industries de l'agrofourmiture, qui fournissent les « intrants » dont les agriculteurs ont besoin ; les industries des produits phytosanitaires et vétérinaires, des additifs alimentaires, des méthodes de conservation, des emballages ; le génie des procédés alimentaires ; le traitement des effluents ; les débouchés non alimentaires (filière bois, amidonnerie, fibres textiles, énergie), où de sérieux espoirs existent pour les matériaux, huiles, détergents, produits à haute valeur ajoutée.

S'agissant de l'utilisation des agroressources comme matières premières pour la chimie, R. de Baynast, directeur général Agro-Industrie et Recherche et Développement, a observé qu'il s'est produit, au cours du XXe siècle, une décroissance importante des utilisations de la biomasse pour tout ce qui concerne les applications non alimentaires, du fait de son remplacement par les produits dérivés du pétrole.

Toutefois, il semble que le XXIe siècle verra de nouveau croître les applications non alimentaires de la biomasse, par suite de son caractère renouvelable, et d'autres atouts caractéristiques des molécules végétales : biodégradabilité, faible agressivité (en général) vis-à-vis de l'environnement. Cette utilisation de la biomasse présente toutefois des inconvénients, du fait notamment de la concurrence avec l'alimentaire et de la faible représentation des lipides (les chimistes devront s'attacher à rendre lipophiles les molécules végétales, en raison de la large utilisation de produits lipophiles en chimie).

On devrait donc arriver à un concept global de fractionnement des plantes de grande culture permettant de satisfaire à la fois les besoins alimentaires (amidon, protéines, lipides) et les besoins en

autres matières premières pour le non-alimentaire basées sur la cellulose, sur les sucres en C₅ en provenance des hémicelluloses, et sur des lipides spécifiques.

L'apport du génie chimique à l'industrie alimentaire a fait l'objet de l'exposé de P. Robichon, président d'UNIR, directeur conditionnement et études industrielles (Pernod-Ricard).

L'extension du domaine d'application du génie chimique au-delà de l'industrie chimique a conduit à le désigner par le terme « génie des procédés », dont le génie des procédés alimentaires est un sous-ensemble où sont traitées, outre les opérations unitaires propres au génie chimique, les opérations unitaires propres aux industries alimentaires et biologiques (pasteurisation, appertisation, biotransformations). Mais, sous la pression du besoin de produits nouveaux, des opérations moins classiques ont été développées (filtration tangentielle, électrodialyse, échange d'ions sur résine, cuisson extrusion). Par ailleurs, l'exigence des consommateurs pour des produits frais et naturels, sans conservateurs ni arômes artificiels, a conduit les industriels à rechercher des technologies douces de transformation, préservant la saveur, la texture des matières premières (utilisation des très hautes pressions, des champs électriques pulsés, des fluides supercritiques, des techniques aseptiques, voire ultra-propres).

Les apports de la microbiologie sont également très importants : microbiologie rapide (permettant de connaître, si possible en temps réel, la composition de la microflore), microbiologie prédictive et, prochainement, écologie microbienne dirigée.

L'intervention des agrochimistes et des sélectionneurs (qui modifient les caractéristiques des principales productions végétales par hybridation et croisements traditionnels) a été décrite par J.-P. Decor, directeur général adjoint, directeur R et D, Rhône-Poulenc Agrochimie. Ces deux métiers sont appelés à révolutionner la protection et la finalité de la production végétale.

En effet, le génie génétique et la biologie moléculaire permettent désormais d'adapter la production à la demande. Ils permettent, en outre, d'obtenir une

protection plus spécifique et beaucoup plus ciblée des végétaux contre les diverses agressions. La mise en œuvre de cette protection nécessite une connaissance approfondie de la physico-chimie des polymères.

Les défis présentés aux chimistes pour assurer la protection des plantes sont notamment :

- la possibilité d'examiner le plus grand nombre possible de molécules diverses sur des cribles appropriés,
- la synthèse économique de molécules complexes,
- la mise en œuvre de synthèses stéréosélectives.

Enfin, les efforts engagés depuis les dernières décennies par les chimistes analystes en vue d'identifier les molécules responsables du goût et de l'odeur des aliments ont été évoqués, avec un lyrisme gourmand, par Y. Flament, directeur du département Analyse, Firmenich SA (Suisse). Les techniques analytiques permettent de mieux comprendre, contrôler, et donc d'améliorer la qualité de notre alimentation.

Dans le domaine du bien-être et du confort de la vie quotidienne

Ce domaine a été bien illustré par plusieurs exposés. C. Mancel, vice-président R et D de Procter & Gamble, a mis en évidence, sur plusieurs exemples, l'intervention de la chimie dans l'industrie de grande consommation qui est omniprésente dans la vie de tous les jours. Cette industrie, très dynamique, doit faire face à une gestion de l'innovation liée à l'obsolescence rapide des technologies utilisées, et à un souci permanent d'amélioration de notre environnement.

L'intervention de la chimie dans le domaine des prothèses a été illustrée par l'exposé de P. Monteil (Société Essilor) sur les biomatériaux d'avenir pour les lentilles de contact. Les inconvénients des lentilles actuelles, apparemment bien caractérisés aux plans physico-chimique et biologique, conduisent à rechercher des biomatériaux plus « biocompatibles » avec l'œil, et plus perméables à l'oxygène pour permettre une meilleure oxygénation de la cornée, parmi les copolymères hydrophiles à base de polysiloxanes.

NDLR : De nombreuses autres prothèses auraient pu être présentées, qu'il s'agisse du « sang artificiel » ou des prothèses osseuses, où la chimie a apporté récemment des progrès spectaculaires.

Par ailleurs, le rôle joué par la chimie dans l'élaboration de produits d'hygiène, de soin ou de parure a été analysé par G. Vanlerberghe, directeur du département de chimie et de physico-chimie (L'Oréal Recherche). Sur plusieurs exemples (identification du précurseur de la mélamine, protection de la peau contre les rayons UV, étude des céramides qui forment des assemblages supramoléculaires constitutifs de la barrière cutanée...), il a montré combien le chimiste cosméticien doit être attentif aux innovations de la chimie de la matière inanimée et de celle du vivant, et informé sur les progrès récents de la chimie analytique.

Dans le domaine de l'énergie et les transports

Ce vaste thème, introduit par Y. Jacquinet, directeur des ressources humaines à l'Institut Français du Pétrole, a été centré sur le *transport terrestre par la route*, qui est en relation étroite avec l'accroissement prévu de la population mondiale, avec le développement des grandes concentrations urbaines, et avec les besoins croissants d'échanges et de mobilité dans les sociétés modernes et les pays en voie de développement.

Ces différents aspects du transport terrestre par la route ont été développés par plusieurs exposés :

- P. Canton-Lauça, président de la commission Environnement de l'Union Française des Industries Pétrolières, a présenté les défis auxquels ont eu à faire face les industries liées aux transports en ce qui concerne l'environnement : avant les crises pétrolières de 1970 et 1973, il s'agissait de produire beaucoup (défi quantitatif) sans se soucier de la consommation d'énergie. Après la crise, les défis portèrent sur l'économie d'énergie, puis sur la protection de l'environnement et les risques de changement de climat, la santé humaine (un défi qui n'a pas de prix), la qualité de la vie (climatisation et silence dans les automobiles).

Le bilan est appréciable :

. La qualité de l'air en ville s'améliore en Europe, malgré l'accroissement du parc et du trafic.

. Une concertation a été établie entre les industries automobile et pétrolière en vue d'atteindre en 2010 les normes de qualité de l'air fixées par l'OMS, et un projet de directive a été élaboré par l'Union Européenne (coût : 500 milliards de FF pour l'Europe sur 15 ans).

Mais il reste à prendre des mesures non techniques après 2005 en vue de valider les modèles actuels, d'étudier l'effet des polluants sur la santé... Le champs des progrès est considérable.

- J.-J. Payan, directeur de la recherche (Renault) a également traité des problèmes d'élimination des nuisances dues aux automobiles et aux poids lourds, en soulignant que, dans les pays du Nord (industrialisés), le parc doublera d'ici 2010. Ces problèmes se traduisent par la mise au point de catalyseurs, par la recherche d'une réduction de l'émission de CO₂, par la recherche de sources d'énergie non pétrolières (gaz naturel, véhicules à propulsion électrique, mise en œuvre des piles à combustible), par la mise en œuvre de matériaux plus légers et d'un meilleur recyclage des véhicules, autant de sujets qui nécessitent l'intervention des chimistes.

Le traitement catalytique des gaz d'échappement des moteurs a été particulièrement traité par E. Lox, senior manager research and development, Degussa, qui a distingué les catalyseurs de post-combustion (en vue de l'épuration des gaz d'échappement), de la combustion catalytique associée à la mise en œuvre des turbines.

Le traitement des gaz d'échappement varie en fonction de la nature des moteurs (moteurs à essence, diesel, moteurs « maigres » à faible consommation de carburant). Il s'agit, dans tous les cas, d'éliminer CO, les hydrocarbures et NO_x.

Les techniques sont bien établies pour les moteurs à essence (rendement : 95 %) et les diesel (rendement : 90 %). En ce qui concerne les moteurs « maigres », les techniques, en cours de développement, permettent d'atteindre un rendement de 80-90 % pour NO_x, et supérieur à 95 % pour CO et les hydrocarbures. Chaque type de traitement

nécessite la mise en œuvre de catalyseurs spécifiques.

Les problèmes liés aux carburants ont été traités par J.-C. Charlot, directeur de recherche raffinage Elf Aquitaine DRTE. Ils sont multiples.

Le plus actuel concerne la surconsommation de gazol, du fait de sa faible taxation, qui se traduit par un excédent considérable d'essence dans les raffineries et une perte de 1 milliard de F/an pour Elf et Total.

Il s'agit donc de lancer de nouveaux carburants, comme le GPL, de réaliser des mélanges (qui produisent de plus en plus de CO₂).

Par ailleurs interviennent les lubrifiants, qui provoquent une pollution croissante quand la pollution par les carburants diminue.

Enfin, de gros progrès sont attendus du fait de l'intervention croissante de l'électronique.

L'évolution des matériaux mis en œuvre dans l'industrie automobile a été présentée par P. Avenas, directeur recherche et développement, Elf Atochem, qui a souligné la place croissante des polymères qui représentent actuellement 14 % du poids des véhicules (le polypropylène prend de plus en plus d'importance). Les adhésifs, par ailleurs, sont en progrès constant.

Mais les matériaux de structure sont encore essentiellement les aciers, alors qu'on envisage d'utiliser la tôle d'aluminium revêtue d'une peau en plastique.

Les habitacles font intervenir beaucoup de polymères, parfois très évolués (polyoléfines obtenues par catalyse métallocène dans les mousses).

En règle générale, les plastiques interviennent de plus en plus dans les pièces moulables [carters d'huile, réservoirs (qui ne libèrent pas l'essence après un choc), canalisations].

Ils permettent une économie de 7 à 8 % du carburant, et sont valorisables en fin de vie du véhicule.

En ce qui concerne les pneumatiques, l'évolution a fait l'objet de l'exposé de P. Oliva, directeur de la communication du groupe Michelin. Elle porte essentiellement sur le coefficient de résistance au roulement, qui est passé de 30 kg/tour pour les bandages

pleins à 2,5 kg, valeur proche du coefficient relatif au contact roue-rail. Ces progrès ont été acquis par étapes successives, jusqu'à la technologie du pneu vert qui fait intervenir de nouveaux élastomères chargés avec de la silice colloïdale (voir *L'Actualité Chimique* - 1996, 1, p. 42), et qui associe une faible résistance au roulement à une bonne adhérence sur sols froids.

D'importants progrès ont aussi été effectués dans l'adhérence des élastomères à l'acier et au laiton.

Dans le domaine de l'environnement

Ce sujet particulièrement sensible pour l'industrie chimique et la chimie en général, présente, comme l'a souligné T. Chambolle, directeur général délégué, Lyonnaise des Eaux, deux aspects pour le chimiste.

1) La chimie vise à mieux comprendre notre environnement, par la connaissance des éléments et des molécules qui le composent, et par celle des réactions chimiques complexes qui s'y produisent.

2) La chimie intervient de façon prépondérante dans la protection de l'environnement, en associant les méthodes physiques, chimiques et biologiques, les procédés biologiques n'étant d'ailleurs le plus souvent que de la chimie mise en œuvre de façon naturelle par des microorganismes.

Par ces méthodes, la chimie intervient dans le traitement de l'air, de l'eau et des déchets.

Ces propos ont été illustrés par l'exposé de D. Bernard, délégué R et D, chimie de spécialité et formulation, Elf Atochem, qui a montré comment un produit fabriqué par Elf permet de réduire la pollution par les hydrocarbures des milieux aquatiques en utilisant les microorganismes responsables de leur biodégradation déjà présents dans le milieu, et en stimulant leur croissance par apport d'éléments nutritifs qui leur font défaut (azote et phosphore). En outre, le caractère oléophile de ce produit permet d'éviter la dispersion du nutriment dans le milieu naturel et de maintenir les éléments nutritifs à l'interface eau-hydrocarbure.

De même, P. Françoisse, chercheur principal, Solvay Research and Technology, a présenté un nouveau

traitement par l'eau oxygénée en présence de Fe II, de certains effluents industriels contenant des polluants organiques non biodégradables (voire toxiques pour les microorganismes des stations d'épuration biologique). Cette dégradation des polluants par oxydation ne produit, de manière ultime, que du dioxyde de carbone et de l'eau.

Enfin, dans un registre différent, J.-L. Randaxhe, président directeur général d'Esso SAF, a montré, sur l'exemple de la fabrication des huiles blanches, qui sont des hydrocarbures de haute pureté extraits du pétrole en vue d'usages médicaux, cosmétiques, vétérinaires, et alimentaires au sens large (lubrification de matériels pour l'industrie alimentaire), comment la mise en œuvre d'un nouveau procédé permet de supprimer les pollutions résultant de leur fabrication. Les huiles blanches constituent en effet un paradoxe dans la mesure où ces hydrocarbures, d'une très grande pureté et présentant une totale innocuité dans des usages particulièrement délicats, faisaient intervenir un procédé de fabrication à l'oléum très nuisible à l'environnement. Le remplacement du traitement à l'oléum du pétrole purifié et déparaffiné par un traitement catalytique à l'hydrogène (procédé Esso), a permis de réduire considérablement la pollution en supprimant la production de résidus tels que les goudrons acides, à éliminer l'hydrogène sulfuré transformé en soufre solide récupéré, et en assurant un très fort rendement de production (95 % au lieu de 70 %).

Dans le domaine du bâtiment et des travaux publics

Les exposés sur ce sujet ont été introduits par Mme R. Crepet, chef de service, Saint-Gobain, qui a fait une représentation d'ensemble des matériaux utilisés dans ce secteur, de leur fabrication et de leurs principales applications : comme on le sait, ces matériaux sont essentiellement les ciments, les verres, les polymères, colles et adhésifs, le bois, les métaux, les peintures et, pour ce qui concerne plus particulièrement les travaux publics, les bitumes, les enrobés bitumineux et les émulsions de bitume.

J.-P. Bonnin, directeur recherches et développement, Esso SAF, s'est attaché à montrer en quoi la chimie a permis d'améliorer les bitumes routiers.

Ces bitumes, qui sont essentiellement constitués d'hydrocarbures lourds obtenus par distillation du pétrole brut, ont comme principale fonction de stabiliser des granulats (cailloux de dimensions inférieures à 20 mm) grâce à leurs propriétés mécaniques, même sous trafic intense et sous conditions climatiques extrêmes, pendant plusieurs années.

Les fractions lourdes des pétroles bruts sont loin de répondre à ces attentes, et l'apport de la chimie est ici décisif. Celle-ci permet en effet :

1) d'analyser finement les bruts et mélanges de brut, de définir ainsi les sélections optimales de matières premières et d'assurer la qualité des bitumes,

2) d'améliorer les propriétés mécaniques des bitumes par adjonction de produits chimiques, tels que divers polymères grâce auxquels les bitumes conservent leurs propriétés dans une large gamme de température (- 40 °C/+ 70 °C) et présentent des durées de vie plus longues,

3) d'améliorer ces propriétés par oxydation des bitumes, ou par greffage de polymères (par vulcanisation ou sulfonation). Ces traitements conduisent à des bitumes extrêmement performants sous toutes conditions, grâce auxquels peuvent être notamment réalisées des chaussées à forte porosité éliminant les flaques dangereuses et absorbant le bruit.

À l'avenir, la chimie interviendra par les tensioactifs, qui devraient permettre la généralisation des applications à froid d'émulsions de bitume (économie d'énergie, élimination de fumées et odeurs), et par les agents chimiques de régénération grâce auxquels le recyclage des chaussées deviendra possible (économies d'énergie et de matières premières).

Les progrès spectaculaires réalisés récemment dans le domaine des ciments et des bétons, ont été exposés par A. Bucaille, directeur de la recherche, de la technologie et de l'innovation, Lafarge.

Le béton est constitué de cailloux et d'un ciment considéré comme une colle

à cailloux dont la prise résulte de la formation d'hydrates.

Les ciments peuvent être de composition très variable et présenter, en conséquence, de grandes variations dans leurs propriétés (durée de prise, porosité, propriétés mécaniques). Les changements parfois considérables de propriétés résultent de l'addition de produits multiples (ultrafines fumées de silice, solides ou liquides, polymères, fibres, charges) : on met en œuvre une véritable chimie des matériaux de construction, qui permet par exemple de diviser par plus de 50 la perméabilité aux gaz ou à l'eau des bétons courants, ou de multiplier par un facteur de 5, voire de plus de 10, les principales propriétés mécaniques des bétons.

La recherche en ces domaines commence à peine et conduira demain à des bétons drainants, ou à des matériaux composites écrouissables, ductiles, qui constitueront des êtres hybrides entre les bétons traditionnels et les métaux tels que l'acier ou l'aluminium.

C. Chaix, directeur du développement du marché, président directeur général Industries France, a montré, par ailleurs, comment un traitement par rayonnement électronique, au niveau industriel, permet d'accroître la dureté superficielle des revêtements colorés appliqués sur les panneaux de polyester renforcé avec des fibres de verre, utilisés pour la décoration extérieure des bâtiments. Ce traitement permet d'accroître notablement la résistance des panneaux aux intempéries, en préservant le polissage de leur surface et leur coloration.

Enfin, J.-C. Lehmann, directeur de la recherche, Saint-Gobain, a souligné le caractère paradoxal du verre, ce matériau qui, grâce aux propriétés nouvelles qu'il a pu acquérir à la faveur des recherches qui lui ont été consacrées, occupe une place de plus en plus importante dans l'industrie du bâtiment.

Le verre est en effet ;

- plusieurs fois millénaire... mais presque toujours le même,
- transparent... mais trop !,
- fragile... mais très résistant !,
- non corrodable... mais pas inerte !,
- thermoplastique... mais dévitrifiable.

La chimie a permis de modifier ses propriétés en agissant sur sa compo-

tion, sur son traitement thermique, sur son association avec d'autres matériaux (greffage de fonctions sur le verre, adhésion des polymères, liants pour l'isolation...) et ceci bien qu'on ne connaisse pas véritablement sa structure.

Conclusion

Comme le montrent les différents éclairages sommairement décrits dans cet article, le Colloque du centenaire de Chimie Paris a fortement contribué à mettre en évidence les multiples applications de la chimie dans de nombreux

domaines techniques essentiels à notre société et à notre économie, et à l'agrément de la vie de chacun.

Certes, cette analyse, aussi vaste soit-elle, ne couvre pas tous les domaines d'intervention de la chimie : le rôle de la chimie dans la production d'énergie ou dans la fabrication des prothèses n'a pas été totalement évoqué, la fabrication du papier, des encres, vernis, colles, l'intervention de la chimie dans l'aérospatiale, etc. n'ont pas été traités. Ce n'était évidemment pas matériellement possible en deux journées.

Mais ce colloque a eu le grand mérite d'apporter des témoignages

d'un grand intérêt présentés par des personnalités hautement qualifiées, et d'offrir ainsi aux jeunes, étudiants et doctorants, aux enseignants, aux directeurs de laboratoire, une matière susceptible de justifier des orientations de carrière ou de recherche, des collaborations, et d'inspirer des illustrations pour les cours, travaux pratiques et travaux dirigés. Bref, il constitue une très utile contribution au rapprochement tant souhaité de l'enseignement, de l'industrie et de la recherche et à l'adaptation des formations aux besoins du marché de l'emploi.

C.I.R.A.N.A.
SPECTROMÉTRIE DE LABORATOIRE

7, chemin du Tour des Haies - 60250 ESTREES/NOYE FRANCE
Tél. : (33) 03 22 09 61 11 - Fax : (33) 22 09 60 25
e-mail : cirana buretec.fr

SPECIALISÉE DANS LA VENTE DE MATÉRIELS DE SECONDE MAIN

- **Ensemble de diffraction X comprenant :**
 - Générateur - Gaines - Tubes neufs (VARIAN) - Câbles H.T.
 - Compteur - Monochromateurs, Baies de mesures et de pilotage - Goniomètres - Logiciels.
 - Chambres : Laüe, De Bye, Scherrer, etc...
- **Autres matériels :**
 - Fluorescence X - I.C.P. - A.A. - U.V.V. - I.R. - Perleuses, etc...



Inventeur, avec Varilux, du concept même des verres progressifs, Essilor doit sa position à sa volonté permanente d'innovation.

Implanté en France et dans le monde, Essilor possède un savoir-faire unique, reconnu par l'ensemble des professionnels de l'optique.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à deux dimensions ou l'aide à la détermination structurale des molécules organiques

Marc Bria* ingénieur d'études, Pierre Watkin** technicien de recherche et de formation

Summary : *The 2D nuclear magnetic resonance spectroscopy or a tool for structural determination of organic compounds.*

For an exact determination of the molecular structures of the majority of chemical molecules and especially of the organic compounds, the NMR spectroscopy becomes a very useful technique for research. The method relies on the nuclear magnetisation. Nuclei of some atoms have a nuclear magnetic moment so they behave like microscopic magnet characteristic by quantum magnitude : the spin.

In this article, after a brief presentation of the concepts in magnetic resonance, we describe results obtained from different experiments useful for chemists and biochemists.

We tried to overview and to explain rapidly a few sequences of two dimensions of NMR spectroscopy like COSY, TOCSY, ROESY, COLOC, HSQC and HMBC

Mots-clés : *RMN 2D, corrélations homonucléaires, corrélations hétéronucléaires, détection inverse, détermination structurale.*

Key-words : *2D NMR, homonuclear correlations, heteronuclear correlations, J-resolved, structural determination.*

Ce document a pour but d'expliquer le rôle des séquences les plus courantes en spectroscopie de RMN à deux dimensions. Toutes les expériences présentées sont agrémentées d'exemples précis dont quelques uns ont été extraits du contenu d'un stage chez Bruker.

La résonance magnétique nucléaire en milieu liquide ou RMN liquide est une technique utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules chimiques. Elle sert principalement à la détermination structurale des composés organiques. Les principaux noyaux étudiés sont le proton ^1H , le carbone ^{13}C et le phosphore ^{31}P .

Rappel

La méthode repose sur le magnétisme nucléaire. Les noyaux de certains atomes (^1H , ^{13}C , etc.) possèdent un moment magnétique nucléaire, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme des aimants microscopiques caractérisés par une grandeur quantique : le spin [2, 6].

* Université des sciences et technologies de Lille, Laboratoire de chimie organique et physique, URA 351, Cité scientifique, bâtiment C3, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél : 03.20.43.49.40. Fax : 03.20.43.65.61. E-mail : bria@univ-lille1.fr

** Université des sciences et technologies de Lille. Service commun de RMN, Cité scientifique, bâtiment C4 - sous-sol, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél : 03.20.43.47.83. Fax : 03.20.33.70.83. E-mail : pierre.watkin@univ.lille1.fr

Les noyaux à spin 1/2 vus par la mécanique quantique

Exemple du proton :

La physique atomique nous enseigne que certains noyaux possèdent un moment cinétique de spin P et également un moment magnétique μ . μ est définie par la relation suivante : $\mu = \gamma P$, où γ est le rapport gyromagnétique, et μ/P est une constante caractéristique du noyau considéré.

En mécanique quantique, on décrit un système atomique au moyen de fonctions d'ondes, qui proviennent de la résolution de l'équation de Schrödinger [2].

Pour un proton, noyau à nombre quantique de spin $I = 1/2$ où $m_I = \pm 1/2$, les fonctions d'ondes propres sont appelées : α pour $m_I = + 1/2$, β pour $m_I = - 1/2$

m_l correspond au nombre quantique magnétique qui caractérise l'état stationnaire du noyau. Celui-ci est relié aux nombres de spins I du noyau. Le nombre total possible des états stationnaires ou propres du noyau est donc égal à : $2I+1$. Par conséquent, le proton ne peut exister par rapport à son moment de spin que dans deux états stationnaires.

Hors champ magnétique, les états α et β ont la même énergie : on dit qu'ils sont dégénérés. Ce n'est que dans un champ magnétique statique homogène de valeur B_0 et par suite de l'interaction entre B_0 et μ que cette dégénérescence est levée (figure 1). La séparation d'énergie ainsi produite qui est proportionnelle à l'intensité du champ B_0 , crée la condition nécessaire à l'existence d'une transition spectroscopique et constitue la base de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire.

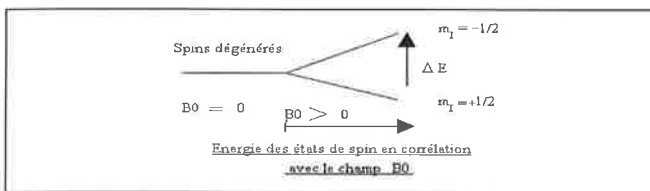


Figure 1 - Énergie des états de spin en corrélation avec le champ B_0 [2].

Le proton occupe l'état α (ou état de plus faible énergie) avec une probabilité plus grande.

Plus le champ B_0 augmente, plus la différence d'énergie (ou ΔE) entre les deux états de spins augmente. On décrit la différence d'occupation de l'état fondamental et de l'état excité par la loi de Boltzmann :

$$\left(\frac{N\beta}{N\alpha} = \exp. \left(\frac{-\Delta E}{kT} \right) \right)$$

Avec ΔE qui est la différence d'énergie entre les deux états, k la constante de Boltzmann, T la température absolue en K, $N\beta$ le nombre de spins à l'état excité et $N\alpha$ le nombre de spins à l'état fondamental.

En fait, il n'existe à l'équilibre qu'un faible excès de noyaux dans le niveau inférieur. Pour un champ de 1,4 T à température ambiante $\Delta E = 0,02 \text{ J.mole}^{-1}$. L'excès de population qui d'après la théorie est déterminant pour la probabilité d'une excitation ne dépasse pas 0,001 %.

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire

D'après l'équation de Bohr $\Delta E = h\nu$, il nous faudra donc pour induire une transition vers un état d'énergie plus élevée, un quantum d'énergie de valeur $h\nu_0 = \hbar\gamma B_0$ [3]. Ceci est la condition de résonance, où ν_0 est la fréquence de résonance du noyau, \hbar la constante de Planck divisé par 2π ($\hbar = 1,054.10^{-34} \text{ J.s.}$) et γ le rapport gyromagnétique. La fréquence de résonance du noyau, qui est aussi appelée fréquence de Larmor, est donc d'après l'équation $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ proportionnelle à la valeur du champ B_0 . Elle se situe pour les protons dans le domaine des hautes fréquences : $\gamma_H = 26,75.10^7 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$ en présence d'un champ de 1,4 T soit $\nu_0 = 60 \text{ MHz}$. Ceci correspond à $\gamma = 5\text{m}$ (longueur d'onde radio ultra courte).

Schématisation des cohérences

On peut schématiser la création de la cohérence à l'équilibre thermique quand un champ B_0 est appliqué sur l'échantillon (figure 2). Il en résulte une magnétisation le long de l'axe Z [3].

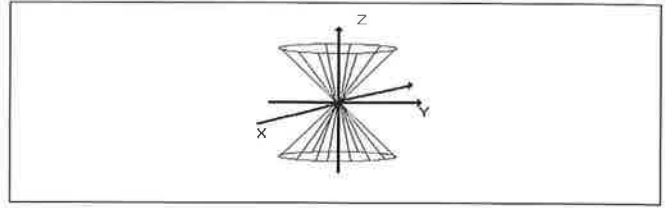


Figure 2 - Schématisation de la cohérence.

Sur cette figure, on symbolise le mouvement de précession des spins qui est induit par le champ B_0 . Par exemple, on peut considérer le proton comme un dipôle magnétique dont la composante μ_z est parallèle ou anti parallèle à l'axe z . La vitesse angulaire du mouvement de précession est $\omega_0 = \gamma B_0$.

Le repère tournant ou référentiel tournant

Pour simplifier la figure, on représente seulement les moments magnétiques des noyaux excédentaires à l'état fondamental (figure 3).

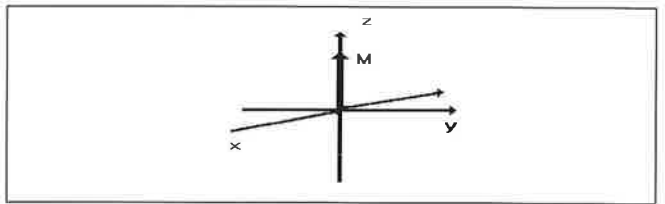


Figure 3 - La magnétisation M dans le repère tournant K' .

M représente la magnétisation macroscopique en tant que résultante des moments nucléaires individuels μ .

Il n'existe pas de composante de la magnétisation dans le plan xy . On imagine, en plus du système de coordonnées $K(x,y,z)$, un système de coordonnées $K'(x,y,z)$ tournant autour de l'axe z avec la vitesse angulaire ω d'où $B' = B_0 + \omega/\gamma$. Dans ce cas, ω/γ est un champ fictif B_f opposé à B_0 , qui n'est engendré que par le mouvement relatif des systèmes de coordonnées K et K' . Cela signifie que le vecteur μ prend une position fixe dans le système K' appelé référentiel tournant, quand ω est égal par son signe et sa valeur à ω_0 [3].

Condition pour l'apparition d'une résonance

L'excitation du noyau est engendrée par une impulsion B_1 de haute fréquence et de haute puissance (50 watts) de courte durée (10 à 50 μs). Le champ B_0 est intense et constant ; on suppose que B_1 est faible, perpendiculaire à B_0 et tourne dans le plan xOy à la vitesse angulaire ω_1 et dans le même sens que μ [3].

Pratiquement (figure 4) : Une petite bobine placée perpendiculairement à B_0 est parcourue par un courant. Celui-ci produit une induction oscillante le long de l'axe de la bobine. On peut représenter cette induction B_x par deux vecteurs magnétiques tournant en sens opposé $B(l)$ et $B(r)$ dont l'un des deux a le même sens de rotation que la précession. Le deuxième vecteur est pratiquement sans influence sur le phénomène.

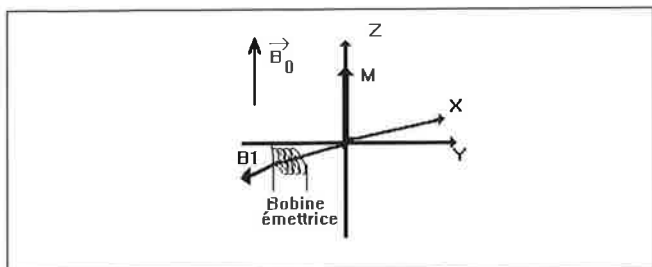


Figure 4 - Condition pour l'apparition d'une résonance [2].

On engendre au moyen de la bobine émettrice qui est placée sur l'axe x un faible champ électromagnétique B_1 linéairement polarisé de fréquence ω et d'amplitude $2 B_1$.

La mesure

Si $\omega_1 \neq \omega_0$: Il n'y a pas d'interaction entre le champ B_1 et μ (ils ne sont pas en accord) et la précession reste autour de l'axe Oz.

Si $\omega_1 \approx \omega_0$: B_1 et μ sont en accord. Par conséquent le couple exercé par B_1 tend à modifier l'angle α de μ avec Oz, donc à provoquer des transitions entre sous niveaux magnétiques. Il y a alors résonance. La valeur de la magnétisation z diminue et il apparaît, dans la direction y, la magnétisation transversale M_y .

Angle d'impulsion α et position du vecteur M dans un système de coordonnées en rotation

L'angle d'impulsion ou angle de rotation α du vecteur M (figure 5) est donné par la relation suivante : $\alpha = \gamma B_1 t_p$, avec B_1 qui représente l'amplitude ou la puissance de l'impulsion et t_p la largeur ou la durée de l'impulsion. On peut faire varier les deux grandeurs de telle sorte qu'il résulte certains angles de rotation particulièrement intéressants. Un de ces angles est l'angle $\alpha = 90^\circ$. Dans ce cas, toute la magnétisation est orientée dans le plan xy et le signal atteint son maximum d'intensité [7].

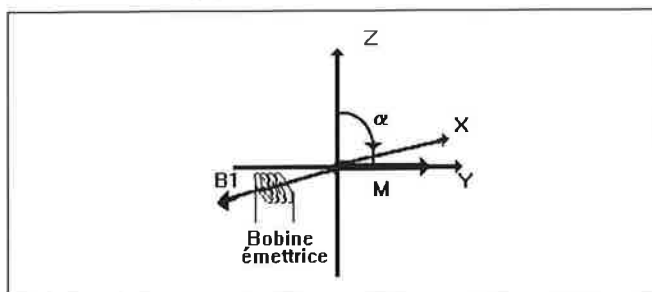


Figure 5 - Position du vecteur M après une durée d'impulsion permettant un angle α de 90° .

Un autre angle permet d'inverser le vecteur M en appliquant une impulsion π ou $\alpha = 180^\circ$. Dans cette expérience, le vecteur M est orienté en -z. En pratique, on utilise des angles $\alpha = 45^\circ$ pour obtenir un bon compromis temps de mesure/qualité de la réponse.

Le signal ou FID

Le signal du récepteur est désigné sous le nom d'interférogramme (décroissance libre d'induction, appelée plus communément FID, d'après le terme anglais « free induc-

tion decay »). Par opposition au signal à onde continue, le signal temporel que l'on enregistre dans ce cas est un signal d'émission, en effet le champ de radiofréquence B_1 est éteint pendant l'acquisition du signal. L'expérience nous donne pratiquement un champ variable et linéaire à haute fréquence suivant l'axe des y. C'est en fait un oscillateur ou un émetteur avec la fréquence de Larmor du noyau correspondant [7] (figure 6).

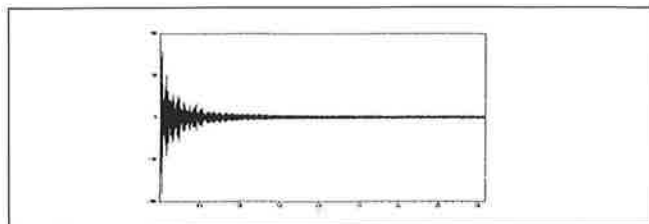


Figure 6 - FID constitué d'une superposition de sinusoides amorties.

Le signal temporel $S(t)$ engendré dans la bobine réceptrice par la composante xy de M s'affaiblit du fait de la relaxation.

Notion de cycle de phases

Les cycles de phases ou programme de phases permettent de :

- sélectionner les signaux désirés en rejetant ceux qui ne contiennent pas d'information et qui, éventuellement, sont susceptibles de masquer d'autres signaux utiles,
- discriminer le signe des fréquences en dimension f_1 ,
- compenser les imperfections d'une ou plusieurs impulsions de la séquence,
- assurer une détection en quadrature optimale dans la dimension f_2 [5].

Chaque impulsion d'une séquence possède son propre cycle de phases qui peut-être plus ou moins complexe.

Le nombre d'accumulations idéal doit cependant être égal à un multiple du nombre de phases du cycle le plus long. Pour mieux comprendre cette méthode, une nomenclature standard a été définie (figure 7).

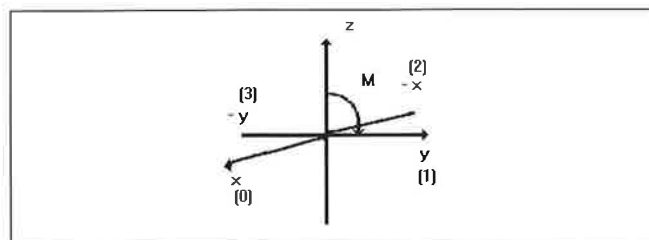


Figure 7 - Nomenclature standard pour les cycles de phases.

Exemple : Le cycle cyclops $\Phi = x, y, -x, -y$, ou 0, 1, 2, 3.

Ce cycle impose l'accumulation d'un nombre multiple de 4 transitoires de précession libre. La première impulsion B_1 se fait autour de x et la réception se fera en y, la deuxième impulsion se fera autour de -x et la réception en -y, etc.

Il existe d'autres variantes de ce cycle comme ceux ci-dessous : $\Phi = x, -x, y, -y$, ou 0, 2, 1, 3

Ou encore $\Phi = x, x, -x, -x, y, y, -y, -y$, ou 0, 0, 2, 2, 1, 1, 3, 3.

Ce dernier cycle impose un multiple de huit transitoires à accumuler.

La transformée de Fourier

Nous pouvons comparer la spectroscopie de RMN et la spectroscopie optique : en spectroscopie optique, le prisme permet l'analyse monochromatique d'un rayonnement polychromatique interagissant avec la matière. En spectroscopie de RMN, l'impulsion B_1 fournit un rayonnement à large spectre de fréquence et la transformée de Fourier permet une analyse « monochromatique » de l'interaction rayonnement/noyau.

La technique consiste à appliquer au signal $M(t)$ l'opération mathématique suivante [2] :

$$F(\nu) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-2i\pi\nu t) dt$$

Comme une séquence de mesure dure généralement moins d'une seconde, on peut réaliser un grand nombre d'accumulations de données avant de procéder à la transformée de Fourier. Le rapport signal sur bruit « S/B » est amélioré. (S/B) est proportionnel \sqrt{N} où N = nombre d'accumulations).

Principe de la spectroscopie de RMN à deux dimensions

Définition

L'expérience de RMN à deux dimensions appartient autant à la spectroscopie à transformée de Fourier qu'à celle à impulsions et repose sur une succession de trois intervalles de temps : Préparation, évolution et détection [3]. Dans un certain nombre d'expériences s'y ajoute encore une autre période avant la détection, le temps de mixage (figure 8).

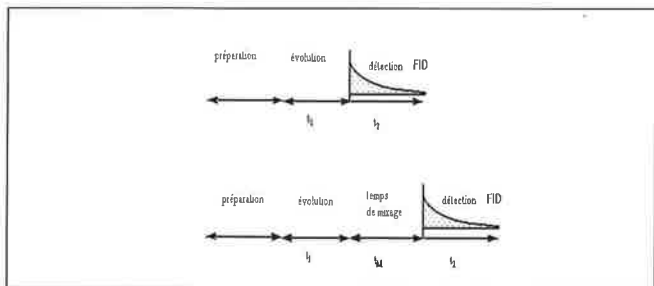


Figure 8 - Schématisation des intervalles de temps pour une expérience de RMN à deux dimensions [3].

Le temps de préparation

Lors du temps de préparation, on prépare le système de spins à étudier pour l'expérience, que ce soit par exemple en appliquant une expérience de découplage ou simplement en créant une magnétisation transversale à l'aide d'une impulsion à 90°. Il est destiné à permettre le retour des noyaux excités à leur état d'équilibre entre deux exécutions successives de la séquence [5].

Le temps d'évolution t_1

Pendant le temps d'évolution t_1 , le système de spins évolue sous l'influence de divers facteurs, chaque cohérence évolue à sa fréquence caractéristique en fonction du déplacement chimique et des couplages scalaires du noyau correspondant.

Le temps de mixage

Il se compose d'une séquence d'impulsion qui a pour objet de réaliser des transferts de cohérence de manière à pouvoir corrélérer des fréquences différentes.

Le temps de détection

L'acquisition du signal modulé a lieu pendant la période de détection.

La séquence que nous venons de décrire ne constitue pas encore à elle seule une expérience de RMN 2D.

La RMN 2D

L'idée de Jeener

L'idée de Jeener consiste à augmenter à pas réguliers la valeur du temps d'évolution t_1 . Ceci permettra d'obtenir un signal de RMN sous forme d'une collection de signaux de précession libre du type $s(t_2)$. Ces FID ne seront différentes les unes des autres que par la durée de la période t_1 représentées sous la forme matricielle $s(t_1, t_2)$ [5]. Le délai t_1 est le temps entre le premier et le deuxième pulse (figure 9).

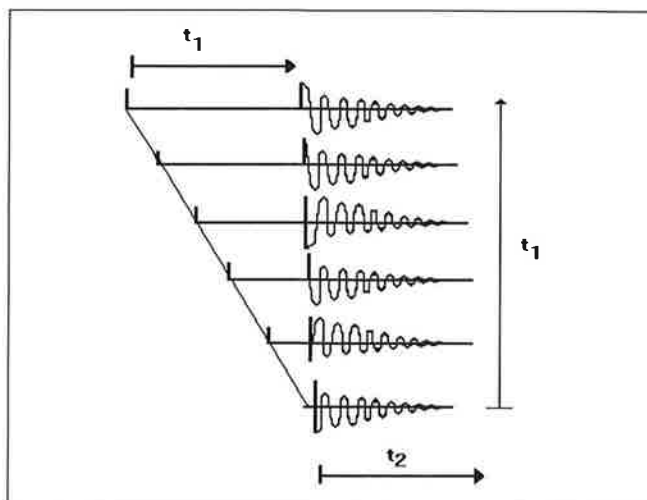


Figure 9 - Collection de signaux de précession libre du type $s(t_2)$ [4].

La première transformée de Fourier par rapport à t_1 nous donne un interférogramme de la forme $s(t_2, \omega_1)$ (figure 10).

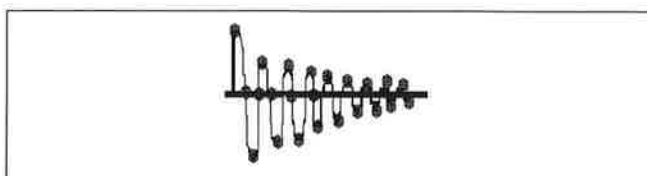


Figure 10 - Interférogramme de la forme $s(t_2, \omega_1)$ [4].

Une deuxième transformée de Fourier, par rapport à la deuxième variable t_2 , donne un spectre de RMN à deux dimensions fréquentielles F_1 et F_2 (figure 11). Le résultat de cette double transformée de Fourier ne constitue pas deux spectres $s(\omega_1)$ et $s(\omega_2)$ mais un seul spectre, en fonction de deux fréquences indépendantes, ayant un pic de coordonnée (Ω_1, Ω_2) . En effet, une aimantation évoluant à la fréquence Ω_1 au cours du temps t_1 a été convertie en une autre cohérence évoluant à la fréquence Ω_2 pendant la période de t_2 .

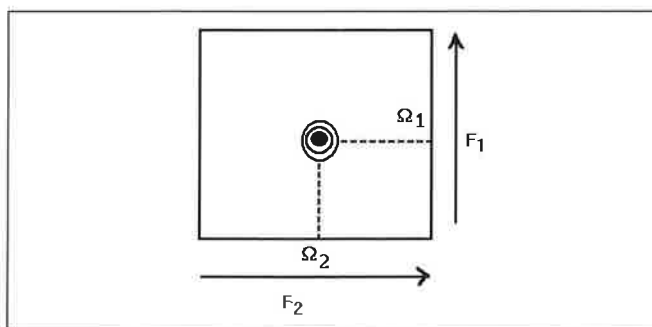
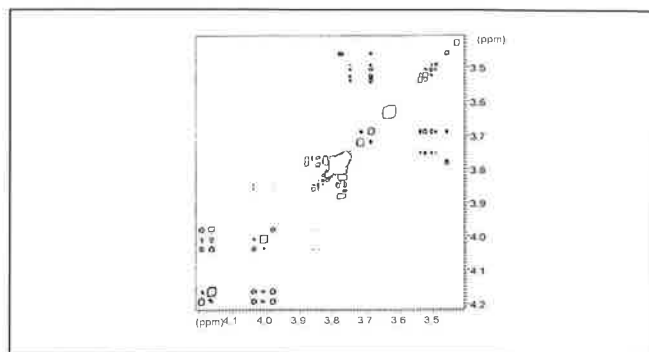


Figure 11 - Spectre de RMN à deux dimensions après la deuxième transformée de Fourier [4].

Cette double transformée de Fourier bidimensionnelle fournit donc une matrice $s(\omega_1, \omega_2)$ (spectre I).



Spectre I - COSY 90°, les deux impulsions sont de 90°.

Le rôle des séquences de RMN 2D

(Tableau I)

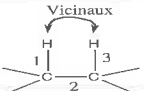

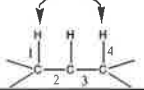
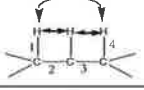

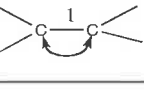
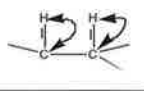
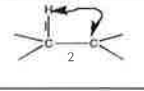
Les corrélations homonucléaires

Quelques séquences facilement utilisables, leurs rôles et leurs exemples

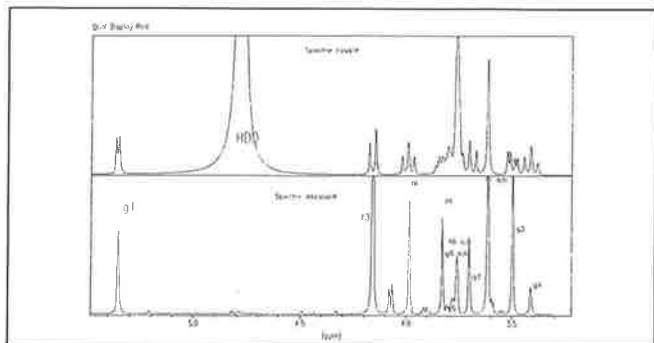
2D J-résolue homonucléaire

Cette séquence permet d'obtenir les constantes de couplages sur l'axe F_1 et le déplacement chimique de chaque

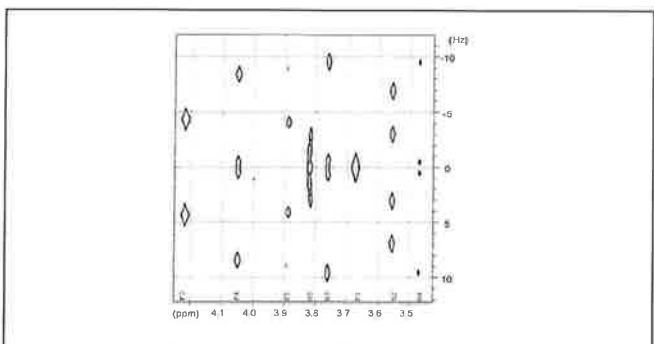
Tableau I
Résumé du rôle de quelques séquences 2D homonucléaires et hétéronucléaire [11].

Expériences	Dimension F_2	Dimension F_1	Exemples d'informations ou n est le nombre de liaisons
	Corrélations	Homonucléaires	
2D Homonucléaire J-résolue	δ_H	J_{HH}	 $n_{J_{HH}(n \leq 3)}$
COSY 45 et 90 COSY DQF TOCSY	δ_H, J_{HH}	δ_H, J_{HH}	 $n_{J_{HH}(n \leq 3)}$
COSY L.R. TOCSY	δ_H, J_{HH}	δ_H, J_{HH}	 $n_{J_{HH}(n > 3)}$
COSY avec un Relais Homonucléaire	δ_H, J_{HH}	δ_H, J_{HH}	 $n_{J_{HH}(n > 3)}$
NOESY ROESY	δ_H, J_{HH}	δ_H, J_{HH}	 N.O.E.
2D-Inadéquate	δ_C, J_{CC}	δ_C, J_{CC}	 $1_{J_{CC}}$
	Corrélations	Hétéronucléaires	
XHCORR, HSQC (inverse) 2D J-résolue	δ_C	δ_H, J_{HH}	 $1_{J_{CH}}$
Long-Range XCORFE COLOC, HSBC (inverse)	δ_C	δ_H, J_{HH}	 $1_{J_{CH}(n > 1)}$

proton découplé sur l'axe F_2 (spectres 2 et 3). Bien sûr, les couplages provenant d'hétéronoyaux (^{31}P , ^{19}F couplés aux ^1H) sont toujours présents en dimension F_2 . On peut ainsi déterminer le couplage entre un proton qui est dans un multiplet d'un spectre couplé et un phosphore [8].



Spectre 2 - Spectre proton 1D couplé et découplé.



Spectre 3 - 2D J-résolue. Le doublet, qui est situé à 4,18 ppm, montre que le proton f_3 a un proton voisin. La constante de couplage est directement lue sur l'axe F_2 . Le triplet f_4 à 4,05 ppm indique que celui-ci a deux protons qui lui sont voisins, etc.

Pour la séquence 2D J-résolue, (figure 12) la séquence de pulse utilisée est une séquence d'écho de spin. Dans notre cas, nous avons étudié la molécule de saccharose (formule 1).

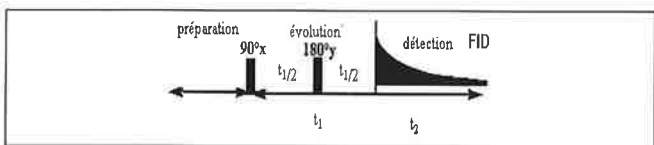
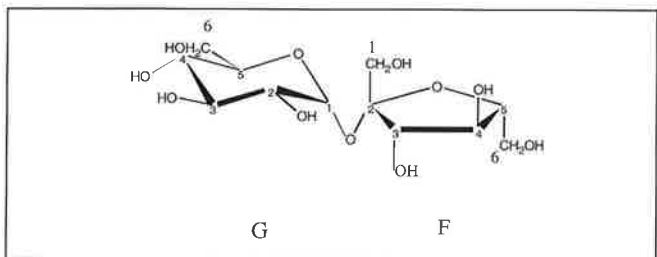


Figure 12 - La séquence 2D J-résolue.



Formule 1 - Le saccharose.

Comme toutes les expériences « écho », la période d'évolution t_1 est divisée en deux parts égales. Après la première impulsion de $(90^\circ)_x$, tous les vecteurs d'aimantations commencent à précesser en fonction de leurs déplacements chimiques et des constantes de couplages. L'impulsion de (180°) sur l'axe y permet pour chaque spin refocalisé d'associer les vecteurs avec leurs déplacements chimiques.

La séquence COSY 90
(acronyme de COrrélation SpectroscopY)

L'exemple étudié est le saccharose. Cette séquence a pour objet de corréler les signaux de noyaux de même nature couplés scalairement. Pour un noyau isolé, elle est composée de deux impulsions $(\pi/2)_x$ encadrant la période d'évolution t_1 (figure 13). La préparation débute par un délai de relaxation permettant le retour à l'équilibre de l'aimantation, puis la période t_1 correspond au moment où la valeur du temps t_1 est augmentée à pas régulier et enfin la période t_2 est le temps d'acquisition [8].

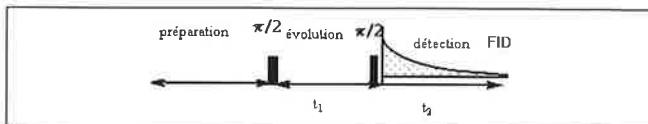


Figure 13 - L'expérience COSY.

Après la double transformée de Fourier, le spectre que nous obtenons est en déplacement chimique sur les deux axes. De plus, les pics d'intersection indiquent les noyaux qui sont couplés entre eux et permettent donc une attribution directe des protons voisins.

On peut comprendre la formation des signaux diagonaux et d'intersection du spectre COSY à l'aide de simples considérations qualitatives [8]. En fait, si nous considérons un signal singulet A sans couplage spin-spin scalaire, la préparation permet de mettre le maximum de noyaux à leur place et la première impulsion $\pi/2$ engendre une magnétisation A transversale $M(A)$ qui tourne autour de l'axe y (figure 14).

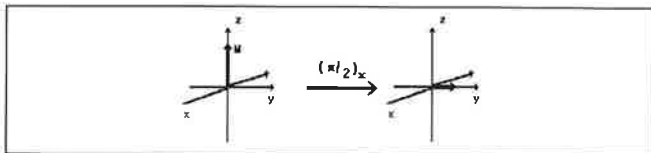


Figure 14 - Après la première impulsion $(\pi/2)_x$.

Au cours de la période d'évolution, l'aimantation $M(A)$ précesse à la fréquence de résonance du noyau correspondant $\Omega = 2\pi\nu$ dans le référentiel tournant ; il y a donc une répartition des spins entre l'axe x et l'axe y (figure 15).

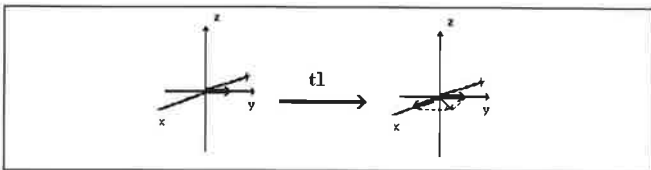


Figure 15 - Évolution de la magnétisation durant le temps t_1 .

Les composantes M_x et M_y de l'aimantation transversale à la fin de la période d'évolution selon les axes Ox et Oy du référentiel tournant sont alors : $M_x = M_0 \sin 2\pi\nu t_1 \exp(-t_1/T_2^*)$.

$M_y = M_0 \cos 2\pi\nu t_1 \exp(-t_1/T_2^*)$ où M_0 représente le module de l'aimantation présente avant l'exécution de la première impulsion et T_2^* le temps de relaxation transversale apparent du noyau correspondant.

La deuxième impulsion $\pi/2$ permet de basculer la portion y qui demeure dans le plan xy , dans la direction z négative

(-z). Celle-ci ne sera pas détectée (figure 16). En revanche, la portion x, qui demeure dans le plan xy, sera repérée.

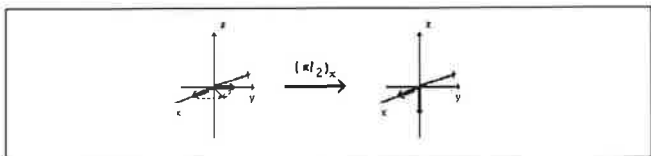


Figure 16 - Après la deuxième impulsion $(\pi/2)_x$.

La magnétisation qui va être détectée est de la forme : $M_0 \sin 2\pi\nu t_1$. En revanche, la magnétisation qui est située sur l'axe des -z est de la forme : $M \cos 2\pi\nu t_1$.

L'intensité du signal qui va être enregistré, dépend alors de la position momentanée du vecteur $M(A)$ à la fin du temps d'évolution. Cette même intensité est déterminée par la fréquence de Larmor du noyau A. L'amplitude est modulée en t_1 par rapport à cette fréquence et la transformée de Fourier fournit dans les deux dimensions la fréquence ν_A et ensuite un signal diagonal. En cas de couplage spin-spin, la deuxième impulsion $\pi/2$ n'induit pas seulement une modification de la magnétisation de A transversale, mais encore des changements de populations pour d'autres transitions dans le système de spins en question.

Ainsi, il y a échange de magnétisation entre tous les noyaux qui sont couplés entre eux. Leurs signaux, dans une série d'expériences t_1 , sont également modulés par rapport aux fréquences des noyaux voisins. Cela aboutit aux pics d'intersections du spectre 2D en (ν_A, ν_X) et (ν_X, ν_A) et nous permet d'obtenir un spectre où les corrélations homonucléaires de couplage scalaire sont représentées par les taches qui sont hors de la diagonale. Par exemple, on peut voir le couplage entre le proton f_3 et f_4 à l'intersection de 4,05 et 4,18 ppm (spectre 1).

La séquence COSY 45

L'exemple est donné pour le saccharose.

La deuxième impulsion est de 45° . L'inconvénient de cette deuxième impulsion est de diminuer le rapport signal sur bruit (figure 17). En revanche, cela permet de simplifier l'attribution des signaux du spectre dans les cas de forts cou-

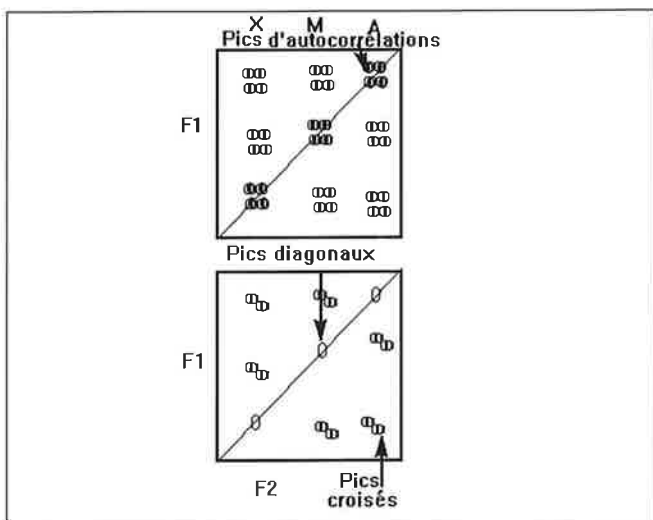
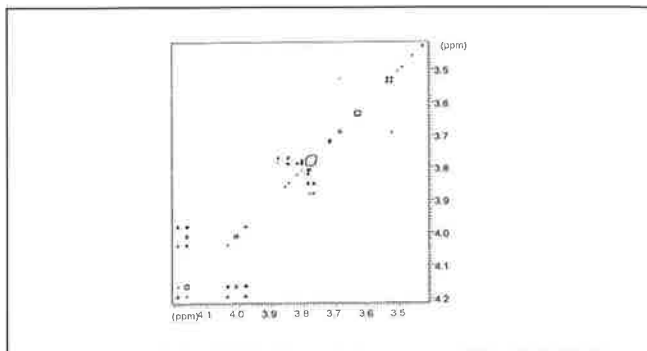


Figure 17 - Comparaison des spectres COSY (en haut) et COSY 45 d'un système de type AMX.

plages type AB. En effet, les pics de corrélations (ou croisés) qui sont situés à proximité de la diagonale ne sont plus susceptibles d'être masqués par les pics d'auto corrélations (spectre 4).



Spectre 4 - COSY 45° . On observe une forte diminution des pics d'auto-corrélation.

COSY longue distance

Cette expérience permet de détecter des pics de corrélations dus à de faibles valeurs de constante de couplage (inférieures au hertz) et qui ne sont pas détectables avec une COSY 90 [8]. Pour la séquence COSY « longue distance », on augmente artificiellement la durée des périodes d'évolution et de détection en introduisant un délai fixe Δ de part et d'autre de l'impulsion de mélange (figure 18).

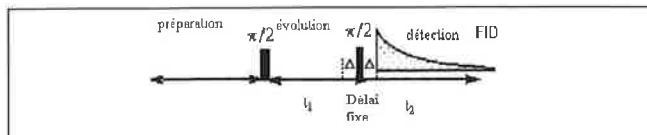
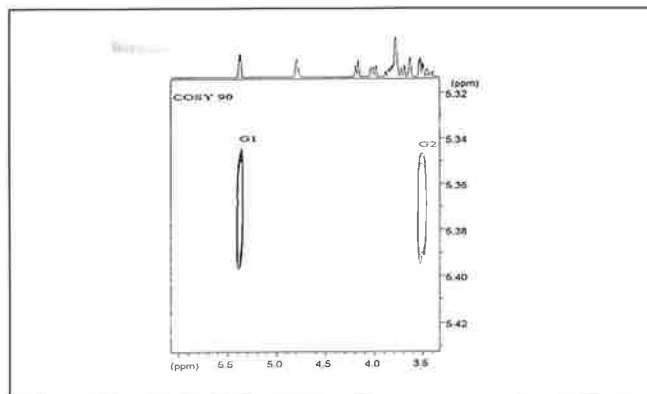


Figure 18 - La séquence COSY longue distance.

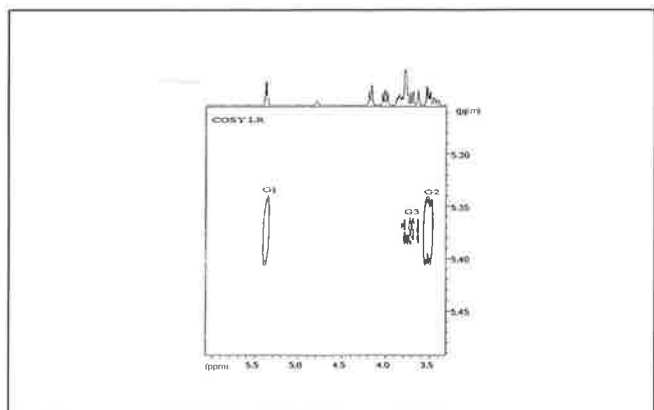
L'exemple proposé, est la molécule de saccharose.

Le spectre 5 est une COSY 90. Les couplages scalaires entre protons vicinaux G_1 et G_2 sont bien présents.



Spectre 5 - COSY 90.

Le spectre 6 est une COSY LR. Les couplages longues distances apparaissent entre le proton G_1 et les protons G_3 et G_4 .



Spectre 6 - COSY LR.

COSY relayée ou COSY avec un relais homonucléaire

Un spectre COSY peut parfois se révéler insuffisant pour une attribution non ambiguë des différents signaux, en particulier dans le cas d'équivalence fortuite de noyaux. Un exemple typique est celui des peptides (figure 19) où les protons portés par les carbones α des différents aminoacides ont des déplacements chimiques voisins ; le spectre COSY donne les informations de corrélation entre protons α et protons β d'une part, et entre protons α et protons NH d'autre part. Malheureusement, du fait du recouvrement des signaux des protons, l'attribution des signaux des protons β ne peut pas être obtenue à partir de celles des protons NH (ou inversement). Pour lever cette ambiguïté, il faut pouvoir corréler les signaux des protons NH à ceux des protons β ; une telle corrélation peut être obtenue soit par une COSY « longue distance » si le couplage 4J correspondant n'est pas trop petit ou mieux, par une expérience COSY relayée qui permet de corréler les signaux de deux noyaux à la seule condition qu'ils soient tous les deux couplés à un troisième noyau [8].

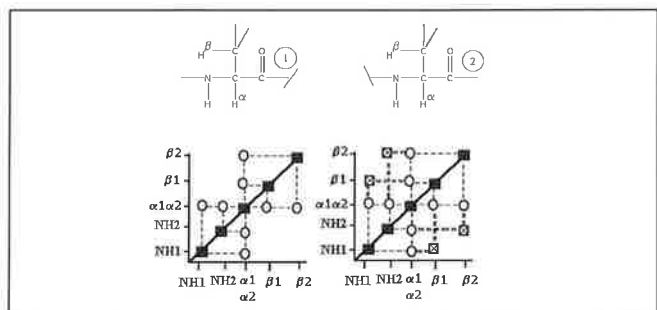


Figure 19 - Représentation schématique des spectres COSY (à gauche) et COSY avec relais de deux systèmes de types AMX (ex: NH-CH α -CH β) avec $J_{AX} \approx 0$.

Cette expérience permet de différencier l'appartenance des NH en fonction des CH β 1 ou CH β 2. Elle est souvent utilisée pour déterminer la structure des sucres.

La séquence d'impulsion de l'expérience est dérivée de la séquence COSY en faisant suivre l'impulsion de mélange d'un délai fixe τ et d'une impulsion de 90° (figure 20). Une impulsion de 180°, exécutée au milieu de la nouvelle période de mélange, est également nécessaire pour éliminer l'évolution des aimantations (refocalisation) due au déplacement chimique au cours de ce délai supplémentaire.

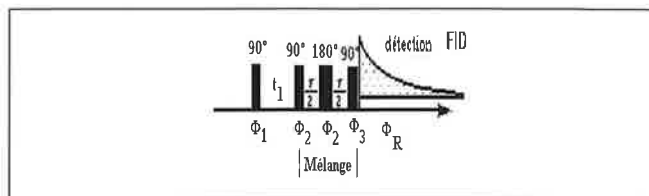


Figure 20 - La séquence d'impulsion de la COSY relayée.

Appliquée à un système de type AMX, cette séquence réalise un premier transfert de cohérence de A vers M comme celui observé dans l'expérience COSY. Au cours de la période de mélange, les aimantations évoluent de manière à ce qu'idéalement les différentes composantes de l'aimantation du noyau M soient en antiphasse par rapport au couplage J_{MX} . La troisième impulsion de 90° réalise alors le transfert du noyau M vers le noyau X.

Les cycles de phase des impulsions et du récepteur est calqué sur celui de l'expérience COSY. Toutefois, il est nécessaire de lui adjoindre un cycle de base supplémentaire destiné à éliminer les artefacts dus à des transferts de type NOESY. Ceci consiste à inverser la phase de la seconde impulsion sans modifier la phase de réception. Il en résulte un cycle global à 8 composantes :

$$\phi_1 = 0, \phi_2 = 0 \ 0 \ 1 \ 1 \ 2 \ 2 \ 3 \ 3, \phi_3 = 0 \ 2 \ 1 \ 3, \phi_R = 0 \ 0 \ 2 \ 2$$

Pour optimiser le temps de mélange, on doit définir le délai τ entre chaque impulsion. Celui-ci, est calculé par la formule suivante, où J_{max} représente la valeur de la plus grande constante de couplage :

$$\tau = \frac{1}{1,6 J_{max}}$$

Expérience COSY avec filtre double quantum (ou COSY DQF)

La séquence COSY avec filtre double quantum présente des avantages par rapport à la séquence COSY conventionnelle [2]. Les pics diagonaux et les pics de corrélation ne sont pas déphasés de 90° et ont la même structure antiphasse (figure 21). Il est donc possible de phaser l'ensemble des pics du spectre en absorption positive ou négative permettant ainsi une identification plus facile des pics de corrélation proches de la diagonale.

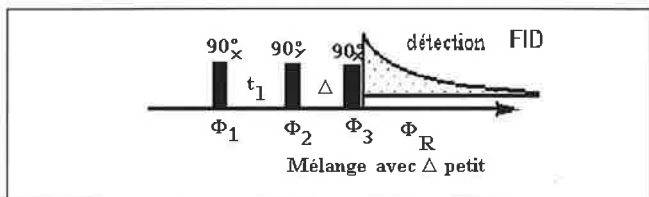
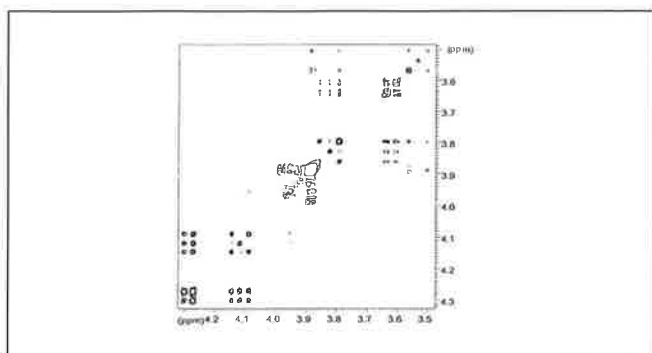


Figure 21 - La séquence d'impulsion COSY DQF.

Les pics diagonaux correspondant à des signaux singulets sont éliminés. En contrepartie, une perte de sensibilité d'un facteur 2 est à déplorer.

La molécule qui sert d'exemple est le saccharose.

On peut remarquer, sur le spectre 7 (COSY DQF), une forte diminution du singulet du proton F $_1$ qui est situé à 3,68 ppm par rapport au spectre 1.



Spectre 7 - COSY DQF.

La séquence NOESY ou (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)

Elle permet d'accéder au terme de relaxation croisée σ qui gouverne l'effet Overhauser [2]. La terminologie NOESY est plutôt réservée à la détermination du terme de relaxation croisée homonucléaire.

La séquence d'impulsion est schématisée figure 22.

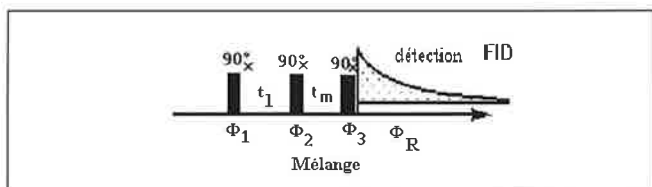
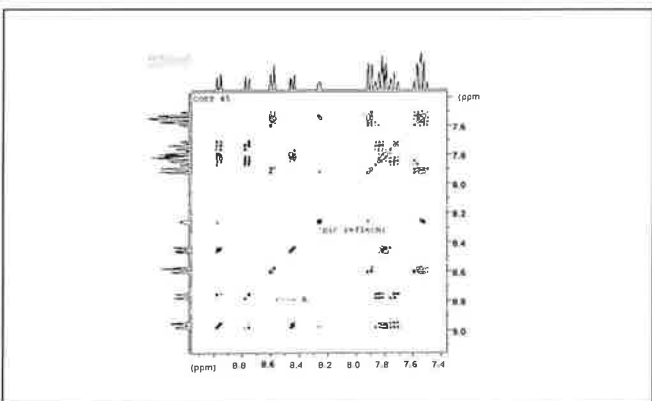


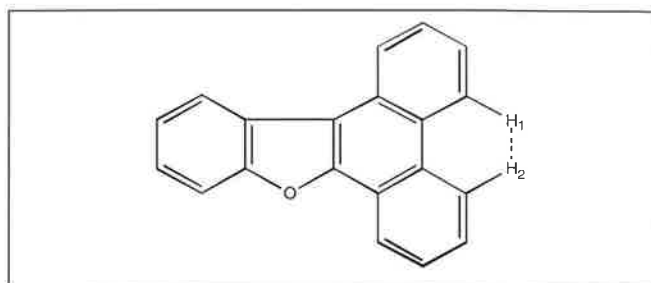
Figure 22 - La séquence d'impulsion : NOESY.

Les taches de corrélations (pics hors diagonaux) traduisent, soit une interaction dipolaire, donc une certaine proximité spatiale (2 à 5 Å) entre les spins considérés, soit un échange chimique. Cette expérience permet de déterminer la structure de grosses molécules telles que les protéines.

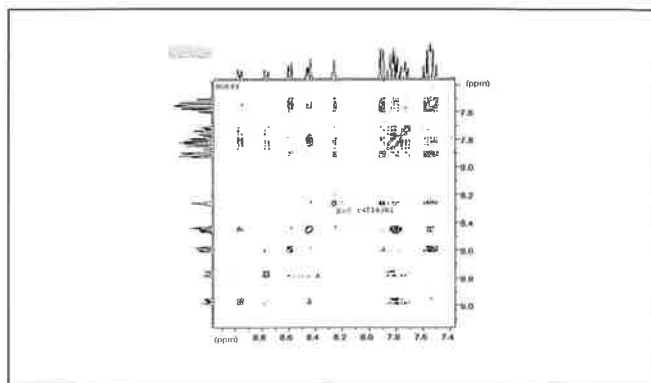
Le spectre 8 est un spectre COSY 45° du phénanthro-benzofuranne (PBF) (formule 2). Le spectre 9 est le spectre NOESY correspondant. On observe une tache de corrélation supplémentaire entre le proton qui est à 8,8 ppm et le proton qui a un déplacement chimique de 8,6 ppm. Cette tache qui est symbolisée par un A, traduit une interaction dipolaire entre les deux protons H₁ et H₂.



Spectre 8 - COSY du PBF.



Formule 2 - Le phénanthro-benzofuranne (PBF).



Spectre 9 - NOESY du PBF.

COSY et NOESY en modephasé

La technique TPPI (Time Proportional Phase Incrementation) permet une détection en quadrature séquentielle. Grâce à cette méthode, on peut résoudre le problème de discrimination du signe des fréquences lors de la détection d'un signal de précession libre dans une expérience de RMN impulsionnelle. Il existe d'autres méthodes en modephasé comme la technique STATES où la détection est en quadrature simultanée. Il est préférable d'effectuer une NOESY phasée plutôt qu'une NOESY classique, car cette technique est bien plus sensible. De plus, les pics de corrélations traduisant une proximité spatiale sont en négatif par rapport aux taches de corrélations dues aux couplages spin-spin [5].

TOCSY et ROESY

Ces expériences sont caractérisées par un temps de mélange pendant lequel l'aimantation d'un spin A, soumise à un champ de radiofréquence B₁, est transférée à un spin relié à A soit par un couplage scalaire, soit par un couplage dipolaire. Pendant le temps de mélange, les aimantations sont verrouillées selon la direction de l'espace déterminée par la direction du champ B₁ et les décalages en fréquence des spins par rapport à la porteuse. Ce verrouillage de spin est couramment appelé spin-lock [2].

TOCSY ou HOHAHA

Cette méthode permet de montrer les couplages scalaires (spectre 10).

La séquence d'impulsion est schématisée figure 23. La première impulsion de 90°x bascule les vecteurs d'aimantations dans le plan xOy, dans lequel ils évoluent librement

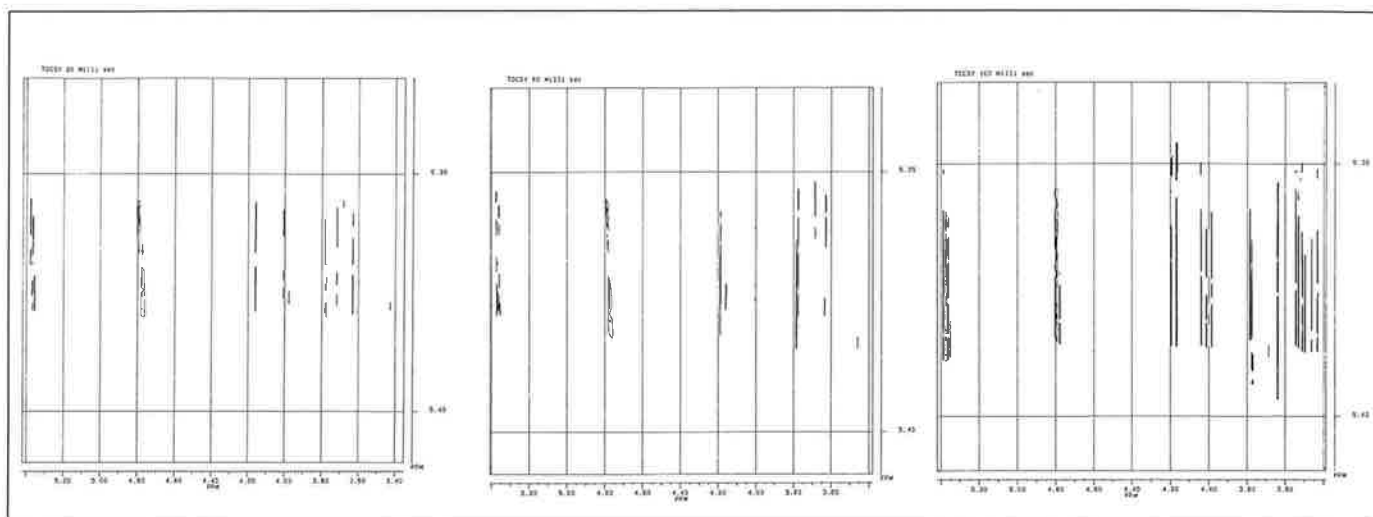


Figure 10 - TOCSY pour 3 temps de mélange différents.

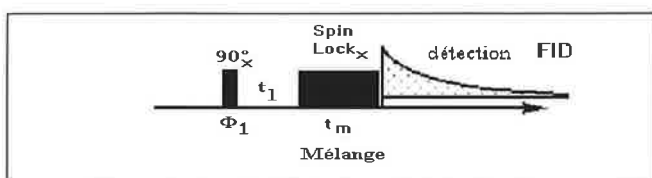


Figure 23 - La séquence d'impulsion TOCSY ou HOHAHA.

pendant le temps t_1 , sous l'influence de leur déplacement chimique et des constantes de couplages scalaires. On applique ensuite un spin-lock sur l'axe x, c'est-à-dire une impulsion de faible puissance ou un train d'impulsions, dont la durée représente le temps de mélange t_m . Pendant ce temps, la cohérence des spins du système est échangée. En augmentant le temps de mélange, on augmente le nombre des relais visibles. C'est-à-dire que, avec une même expérience, on a les informations d'une COSY, d'une COSY LR et d'une COSY relayée. La séquence d'impulsions couramment utilisée est basée sur la séquence MLEV-17 qui comporte une série de 17 impulsions [5].

Le spectre 10 montre le résultat de trois temps de mélange différents pour le saccharose. Ceux-ci sont donnés en millisecondes (20, 60, 100 ms). Pour chaque temps de mélange, on voit apparaître de nouvelles taches de corrélations. Il y a donc une augmentation du nombre de relais avec le temps de spinlock. Celles-ci correspondent à des corrélations longues distances.

ROESY ou CAMELSPIN

L'objectif des expériences de corrélation dipolaire à deux dimensions est de mettre en valeur la proximité de certains noyaux dans l'espace. Le résultat de ce type d'expériences est une carte 2D dont les signaux hors diagonales proviennent de l'effet Overhauser entre deux noyaux proches dans l'espace [2] (figure 24).

Dans ce cas, on applique un spin-lock sur l'axe y. Les pics de corrélation provenant de l'effet ROE sont de signes opposés aux pics de la diagonale et d'intensité non nulle. Par contre, les pics de corrélation provenant d'un phénomène d'échange chimique sont de mêmes signes que la diagonale.

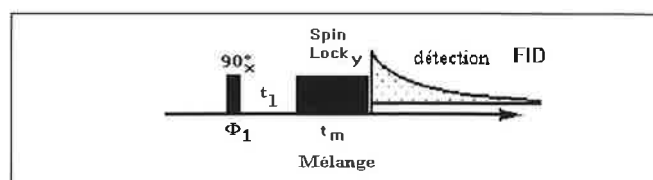


Figure 24 - La séquence d'impulsion : ROESY.

L'expérience ROESY permet ainsi de séparer facilement les contributions dipolaires des contributions d'échange. La séquence ROESY est donc complémentaire de la séquence NOESY et elle est surtout utilisée pour déterminer la structure des petites molécules.

Corrélation hétéronucléaire

Définition

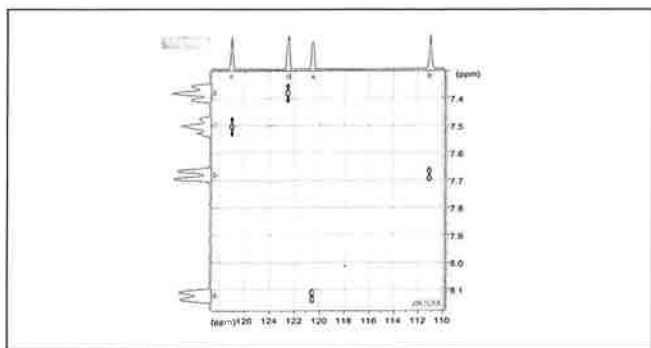
La corrélation hétéronucléaire de déplacements chimiques par couplage scalaire exploite l'existence du couplage scalaire hétéronucléaire permettant un transfert d'aimantation du noyau le plus sensible (^1H) vers le noyau le moins sensible (^{13}C). L'expérience modèle est la corrélation $\delta(^{13}\text{C})/\delta(^1\text{H})$ qui utilise le grand couplage direct $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ compris entre 100 et 280 Hz et qui permet de corréler les signaux d'un proton à celui du noyau ^{13}C auquel il est lié [5].

La séquence XHCORR

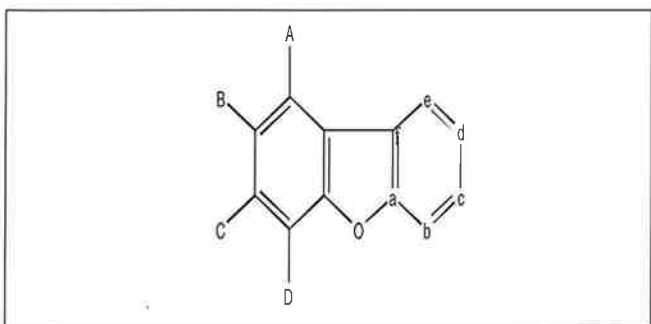
Cette séquence permet de corréler les signaux des ^1H et des ^{13}C liés entre eux [13]. Le spectre 11 (XHCORR), montre les corrélations pour le dibenzofuranne (formule 3) entre carbones et protons liés.

Les déplacements chimiques des protons de cette molécule sont dans le tableau II, ceux des carbones sont dans le tableau III.

Lors de la séquence XHCORR (figure 25), une impulsion $\pi/2$ (^1H) crée des aimantations transversales qui évoluent durant la période t_1 . L'impulsion π (^{13}C), située au centre de celle-ci, refocalise les couplages hétéronucléaires. L'optimi-



Spectre 11 - XHCORR du DBF.



Formule 3 - Le dibenzofuranne (DBF).

Tableau II
Déplacements chimiques des protons du DBF.

¹ H	Déplacement en PPM
A	8,15
B	7,4
C	7,5
D	7,7

Tableau III
Déplacements chimiques des carbones du DBF.

¹³ C	Déplacement en PPM
A	156,2
B	111,6
C	127,0
D	122,6
E	120,6
F	124,2

sation des délais Δ_1 et Δ_2 permet de sélectionner des corrélations hétéronucléaires à longues distances, c'est-à-dire qu'au lieu de voir la corrélation entre ¹³C et protons directement liés (H_L), on favorise l'apparition des taches de corrélations entre ¹³C et protons non liés (H_{NL}). Par exemple, pour une constante de couplage $J = 10$ Hz alors $\Delta_1 = 50$ ms et $\Delta_2 = 33$ ms.

La séquence COLOC (Corrélation via Long range Coupling)

La séquence qui est utilisée (figure 26) permet généralement une bonne corrélation entre les carbones quaternaires et les protons voisins. Sur le spectre 12 (COLOC), on symbolise la corrélation entre le carbone quaternaire (¹³C = a = 156,2) et son proton voisin (D = 7,7) par Cq. En revanche, elle ne donne pas d'excellents résultats pour les corrélations longues distances concernant des carbones protonés [14]. Cette remarque a conduit à écrire une séquence dénommée XCORFE (X nucleus proton CORrelation with Fixed Evolution time). Celle-ci est très proche de la séquence COLOC.

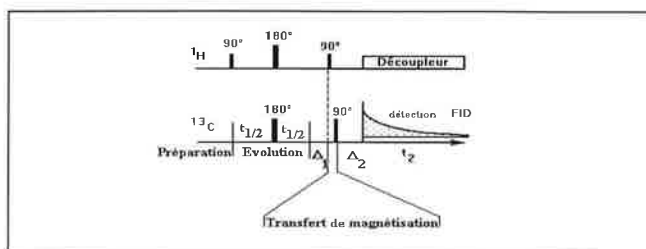
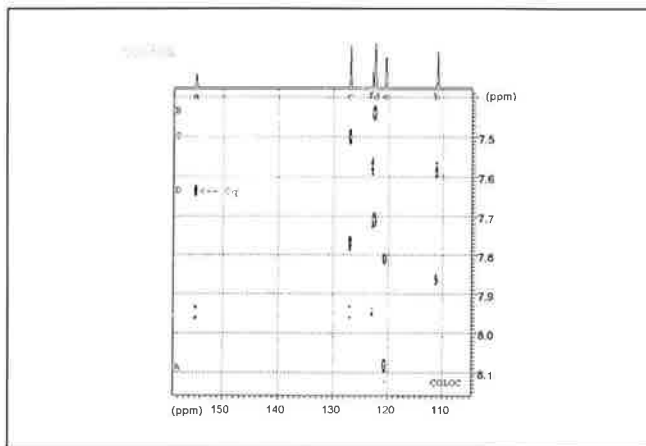


Figure 26 - La séquence d'impulsion COLOC [14].



Spectre 12 - COLOC du DBF.

La séquence hétéronucléaire J-résovue 2D

Dans cette expérience, on observe le couplage J entre les noyaux X (¹³C, ¹⁵N, ³¹P ...) et les protons qui leur sont liés (figure 27). Un spectre 1D normal XH couplé peut-être très compliqué à interpréter. Ceci est dû à l'enchevêtrement des multiplets [12]. Pour simplifier les spectres, on va répartir les données des couplages en dimension F_1 et les informations provenant des déplacements chimiques en dimensions F_2 .

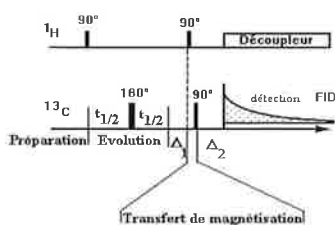


Figure 25 - La séquence d'impulsion XHCORR.

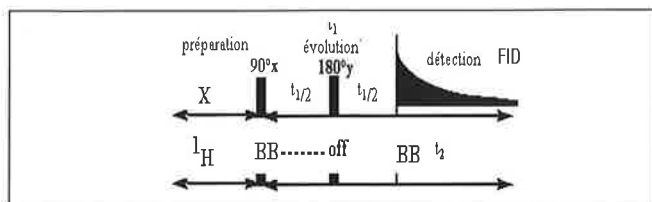
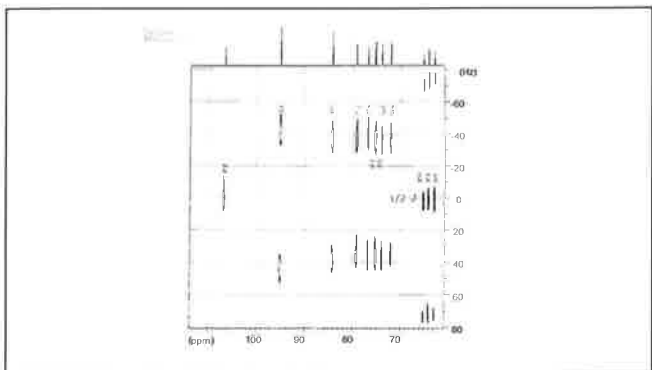


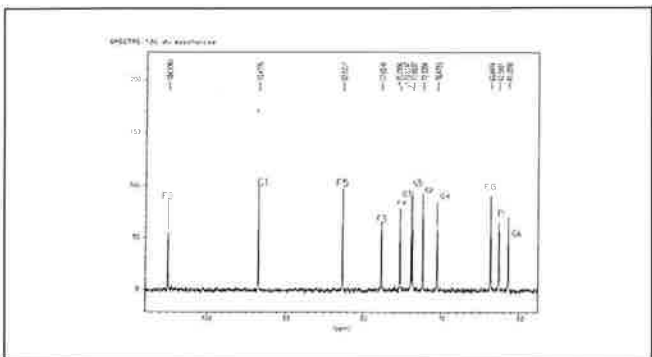
Figure 27 - La séquence hétéronucléaire J-résolue 2D.

Les résultats sont pour le saccharose.

Le carbone F_2 (108 ppm) est un quaternaire car il n'y a qu'une tache sans couplage. Le carbone G_1 (95 ppm) est un CH car il ya deux taches de corrélations. De plus, la constante de couplage entre ce ^{13}C et ce 1H est de 80 Hz environ (spectres 13 et 14).



Spectre 13 - 2D J-résolue hétéronucléaire.



Spectre 14 - ^{13}C du saccharose.

Corrélations hétéronucléaires de déplacements chimiques en détection inverse

Qu'est-ce que la détection inverse ? La détection inverse ou indirecte consiste à obtenir les paramètres RMN (déplacements chimiques, t_1 ...) d'un noyau X peu sensible, en observant le signal RMN d'un noyau beaucoup plus sensible (proton en général) [1, 5].

Les avantages de la détection indirecte

La technique de détection inverse est devenue de plus en plus populaire grâce, d'une part, aux développements électroniques des spectromètres et, d'autre part, à l'accroissement de la sensibilité de la détection d'un noyau X par voie

indirecte. En effet, la détection indirecte résout le problème des solutions peu concentrées.

Enfin, elle permet d'atteindre des paramètres de RMN tels que les déplacements chimiques, les constantes de couplage et les temps de relaxation spin réseau d'hétéronoyaux impossibles à mesurer par détection directe (figure 28). Par exemple, il n'est malheureusement pas toujours évident d'obtenir des spectres RMN de noyaux tels que ^{57}Fe , ^{183}W , ^{187}Os et même parfois ^{15}N en observation directe. Par conséquent, la détection inverse devient alors la solution de secours que ce soit pour des corrélations 1H - ^{15}N dans le cas des peptides ou des protéines ou aussi pour des corrélations 1H -X dans le cas de composés organométalliques.

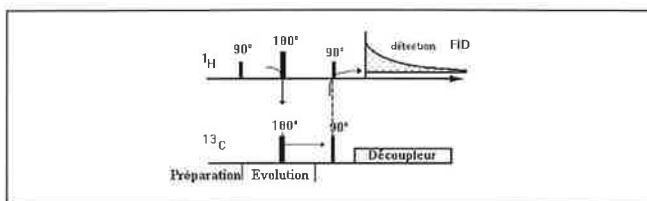


Figure 28 - Schématisation d'une séquence de détection inverse.

Les flèches représentent le transfert de magnétisation du proton vers le ^{13}C puis du ^{13}C vers le proton.

Dans tous ces exemples, la technique de corrélation inverse a permis de déterminer les déplacements chimiques de l'hétéronoyau ainsi que les constantes de couplage $J(X-H)$.

Les séquences existantes

La séquence HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) est spécialement utilisée pour la détermination structurale des petites protéines. L'HMBC (Heteronuclear Multiple Coherence) est optimisée pour des couplages longues distances et fonctionne mieux qu'une COLOC.

Références

- [1] Boudonneu M., La détection inverse en RMN, *Analisis*, 1990, vol. 1, 18.
- [2] Canet D., *La RMN concepts et méthodes*; Inter Éditions, 1991.
- [3] Günther H., *La spectroscopie de RMN*, Masson, 1994.
- [4] Williamson M.-P., NMR in protein studies, *Chem. in Britain*, April 1991 (335-337).
- [5] *RMN 2D*, Bruker, Poly. 1, 2 et 3, 1993.
- [6] Girault J.-P., Résonance magnétique nucléaire : Évolution instrumentale et analyse de structure, le technoscope de *biofutur*, n° 38, sept. 1990.
- [7] Rabenteck D.-L., Sensitivity enhancement by signal averaging in pulsed by Fourier transform NMR spectroscopy, *J. of Chem. Ed.*, Oct. 1984, vol. 61, n° 70.
- [8] *Séquence Cosy Poly*, Bruker, 1993.
- [9] King W., Williams K.-R., Topic in chemical instrumentation, part 3 and 4., 2D Methods, *J. of Chem. Educ.*, vol.67, n° 4.
- [10] King W., Williams K.-R., *Topics in chemical instrumentation*.
- [11] Croumum W.-R., Carlson R.M.K., Two dimensional NMR spectroscopy, applications for chemists and biochemists, vol. 9.
- [12] Two dimensional NMR Aspect 2000 - 3000, Bruker.
- [13] Freeman G.-E., Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1978, 684.
- [14] Kessler H., Bernel W., Griesinger C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 1083.

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

Chapitre 7 : L'analyse chimique médicale* (suite**)

Questionnaire

1- Citer un liquide dans lequel on trouve les espèces chimiques suivantes :

espèce	formules	liquide connu
acide lactique	$\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$	lait
ion hypochlorite	ClO^-	eau de Javel
éthanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	vin
dioxyde de carbone	CO_2	eau de Seltz, champagne
acide sulfurique	H_2SO_4	oléum, électrolyte des batteries de voiture
éthane-1,2-diol	$\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$	antigel
heptane	$\text{CH}_3\text{-[CH}_2\text{]}_4\text{-CH}_3$	essence
acide éthanoïque	CH_3COOH	vinaigre
ion hydrogénécarbonate	HCO_3^-	sang, eaux minérales
plomb tétraéthyle	$\text{Pb(C}_2\text{H}_5)_4$	essence (additif)
propane-1,2,3-triol	$\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$	savons, préparations cosmétiques

Périgueux, 1989

2 - Quelques généralités, pH et solutions tampons.

2.1 - Donner la relation de définition du pH en solution diluée.

$$R : \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

2.2 - Calculer, en moles d'ions par litre, la concentration des ions H_3O^+ dans l'estomac et dans le sang.

$$R : 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (estomac) et } 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (sang).}$$

Concours national, 1990

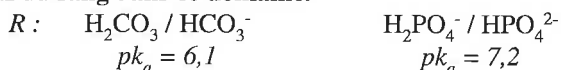
3 - Sang, systèmes tampons.

Le pH du sang varie dans de faibles limites.

3.1 - Autour de quelle valeur ? 5,5 ; 7,4 ou 8,6 ?

$$R : 7,4.$$

3.2 - Citer les tampons qui permettent de maintenir le pH du sang dans ce domaine.



* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication dans le n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

** La 1re partie de ce chapitre est parue dans le n° 1 de L'Actualité Chimique [janvier 1997, p.22-29].

Les protéines du sang qui sont des systèmes polybasiques interviennent également.

Caen, 1990

3.3 - L'un des systèmes régulateurs du sang est le couple acide carbonique/ion hydrogénécarbonate ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) / HCO_3^- , de $pK_a = 6,1$.

Grâce à l'élimination rapide du dioxyde de carbone dissous dans le sang (dont le volume sera estimé à 5 L), au niveau des poumons, la concentration $[\text{CO}_2]$ reste constante et égale à $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Quelle est en moles la quantité « d'acide carbonique » présente dans le sang ? A quel volume de dioxyde de carbone gazeux correspond-elle ?

$$R : 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; 140 \text{ cm}^3 \text{ dans les conditions normales de température et de pression.}$$

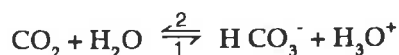
3 - 4 Si $[\text{HCO}_3^-] = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ quel serait le pH du sang ?

$$R : [\text{HCO}_3^-] = 10 \times [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$$

$$\text{donc } \text{pH} = pK_a + \log 10 = 7,1$$

3.5 - Le pH du sang est 7,4. Une variation de 0,4 unité provoque le coma puis la mort. Des mécanismes de régulation interviennent pour maintenir le pH dans des

limites tolérées. L'une des réactions se traduit par l'équilibre :



a) Donner le nom des ions de cette équation.

R : HCO_3^- , hydrogénocarbonate, fut longtemps appelé « bicarbonate » (on attribuait au carbone la masse élémentaire 6, et à l'oxygène la masse élémentaire 8, le carbonate de sodium s'écrivait CO_3Na , la formule ne représentant qu'une demi-mole d'aujourd'hui. Pour l'hydrogénocarbonate, il fallait donc écrire $\text{H}(\text{CO}_3)_2\text{Na}$ avec deux groupes CO_3 d'où le nom de « bicarbonate ». H_3O^+ est l'ion hydronium.

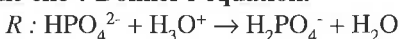
b) Indiquer dans quel sens se déplace l'équilibre quand le pH du sang diminue.

R : 2.

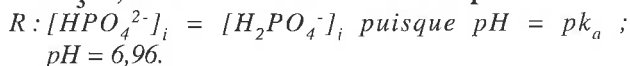
c) Choisir la bonne réponse : le pH du sang veineux est-il >, < ou égal à celui du sang artériel ?

R : inférieur.

3.6 - Le tampon phosphate qui intervient dans l'organisme met en jeu le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ de $\text{p}K_a = 7,2$. Une réaction enzymatique libère des ions H_3O^+ ; quelle réaction, faisant intervenir le couple ci-dessus, se produit-elle ? Donner l'équation.



3.7 - Initialement la solution de 1 L a une concentration totale en élément phosphore de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et son pH est 7,2. Sachant qu'il est apparu momentanément 0,02 mole d'ions H_3O^+ , calculer la nouvelle valeur du pH.



3.8 - Quel pH aurait-on obtenu si ces ions H_3O^+ étaient apparus dans l'eau pure ? Conclure.

R : $\text{pH} = 1,70$. L'efficacité du tampon est démontrée.

Concours national, 1990

4 - L'oxyde de carbone agit sur l'hémoglobine. les propositions suivantes sont-elles exactes ?

1/ il la détruit.

2/ il la transforme en carboxyhémoglobine.

3/ il la transforme en oxyhémoglobine.

4/ il la transforme en méthémoglobine.

Nice et Toulon, 1990

R : 2/ L'oxyhémoglobine provient de la fixation d'oxygène réversible au cours du fonctionnement normal au niveau des poumons ; la carboxyhémoglobine résulte d'une fixation quasi irréversible et accidentelle d'oxyde de carbone par l'hémoglobine ; la méthémoglobine est une transformation du Fe (II) de l'hémoglobine en Fe (III) qui la rend inapte au transport d'oxygène ; il y a une petite proportion de méthémoglobine (1 %) dans le sang fœtal qui diminue au cours de la première année. On ignore son rôle.

5 - Entre l'hémoglobine HHb et l'oxyhémoglobine HHbO_2 s'établit un équilibre $\text{HHb} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HHbO}_2$. (On note l'hémoglobine HHb ; ce n'est évidemment pas un symbole atomique mais une abréviation).

Cet équilibre intervient lors du transport du dioxygène par le sang des poumons aux cellules. Si les autres équilibres des tampons du sang n'étaient pas modifiés, pourrait-on prévoir sans calcul que la fixation de dioxygène par l'hémoglobine entraîne une modification du pH sanguin ?

R : Le pH doit varier car les $\text{p}K$ des couples HHb/Hb^- et $\text{HHbO}_2/\text{HbO}_2^-$ sont différents ; l'oxyhémoglobine est un acide plus fort que l'hémoglobine, à pH 7,4, elle est sous la forme prédominante HbO_2^- tandis que l'hémoglobine est sous la forme HHb. L'oxygénation s'accompagne d'une libération de protons



6 - Les ions minéraux du plasma sanguin ont les molarités suivantes (mol.dm^{-3})

$[\text{Na}^+] = 0,142$

$[\text{Cl}^-] = 0,103$

$[\text{K}^+] = 0,005$

$[\text{HCO}_3^-] = 0,024$

$[\text{Ca}^{2+}] = 0,0025$

$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,001$

$[\text{Mg}^{2+}] = 0,00145$

On veut vérifier que le plasma est électriquement neutre, en utilisant la relation $\sum z_i [I_i] = 0$ avec z_i charge de l'ion et $[I_i]$ molarité. Choisissez la réponse la plus complète :

a) Le plasma sanguin est électriquement neutre.

b) Ce bilan semble incomplet, car on n'a pas inventorié tous les ions.

c) Il y a un déficit de charges positives : on a oublié les ions H_3O^+ .

d) Il y a un déficit de charges négatives ; on a oublié les anions Hb^- , HbO_2^- et autres protéines ionisées.

e) J'ai fait une erreur de calcul ; aucune de ces réponses ne me satisfait.

R : b ; d ne convient pas parce que l'hémoglobine n'est pas un constituant du plasma mais des hématies (globules rouges) ; $\sum = 0,026$.

7 - L'oxygène, le sang et les tensioactifs.

7.1 - L'oxygène est indispensable à la vie. Nommer les 3 principaux constituants de l'air sec au niveau du sol et préciser leurs pourcentages en volumes.

R : $\text{N}_2 = 79 \%$ $\text{O}_2 = 21 \%$ $\text{CO}_2 = 0,03 \%$

7.2 - Qu'est-ce qu'une protéine ? macromolécule, poly-ester, polyamide ou polypeptide ?

R : Excepté « polyester », tous les autres termes conviennent ; on réserve le nom de polypeptides aux protéines de masse molaire inférieure à $10\,000 \text{ g.mol}^{-1}$.

7.3 - Quels sont les monomères d'une protéine ?

R : Une protéine résulte de l'enchaînement d'acides α aminés différents (≈ 20), on ne peut donc pas parler de monomères au sens propre du terme.

7.4 - Quelle protéine assure le transport de l'oxygène dans le flux sanguin des vertébrés.

R : L'hémoglobine.

7.5 - Quel élément métallique entre dans sa constitution ? Cu, Fe, Mg, K, Na, Ni, Zn, Mg.

R : Fe.

7.6 - On a inventé récemment des transporteurs d'oxygène qui peuvent être injectés dans l'organisme comme substitués du sang. Les premières molécules de synthèse aptes à jouer ce rôle ont une grande inertie chimique et biologique. Contiennent-elles :

- du carbone et du chlore ? - du carbone et du fluor ?
- du carbone et de l'azote ? - du carbone et de l'oxygène ?

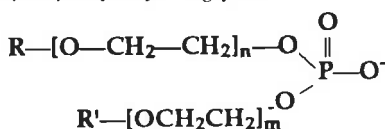
R : C et F.

7.7 - Elles sont insolubles dans l'eau. Les chercheurs ont pensé à créer une émulsion à l'aide d'agents tensioactifs. Donner deux exemples d'émulsion alimentaire.

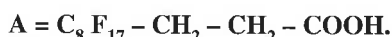
R : lait, mayonnaise.

7.8 - Donner un exemple d'agent tensioactif.

R : savon, lécithine (jaune d'œuf), glycérine, phosphates de polyalkoxyéthylène glycol.



7.9 - Les recherches qui se poursuivent visent à améliorer la biocompatibilité de l'agent tensioactif. L'un des plus récents est un monoester C de l'acide A et du xylitol B.



Compléter le tableau suivant :

masses molaires	C	H	F	O	acide A	xylitol B	ester C
g.mol ⁻¹	12	1	19	16	492	152	?

R : 626

7.10 - Lesquelles de ces molécules sont des acides aminés ?

Concours national, 1990

urée	$\text{O} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$
asparagine	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$
éthanamide	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}_2$
éthanenitrile	$\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{N}$
alanine	$\text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$
glycine	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
tyrosine	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$

R : alanine, glycine, tyrosine, asparagine.

7.11 - Les agents tensioactifs en solution aqueuse se rassemblent à la surface des solutions et y forment un film superficiel qui diminue la tension superficielle et modifie les propriétés de la surface. L'une de ces propriétés est l'aptitude à former une mousse.

a) Peut-on créer une mousse stable avec un solvant pur ? Citer 3 applications courantes des mousses.

R : non ; détergents ; extincteurs ; emballages ; isolants.

b) Les savons sont préparés à partir d'huiles ou de graisses végétales ou animales. Quelle est leur fonction chimique ? Leur préparation laisse un sous-produit important, lequel ?

R : Ce sont des carboxylates alcalins provenant de l'ionisation d'acides gras (acides aliphatiques à longues chaînes). Les huiles et les graisses sont des triesters de ces acides avec le glycérol qui constitue un sous-produit de fabrication des savons.

7.12 - Les lipides circulant dans le sang sont associés à des protéines plasmatiques sous forme de lipoprotéines.

Besançon, 1990

a) Justifier l'intérêt de cette association.

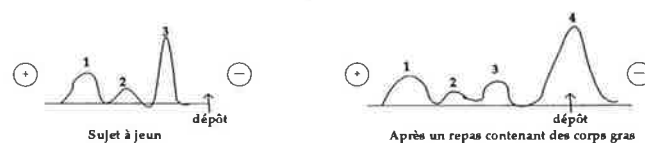
R : Le milieu sanguin est aqueux, l'association permet aux lipides d'être solubilisés ou émulsionnés dans ce milieu, les protéines jouent le rôle d'agents de transfert de phases.

b) La figure ci-dessous représente l'enregistrement densitométrique obtenu après fractionnement des lipoprotéines par électrophorèse.

Support : acétate de cellulose, tampon pH : 8,6.

Différence de potentiel : 200 V, durée de migration : 1 h

Colorant révélateur : rouge Ciba.



Expliquer le principe de la séparation par électrophorèse en répondant aux questions suivantes :

- Pourquoi les fractions 1, 2 et 3 se déplacent-elles dans le champ électrique ?

- Pourquoi le font-elles vers l'anode ?

- Pourquoi la fraction 4 ne migre-t-elle pas ?

- Pourquoi utilise-t-on le rouge Ciba ?

- Comparer les 2 tracés.

R : Les fractions 1, 2 et 3 sont chargées à cause de l'ionisation des protéines « porteuses » et (ou) de phospholipides à fonctions phosphoriques libres, au pH indiqué.

A ce pH, les lipoprotéines 1, 2 et 3 doivent être globalement chargées négativement.

La fraction 4 est constituée probablement de lipides sans beaucoup de protéines associées, elle n'est pas chargée.

Les rouges Ciba sont des colorants indigoïdes solubles dans les corps gras qui ne se fixent pas au support cellulosique hydrophile.

La fraction 3 a diminué, il apparaît une nouvelle fraction qui contient peu de protéines et qu'on peut identifier aux chylomicrons pauvres en protéines et phospholipides et riches en triglycérides alimentaires.

c) Préciser le nom de chaque fraction.

R : 1 : HDL ; 2 : LDL ; 3 : VLDL ; 4 : chylomicrons dans l'ordre décroissant de leur teneur en protéines ionisées.

d) Quelle peut être l'action de certaines de ces lipoprotéines sur la paroi artérielle. Quelles fractions ont le plus d'effet sur les troubles artériels ?

R : Elles s'y déposent en rétrécissant la lumière des artères. Ce sont les fractions les moins solubles (chylomicrons, VLDL) parce que ce sont les moins ionisées au pH du sang artériel.

7.13 - On considère une solution d'acide chlorhydrique de concentration $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C . Quel est approximativement son pH 6,0 ; 6,9 ; 7,1 ou 8,0 ?

R : 6,9. Les ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'acide HCl sont moins abondants que ceux venant de l'autoprotolyse de l'eau.

7.14 - Une solution neutre a un pH de 6,8 à 37°C . Choisir la bonne réponse : le pH de cette solution

- a) diminue quand la température diminue,
- b) diminue quand la température croît,
- c) ne varie pas quand la température change.

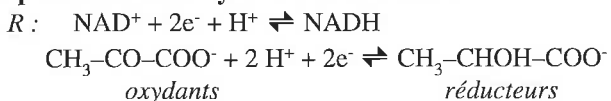
R : Le pH diminue quand la température augmente (b).

7.15 - Chez le sportif, les crampes proviennent d'une accumulation d'acide lactique musculaire. On donne les couples rédox :

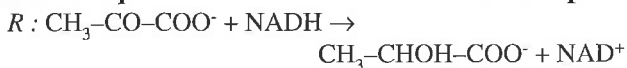
- (1) $\text{NAD}^+ / \text{NADH} \quad E'^{\circ}_1 = -0,32 \text{ V}$
 - (2) $\text{CH}_3\text{COCOO}^- / \text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- \quad E'^{\circ}_2 = -0,19 \text{ V}$
- E'°_1 et E'°_2 sont les potentiels standard apparents à pH 7.

Le NADH est un coenzyme (nicotinamide adénine dinucléotide) qui intervient dans les réactions biochimiques de transfert d'électrons, $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$ est le pyruvate, $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ est le lactate.

a) Écrire les demi-réactions rédox correspondant à ces couples. Préciser l'oxydant et le réducteur.



b) Écrire l'équation-bilan de la réaction entre ces couples.



7.16 - Une cause de diminution du pH sanguin (acidose) peut être un travail musculaire intense qui engendre la production d'acide lactique.

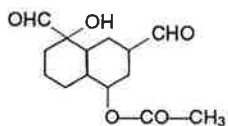
a) Quelle est la formule et quel est le nom systématique de cet acide sachant qu'il possède 3 carbones et une fonction alcool secondaire ?

R : $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$, acide-2-hydroxypropanoïque.

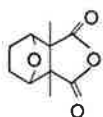
b) Combien d'acides répondent à la même formule semi-développée plane ? Justifier.

R : Il y a un carbone asymétrique, donc 2 énantiomères.
 Poitiers, 1989

8 - L'ugandansidial est une biomolécule végétale douée d'effets inappétants sur certains insectes, et la cantharidine est un aphrodisiaque. Quels groupes fonctionnels présentent ces molécules naturelles ?



R : ugandansidial
 alcool tertiaire $\text{R}_3\text{C-OH}$
 aldéhyde R-C=O
H
 ester R-O-CO-R'



cantharidine
 éther-oxyde R-O-R
 anhydride d'acide R-CO-O-CO-R
 (rare dans les composés naturels)

9 - Un malade souffrait d'un calcul rénal de masse 0,768 g. Les calculs sont constitués essentiellement d'oxalate de calcium CaC_2O_4 dont la solubilité dans l'eau est $6.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel volume d'eau pure permettrait la dissolution complète de celui-là ? Par quelle technique peut-on éliminer certains calculs aujourd'hui ?

Masses molaires en g.mol^{-1}	Ca	C	O
	40	12	16

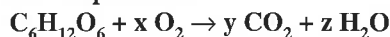
R : 100 L ; on les fractionne par ultrasons.

10 - On veut réaliser une solution tampon de pH 3,8. Calculer la quantité de soude NaOH à ajouter à 100 cm^3 d'acide formique HCOOH (acide méthanoïque), molaire, pour obtenir ce pH. On supposera que le volume reste constant.

Couple $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^- \text{ pK}_a = 3,8$

R : 0,05 mol

11 - Notre énergie provient en majeure partie de la conversion du glucose sanguin en dioxyde de carbone et eau ; équilibrer l'équation :

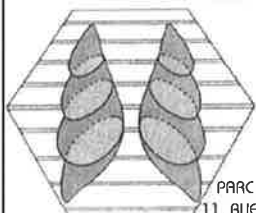


Déterminer si nous consommons en masse plus d'oxygène ou plus de glucose. On donne les masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : C = 12 ; H = 1 ; O = 16.

R : $x = 6$; $y = 6$; $z = 6$.

Nous consommerions d'après cette équation 192 g d'oxygène pour 180 g de glucose.

La fin de ce questionnaire du chapitre 7 sera publié dans le numéro de mars.



Chiralsep

PARC D'ACTIVITES DE LA BOISSIERE
 11, AVE DE LA BOISSIERE - 76170 LA FRENAYE - FRANCE
 Tel. : (33) 02 35 38 02 12 - Fax : (33) 02 35 38 10 10

ANALYSE à façon

Équipements GC/MS, HPLC, GC, IR, CCM - Mises au point des conditions d'analyse

PURIFICATION de substances à partir de MATRICES COMPLEXES

Une expertise dans la recherche des conditions optimales de séparation par chromatographie

Lots de référence analytique - lots toxicologiques décisionnels (mutagenèse) impuretés de synthèses ou issues de dégradations réglementaires molécules à haute valeur ajoutée : peptides... témoins pharmacologiques métabolites

SÉPARATION ANALYTIQUE de vos ENANTIOMERES

Première approche théorique sur CHIRBASE (Pr Roussel-Marseille) Nous mettons au point sur toute colonne disponible sur le marché !

RÉSOLUTION PRÉPARATIVE de substances CHIRALES par :

CHROMATOGRAPHIE CHIRALE PRÉPARATIVE
 CRISTALLISATION PRÉFÉRENTIELLE D'ENANTIOMERES
 du mg au kg ou du laboratoire au pilote !

PRODUCTEUR de NOUVEAUX SUPPORTS CHROMATOGRAPHIQUES CHIRAUX

Disponibles sous forme de vrac, de colonnes analytiques ou préparatives
 CYCLODEXTRINES MONO-DÉRIVÉES PURES β -CD-OH-2-BOND
 POLYMERES CHIRAUX : CHIROSE-BOND ET C1 et C3
 PROTEINES et PIRKLE : sur demande

LA THERMODYNAMIQUE MOT A MOT

André Marchand, Adolphe Pacault
avec la collaboration de Jacques Mesnil
269 p, 1995
De Boeck-Wesmael, Bruxelles

Cet ouvrage est le fruit d'un constat dégagé dans le cadre de réflexions conduites au sein du réseau Thermodic (émanation de Recodic), à savoir que « les définitions les plus communément admises (en thermodynamique) sont souvent inacceptables parce qu'elles constituent des cercles vicieux (le mot A étant défini par le mot B, le mot B par le mot C, le mot C par le mot A) ». En outre, certains vocables pourtant usuels ont atteint un tel degré de polysémie... que les enseignants ne se comprennent plus entre eux... et que les étudiants ne peuvent être que complètement désorientés.

L'objet de « La thermodynamique mot à mot » est précisément d'établir « une sorte de dictionnaire des termes et des expressions présentant de sérieuses difficultés didactiques en thermodynamique chimique » telle qu'elle est enseignée en pre-

mier cycle universitaire et en classes préparatoires.

Mais cet énoncé simple recouvre en fait un travail de fond très important. Il s'agit en effet, pour écarter les « cercles vicieux » précédemment dénoncés, « de ne jamais définir un terme qu'en utilisant d'autres termes précédemment définis » (à l'exception des « mots primitifs » qui ne sont pas définis). Cela a conduit les auteurs, en se limitant à la thermodynamique phénoménologique, à adopter un ordre logique de présentation des mots correspondant à la construction progressive des concepts thermodynamiques (il existe toutefois en fin de volume, une liste alphabétique des mots permettant de les retrouver dans le texte).

Le glossaire non exhaustif ainsi réalisé est présenté en deux parties :

La première partie constitue le dictionnaire proprement dit : elle comprend 3 sections :

– La première section établit logiquement les concepts de base issus des notions fondamentales de mathématiques, de physique et de chimie (exemples : variable d'état, fonction d'état, grandeurs extensives et intensives...).

– La seconde section présente les axiomes (principes) indispensables à la construction de la thermodynamique.

– La troisième section présente les termes les plus importants qui découlent des deux premières sections (exemples : potentiel chimique, grandeurs standard de réaction...).

Cette approche s'avère toutefois rapidement abstraite.

La deuxième partie de l'ouvrage, intitulée « Commentaires, illustrations et exercices » est justement destinée à permettre une bonne compréhension des termes et des concepts à l'aide d'exemples concrets et d'exercices.

Nous ne pouvons que recommander vivement ce livre de référence aux professeurs des premiers cycles universitaires et des classes préparatoires, ainsi d'ailleurs qu'aux autres professeurs d'enseignement supérieur et aux étudiants de très bon niveau qui souhaitent trouver une réponse solidement étayée aux questions qu'ils ne peuvent manquer de se poser en abordant la thermodynamique chimique.

G. Montel

Abonnement à L'Actualité Chimique 1997

11 numéros par an

Nom.....Prénom.....

Adresse.....

Code Postal.....Ville.....Pays.....

- Je désire m'abonner à L'Actualité Chimique pour 1997 en tant que membre de la Société Française de Chimie :**

Personnes physiques

Sociétaire en activité.....525 F

Autres catégories.....265 F

Personnes morales

France.....895 F

Étranger.....1 050 F

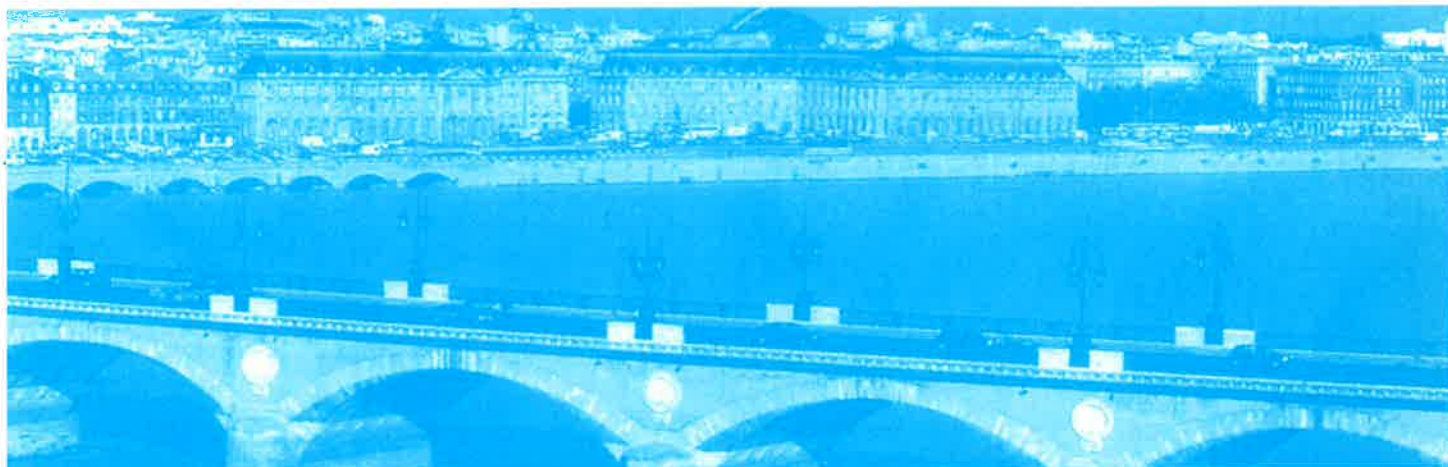
Joindre obligatoirement un chèque bancaire ou postal à l'ordre de la SFC ou bon de commande et préciser le numéro d'adhérent

- Je désire adhérer à la Société Française de Chimie et recevoir un bulletin d'adhésion**

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

e.mail : sfc@sfc.fr



UNIVERSITÉ BORDEAUX I - TALENCE

**CONGRÈS DE LA
SOCIÉTÉ FRANÇAISE
DE CHIMIE
SFC 1997**

7-12 SEPTEMBRE 1997

COMITÉ SCIENTIFIQUE

F. Argoul, L. Bonneviot, P. Braunstein, B. Brunie, J.C. Brunie, F. Cansell, J. Claverie, M. Combarnous, P. Coutrot, A. Deffieux, M. Delamar, P. Dixneuf, O. Donard, E.J. Dufourc, J. Dunoguès, O. Dutuit, N. El Murr, J. Etourneau, G. Ferey, M. Fontanille, Y. Garrabos, P. Garrigues, J.P. Genet, R. Guilard, C. Guimon, J. Jousot-Dubien, M. Julia, O. Kahn, P.C. Lacaze, D. Langevin, G. Lartigau, R. Lavery, J. Livage, J.P. Majoral, G. Montel, C. Mordini, R. Naslain, A. Pacault, M. Pereyre, J.C. Rayez, T. Roulet, J. Rouxel, C. Sanchez, J.M. Schmitter, C. Sourisseau, A. Tadjeddine, J.P. Vairon, J. Védrine

COMITÉ D'ORGANISATION

E.J. Dufourc, C. Sourisseau (Présidents)
M. Combarnous, F. Hardouin (Présidents d'honneur)
F. Carmona, J.B. Léonetti, J.P. Picard, B. Darriet, H. Frank, R. Lapouyade, S. Moreau, E. Papon, T. Roulet, J.M. Sotiropoulos, A. Guette, F. Langlais, Y. Lepetitcorps

INFORMATIONS : ISC - Organisation de congrès, 166 cours Gallieni, 33400 Talence
- tél. : 05 56 31 97 51, fax : 05 56 31 94 27 email : isc@atinternet.com

DATES LIMITES : Inscriptions et réception des résumés : 30 avril 1997
Paiement des frais d'inscription : 30 avril 1997
Réservation hôtelière : 30 juin 1997

P r e m i è r e c i r c u l a i r e



EMBALLAGE



BÂTIMENT

Elf Atochem fait évoluer la condition des hommes. Partout. Dans tout. Jour après jour, minute après minute, ses trente-cinq mille chimistes accompagnent les gestes de la vie quotidienne. Ils conçoivent l'emballage des produits et les protègent contre les agressions extérieures. Ils apportent leur savoir-faire au monde de la construction, de l'habitat et de la maison individuelle. Ils allègent les véhicules et préfigurent les transports de demain. Ils purifient l'eau, enrobent les

Notre avenir nous regarde

médicaments et rendent l'hygiène et la santé accessibles à tous. Ils donnent à chacun les moyens de se dépasser dans tous les sports et offrent aux enfants de nouvelles générations de jouets. Ils apprivoisent les sols et protègent les récoltes pour que la nature donne à tous le meilleur d'elle même. Sur ces marchés de l'emballage, du bâtiment, des transports, de la santé, des loisirs, de l'agriculture et sur bien d'autres encore, Elf Atochem relève le défi permanent de l'innovation : c'est l'un des grands défis du monde. Pour Elf Atochem, c'est un engagement.



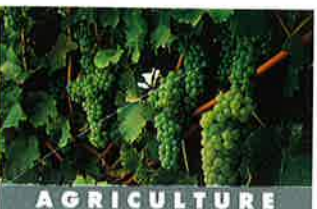
TRANSPORTS



SANTÉ



LOISIRS



AGRICULTURE

elf atochem
ATO

LA CHIMIE DES GRANDS DÉFIS