

Robert W. Taft (1922-1996)

Robert Wheaton Taft, professeur émérite à l'université de Californie, Irvine, nous a quitté le 10 février 1996, dans sa 74^e année. Selon le *Science Citation Index*, R.W. Taft fait partie des auteurs les plus cités dans le domaine des sciences. L'exceptionnelle audience qu'ont connu ses travaux tout au long de ces quarante dernières années trouve sans aucun doute son origine dans la grande unité d'une œuvre entièrement vouée au développement de paramètres physico-chimiques destinés à l'interprétation et à la prédiction de la réactivité.

Après un bachelor of sciences et un master of sciences à l'université du Kansas, Robert W. Taft prépare un Ph.D. sous la direction de M.S. Newman et F.J. Verhoek (Ohio State University, Columbus) sur la méthanolyse des benzoates de 1-menthyle substitués. Il soutient sa thèse en 1949 et passe une année de stage chez Louis P. Hammett à Columbia University, où il étudie l'hydratation des alcènes. Bien que ce travail postdoctoral ne soit pas en rapport direct avec les effets de substituant et les « constantes σ de Hammett », il développe à cette période les idées, nées durant sa thèse, sur la séparation des effets polaire, stérique et de résonance. Ce sont les constantes de vitesse d'hydrolyse des esters substitués qui lui permettront de définir les paramètres σ^* d'effet polaire et E_s d'effet stérique, à partir desquels il évaluera un premier paramètre de résonance. Cette analyse magistrale va bien au-delà d'une table de données numériques, elle ouvre véritablement la voie de la caractérisation quantitative de l'ensemble des effets structuraux qui gouvernent la réactivité chimique.

Assistant professor of chemistry (1950), puis professor of chemistry (1956) à la Pennsylvania State University, il se consacre à la résonance magnétique nucléaire du fluor, qui lui donne la possibilité de faire avancer les idées sur la séparation des effets de substituant dans le système benzénique, de proposer ses propres valeurs de constantes d'effet inductif σ_I et de résonance σ_R , et d'analyser l'influence du

solvant sur ces paramètres. Il aborde déjà le problème de la réactivité « intrinsèque », c'est-à-dire en l'absence de solvant, en étudiant la formation des ions par spectrométrie de masse.

L'année 1965 est celle de sa nomination à l'université de Californie, au sein de laquelle il participe activement à la création du département de chimie, sur le campus d'Irvine. Il voit dans la toute nouvelle technique de spectrométrie de masse et d'étude de la réactivité des ions qu'est la résonance cyclotronique des ions (ICR) l'opportunité d'analyser les effets structuraux dans les molécules en éliminant les perturbations dues au solvant. Irvine devient alors un des centres pionniers de cette technique. Un grand nombre de données cinétiques et thermodynamiques sur la réactivité en phase gazeuse, principalement des affinités protoniques (basicités intrinsèques de molécules neutres) et des acidités intrinsèques (basicités d'anions), sortent de son laboratoire. L'importante base de données expérimentales qu'il rassemble lui permet de définir une nouvelle constante σ_α mesurant l'effet de polarisabilité du substituant, effet très spécifique à la phase gazeuse : il est en effet très atténué, voire absent, quand la charge développée par un réactif sur le centre réactionnel est largement dispersée par le solvant. Dès lors, son intérêt se focalise sur les relations entre la structure moléculaire et la basicité dans différents solvants. Il jette les bases d'une nouvelle échelle pK_{HB} de basicité de liaison hydrogène des solutés dans le tétrachlorométhane. Il choisira le parafluorophénol comme sonde de mesure pour ce type de basicité. La liaison hydrogène étant une des interactions dominantes des effets de solvant, il est logique que R. W. Taft se soit aussi intéressé à ce domaine, toujours avec la même préoccupation de séparer l'effet global observé en ses composantes élémentaires, et d'évaluer quantitativement chacune d'entre-elles. C'est la naissance d'une approche originale des effets de solvant, et l'apparition des paramètres « solvatochromiques » π^* , δ , α_1 et β_1 mesurant respectivement la dipolarité,



Robert W. Taft (1922-1996).

la polarisabilité, l'effet donneur et accepteur de liaison hydrogène des solvants. Les relations linéaires d'énergie de solvation (LSER) connaîtront des développements importants dans des domaines très divers, s'étendant de la physico-chimie fondamentale aux applications biologiques.

Il consacre les dernières années de sa vie à l'étude de la solubilité et des coefficients de partage. Fidèle à sa méthode de travail, il analyse les nombreuses mesures expérimentales existantes, corrige et enrichit la base de données, et parvient à extraire et à quantifier les principaux effets structuraux qui déterminent le partage d'un soluté entre deux solvants non miscibles. Il montre ainsi que les coefficients de partage sont bien souvent le seul moyen d'évaluer l'acidité et la basicité de liaison hydrogène globale des molécules complexes d'intérêt biologique.

La riche carrière scientifique de « Bob » Taft lui a valu d'être souvent invité et honoré dans son pays comme à l'étranger. Ses qualités humaines, en particulier son écoute et sa modestie vis-à-vis de ses interlocuteurs, étaient appréciées de tous. Avec ses connaissances encyclopédiques et sa mémoire hors du commun, les discussions avec lui étaient toujours un plaisir et un enri-

chissement. Il avait tissé un réseau international de collaborations actives si important qu'il n'est pas possible de citer les noms des coauteurs de ses travaux dans un si bref hommage. Même s'il n'a pas vraiment fondé une « école », on peut dire qu'il a fortement influencé tous ceux qui l'ont côtoyé. Nous croyons pouvoir affirmer qu'il marquera l'histoire des sciences de cette deuxième moitié de siècle.

Cette courte biographie montre l'étendue des contributions de Robert W. Taft à la chimie organique physique, et on imagine peu de domaines de cette discipline qui n'aient pas bénéficié de ses travaux. Sa disparition laisse des travaux inachevés dans divers domaines très ouverts. Citons entre autres : les échelles d'affinité pour les ions métalliques, les échelles de pouvoir donneur et accepteur de liaison

hydrogène et les applications biologiques des LSER.

Michel Berthelot
Laboratoire de spectrochimie,
université de Nantes

Jean-François Gal
Groupe FT-ICR, Laboratoire
de chimie physique organique,
université de Nice-Sophia Antipolis

- PILOTES DE RECHERCHE - UNITES INDUSTRIELLES -

Pour les industries de la chimie, parachimie, pharmacie.

Etude, réalisation et mise en service



ARTEC Ingénierie
99, rue de Gerland
69007 LYON

Tél. : 04 72 73 09 21
Fax : 04 72 73 08 89