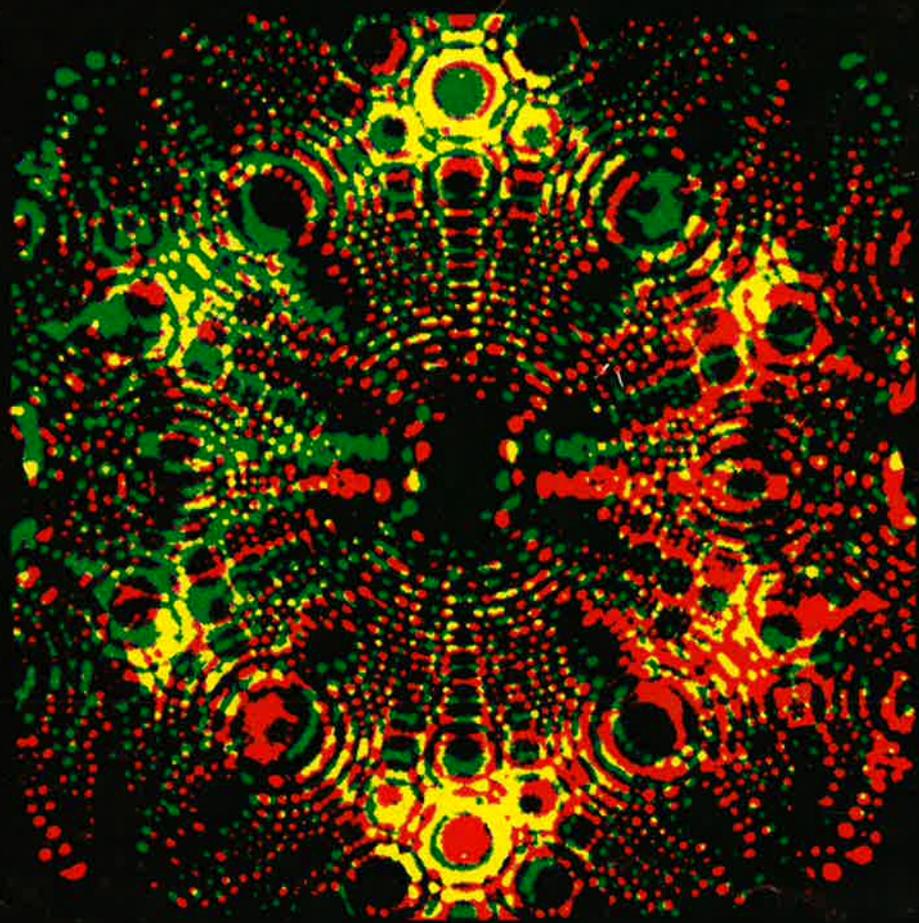


**L'actualité  
chimique**

publiée  
par la  
Société  
Chimique  
de France

**septembre 1973**

**n° 4**



# Notre spectrophotomètre UV-Visible programmé en longueur d'onde permet:

Le contrôle des effluents de colonnes à 2, 3, 4 longueurs d'onde, la mesure à 4 longueurs d'onde des différences de densité optique lors de la détermination des vitesses de réaction, la localisation des points isobestiques etc.

Ces diverses opérations à longueur d'onde programmée sont possibles sur nos Spectrophotomètres UV-VISIBLES, Modèles 635, appareils double faisceau, permettant la lecture directe en densité optique, concentration, transmission. Ils existent en 2 versions : le modèle 635 M à lecture galvanométrique, le modèle 635 D à lecture digitale à 4 chiffres. Ces deux instruments ont en commun une large gamme spectrale 190-900 nm, une haute précision photométrique (supérieure à 0,002 unité DO) et sont garantis 2 ans.

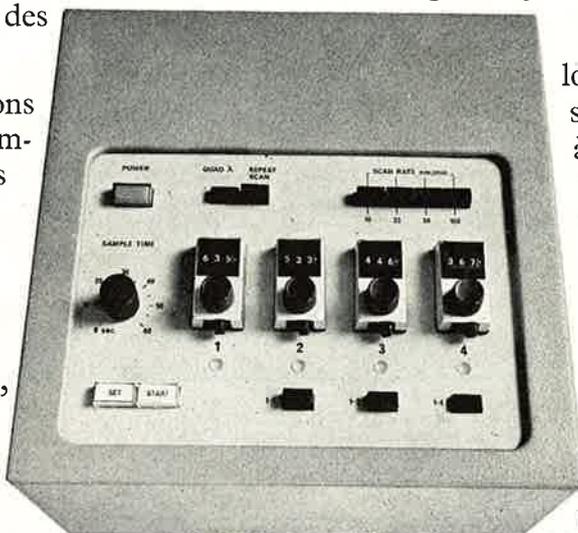
Notre programmeur en longueur d'onde peut être utilisé soit en balayage répété entre deux limites choisies et à quatre

vitesses différentes, soit en "Quad  $\lambda$ ", mode qui permet la mesure à 2, 3, 4 longueurs d'onde avec un temps d'échantillonnage compris entre 1 et 60 secondes.

Le balayage entre les longueurs d'onde sélectionnées est effectué à grande vitesse : à 1200 nm/mn de façon à minimiser le temps de cycle.

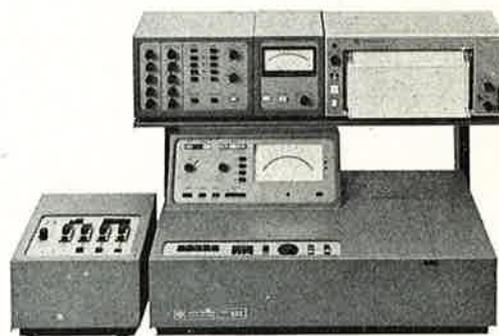
Le programmeur en longueur d'onde peut être synchronisé avec le programmeur automatique à 5 cuves, un enregistreur ou une imprimante. Il permet dans ce cas, la conduite d'analyses cinétiques (modèle 635 K).

Si vous cherchez un spectrophotomètre qui puisse être programmé en longueur d'onde, nos ingénieurs sont à votre entière disposition pour vous présenter nos spectrophotomètres série 635.



 **varian instruments**  
varian techtron

VARIAN S.A./Division TECHTRON  
Quartier de Courtaboeuf B.P. 12  
91 401 ORSAY  
Tél: 907 78 26



## Sommaire

### 3 Assemblée annuelle 1973

Rapport moral du Président André Michel  
Prix et lauréats de la S.C.F. en 1973

### 8 Faisons le point

*La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. Application à l'étude de la catalyse hétérogène*  
par Jean-Pierre Contour

### 16 La chimie et la vie

*Les enzymes, catalyseurs biochimiques*  
par R. Drapron

### 27 Enseignement

*Prévision de la géométrie moléculaire au moyen de la théorie de répulsion des paires électroniques des couches de valence. Comparaison avec la théorie de l'hybridation*  
par R. J. Gillepsie

### 35 Nomenclature

La nomenclature en analyse thermique

### 38 Les livres

Analyses des livres reçus  
Ces livres viennent de paraître  
Ces livres paraîtront prochainement

### 54 Pages d'histoire

*La Société Chimique de France*  
par Chemicus

### 56 Courrier des lecteurs

### 57 Communiqués et informations

### 61 Informations S.C.F.

Réunions  
Communiqués S.C.F.  
Nouveaux Membres  
Plis cachetés  
Demandes et offres diverses  
Sommaires des fascicules des mois de juin  
et de juillet-août 1973 du Bulletin de la S.C.F.

## Administration - Rédaction Publicité

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

**Lucien Ducret**  
Rédacteur en Chef

## Comité de patronage

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

## Abonnements

**L'Actualité Chimique**  
remplace le bulletin bi-mensuel de la  
Société Chimique de France.  
Les Membres de la Société versent  
une cotisation annuelle de 25 F  
qui leur donne droit à un abonnement  
préférentiel de 50 F à cette revue.

**Abonnement annuel**  
(pour 10 numéros)  
France, Europe, Afrique du Nord : 75 F  
Autres pays (envoi par avion) : 125 F

Toute demande de changement  
d'adresse doit être accompagnée du  
numéro de code de l'abonné et d'une  
somme de 5 F (chèque ou timbres).

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

**Prix du numéro : 8 F**

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

**Rapport moral \*\***

**du Président André Michel**

Mesdames, Messieurs,

Au cours de l'Assemblée Générale, il est statutairement prévu que le président en exercice présente le rapport moral. En fait, ce rapport a trait à l'année 1972 et je vais me parer des plumes du paon puisque j'ai succédé au Professeur Normant le 1<sup>er</sup> janvier dernier et que la passation officielle des pouvoirs a eu lieu le 27 mars.

**Effectif**

L'année 1972 a vu une très faible progression du nombre des membres de la Société : de 5 324 en 1970, il passe à 5 536 en 1971 et 5 674 en 1972. Malgré les efforts déployés au cours de contacts directs entre les chimistes ce nombre reste faible eu égard au volume de l'Industrie Chimique Française. Les 300 000 personnes employées par cette Industrie devraient conduire à une Société de 20 000 membres. Nous sommes loin du compte. C'est pourtant à de tels chiffres qu'atteignent la Société Allemande, la Gesellschaft Deutscher Chemiker et les Sociétés Chimiques Anglaises regroupées. Ce sont essentiellement des membres issus de l'Industrie qui font défaut.

**Publications**

Le volume des publications reste sensiblement constant :

|                        | 1970  | 1971  | 1972  |
|------------------------|-------|-------|-------|
| Mémoires               | 778   | 785   | 765   |
| Lettres à la rédaction | 28    | 24    | 16    |
| Mises au point         | 14    | 16    | 12    |
| Conférences            | 13    | 9     | 12    |
| Nombre de pages        | 4 570 | 4 644 | 4 870 |

L'augmentation régulière du nombre de pages imprimées chaque année a été évoquée au cours des réunions du Conseil de la Société. De nouvelles dispositions ont été prises, qui consistent à limiter à quatre pages la longueur des mémoires et à imposer un nombre maximum de mémoires par auteur et par an.

\* L'Assemblée annuelle de la Société Chimique de France s'est tenue du 23 au 25 mai, dans les locaux de l'Université de Provence à Marseille Saint-Jérôme.

\*\* Le Président André Michel a présenté son rapport moral au cours de l'Assemblée générale du mercredi 23 mai.

Ces dispositions semblent avoir trop d'effet, car il se produit depuis le début de 1973, une diminution importante des travaux remis aux fins de parution. C'est donc un problème que le Conseil aura à reprendre.

Les Conseils de 1972 se sont aussi préoccupés de la transformation du bimensuel. Les décisions prises se sont traduites par la parution à partir d'avril 1973 du périodique mensuel : *L'Actualité Chimique*. Les adhérents de la Société ont reçu le premier numéro. L'Éditorial a indiqué les raisons de l'évolution et le but poursuivi. Je n'insisterai pas sur ce point, étant donné que ces activités relèvent de 1973, mais je tiens cependant à dire que les premières réactions vis-à-vis de cette publication, sont favorables.

### Activité

La vie de la Société se traduit par ses publications certes, mais c'est la vie dans les Sections régionales et dans les Divisions, qui exprime le mieux l'activité.

Je rappelle qu'en mai 1972 a été créée la Section d'Orléans, ce qui porte le nombre de Sections régionales à 17. Ces Sections ont organisé 54 réunions parmi lesquelles je relève :

**La Section de Grenoble**, trois journées sur les thèmes suivants :

*Chimie et biochimie des parois bactériennes* (8.3.73).

*Chimie organique du fluor et applications* (7.6.73).

*Relation « Structure chimique activité pharmacologique »* (8.11.73).

**La Section de Poitiers** : Réunion commune avec les Sections de l'Ouest le 15 avril à Poitiers.

**La Section de Bordeaux-Pau** : Réunion commune avec la Société des Experts Chimistes les 2 et 3 février.

Réunion commune avec le G.A.M.S. le 29 février.

Réunion des Sections du Sud les 23, 24 et 25 novembre à Bordeaux.

**La Section de Lyon** : Table ronde sur *la chromatographie sur couches minces et liquide-liquide* les 27 et 28 avril.

### Divisions nationales

Vous savez que l'ampleur des tâches et des problèmes à traiter a amené il y a quelques années, le Conseil à créer quatre Divisions nationales, chaque Division ayant un domaine de la chimie particulier ou une mission particulière.

#### Division de chimie analytique

Au 1<sup>er</sup> janvier 1973, le Président M. Wolff a été remplacé par M. Pellerin, Mme Bauer assure toujours le secrétariat.

La Division a organisé quatre séances plénières durant l'année 1972 sur les thèmes suivants :

*Thermodynamique des complexes moléculaires et de coordination* (à Bordeaux).

*Chromatographie en phase gazeuse ; aspect théorique et pratique.*

*Électrochimie à l'aide de l'électrode à disque et à anneau.*

*Comparaison des méthodes de dosages de quelques agents pouvant être considérés comme polluants.*

Une réunion : *thermodynamique des processus biologiques*, se tient dans le cadre de l'Assemblée Générale et témoigne du dynamisme de notre groupe de « Thermodynamique expérimentale ». Ce groupe avait déjà cette année organisé la réunion de Bordeaux, qui a connu un vif succès et une forte participation. A la suite de cette expérience et de celles des années passées, la Division cherchera dans l'avenir à favoriser la tenue

des réunions hors de la région parisienne.

Comme les autres années, la Division de chimie analytique, a invité en tant que conférenciers, quelques personnalités étrangères : le Professeur Mortimer (Université de Keele), le Docteur Albery (Université d'Oxford), le Professeur Martyr (Université de Georgetown) et quelques spécialistes français : M. Bourbon (Chimie luminescence des oxydes d'azote) et M. Kehirian (Thermodynamique statistique des mélanges).

Cette Division entretient des relations amicales suivies avec d'autres Sociétés savantes, telles que le Groupement de la chimie analytique et d'analyse bromatologique, le Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques (G.A.M.S.), le Groupe de chimie analytique de la Société de Chimie Industrielle. Plusieurs réunions ont été organisées en commun. Le Colloque annuel appelé « Journées d'Électrochimie Organique » se tiendra dorénavant sous le patronage de notre Société.

#### Division de chimie organique

M. Rigaudy succède à M. Julia à la Présidence de cette Division. Au secrétariat : MM. Chottard et Depezay sont aidés de M. Leyendecker pour l'organisation des Journées d'Orsay.

L'activité de la Division s'est manifestée à l'occasion de l'Assemblée Générale de Lille, des Journées d'Orsay (Septembre 1972), de la Journée Parisienne (8 mars 1973) et des séminaires mensuels organisés à Paris.

A l'assemblée de Lille, la conférence de Division a été présentée par M. Heusler (Laboratoires Ciba-Geigy, Bâle, Suisse). La participation des organiciens peut être évaluée à 200 personnes qui présentèrent 63 communications.

Les journées de septembre d'Orsay, rassemblèrent 700 participants.

Les conférences générales furent présentées par : MM. Corey (Harvard, U.S.A.)

Cornforth (Milstead Laboratory of Chemical Enzymology, G.-B.)

Heimbach (Max Plank Institut für Kohlenforschung, R.F.A.)

Lehn (Université Louis Pasteur, Strasbourg)

Pearson (Northwestern University, U.S.A.)

et par les lauréats de 1972

MM. Blanchard, Dunogues et Fauvarque.

Les communications, au nombre de 119, témoignent de la diversité des thèmes étudiés et de l'originalité des résultats.

Une exposition d'ouvrages scientifiques et techniques a eu lieu pendant ces Journées.

Compte tenu des nombreuses manifestations qui, se tiennent par ailleurs, il a paru souhaitable de réduire à 3 journées la réunion de septembre 1973 à Orsay ; l'objectif est d'encourager les discussions fructueuses par une participation soutenue et de rendre plus animées les séances de communications. Par ailleurs, la possibilité de consacrer une de ces Journées à un thème spécialisé est envisagée pour 1974.

La journée parisienne de la Division de mars 1973 a eu lieu à l'École Supérieure de Chimie de Paris.

Quatre conférenciers ont participé à cette réunion :

MM. Arigoni (E.T.H., Zurich)

Conia (Université de Paris XI)

Johnson (University of Sussex, G.-B.)

Whitesides (M.I.T., Boston).

La qualité des exposés présentés a attiré une nombreuse audience.

La substitution de conférences générales aux séances

de communications suscite un intérêt accru des organiciens. Cette formule sera maintenue en 1974.

Sous les auspices de la Division de chimie organique, et en vue d'éviter une multiplication de conférences dans les divers centres de recherche de la région parisienne, une organisation de réunions mensuelles fonctionne depuis le mois de novembre 1972 sous l'impulsion de M. Marc Julia. Chacune de ces séances d'une demi-journée comporte deux conférences sur des sujets apparentés. Les thèmes choisis concernent essentiellement les nouvelles méthodes de synthèses et les progrès récents sur les théories chimiques et les mécanismes de réaction.

Cette expérience, largement appréciée (100 à 200 participants) devrait être poursuivie.

#### *Division de chimie minérale et de chimie physique*

M. Flahaut a remplacé M. Gallais à la présidence de cette Division. M. Besançon en est maintenant le Secrétaire.

La Division a organisé, au cours de l'année 1972, une Journée d'étude consacrée *aux propriétés des composés d'insertion dans le domaine des solides lamellaires*. Une dizaine de communications ont été présentées. M. le Professeur Rouxel assurait la conférence d'introduction. L'Assemblée Annuelle de Lille a vu un nombre record de communications, puisque celles-ci ont, pour la première fois, dépassé la centaine. Les deux conférenciers de notre Division ont été M. Mössbauer et M. Pellas.

Compte tenu, d'une part, du nombre croissant de communications à l'Assemblée Annuelle, qui pose un délicat problème d'organisation et, d'autre part, du nombre restreint de communications que rassemblent les journées habituellement organisées à Paris, il a été décidé de remplacer les 4 ou 5 journées annuelles par trois journées d'automne, qui auront lieu fin septembre. Elles seront consacrées à l'étude des méthodes de pointe récemment introduites en chimie minérale et en chimie physique.

#### *Division de l'enseignement de la chimie*

La Présidence de cette Division est assurée par le Professeur Collongues. Le Professeur Guillaumont en est le Secrétaire.

C'est l'Assemblée Annuelle de la Société Chimique de France à Lille (mai 1972) qui a permis la première manifestation de la Division de l'enseignement. Plus de dix communications ont été présentées. Quelques réflexions sur cette réunion ont été publiées dans le bimensuel par M. Collongues. Il semble que les séances de communications et de discussions soient très appréciées des participants de l'assemblée annuelle car elles sont suivies par un large public. Pour cette année à Marseille, deux jours seront encore nécessaires puisqu'au moins une dizaine de titres de communications sont parvenus à ce jour.

Depuis plusieurs années, la Division organise à Paris une journée d'étude sur un thème intéressant l'enseignement de la chimie. Cette année, a été retenu *le chimiste dans l'industrie*, sujet d'actualité. Pour la province, se sont les Sections régionales qui organisent de telles réunions ou qui mettent sur pied des activités axées pour la plupart vers les enseignants du secondaire. Durant cette année, l'activité des Sections locales a été soutenue.

Enfin, pour la troisième année, la Division de l'enseignement a patronné la rencontre annuelle des

enseignants du 1<sup>er</sup> cycle, qui a eu lieu à Pau (XII<sup>e</sup> rencontre) du 12 au 14 avril 1973. Elle a réuni 120 participants qui ont pu, je crois, avoir de fructueuses discussions, tant au niveau de la pédagogie que du contenu des programmes. Un large échange de vues au sujet du D.U.E.G. a été établi.

A ces activités déjà traditionnelles s'ajoutent l'action des représentants de la Société Chimique de France dans la Commission Lagarrigue et diverses sous-commissions dont l'activité est centrée sur l'élaboration des programmes des classes du deuxième cycle de l'enseignement secondaire et la mise en œuvre d'expérimentation. Des contacts ont été pris avec les Sociétés Françaises de Physique et de Mathématiques et l'A.N.D.E.S. à propos de problèmes concernant les nouvelles dispositions relatives aux doctorats. Enfin, la Division de l'enseignement représentera la Société Chimique de France au sein de l'« E.E.C. Chemistry Committee » (European Economic Community), émanation de chimistes européens désireux de définir au niveau international les profils des futurs chimistes européens.

#### **Relations extérieures**

La Société Chimique a continué ses relations étroites avec les Sociétés Chimiques suisse, italienne et belge. J'ai dit tout à l'heure que le Professeur Grop de la Société Chimique Suisse était parmi nous. Le Président de la Société Chimique italienne : le Professeur Malatesta n'a pu répondre à l'invitation qui lui a été faite et il m'a prié d'excuser son absence. La Société suit avec intérêt les réunions de la Fédération Européenne des Sociétés Chimiques : en juin 1972, MM. Pannetier et Flahaut ont représenté la Société à l'Assemblée Générale de Varsovie. Les travaux de cette fédération avancent toujours, mais très lentement. La question du journal européen est au point mort, non pas du fait de la France, mais des autres pays.

\* \* \*

Ce rapport montre que l'un des problèmes reste majeur au sein de la Société, c'est le problème des publications. C'est un problème de budget certes, car chaque page du bulletin revient à quelque 250 F. Ce problème des publications n'est pas propre à notre Société : les mémoires scientifiques augmentent tant en nombre qu'en volume. C'est un problème mondial. Les moyens classiques : typographie, ronéo, ne suffisent plus. Le stockage et la diffusion de l'information scientifique ne sont plus à la mesure des sociétés dites savantes. C'est une question à traiter à l'échelle du gouvernement, à l'échelle des gouvernements.

\* \* \*

Un autre problème est à soulever, celui de l'emploi de la langue française dans la diffusion des données scientifiques, dans les congrès internationaux.

Quelques faits de base :

1. L'impact des publications de langue française est faible à l'étranger : cet impact a pu être chiffré au cours d'un sondage mené en Amérique : pour le bulletin de la Société, comme pour les Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, il est 25 fois plus faible que pour certaines revues de langue anglaise.

2. La présentation d'une communication en français dans un congrès international déclenche pour pas mal d'auditeurs une envie insurmontable d'aller fumer une cigarette ou de boire un café, et l'on comprend que des français présentent maintenant leurs communications en anglais.

3. Les publications d'un chercheur français dans une revue internationale de langue anglaise, sont bien plus prisées par les instances scientifiques que des mémoires dans les revues françaises.

Alors, faut-il abandonner le français ? : pour beaucoup ce serait une trahison, car ils pensent avec raison que le français est une langue claire, précise, apte à exprimer parfaitement les faits scientifiques, puisque des savants célèbres : Claude Bernard, Pasteur et d'autres, et plus près de nous Le Chatelier, ont laissé des écrits scientifiques de très haute tenue littéraire ; cependant pour certains, il n'y a pas d'autres solutions que d'abandonner le français.

Au moment où la langue française prenait son essor, Du Bellay écrivit : *Défense et Illustration de la Langue Française* et au cours des siècles, cette langue devint la langue des lettrés et des diplomates. Avons-nous les moyens de lancer une telle opération ?

En fait, examinons la position des intéressés c'est-à-dire des chercheurs : savent-ils le français, savent-ils l'anglais ? Dans bon nombre de cas il faut répondre : ni l'un, ni l'autre. Une proportion assez importante de maîtres-ès sciences voire d'ingénieurs ne connaissent pas leur langue maternelle, ne savent pas l'écrire. Ils ne disposent que d'un vocabulaire très restreint, constitué de mots dont ils ignorent, bien entendu, l'étymologie, mais encore le sens précis. Ils ignorent comment se construit une phrase correcte, à plus forte raison une phrase joliment tournée : ils ignorent que des répétitions de « on », des alternances « on », « nous », sont très désagréables, ils ignorent l'existence du passif. Ils ignorent encore qu'un paragraphe développe une idée et qu'il ne se crée un nouveau paragraphe que lorsqu'une idée nouvelle est à exprimer. Ils ignorent qu'un exposé écrit ou oral, qu'un mémoire, est une composition française, ce qui exige introduction, développement et conclusions. Ceci est vrai à tel point qu'il y a quelques années, j'ai dû demander à un maître-assistant de faire des cours de composition française aux étudiants du 2<sup>e</sup> Cycle. Et pourtant ! Ces jeunes gens font d'excellentes recherches, mais ont d'énormes difficultés à les exposer.

Faut-il désespérer des Français ? Non, mais il faut revenir à certaines contraintes, à la discipline que nous, les plus anciens, nous avons connue de la part de nos maîtres, discipline grâce à laquelle a pu être construit sur un enseignement primaire solide, un enseignement secondaire solide à base de leçons sues, de nombreux devoirs, d'exigences quant à l'horaire, quant à la présentation des travaux, quant à l'expression française, quant à l'orthographe.

Mais il faudrait aussi que tous les professeurs de quel qu'ordre qu'il soit, quelle que soit la discipline qu'ils enseignent, se considèrent comme des professeurs de français et qu'ils n'acceptent rien de leurs élèves, de leurs étudiants, qui ne soit correct et clair quant à la langue. A nous tous scientifiques, le devoir s'impose de n'admettre pour les publications que des textes parfaitement rédigés.

Dans un numéro du Figaro de janvier dernier, Pierre Gaxotte résumait ainsi la situation :

« La destruction de l'enseignement du français, la transformation de notre langue en un idiome sans orthographe, sans syntaxe, sans vocabulaire défini, est en train d'assurer l'hégémonie totale de l'anglais dans le monde libre. »

Mais, s'ils ne savent pas le français, les bacheliers parlent-ils couramment une langue étrangère, l'anglais qui intéresse le plus les scientifiques ? Que non pas et ceci malgré 7 ans d'enseignement, et c'est là encore un nouvel handicap pour les étudiants, pour les chercheurs, alors que des étrangers parlent couramment l'anglais qui n'est pourtant pas leur langue maternelle. J'ai toujours été frappé de constater que de jeunes Allemands par exemple, parlent anglais et français couramment et qu'ils n'ont appris ces langues que pendant 2 ou 3 ans.

En résumé, un bachelier devrait connaître parfaitement sa langue maternelle et s'il veut faire des études scientifiques, parler couramment l'anglais. Je ne veux pas faire ici le procès de l'enseignement secondaire, de ses programmes, de ses méthodes, mais les résultats sont là, et il faut faire attention si nous voulons que la langue française conserve sa place, place déjà restreinte, parmi les langues du monde. Cependant, les bons étudiants, sont à l'heure actuelle, meilleurs que jamais et un travail de recherche important, un travail de recherche de valeur se fait et se fera dans les laboratoires car la chimie française est assurée de pouvoir recruter des chercheurs de qualité.

Mes chers collègues,

Au terme de ce rapport, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à tous ceux qui ont fait que 1972 ait été pour la Société Chimique, une année satisfaisante. Je remercie :

les anciens Présidents qui consacrent à la Société Chimique une part parfois importante de leur temps, les membres du Conseil et les Vice-présidents, les Présidents des Divisions, des Sections régionales et leurs collaborateurs.

Toute ma reconnaissance, je veux l'adresser au Secrétaire général : M. Pannetier, dont on ne dira jamais assez la mémoire excellente qui en fait un archiviste hors pair, le dévouement de tous les instants, la disponibilité qu'il sait présenter malgré de nombreuses charges.

A M. Ducret, notre tout dévoué Rédacteur en chef, je dis au nom de la Société combien son activité et ses réussites pèsent dans le bilan positif de la Société et je lui dis grand merci.

A M. Poirier, à qui est dévolue la toujours délicate mission de Trésorier, je veux dire combien sa présence, son égalité d'humeur, ses vastes connaissances, me paraissent indispensables dans les moments actuels de la Société Chimique, et de tout ceci, je le remercie. Merci au personnel du maigre Secrétariat de la Société, merci aussi à tous les collaborateurs que j'aurais pu oublier.

### **Prix et lauréats de la S.C.F. en 1973**

Les prix suivants ont été décernés à l'issue de l'Assemblée générale du mercredi 23 mai.

#### **Prix Le Bel**

Le lauréat est M. Bernard Waegell, Professeur à la Faculté de Marseille Saint-Charles. Ce prix lui a été décerné pour ses travaux sur les synthèses stéréospécifiques de molécules apparentées aux alcaloïdes et sur les corrélations entre les structures et la réactivité des systèmes polycycliques pontés.

#### **Prix Süe**

Ce prix a été décerné à M. Robert Rosset, Maître de conférences à l'École Supérieure de Physique et de Chimie

de Paris, pour ses travaux de chimie analytique portant sur l'électrochimie, l'étude des complexes et le développement moderne de la chromatographie.

#### **Prix de la Division de chimie analytique**

1<sup>er</sup> prix : M. Alain Lamotte, Chargé de recherches au C.N.R.S. (Faculté des Sciences de Lyon), pour ses recherches concernant la chromatographie sur couche mince et ses applications à la séparation des dérivés phosphorés.

2<sup>e</sup> prix : M. Jean-Claude Fenyo, Attaché de recherches à la Faculté des Sciences de Rouen, pour ses travaux sur les applications analytiques des papiers échangeurs d'ions utilisés soit en chromatographie soit en électrophorèse.

#### **Prix de la Division de chimie organique**

1<sup>er</sup> prix : M. Éric Brown, Maître de conférences à l'I.U.T. du Mans, pour ses recherches sur la synthèse

totale des C-nor D-homostéroïdes, la synthèse d'alkaloïdes de la série des dialcoyl-2,6 pipéridinols-3 et l'utilisation d'enzymes insolubilisées par fixation sur un substrat polymérisé.

2<sup>e</sup> prix : M. Jacques Simonet, Chargé de recherches au C.N.R.S. (Clermont-Ferrand), pour ses travaux sur la synthèse organique par voie électrochimique en milieu non aqueux.

#### **Prix de la Division de chimie physique et minérale**

1<sup>er</sup> prix : M. Pierre Gouzerh, Maître-assistant à l'Université de Paris VI, pour ses recherches sur la chimie de coordination des aminopolyacides et de systèmes oxydoréducteurs.

2<sup>e</sup> prix : M. Jean Bouix, Maître-assistant à la Faculté des Sciences de Lyon, pour ses travaux sur les dérivés du bore : diborane, halogénosulfures et halogénosélénures.

---

### **La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. Application à l'étude de la catalyse hétérogène \***

par J. P. Contour

*(Laboratoire de physico-chimie instrumentale de l'Université de Paris VII, 2, place Jussieu, 75005 Paris)*

*Ce mémoire présente une technique d'analyse récente : la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. La première partie est consacrée à la description de cette méthode : principes, mesure des énergies de liaison des électrons, étude des déplacements chimiques, appareillage. Dans la seconde, nous avons examiné les principaux travaux relatifs à la catalyse hétérogène, publiés au cours des dernières années, afin de dégager les possibilités de cette technique pour des recherches se rapportant soit à l'étude des solides utilisés comme catalyseurs, soit à l'étude des molécules absorbées.*

Les premières expériences de spectroscopie de photoélectrons ont été présentées par Siegbahn et Svartholm (1) en 1946; depuis cette date l'équipe de recherche, dirigée par le Professeur K. Siegbahn à l'Institut de Physique de l'Université d'Uppsala (2), a travaillé pour perfectionner cette technique et en faire une méthode d'étude de haute précision de la structure électronique des atomes, des molécules et des corps solides. La spectroscopie de photoélectrons est basée sur la mesure à haute résolution de l'énergie cinétique des photoélectrons émis par une substance irradiée par des rayons X mous.

A partir de la mesure de l'énergie cinétique il est possible de calculer l'énergie de liaison de l'électron dans l'échantillon en appliquant la relation d'Einstein. Si l'on porte en abscisses la valeur de cette énergie de liaison et en ordonnées le flux de photoélectrons, on observe un diagramme constitué par des pics qui correspondent à chaque niveau d'énergie de l'atome considéré. Outre la détection des éléments, l'intérêt de la méthode réside dans le fait que suivant l'état de valence d'une part et l'environnement de l'atome dans la molécule d'autre part, la position de ces pics est susceptible de subir un déplacement chimique. Plusieurs articles ont déjà été publiés sur ce sujet et notre but est d'essayer de faire le point sur les possibilités de cette technique en ce qui concerne la catalyse hétérogène (3-9).

\* Les prochains articles de cette rubrique traiteront de la photochimie.

De plus, nous nous limiterons à la présentation des applications de la spectroscopie des photoélectrons induits par des rayons X, qui est généralement désignée par des sigles dérivés des appellations anglo-saxonnes (E.S.C.A. = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, X.P.S. = X ray Photoelectron Spectroscopy, I.E.E. = Induced Electron Emission Spectroscopy).

## I. Principes et théorie de la spectroscopie de photoélectrons

### I.1. Introduction : interaction de la matière et des rayons X

Avant d'exposer les bases théoriques de la spectroscopie photoélectronique il est nécessaire de préciser quelques points sur l'interaction de la matière et des rayons X. Dans l'étude du phénomène qui nous préoccupe, deux types de processus sont à envisager : l'excitation et la relaxation (fig. 1). Le premier correspond à l'émission d'un photoélectron et à l'absorption du rayonnement X, le second à la fluorescence X et à l'émission d'un électron Auger (2, 4, 6).

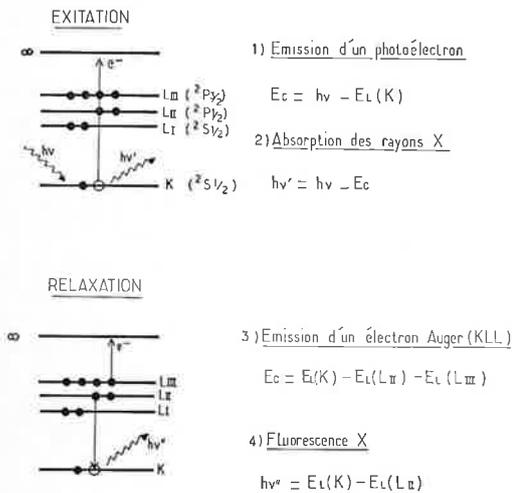


Figure 1. Processus d'excitation et de relaxation.

Ces quatre phénomènes sont indissociables et l'idée de leur déroulement simultané doit être présente à l'asprit de celui qui se préoccupe de spectroscopie photoélectronique. La figure 2 montre la correspondance qui existe entre les deux processus d'excitation; on voit

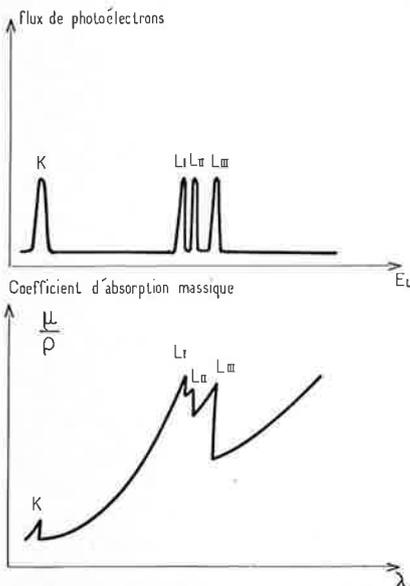


Figure 2. Comparaison entre le diagramme des discontinuités d'absorption des rayons X et le spectre de photoélectrons.

qu'à l'éjection d'un photoélectron depuis le niveau K correspond la discontinuité K sur le diagramme des discontinuités d'absorption X et il en est de même pour les niveaux L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub> et L<sub>III</sub>.

Les processus de relaxation peuvent avoir lieu simultanément, mais leur rendement varie d'une manière inverse avec le numéro atomique des éléments (2) (fig. 3).

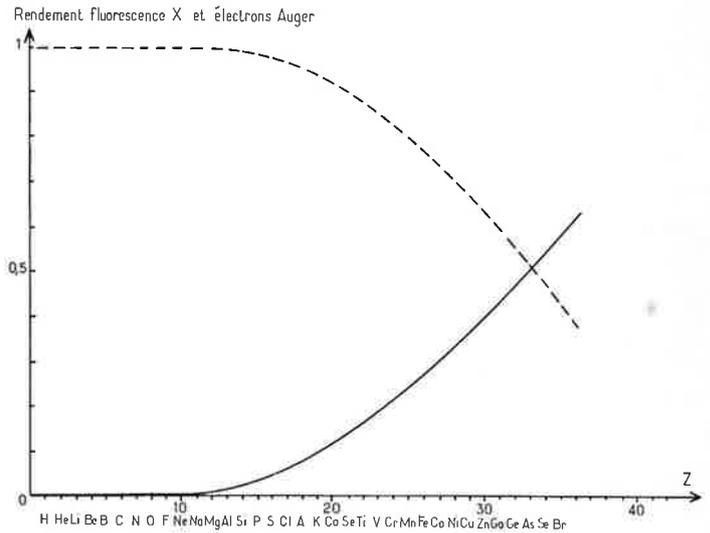


Figure 3. Rendement en électrons Auger et de fluorescence X en fonction du numéro atomique de l'élément (2).

Dans le cas de la fluorescence, lorsqu'un électron de l'une des couches internes est éjecté hors de l'atome, la vacance ainsi créée est comblée par des transitions successives provenant des couches extérieures. Il en résulte une émission de rayons X dont la longueur d'onde est définie par la relation (4) dans le cas d'une transition du niveau L<sub>II</sub> au niveau K (fig. 1).

$$h\nu = E_L(K) - E_L(L_{II}) \quad (4)$$

L'autre possibilité de relaxation correspond à l'émission d'électron Auger par des transitions sans radiation dans lesquelles un électron d'un niveau supérieur opère une transition pour remplir une vacance dans un niveau inférieur et simultanément un autre électron est éjecté de l'atome. La figure 1 illustre une transition de ce type, dans le cas de la transition Auger KLL un électron 2p va combler une vacance primaire du niveau K alors qu'un autre électron 2p est émis. Le sigle KLL indique que la vacance primaire se situe dans la couche K, qu'un électron de la couche L comble la vacance primaire et qu'un second électron de la couche L est émis.

De même pour une transition KLM, un électron 2p va combler la vacance primaire du niveau K tandis qu'un électron 3p est éjecté. En fait dans un processus de ce type l'énergie de la fluorescence est consommée par l'atome pour émettre un photoélectron, dont l'énergie cinétique sera indépendante de l'énergie de l'excitation primaire (10).

$$E_c = E_L(K) - E_L(L_{II}) - E_L(L_{III}) \quad (3)$$

### I.2. Détermination de l'énergie de liaison des électrons

Ainsi que nous l'avons signalé au début de ce mémoire la spectroscopie de photoélectrons est basée sur la mesure de l'énergie cinétique de ces électrons. Dans le cas de photons X d'énergie  $h\nu$ , l'énergie cinétique des électrons émis vérifie la relation d'Einstein (2, 4).

$$E_c = h\nu - E_L - E_R \quad (5)$$

$E_L$ , étant l'énergie de liaison de l'électron émis et  $E_R$  l'énergie de recul. L'application des lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement indique que ce dernier terme peut être généralement négligé devant les deux autres (2).

Dans le cas des solides il est habituel de mesurer l'énergie de liaison des électrons en prenant pour origine le niveau de Fermi. La figure 4 représente le diagramme d'un échantillon métallique placé dans le spectromètre; un contact électrique est établi entre l'appareil et l'échantillon de sorte que leur niveau de Fermi est en coïncidence (2).

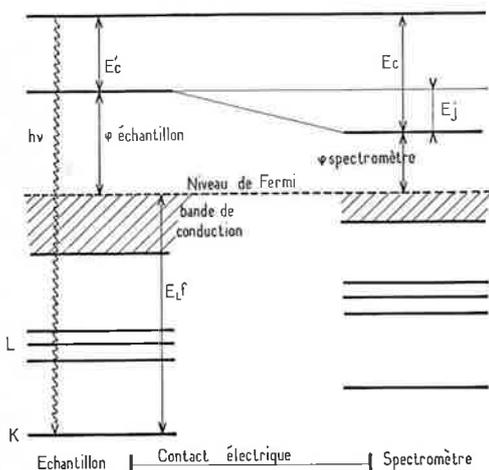


Figure 4. Diagramme d'énergie d'un échantillon et du spectromètre.

L'énergie cinétique  $E_c$  mesurée dans l'analyseur d'énergie diffère légèrement de l'énergie avec laquelle les électrons quittent l'échantillon, car se crée un faible champ électrique entre le spectromètre et l'échantillon, dû au potentiel de contact,  $E_j$ , entre ces deux éléments. Ce potentiel de contact est égal à la différence des travaux d'extraction des électrons du spectromètre et de l'échantillon. Lorsque le niveau de Fermi est choisi comme zéro dans l'échelle des énergies, le potentiel de contact n'est pas pris en considération et l'énergie cinétique  $E_c$  mesurée est donnée par la relation (6) :

$$E_c = hv - E_L^f - \varphi_{sp} \quad (6)$$

$E_L^f$  est l'énergie de liaison des électrons mesurée par rapport au niveau de Fermi et  $\varphi_{sp}$ , le travail d'extraction du spectromètre est une constante instrumentale. Nous voyons qu'il n'est pas nécessaire de connaître le travail d'extraction de l'échantillon et qu'il suffit de déterminer celui du spectromètre pour mesurer l'énergie de liaisons des électrons.

Le raisonnement précédent a été établi en supposant l'échantillon métallique, mais il s'appliquerait également au cas d'un semi-conducteur ou d'un isolant.

### 1.3. Déplacement chimique

La mesure des énergies de liaison des électrons procure certains renseignements sur la structure atomique des éléments, mais pour le chimiste, l'obtention d'information sur la structure moléculaire peut être d'un plus grand intérêt. Or il apparaît que la position des pics est susceptible de subir un déplacement chimique qui est à la fois fonction de l'état de valence et de l'environnement de l'atome dans la molécule. Quatre modèles théoriques ont été proposés pour prévoir et interpréter ce phénomène (2, 8).

#### 1.3.1. Théorie des orbitales moléculaires

La molécule et l'ion obtenus après ionisation sont considérés comme états initial et final auxquels correspondent des énergies totales  $E_{mol}$  et  $E_{ion}$ . L'énergie de liaison de l'électron est donnée par la différence :

$$E_L = E_{ion} - E_{mol} \quad (7)$$

Les énergies  $E_{ion}$  et  $E_{mol}$  sont calculées par la théorie des orbitales moléculaires avec de plus ou moins grandes simplifications. La précision de ce calcul est faible car  $E_L$  est petit et résulte de la différence entre deux valeurs importantes.

Une bonne approximation consiste à supposer que les fonctions d'onde décrivant l'ion et la molécule sont les mêmes, dans ce cas l'énergie de liaison se ramène à la valeur propre de l'énergie de l'orbite ionisée (11) (Théorème de Koopmans). On n'effectue qu'un seul calcul mais cette approximation introduit des erreurs qui peuvent devenir non négligeables.

Un modèle de ce type a été utilisé pour l'iode et l'euporium (12), l'arsenic et le brome (13) ainsi que dans différents mémoires théoriques sur l'effet de déplacement chimique pour le carbone, l'azote et l'oxygène (14, 15, 16).

#### 1.3.2. Théories des orbitales atomiques

Dans ce deuxième modèle on suppose que les atomes existent comme des entités distinctes au sein de la molécule et que la liaison ne correspond qu'à un réarrangement des électrons de valence. Les énergies de liaison sont alors calculées comme un changement de la valeur propre de l'orbitale atomique, causé par une modification de population dans les orbitales de valence (17, 18).

Cette approche, qui est sans doute la moins utilisée, permet en particulier la comparaison des déplacements chimiques d'éléments appartenant à un même groupe de la classification périodique et étant engagés dans une configuration moléculaire du même type : par exemple la comparaison des déplacements chimiques de

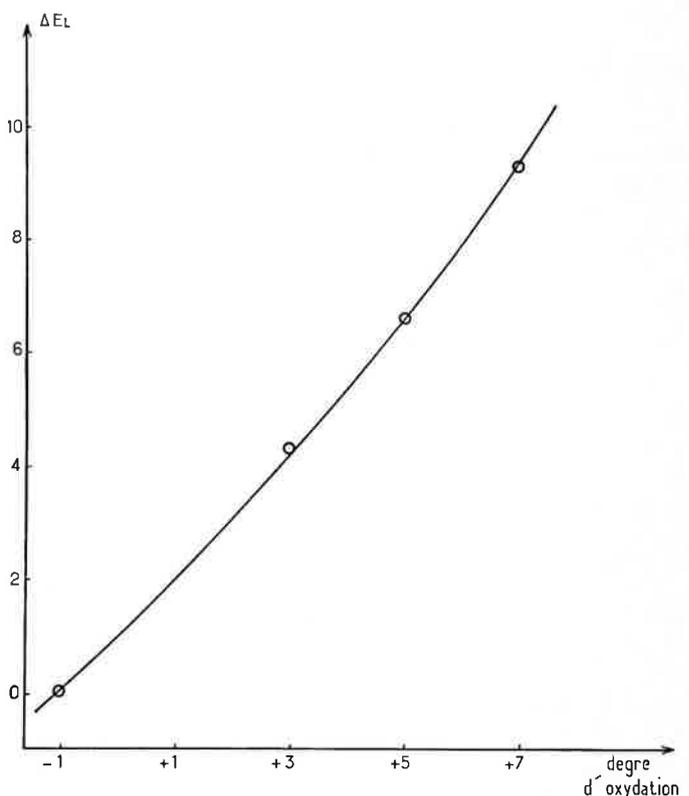


Figure 5. Déplacements chimiques du pic des électrons 1s du chlore avec le degré d'oxydation dans  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaCl}_2$ ,  $\text{NaClO}_3$  et  $\text{NaClO}_4$ .

l'arsenic et du phosphore entre  $\text{KAsF}_6$  et  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$  d'une part et  $\text{KPF}_6$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  d'autre part (19).

### 1.3.3. Théorie électrostatique

L'atome est ramené à un modèle électrostatique sphérique (2, 20); si l'on retire une charge  $\Delta q$ , à la couche de valence, l'énergie potentielle des électrons internes est abaissée de :

$$\Delta E_L = K\Delta q \quad (8)$$

ou plus exactement pour tenir compte de l'environnement de l'atome :

$$\Delta E_L = K\Delta q + \Delta V \quad (9)$$

La valeur de  $\Delta V$  est obtenue en additionnant les effets de charge de la molécule ou du réseau cristallin. Dans ce cas la relation (9) peut s'écrire :

$$E_L = \left( \frac{1}{r} - \frac{\alpha}{R} \right) \Delta q \quad (10)$$

$\alpha$  est la constante de Madelung et R la distance du plus proche voisin.

La charge atomique peut être évaluée d'après la méthode de Pauling en faisant intervenir l'électronégativité des atomes voisins (2) :

$$q = Q + \sum_n I_n \quad (11)$$

Dans cette relation, Q représente la charge formelle de l'atome et  $\sum_n I_n$  la somme des caractères ioniques partiels des liaisons qui font intervenir l'atome considéré. La charge  $q$  peut aussi être calculée à partir des approximations habituelles HMO, EHMO, SCF, CNDO, etc...

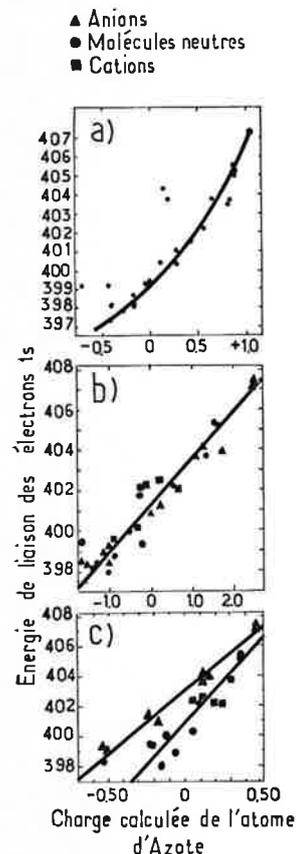


Figure 6. Corrélation entre l'énergie de liaison et la charge atomique de l'atome d'azote calculée par trois méthodes : a) Pauling, b) EHMO, c) CNDO d'après la référence 26.

La charge de l'atome se trouve arbitrairement définie et ne peut être mesurée, ce modèle ne permet donc que des interprétations limitées. Cependant sa grande simplicité a fait qu'il a souvent été utilisé pour prévoir des déplacements chimiques en particulier dans l'étude des composés du soufre (21), de l'azote (20, 22, 23) ou du carbone (24, 25, 44).

La figure 6 reproduit les corrélations obtenues dans le cas de l'azote en utilisant trois méthodes de calcul de la charge atomique. La corrélation est satisfaisante bien qu'il ne soit pas tenu compte de l'effet des charges voisines (26).

### 1.3.4. Modèle thermodynamique

Un modèle thermodynamique a été proposé par Jolly, il présente l'avantage de pouvoir relier les déplacements chimiques à des grandeurs thermodynamiques définies et mesurables. L'effet photoélectrique est inséré dans un cycle de Born-Haber et l'énergie correspondant au processus d'ionisation est déterminée à partir de données thermochimiques (27, 29). On définit alors une réaction équivalente au processus de photoionisation, et l'énergie de cette réaction appelée « énergie thermochimique » peut être corrélée à l'énergie de liaison des électrons. Cependant, pour définir cette réaction équivalente, Jolly a dû supposer que deux entités dont le cortège électronique possède la même charge interne sont chimiquement équivalentes. Cette hypothèse constitue le point faible de ce modèle théorique car on est amené à supposer que l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est chimiquement équivalent à la molécule d'ammoniac ionisée par le départ d'un électron interne  $\text{NH}_3^+$  (\* (\* indique que l'électron émis est un électron interne), de même l'ionisation de l'ion  $\text{NO}_2^-$  produit une entité  $\text{NO}_2^*$  qui est équivalente à  $\text{O}_3$ .

### 1.4. Dédoublément des pics

Un dédoublément des pics correspondant aux électrons P 3/2 a été observé sur certains éléments lourds (U — Th) (30) et des molécules paramagnétiques ( $\text{NO}$  et  $\text{O}_2$ ) étudiées à l'état gazeux (31, 32). Cette structure fine peut s'expliquer de la manière suivante : si l'élément ionisé possède une couche d'électrons de valence non appariés (c'est le cas à partir de la 4<sup>e</sup> période de la classification périodique), l'ionisation d'une couche inférieure conduit à un système dans lequel il existe un électron célibataire de spin + 1/2 ou - 1/2 qui par interaction d'échange peut se coupler aux électrons appariés. Ce couplage qui est différent pour le spin + 1/2 ou - 1/2 amène une différence d'énergie qui provoque le dédoublément de la raie du spectre.

## II. Appareillage

Plusieurs types d'appareils ont déjà été décrits (2), nous avons représenté sur la figure 7 le schéma de principe d'un spectromètre de photoélectrons. L'excitation est le plus souvent assurée par le rayonnement X d'un des

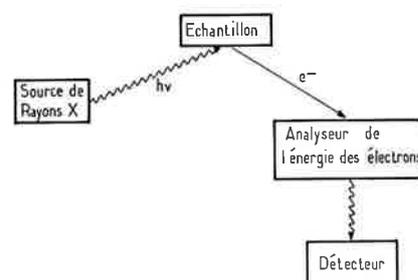


Figure 7. Schéma de principe d'un spectromètre de photoélectrons

quatre éléments suivants : Cu (8 048 eV), Cr (5 415 eV), Al (1 487 eV) ou Mg (1 254 eV). Le faisceau de rayons X pénètre dans le spectromètre par une fenêtre en béryllium ou en aluminium, il frappe l'échantillon sur une surface de plusieurs millimètres carrés, assurant ainsi un échantillonnage moyen de la surface. Les échantillons solides doivent être réduits en poudre puis collés sur un ruban adhésif conducteur. Les gaz sont étudiés à basse pression sous un pompage différentiel et les liquides sont congelés ou vaporisés. Le spectromètre est maintenu sous un bon vide pour diminuer les pertes d'électrons par diffusion. De plus dans le cas des solides, ces conditions de travail permettent l'élimination d'une grande partie des espèces adsorbées. Il est préférable d'utiliser une pompe à sublimation de titane, avec laquelle on atteint une pression limite de  $10^{-9}$  sans contaminer l'échantillon.

L'analyseur de l'énergie des électrons est magnétique ou électrostatique et le champ magnétique terrestre est compensé par un système de bobine de Helmholtz. Un potentiel retardateur variable est souvent appliqué à l'entrée de l'analyseur car on obtient une meilleure résolution si les électrons pénètrent dans l'analyseur avec une énergie constante.

Le spectre est obtenu en faisant varier le champ de l'analyseur ou le potentiel retardateur d'une manière continue ou point par point. L'adjonction d'un ordinateur pour commander le fonctionnement de l'appareil permet aussi l'amélioration du rapport signal/bruit par accumulation des spectres; l'ordinateur couplé à un traceur de courbe effectue ensuite le lissage des spectres. Enfin, il existe des accessoires qui permettent de travailler à température variable ou de transférer un échantillon depuis une enceinte réactionnelle jusque dans le spectromètre sans le remettre en contact avec l'air.

### III. Application à la catalyse hétérogène

La spectroscopie de photoélectrons trouve des applications dans de nombreux secteurs de la chimie (2, 6, 58) : analyse qualitative (tous les éléments à l'exception de l'hydrogène peuvent être détectés), détermination des structures, du degré d'oxydation, analyse quantitative; mais c'est sans doute dans le domaine de l'étude physico-chimique des surfaces qu'elle est susceptible de présenter le plus grand intérêt (3, 9). En effet, la profondeur maximale soumise à l'analyse est de l'ordre de 100 Å et diminue lorsque la masse atomique augmente, si bien que pour des éléments lourds, cette profondeur n'excède pas une dizaine d'angströms (34). Cette technique apparaît donc comme une méthode d'étude particulièrement bien adaptée à la chimie des surfaces et à la catalyse hétérogène; malgré cela le nombre de travaux, se rapportant à ce sujet est assez restreint. Ceux qui ont été portés à notre connaissance traitent, soit de l'analyse physico-chimique de la surface des catalyseurs, soit de l'étude des molécules adsorbées (9, 35).

#### III.1. Analyse physico-chimique de la surface des catalyseurs

##### III.1.1. Oxydes cristallins

Delgas, Hughes et Fadley ont présenté une étude sur deux oxydes cristallisés : le spinelle  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  et une zéolithe de type Y (9).

Le spinelle  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  est un catalyseur de déshydrogénation du cyclohexane et les spectres de photoélectrons enregistrés sur des échantillons de catalyseur neuf et usagé présentent des différences importantes (fig. 8). Au cours

du fonctionnement, l'activité catalytique décroît et simultanément les pics correspondant au vanadium sont déplacés vers les plus hautes énergies, celui du fer ne l'est pas et le pic de l'oxygène se dédouble tout en étant déplacé vers les plus basses énergies de liaison. L'interprétation de tels résultats est délicate mais on peut supposer qu'une corrélation entre l'activité catalytique et les résultats de spectroscopie photoélectronique pourrait être établie en approfondissant cette étude.

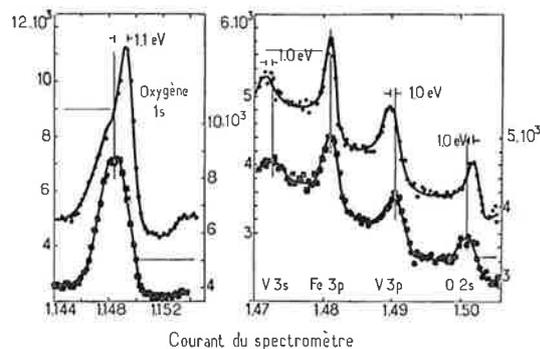


Figure 8. Spectre de photoélectron de  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  avant (□) et après (○) déshydrogénation du cyclohexane à 425 °C d'après la référence 9.

Dans le cas d'une zéolithe de type Y, échangée avec de l'euporium, il est possible de mettre en évidence un effet de la zéolithe sur la stabilité de la valence + 3 de l'euporium. L'oxyde d'euporium  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  n'est pas réduit par l'hydrogène à 450 °C, et après un tel traitement aucun déplacement n'est enregistré sur le spectre de photoélectrons. Mais lorsque la zéolithe permutée avec des ions  $\text{Eu}^{+++}$  subit le même traitement, on observe un déplacement du doublet  $4d\ 3/2 - 4d\ 5/2$  de l'euporium, correspondant au passage de  $\text{Eu}^{+++}$  à  $\text{Eu}^{++}$ . Cette transformation est réversible, car l'oxygène réoxyde les ions  $\text{Eu}^{++}$  à 80 °C.

En conclusion, nous voyons que la spectroscopie de photoélectrons peut révéler l'existence de sites particuliers, elle permettrait aussi leur dénombrement et à partir de ces évaluations des relations intéressantes pourraient être établies entre l'activité catalytique et la concentration de ces sites.

#### III.1.2. Catalyseurs déposés sur un support

Les études concernant les catalyseurs déposés sont plus nombreuses, mais dans ce cas un phénomène supplémentaire peut perturber les spectres de photoélectrons et rendre l'interprétation des résultats expérimentaux plus complexes. En effet il apparaît que l'intensité du signal est une fonction de la dimension des particules et de la profondeur depuis laquelle s'échappent les électrons. Or dans le cas des métaux déposés, par exemple, la dimension des particules métalliques très petite ( $< 50$  Å dans de nombreux cas), l'affaiblissement du signal pourrait alors être assez important. T. L. James (4) a proposé une relation entre l'intensité (I), la profondeur depuis laquelle s'échappent les électrons ( $Z_0$ ) et le rayon des particules (R) :

$$I = I_0 \left( 1 - \frac{Z_0^2}{12 R^2} \right) \quad (12)$$

Cependant, cette relation se rapporte à la dimension primaire des particules et non pas à celle d'un grain déposé sur une surface.

La plupart des travaux publiés concernent des métaux de transition déposés sur un oxyde métallique. Delgass,

Hughes et Fadley ont étudié le cuivre déposé sur magnésie, le nickel sur silice-alumine, le platine sur silice et charbon actif; dans ce dernier cas, ils ont observé la coexistence du platine métallique, et d'une forme plus ou moins oxydée (9). Des résultats analogues ont été rapportés par Kim et coll. à propos d'électrode; de platine, ces derniers ont réussi à décomposer le spectre obtenu en quatre spectres correspondant au platine; au platine ayant chimisorbé de l'oxygène et aux deux oxydes PtO et PtO<sub>2</sub> (36). Dans le cas du rhodium déposé sur charbon actif Brinen et Melera (37) ont de plus établi une relation entre la teneur en oxyde Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'activité de catalyseur dans des réactions de déshydrogénation.

Le système oxyde de cuivre-alumine a donné lieu à un travail plus intéressant car il avait été étudié précédemment par d'autres techniques expérimentales. Ainsi Wolberg, Olgive et Roth ont pu montrer que l'utilisation d'une alumine de grande surface favorisait la formation d'aluminate de cuivre à basse température; confirmant aussi les résultats qu'ils avaient obtenus par diffraction des rayons X (38).

Dans le cas du molybdène (39) et du molybdène hexacarbonyle (40) déposé sur alumine Barber et coll. ont observé des déplacements chimiques sur les pics du molybdène qu'ils attribuent à la formation d'un complexe de transfert de charges entre l'alumine, accepteur d'électrons, et le molybdène, donneur d'électrons. Nous avons enregistré des déplacements analogues pour un catalyseur iridium-alumine et proposé une interprétation semblable (41, 42).

### III.2. Étude des molécules adsorbées

Les travaux se rapportant à cet aspect de la catalyse hétérogène sont moins nombreux (35-48). Ces études semblent se heurter à deux difficultés, l'une est technologique, l'autre théorique. Tout d'abord il est nécessaire de mettre au point une cellule qui permette soit de préparer les échantillons *in situ* soit de les transférer d'un milieu réactionnel au spectromètre sans les mettre au contact de l'air ambiant; ensuite l'interprétation des résultats expérimentaux est aussi délicate que dans l'étude d'un catalyseur.

Delgass et coll. ont travaillé sur l'oxyde de carbone adsorbé par le platine déposé sur silice (9), mais la pollution de la surface de l'échantillon par le carbone et l'oxygène a fait échouer cette tentative. Ils ont ensuite étudié l'adsorption de l'ammoniac et de la pyridine sur des zéolithes Y et des zéolithes Y échangées à 80 % par des cations ammonium. S'il n'est pas possible de distinguer entre l'azote de l'ammoniac et celui de l'ion ammonium, en revanche le pic correspondant aux électrons 1s de l'azote de la pyridine adsorbée est déplacé de 5,5 eV par rapport à celui de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Dans le cas d'un catalyseur iridium-alumine, utilisé comme catalyseur de décomposition de l'hydrazine, nous avons observé, sur un échantillon prélevé après 10 mn de fonctionnement, l'apparition d'un pic à 398,6 eV, attribué aux électrons 1s de l'azote. En nous référant aux travaux de Hollander et coll. (22-45), nous pouvons supposer qu'il s'agit d'ammoniac chimisorbé sur le catalyseur, ce qui a d'ailleurs été confirmé par les expériences de désorption entreprises sur le catalyseur usagé (53).

L'adsorption de l'oxygène sur un film de nickel, et l'oxydation de ce film peuvent aussi être suivies par spectroscopie de photoélectrons (46-47).

Schon et Lundin (47) ont observé deux pics correspondant aux électrons 1s de l'oxygène après oxydation d'une feuille de nickel, l'un est attribué à l'oxygène chimisorbé, l'autre à l'oxygène de l'oxyde. Le dédoublement des pics du nickel confirme la présence d'un mélange du métal et de son oxyde.

Enfin il faut signaler des travaux particuliers dont la principale préoccupation n'est pas la catalyse hétérogène mais la pollution atmosphérique car la spectroscopie de photoélectrons a été utilisée pour analyser les poussières dans des atmosphères polluées. Ainsi Hulett et coll. ont étudié le soufre présent dans des particules solides de différentes origines (49) : lorsque ces particules proviennent d'un foyer où la combustion est imparfaite, le soufre se trouve à l'état de sulfures et de sulfites; par contre lorsqu'elles sont prélevées dans des fumées résultant d'une combustion complète, seuls les sulfates sont détectés. Enfin, le spectre de photoélectrons de particules de MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO et CaO, enregistré après adsorption de dioxyde de soufre, révèle la présence de sulfates sur MnO<sub>2</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'un mélange de sulfites et de sulfates sur les deux autres oxydes, mettant aussi en évidence le rôle catalytique que peuvent jouer certains oxydes dans la transformation des sulfites en sulfates (fig. 9). Un travail du même type a été

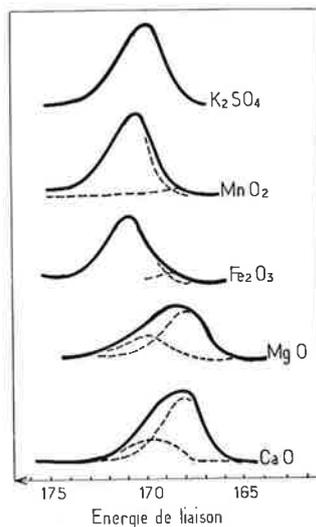


Figure 9. Spectre de photoélectrons enregistrés après adsorption de SO<sub>2</sub> sur MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, d'après la référence 49.

présenté par Novakov et coll. qui ont analysé les particules des aérosols de Pasadena et suivi l'évolution,

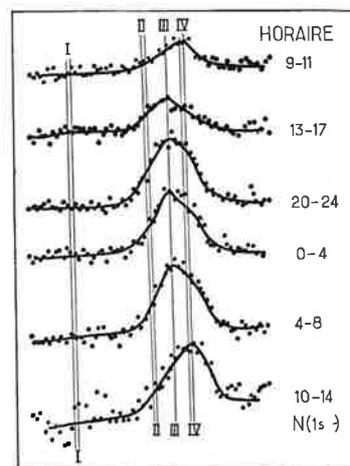


Figure 10. Spectre de photoélectrons enregistrés sur les aérosols de Pasadena (prélèvement à différentes heures du jour et de la nuit), d'après la référence 50. Azote — I — NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, II — NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, III dérivés aminés IV, dérivés pyridiniques.

au cours d'une journée, des composés azotés ou soufrés adsorbés sur ces particules (50). L'azote y a été détecté sous la forme d'ions nitrate et ammonium, de dérivés aminés et pyridiniques, le soufre sous la forme de sulfites et de sulfates. Sur le spectre de photoélectrons les pics correspondant aux dérivés aminés et pyridiniques, qui sont utilisés comme additifs dans les carburants, permettent la mesure du degré de pollution par l'échappement des automobiles. Dans le cas du soufre il est possible de suivre l'oxydation des sulfites en sulfates au cours de la journée ou de la nuit (fig. 10 et 11).

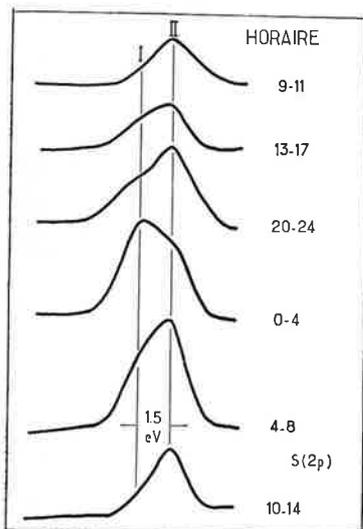


Figure 11. Spectre de photoélectrons enregistrés sur les aérosols de Pasadena (prélèvement à différentes heures du jour et de la nuit), d'après la référence 50. Soufre I —  $\text{SO}_4^-$ , II —  $\text{SO}_3^-$ .

Dans une troisième étude, des composés du plomb ( $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  et  $\text{Pb}$ ) ont été décelés, à côté du soufre à l'état de sulfate et de l'azote sous différentes formes chimiques (51).

## Conclusion

Les informations que la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est susceptible de fournir sur un échantillon solide montrent que cette technique semble être particulièrement adaptée aux études sur la catalyse hétérogène. Il faut cependant remarquer que la résolution de la plupart des appareils n'est pas inférieure à 0,8 eV (33) (distribution de l'énergie de liaison des électrons, absence de monochromateur sur le faisceau de rayons X), de sorte que les phénomènes produisant des perturbations énergétiques inférieures à une vingtaine de kcal/mole, ne pourront pas être décelés. Or les études de catalyse ou d'adsorption nous amènent souvent à prendre en considération des phénomènes entraînant des variations d'énergies inférieures à cette valeur. Nous voyons donc apparaître une première limitation en ce qui concerne l'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons dans ce domaine de recherche. Une seconde pourrait être dans les difficultés que l'on rencontre dans les essais d'interprétation des données expérimentales, mais il est possible que dans un proche avenir de plus nombreux mémoires concernant l'aspect théorique de cette technique soient publiés, constituant ainsi les fondements nécessaires pour permettre une meilleure exploitation des résultats. Néanmoins les travaux que nous avons cités montrent que la spectroscopie de photoélectrons apporte une aide appréciable dans les études relatives à la catalyse hétérogène en permettant, non seulement une

détermination précise de la nature et de l'état de la surface des catalyseurs solides, mais aussi de l'état des molécules adsorbées.

## Bibliographie

- (1) N. Svartholm et K. Siegbahn, *Arkiv. Mat. Astron. Fys.*, 1946, **33** A, 21.
- (2) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, A. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johnson, T. Bergmark, S. E. Karlson, J. Lindgren et B. Lindberg, « *E.S.C.A.* », *Atomic Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy*, Almqvist and Wiksells, Uppsala, 1967.
- (3) D. M. Hercules, *Ann. Chem.*, 1970, **42** (1), 20 A.
- (4) T. L. James, *J. Chem. Educ.*, 1971, **48** (11), 712.
- (5) G. Mavel, *Chimie et Industrie*, 1971, **104** (16), 2001.
- (6) J. M. Hercules, *Ann. Chem.*, 1972, **44** (5), 106 R.
- (7) J. M. Hollander et W. L. Jolly, *Accounts Chem. Res.*, 1970, **3**, 193.
- (8) R. G. Albridge, International Symposium on Future Applications of Inner-Shell Ionisation Phenomena, Atlanta, Georgia U.S.A., 1972.
- (9) W. N. Delgass, T. R. Hughes et C. S. Fadley, *Catalysis Reviews*, 1971, **4**, 199.
- (10) L. A. Harris, *Ann. Chem.*, 1968, **40** (14), 24 A.
- (11) T. Koopmans, *Physica*, 1933, **1**, 104.
- (12) C. S. Fadley, S. B. M. Hagstrom, M. P. Klein et D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 3779.
- (13) L. D. Hulett et T. A. Carlson, *Appl. Spectrosc.*, 1971, **25** (1), 33.
- (14) D. A. Shirley, D. W. Davis, T. D. Thomas et J. M. Hollander, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 3295.
- (15) C. K. Joergensen, *J. Phys. (Paris)*, 1971, p. 274.
- (16) C. K. Joergensen, *Colloq. Int. C.N.R.S.*, 1971, **196**, 274.
- (17) F. O. Ellison et L. L. Larcom, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **10** (5), 180.
- (18) F. O. Ellison et L. L. Larcom, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **13** (4), 399.
- (19) R. G. Albridge, W. E. Morgan, J. R. Van Wazer et W. J. Stec, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 219.
- (20) R. Nordberg, R. G. Albridge, T. Bergmark, V. E. Erickson, J. Hedman, V. Erickson, J. Hedman, C. Nordling, B. J. Lindberg et K. Siegbahn, *Arkiv. Kemi.*, 1967, **28**, 257.
- (21) U. Gelius, B. Roos et K. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.*, 1970, **4**, 471.
- (22) D. M. Hendrickson, W. L. Jolly et J. M. Hollander, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 3315.
- (23) D. M. Hendrickson, W. L. Jolly et J. M. Hollander, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2642.
- (24) A. van der Avoird, *J. Chem. Soc. D.*, 1970, p. 727.
- (25) J. Wyatt, I. Hillier, J. Connor, M. Barber et W. Saunders, *J. Chem. Phys.*, 1970, **54**, 5311.
- (26) J. M. Hollander et D. A. Shirley, *Ann. Rev. Nuclear Sci.*, 1970, **20**.
- (27) W. L. Jolly et D. H. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1823.
- (28) W. L. Jolly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3260.
- (29) D. C. Frost, C. A. McDowell, I. S. Woolsey et F. G. Herring, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **13** (4), 391.
- (30) J. Novakov et J. M. Hollander, *Phys. Rev. Letters*, 1968, **21**, 1133.
- (31) J. Hedman, P. F. Heden, C. Nordling et K. Siegbahn, *Phys. Lett.*, 1969, **29** A, 178.
- (32) C. S. Fadley, D. A. Shirley, A. J. Freeman, P. S. Bagus et J. V. Mallow, *Phys. Rev. Lett.*, 1969, **23**, 1397.
- (33) K. Siegbahn, D. Hammond, H. Fellner-Feldegg et E. F. Barnett, *Science*, 1972, p. 245.
- (34) T. A. Carlson et G. E. McGuire, *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenomena*, 1972, **1** (2), 161.

- (35) A. N. Terenin, *Metody Isslid. Katal. Reakts*, 1971, **4**, 56.
- (36) K. S. Kim, N. Winogaad et R. E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6296.
- (37) J. S. Brinen et A. Melera, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76** (18), 2525.
- (38) A. Wolberg, J. L. Ogilvie et J. F. Roth, *J. Catal.*, 1970, **19**, 86.
- (39) A. W. Miller, W. Atkinson, M. Barber et P. Swift, *J. Catal.*, 1971, **22**, 140.
- (40) P. Swift, D. A. Whan et M. Barber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972, p. 198.
- (41) J. Escard, C. Leclere et J. P. Contour, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **274 C**, 1645.
- (42) J. Escard, C. Leclere et J. P. Contour, *J. Catal.*, 1973, **29**, 31.
- (43) C. Naccache, D. Balivet et D. Barthomeuf, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **272 C**, 1616.
- (44) M. Barber, J. A. Connor, W. N. E. Heredith et I. H. Miller, *J. Elect. Spectrosc. Polar. Phenomena*, 1972, **1** (1), 110.
- (45) P. Finn, R. K. Pearson, J. M. Hollander et W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 378.
- (46) K. Kishi et S. Ikeda, *Chem. Lett.*, 1972, p. 245.
- (47) G. Schon et S. T. Lundin, *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenomena*, 1972, **1** (1), 105.
- (48) W. T. Bordass et J. W. Linnett, *Nature*, 1969, **222**, 660.
- (49) L. D. Hulett, T. A. Carlson, B. R. Fish et J. L. Durham, *Determination of Air Quality*, Ed. par Manantou et W. D. Shults, Plenum Press N.Y., 1972, p. 179.
- (50) T. Novakov, R. K. Hueller, A. E. Alcocer et J. W. Otvos, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1972, **39** (1), 225.
- (51) Y. E. Araktingi, N. S. Bhacca, W. G. Proctor et J. W. Robinson, *Spectrosc. Lett.*, 1971, **4**, 365.
- (52) K. Siegbahn, C. Nordking, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. H. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren et B. Lindberg, *Ann. Phys.*, 1968, p. 281.
- (53) J. Escard et J. P. Contour, résultats non publiés.

### Les enzymes, catalyseurs biochimiques

par R. Drapron

(*Station de biochimie et physico-chimie des céréales de l'I.N.R.A., 91305 Massy*)

Il n'est pas une seule manifestation du monde vivant qui ne procède d'une série de réactions chimiques, d'un mécanisme totalement différent de celui des réactions effectuées par le chimiste organicien. Les transformations réalisées dans les cellules vivantes, ou celles provoquées par les extraits de ces cellules, s'effectuent pour la plupart entre 0 et 40 °C environ. Toutes présentent un caractère commun : elles sont catalysées par des entités organiques.

Avant d'exposer les concepts dont nous disposons pour rendre compte du mode d'action de ces catalyseurs, il nous paraît essentiel de donner un aperçu historique des découvertes importantes qui ont profondément influencé l'évolution des recherches.

La découverte, par Payen et Persoz, en 1833, de la première de ces entités (provoquant l'hydrolyse de l'amidon) a ouvert en chimie biologique une ère nouvelle, comparable par exemple à celle de la synthèse de l'urée réalisée cinq années auparavant par Wöhler.

La naissance de concepts chimiques rigoureux concernant la nature de l'action de ces systèmes biochimiques a eu lieu lors du développement de la théorie générale de la catalyse chimique proposée en 1835 par Berzelius. Celui-ci faisait état, dans son étude théorique, de l'efficacité de la substance découverte deux années plus tôt, efficacité considérablement plus grande que celle d'un catalyseur inorganique ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ , par exemple) dans l'hydrolyse de l'amidon.

Jusqu'au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, la découverte de nombreux catalyseurs biochimiques et les renseignements recueillis sur leur action ont conduit à penser que cette dernière était beaucoup plus spécifique que celle des catalyseurs non biochimiques.

À la fin du XIX<sup>e</sup>, les connaissances se sont trouvées enrichies de très nombreuses découvertes : réversibilité des réactions, optimum d'action en fonction du pH et de la température, inactivation irréversible par la chaleur, action inhibitrice ou activatrice de divers composés chimiques, notion de co-facteur.

C'est en 1905 qu'Henri, par une étude expérimentale s'appuyant sur la loi d'action de masse, est arrivé à formuler une conception générale des lois à partir desquelles il est possible d'envisager les mécanismes d'action de ces catalyseurs. Il faut attendre ensuite 1922

pour que Willstätter établisse définitivement leur nature protéique et c'est en 1926 que Sumner a obtenu le premier à l'état cristallisé.

Depuis cette date, les recherches n'ont fait que s'amplifier et d'abondantes données expérimentales et théoriques se sont accumulées. De nos jours, de nombreux travaux sont consacrés à l'étude de la structure et du mécanisme d'action de ces puissants catalyseurs biochimiques, afin de tenter d'apporter une réponse au problème fondamental qui reste à préciser, à savoir : comment ces substances accomplissent-elles la fonction de catalyse et aboutissent-elles à des réactions hautement spécifiques ?

Tels sont les aspects que nous aborderons, après avoir fait un bref rappel de quelques définitions et précisé les caractéristiques essentielles de ces substances, des points de vue de leurs propriétés, constitution chimique et structure.

### Définitions

Ces catalyseurs ont été successivement dénommés : diastases (de diastasis : qui sépare), ferments solubles, puis *enzymes*, terme définitivement adopté qui fait allusion à leur découverte dans les levures (de en : dans et zumé : levain). On désigne sous le nom de *substrats*, les corps transformés.

On donne généralement des enzymes la définition suivante : *ce sont des macromolécules protidiques solubles, thermolabiles, produites par la cellule, jouant le rôle de catalyseurs spécifiques de réactions très diverses.*

A part quelques enzymes qui ont gardé des noms particuliers (trypsine, lysozyme, par exemple), la majorité d'entre elles sont désignées par le nom du substrat sur lequel elles agissent spécifiquement, suivi du nom évoquant le type de réaction catalysée auquel on ajoute le suffixe « ase » :  $\beta$ -D-glucoside hydrolase, provoquant l'hydrolyse des  $\beta$ -D-glucosides ;  $\beta$ -D-glucose : oxygène oxydoréductase, provoquant l'oxydation du  $\beta$ -D-glucose, par exemple.

### Caractéristiques catalytiques

Comme tout catalyseur, une enzyme, par sa seule présence, en quantité infime, accélère considérablement la vitesse d'une réaction. L'enzyme, en principe récupérée intacte à la fin de la réaction, peut intervenir de nouveau dans de nombreux cycles de réaction successifs.

Du point de vue thermodynamique, l'enzyme a donc la propriété d'abaisser considérablement le niveau énergétique de la réaction (figure 1) et de faciliter ainsi l'obtention de l'état d'équilibre, un déplacement de celui-ci étant rigoureusement impossible. La réaction étant en principe réversible, les vitesses des deux réactions inverses sont également accélérées :



Ainsi, les enzymes obéissent aux lois qui régissent l'activité de tout catalyseur chimique mais elles se distinguent de ces derniers par deux caractéristiques importantes :

leur *efficacité* est généralement beaucoup plus grande. A la température de 20 °C, une molécule de lipoxygénase (\*), par exemple, oxyde en une seconde

\* La lipoxygénase catalyse l'oxydation des acides gras possédant le système de doubles liaisons non conjuguées *cis-cis* 1-4-pentadiène (acides linoléique, linolénique et arachidonique) en donnant un hydroperoxyde.

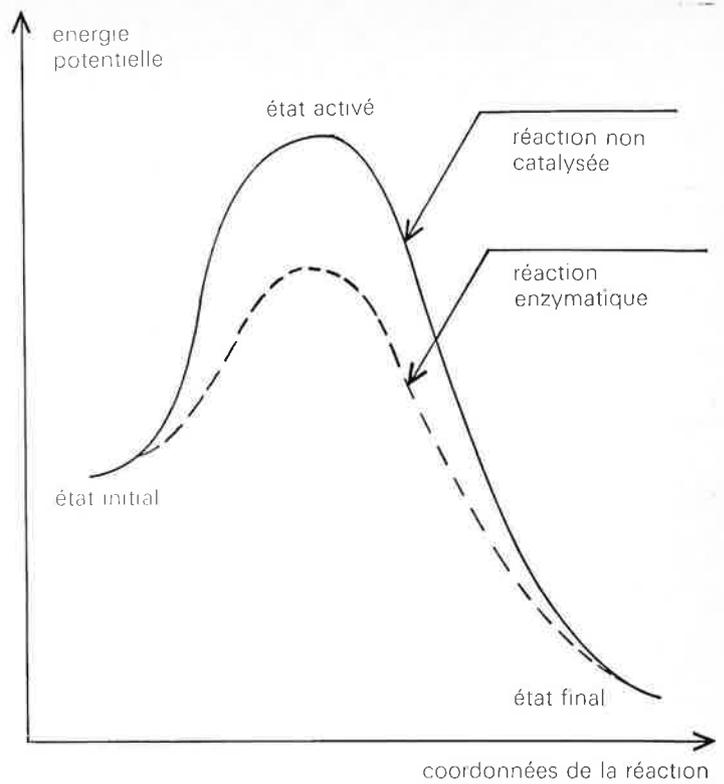
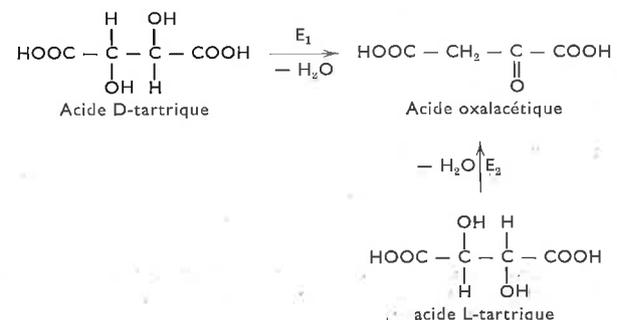


Figure 1.

Une enzyme a pour effet de diminuer l'énergie d'activation nécessaire pour induire une réaction. Elle accroît la vitesse sans que l'état initial et l'état final soient modifiés.

plus de 300 molécules d'acide linoléique, alors que l'oxydation de celui-ci, catalysée par les ions  $\text{Cu}^{++}$ , est environ 100 000 fois moins rapide (1, 2) ;

contrairement aux catalyseurs chimiques qui peuvent être employés dans diverses réactions mettant en jeu des composés très différents, une enzyme n'est *spécifique* que d'une réaction donnée, ainsi la  $\beta$ -D-glucose : oxygène oxydoréductase ne catalyse que l'oxydation de son substrat, le  $\beta$ -D-glucose. En dehors de cette spécificité d'action, l'enzyme présente une spécificité vis-à-vis du substrat. Il y a spécificité absolue lorsque l'enzyme catalyse la transformation d'une seule espèce chimique à l'exclusion de toute autre, c'est le cas de la  $\beta$ -D-glucose : oxygène oxydoréductase. Dans d'autres cas, l'enzyme peut catalyser la transformation de composés qui possèdent une même configuration stérique ; la  $\beta$ -galactoside galactohydrolase ne catalyse que l'hydrolyse des  $\beta$ -galactosides et non celle des  $\beta$ -glucosides qui ne diffèrent entre eux que par l'orientation du groupe hydroxyle en position 4, les formes  $\alpha$  n'étant pas non plus attaquées. Il existe même des enzymes capables de distinguer des isomères optiques dans un mélange racémique ; ainsi, deux enzymes distinctes, catalysent respectivement et spécifiquement la transformation des acides L et D-tartrique pour donner toutes deux de l'acide oxalacétique, optiquement inactif :



Ces observations sur les phénomènes de dégradation sont également valables pour les phénomènes de synthèse. L'addition ou la substitution de groupements sont systématiquement réalisées par l'enzyme de façon telle que le carbone peut devenir asymétrique et que c'est exclusivement soit une forme L, soit une forme D qui est synthétisée. Cette aptitude à une synthèse asymétrique totale, synthèse contre laquelle le chimiste organicien butte encore, constitue une des plus importantes propriétés de la cellule vivante (\*).

Cette spécificité vis-à-vis du substrat ne présente pas toujours un caractère aussi strict, certains enzymes peuvent catalyser la transformation de diverses espèces moléculaires appartenant à un même groupe; c'est ainsi que l'enzyme qui catalyse l'oxydation de l'éthanol en aldéhyde provoque également l'oxydation d'autres alcools. Pour d'autres enzymes, agissant en particulier sur des macromolécules complexes, leur spécificité se manifeste par leur aptitude à ne reconnaître qu'un seul type de liaison parmi d'autres de même nature mais d'un environnement stérique différent. C'est le cas, par exemple, de la chymotrypsine qui catalyse l'hydrolyse de la liaison peptidique des protéines située exclusivement du côté C-terminal de la phénylalanine ou de la tyrosine, toutes deux acides aminés aromatiques ayant un encombrement stérique comparable. Il en est de même de la trypsine qui catalyse spécifiquement la rupture de la liaison située à la droite des résidus arginine et lysine (figure 2).

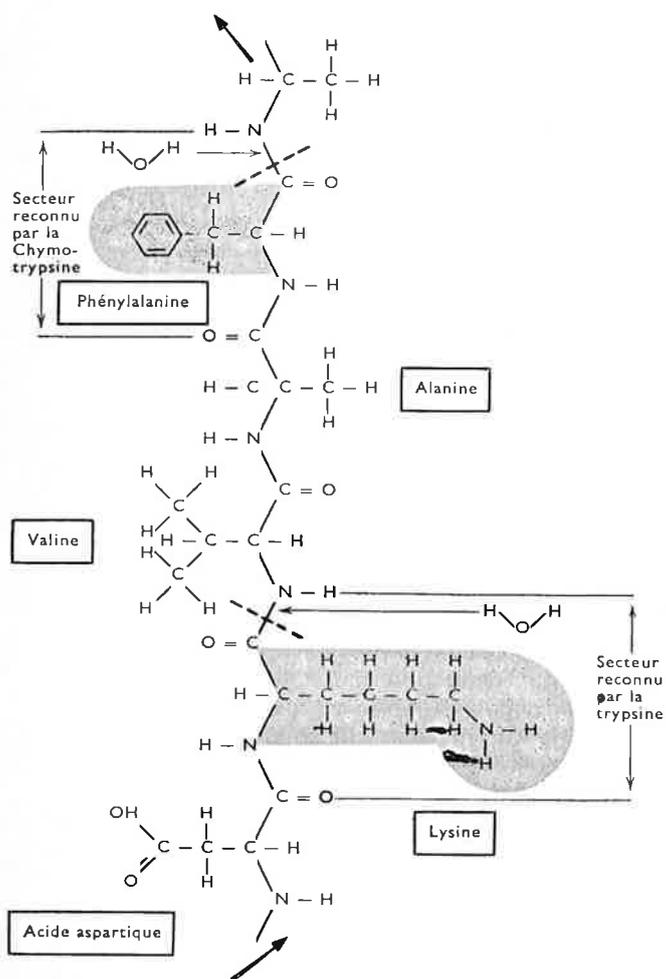


Figure 2. Spécificité d'action de deux enzymes protéolytiques. La chymotrypsine catalyse l'hydrolyse de la liaison peptidique située à la droite de la phénylalanine. L'action de la trypsine porte sur la liaison peptidique située à la droite de la lysine.

\* On consultera avec intérêt l'article de J. P. Vigneron sur l'origine et le développement de l'activité optique sur la terre (L'Actualité Chimique, 1, 1973).

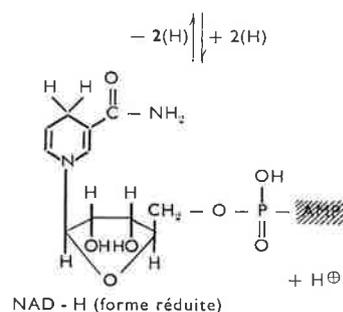
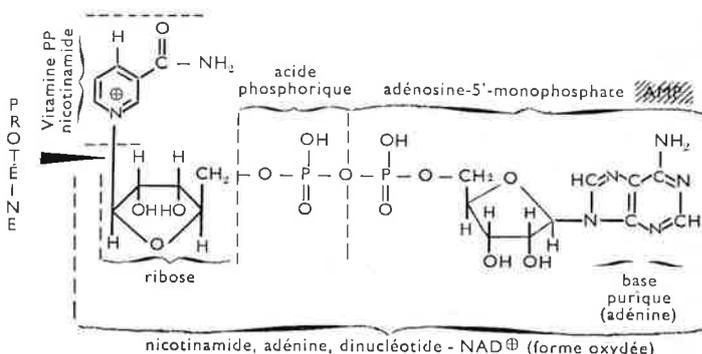
## Classification et nomenclature

Leur composition chimique permet de distinguer deux grandes catégories : la première comprend les enzymes constituées d'une protéine pure (*holoprotéine*), la seconde regroupe les enzymes de nature *hétéroprotéidique* qui requièrent, outre une molécule protéique (nommée *apoenzyme*), une molécule plus petite ou un élément métallique (le *coenzyme*) associée à la première. Ce groupe comprend des enzymes du type *nucléoprotéidique* (l'enzyme est alors une protéine associée à un nucléotide), des enzymes du type *chromoprotéidique*

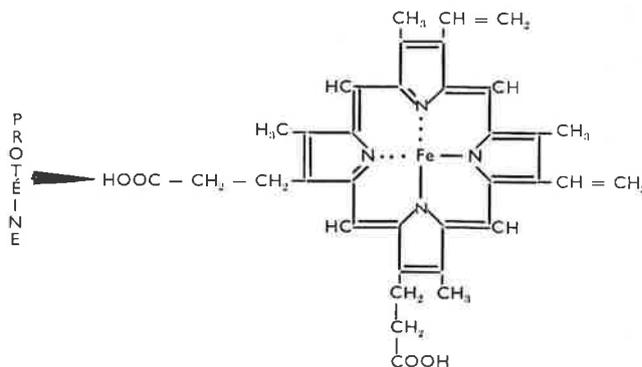
I *Holoprotéines* Protéines pures

II *Hétéroprotéines* Protéine pure (apoenzyme) + coenzyme

1) De type *nucléoprotéidique* Protéine associée à un nucléotide, par exemple, le NAD



2) De type *chromoprotéidique*. Protéine associée à un noyau tétrapyrolique contenant un atome de Fe



3) De type *métalloprotéidique*. Protéine associée à un élément autre que le fer (Zn, Cu, Mn, Mg, Mo).

### Figure 3.

#### Classification des enzymes.

Les vitamines font souvent partie intégrante des coenzymes nucléotidiques.

Le NAD et son homologue, le NADP (résultant de l'estérification par PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, de la fonction — OH portée en 2' par le ribose lié à l'adénine) sont des coenzymes transporteurs d'hydrogène (déshydrogénases) : leur fonction réside uniquement dans la fixation réversible d'hydrogène par l'intermédiaire du noyau pyridinique.

Les coenzymes tétrapyroliques interviennent dans les transferts d'électrons. Le fer, passant réversiblement de l'état oxydé à l'état réduit, participe activement à ce transfert; ainsi, dans la dernière étape des oxydations cellulaires l'électron accepté par le Fer est cédé à l'oxygène.

(protéine associée à un composé tétrapyrrolique contenant un atome de fer) et enfin, des enzymes du type *métalloprotéidique* contenant un élément autre que le fer (figure 3).

Le coenzyme n'est pas spécifique d'un substrat, c'est la partie protéique, l'apoenzyme qui confère la spécificité à l'enzyme, mais leur association est nécessaire pour induire une réaction. Il intervient chimiquement dans la réaction catalysée et est lui-même modifié, il ne répond donc pas à la stricte définition du catalyseur. Il joue souvent le rôle de transporteur et ne retrouve son état initial qu'à la suite d'une seconde réaction enzymatique au cours de laquelle il cède à une molécule acceptrice le radical ou la particule transportée.

En raison de la multiplicité des réactions impliquées dans le métabolisme d'une cellule, on conçoit qu'il existe un très grand nombre d'enzymes. On l'évalue à plusieurs milliers dans le cas d'une simple bactérie.

Du point de vue nomenclature, la plus rationnelle est celle qui repose sur la distinction entre les grands types de réactions mises en jeu (3). On distingue 6 groupes principaux et à l'intérieur de chacun d'eux existent plusieurs sous-groupes, tenant compte de la nature du substrat transformé, autrement dit, de la spécificité stricte de chaque enzyme :

1. Les enzymes intervenant dans des réactions d'oxydoréduction : les *oxydo-réductases*.

$A \text{ (oxydant)} + B \text{ (réducteur)} \rightarrow A \text{ (réduit)} + B \text{ (oxydé)}$   
L'oxydant peut être un coenzyme (soit nucléotidique, soit tétrapyrrolique, soit un atome de métal autre que le fer), l'oxygène, ou un autre accepteur. Le réducteur représente le substrat.

2. Les enzymes de transfert : les *transférases* (possédant un co-facteur nucléotidique). Dans la réaction mise en jeu, un groupement  $x$  d'une molécule A est transféré sur une autre molécule B :  
 $Ax + B \rightarrow A + Bx$ .

3. Les enzymes de scission hydrolytique : les *hydrolases* (ne possédant pas de co-facteur). Une molécule  $A - B$  fixe une molécule d'eau sur une liaison, qui se trouve rompue, en donnant deux nouvelles molécules AH et BOH



4. Les enzymes provoquant la formation de doubles liaisons : les *lyases* (possédant un co-facteur nucléotidique).

Un groupement d'atomes  $y$ , lié par l'intermédiaire d'un autre groupement  $x$  à un atome de C, est éliminé et transféré sur une autre molécule, il se forme une double liaison entre l'atome de C et le groupement  $x$



5. Les enzymes d'isomérisation : les *isomérasés* (ne possédant généralement pas de co-facteur).

Une molécule B est transformée en une autre de même formule brute mais de propriétés dissemblables, l'une par exemple est l'inverse optique de l'autre :  $B \rightarrow B'$ .

6. Les enzymes de synthèse, les *ligases* ou synthétases (possédant un nucléotide triphosphate comme co-facteur). Une molécule est greffée sur une autre pour donner une nouvelle molécule :

$A + B \rightarrow AB$ . En général leur action exige de l'énergie, fournie par la libération de pyrophosphate.

### Structure de la protéine enzymatique

La compréhension du mode d'action des enzymes est liée, pour une grande part, à la connaissance de la

disposition dans l'espace des quelques milliers d'atomes qui constituent ces protéines. La structure complète d'un nombre très restreint d'enzymes est aujourd'hui connue.

C'est ainsi qu'il a été possible de déterminer la *structure primaire*, c'est-à-dire le nombre et l'ordre d'enchaînement des acides aminés de la molécule du lysozyme, enzyme qui a la propriété de détruire les parois des bactéries. La figure 4 montre que la chaîne polypeptidique est constituée par 129 résidus de 20 acides aminés différents (tous de forme L). La molécule se trouve repliée sur elle-même par suite de la présence, à différents niveaux, de 8 molécules d'un acide aminé particulier (la cystéine) qui s'assemblent deux à deux par l'intermédiaire de leur atome de soufre.

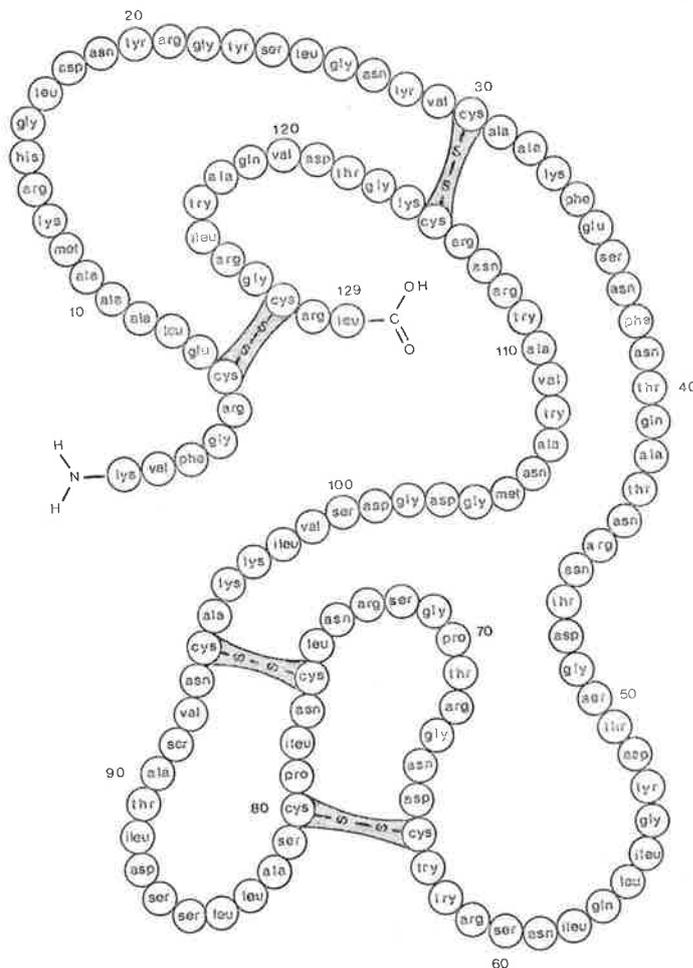
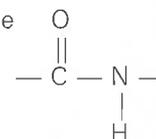


Figure 4.

Structure primaire du lysozyme. Les 20 acides aminés participant à cette structure sont :

|                        |                     |                   |
|------------------------|---------------------|-------------------|
| Ala : alanine          | Gly : glycine       | Pro : proline     |
| Arg : arginine         | His : histidine     | Ser : sérine      |
| Asn : asparagine       | Ileu : isoleucine   | Thr : thréonine   |
| Asp : acide aspartique | Leu : leucine       | Trp : tryptophane |
| Cys : cystéine         | Lys : lysine        | Tyr : tyrosine    |
| Glu : acide glutamique | Met : méthionine    | Val : valine      |
| Gln : glutamine        | Phe : phénylalanine |                   |

Dans cette structure, le groupe peptidique



est localisé dans un seul plan et les possibilités de rotation sont limitées aux liaisons qui l'encadrent. Or, on sait, à la suite des travaux d'Astbury puis de Pauling, que le nombre de configurations stables possibles des molécules protéiques est pratiquement restreint à deux types principaux que l'on nomme *structures*

secondaires, stabilisées par des liaisons hydrogène, qui limitent le nombre et l'importance des rotations. Le premier type est représenté par deux chaînes polypeptidiques de même sens ( $\beta$  parallèles) ou de sens opposé ( $\beta$  antiparallèles) s'inscrivant dans une forme en feuillets plissés (figure 5).

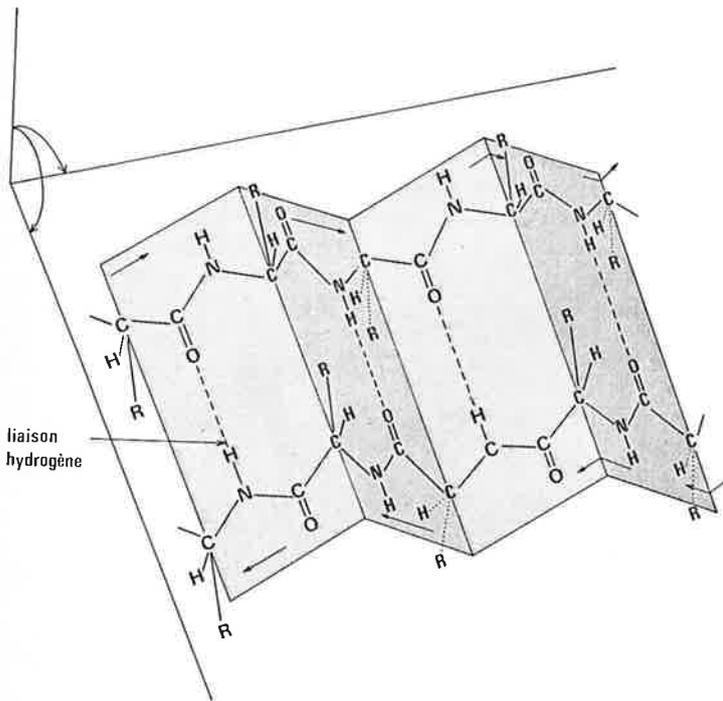


Figure 5.

Représentation schématique de la configuration en feuillets plissés, de deux chaînes polypeptidiques de sens opposés,  $\beta$  antiparallèles.

Le second type de structure est représenté par une chaîne spiralée, dite en hélice  $\alpha$  droite (figure 6).

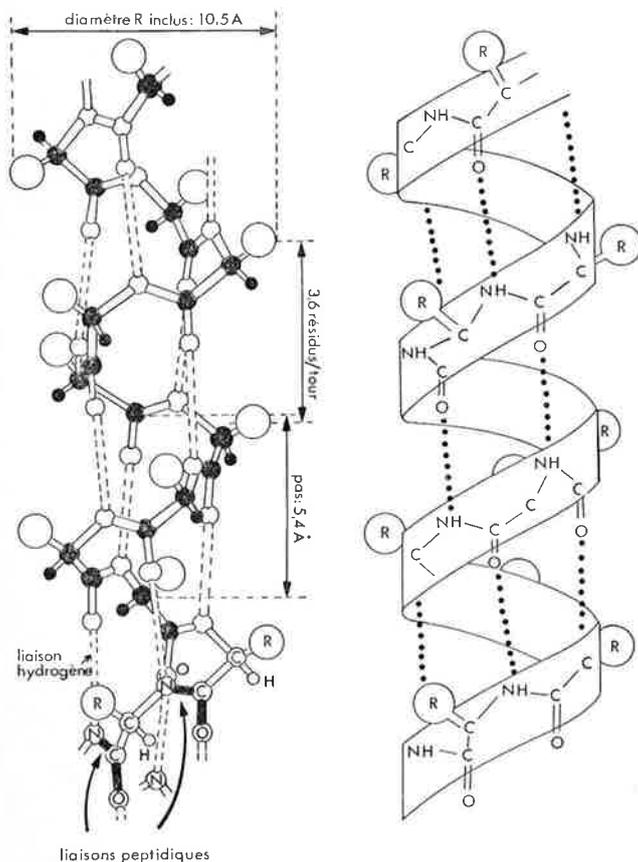


Figure 6.

Représentations schématiques de l'hélice  $\alpha$  de Pauling.

Dans chacun de ces deux modèles, établis à la suite d'études cristallographiques, les liaisons hydrogène se créent entre l'oxygène et l'hydrogène des groupes peptidiques appartenant à deux chaînes parallèles ou à une même chaîne spiralée, la position de chaque résidu d'acide aminé ne posant pas de problèmes d'encombrement stérique. Ces régions ordonnées ne représentent qu'une partie de la structure des protéines enzymatiques étudiées jusqu'ici.

La présence de ces segments spiralés et plissés entraîne elle-même de nouveaux repliements de la chaîne protéique qui amènent au voisinage les uns des autres des segments maintenus dans leur position par différents types de liaisons : liaisons covalentes en petit nombre représentées par des ponts disulfure et surtout liaisons non covalentes résultant d'interactions électrostatiques (entre groupes carboxyliques et aminés libres), d'interactions entre résidus apolaires provoquées par leur commune répulsion des molécules du solvant (eau), forces d'attraction de Van der Waals, liaisons hydrogène s'établissant directement entre deux groupes polaires ou par l'intermédiaire d'une molécule d'eau formant pont. Ce sont ces interactions faibles, mais nombreuses, qui stabilisent définitivement la structure, dite *structure tertiaire*, correspondant à un ensemble relativement compact, globulaire, dont la configuration dans l'espace est particulière à chaque enzyme et conditionne leur activité. Un des caractères importants de cette structure réside dans le fait que les groupes latéraux des acides aminés apolaires (hydrophobes) sont tournés vers l'intérieur de la molécule, alors que ceux qui sont polaires (hydrophiles) sont disposés à la surface.

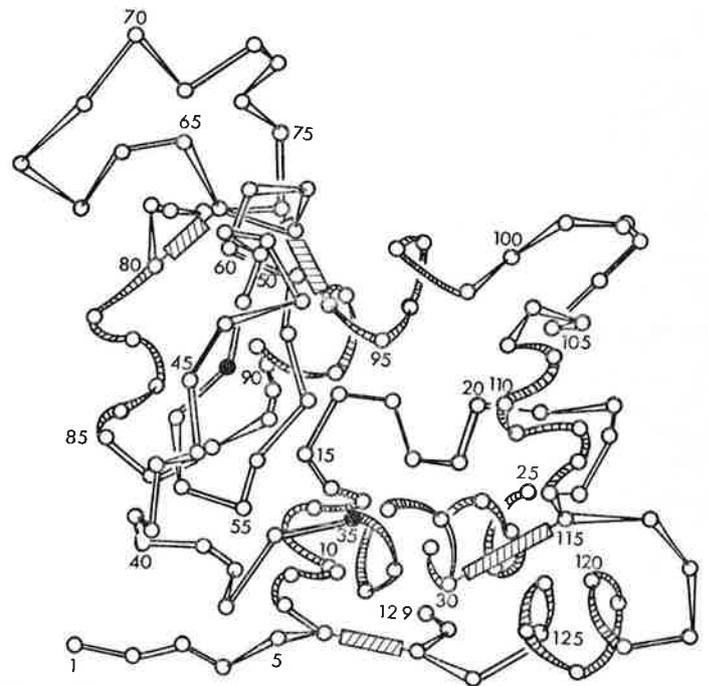


Figure 7.

Représentation schématique de la structure tertiaire du lysozyme. Les groupes catalytiques sont indiqués par les cercles noirs. On distingue plusieurs segments spiralés et les ponts disulfures (rectangles hachurés). Le site de fixation du substrat est bordé par 3 régions hélicoidales (5-15, 24-34, 88-96) et par une autre région organisée en feuillets plissés anti-parallèles (41-54).

La figure 7 représente l'architecture réalisée dans le cas de la molécule du lysozyme (4) au sein de laquelle, seuls sont indiqués les 4 ponts disulfure contribuant, pour une part relativement faible, à la stabilité de la structure tertiaire. Comme nous le verrons, une telle structure n'est pas définitivement figée dans cet état, car elle est soumise à certains facteurs extérieurs, tels que la température et le pH.

L'activité d'un certain nombre d'enzymes dépend d'une structure d'un ordre supérieur, la *structure quaternaire*, qui est le résultat de l'association spécifique de plusieurs molécules en un édifice, seul capable d'assurer la fonction enzymatique et que les molécules individuelles n'assurent que partiellement.

## Mécanismes d'action des enzymes

### Combinaison de l'enzyme et du substrat

#### Les lois de la cinétique enzymatique en milieu aqueux dilué

Trois faits expérimentaux sont essentiels pour interpréter la cinétique des réactions enzymatiques : la vitesse d'une réaction enzymatique dépend de la concentration de l'enzyme ; elle dépend de la concentration du substrat ; à concentrations équivalentes, elle dépend de la nature de l'enzyme et du substrat, donc de leur affinité.

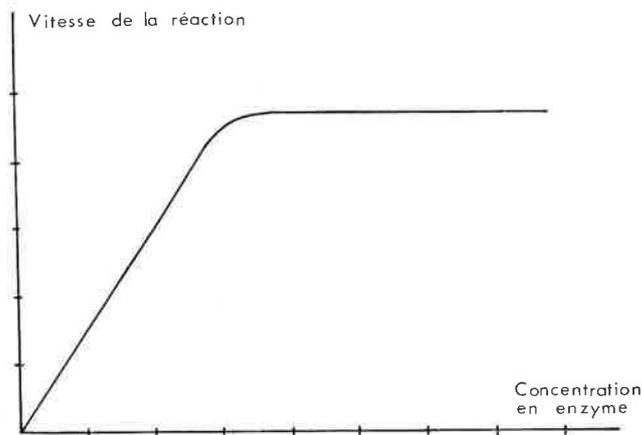


Figure 8. Influence de la concentration en enzyme sur la vitesse de la réaction enzymatique, la concentration en substrat restant constante.

Ainsi, lorsqu'à une quantité donnée de substrat, on ajoute des doses croissantes d'enzyme, on observe d'abord une vitesse initiale de réaction proportionnelle à celles-ci, puis cette vitesse demeure constante (figure 8), le substrat est alors « saturé » en enzyme. Si, au contraire, on maintient constante la concentration en enzyme en faisant varier celle du substrat, on observe une courbe, dont l'allure, sensiblement hyperbolique, tend vers une limite asymptotique pour des valeurs très élevées de concentration en substrat (figure 9), l'enzyme est alors complètement « saturée » en substrat.

Si les concentrations respectives de l'enzyme et du

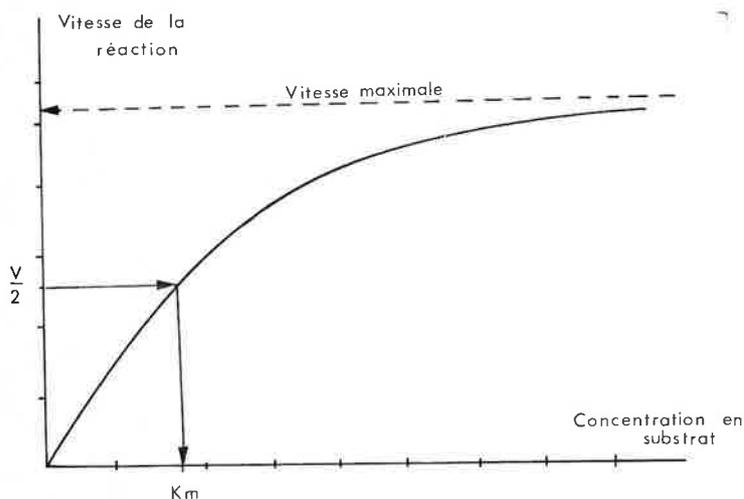
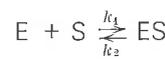


Figure 9. Influence de la concentration en substrat sur la vitesse de la réaction enzymatique, la concentration en enzyme restant constante.

substrat étaient seules en cause pour régir la réaction enzymatique, à concentrations équivalentes les vitesses devraient être les mêmes, quels que soient l'enzyme et le substrat. Or, il n'en est rien, il y a donc nécessairement intervention des « personnalités » propres de l'enzyme et du substrat : l'action enzymatique dépend donc de leur affinité mutuelle. Ceci conduit à admettre que la réaction enzymatique doit être précédée par une combinaison dissociable de l'enzyme avec son substrat. Ainsi, Henri (5) puis Michaelis et Menten (6) ont représenté le déroulement de la cinétique enzymatique en deux étapes :



1. Il y a d'abord une réaction d'équilibre entre le substrat S + l'enzyme E et la combinaison enzyme-substrat ES, à laquelle correspondent deux constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  :

$$\frac{(E) \times (S)}{(ES)} = \frac{k_2 + k_3}{k_1} = Km$$

$Km$  est assimilée à la constante de dissociation (constante de Michaelis) du complexe enzyme substrat. On la définit comme étant la concentration du substrat pour laquelle, en présence d'une quantité donnée d'enzyme, la vitesse de la réaction atteint la moitié de sa valeur limite (figure 9).  $Km$  varie d'une enzyme à l'autre ( $10^{-6}$  à  $10^{-2}$  Mole/litre) et l'inverse de sa valeur  $1/Km$  représente, en première approximation, l'affinité des deux constituants l'un pour l'autre (\*).

Les études récentes de cinétique rapide (on a pu déterminer des valeurs de la constante de vitesse de diverses réactions inférieures à la milliseconde — 1) ont montré qu'il se forme une série de complexes intermédiaires consécutifs, de courtes durées de vie :  $E + S \rightleftharpoons ES_1 \rightleftharpoons ES_2 \rightleftharpoons ES_n \rightarrow E + P$ . Ce schéma plus compliqué obéit encore à une cinétique de type michaelien. Cette formation d'intermédiaires a pour conséquence de fractionner la barrière d'énergie en une série de barrières beaucoup plus basses, donc plus faciles à franchir, et par suite, d'augmenter la vitesse de la réaction (figure 10).

L'étude cinétique est essentielle pour caractériser les enzymes, définir avec précision une réaction enzymatique et une unité d'activité. Cette dernière est généralement représentée par la quantité d'enzyme, réagissant dans les conditions optimales, qui transforme 1 micromole de substrat par minute. L'activité moléculaire (nombre de rotations) caractérise l'efficacité d'une enzyme pure, elle est représentée par le nombre de molécules de substrat transformé par une molécule d'enzyme, en une seconde, cette activité varie de  $10^2$  à  $10^7$ .

\* L'affinité réelle est représentée par  $\frac{k_1}{k_2}$ .

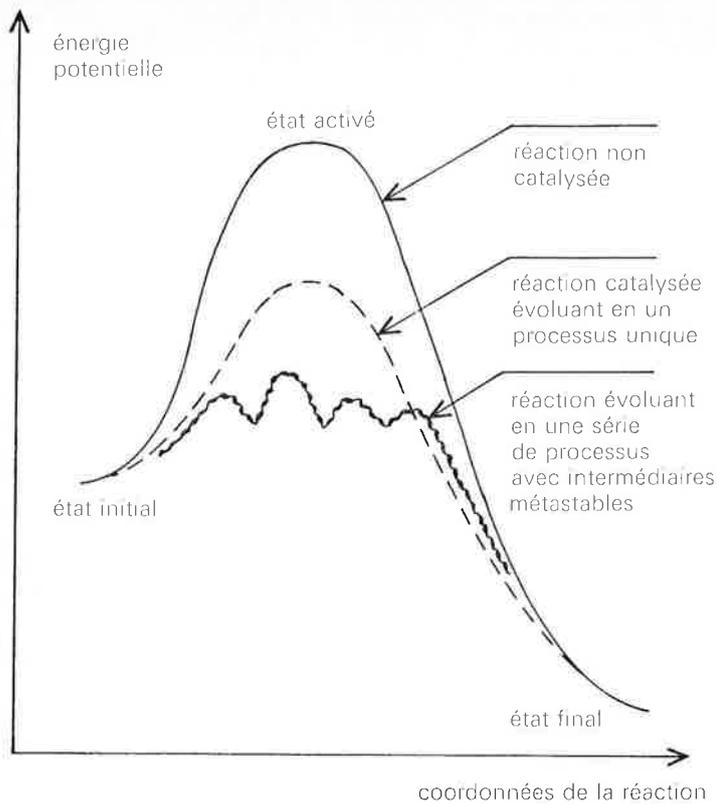


Figure 10. La réaction enzymatique met en jeu plusieurs intermédiaires réactionnels, il y a fractionnement de la barrière d'énergie.

### Sites actifs

L'ensemble des connaissances acquises (nature et structure de la protéine enzymatique, existence de complexes enzyme-substrat, spécificité d'action) a permis de concevoir que l'action catalytique ne met en jeu que certains sites stéréospécifiquement définis de la structure de la protéine enzymatique.

Le rôle et la nature de ces sites ont été déterminés pour un certain nombre d'enzymes en faisant appel à différentes méthodes chimiques et physiques : blocage sélectif de certains radicaux d'acides aminés, diffraction des rayons X, hydrolyse ménagée de la protéine par des enzymes protéolytiques spécifiques, utilisation d'analogues structuraux de substrats non transformés par l'enzyme, action d'inhibiteurs spécifiques (7).

On a montré ainsi que les divers groupements du site actif peuvent avoir des rôles différents : ils interviennent soit comme *sites de fixation* du substrat, soit comme *sites catalytiques*.

Dans le cas du lysozyme (4), le substrat (polyside) s'adapte par l'intermédiaire de liaisons non covalentes en plusieurs points privilégiés de la molécule d'enzyme (figure 7). La région du site actif où se fixe le substrat est bordée, d'un côté par le segment de chaîne 41 à 54, organisé en feuilletts plissés antiparallèles et de l'autre par les segments hélicoïdaux 5 à 15, 24 à 34 et 88 à 96. Le substrat étant ainsi fixé, la liaison à rompre se trouve alors en face du site catalytique représenté par les restes d'acides aminés 52 (aspartique) et 35 (glutamique).

Les études thermodynamiques des interactions entre l'enzyme et le substrat montrent que la formation du complexe s'accompagne d'une variation d'entropie, correspondant à la modification réversible de la structure de l'enzyme et à celle de son substrat conduisant à une orientation optimale des groupes catalytiques et à des distorsions dans la géométrie du substrat, favorisant ainsi la catalyse. Plusieurs arguments expérimentaux tendent à montrer qu'au cours

des différentes étapes réactionnelles, il se produit une réorientation continue des groupes catalytiques entraînant des tensions dans le substrat l'amenant à prendre une configuration voisine de celle de l'état activé. C'est ainsi qu'on a pu montrer que le site de fixation du substrat comporte plusieurs restes d'acides aminés, indispensables à l'activité de l'enzyme. Ce sont les restes des tryptophanes 62, 63 et 108 ainsi que ceux de l'acide aspartique 101 qui interagissent par des forces de liaisons faibles avec des radicaux hydroxyles des chaînons osidiques du substrat. Les spectres de diffraction des rayons X ont montré que ces liaisons provoquent une légère déformation de l'enzyme, prouvant ainsi qu'elles exercent une traction et une distorsion sur le substrat, favorable à l'hydrolyse.

Le mode d'intervention des sites catalytiques a été élucidé dans certains cas. La réaction se décompose généralement en deux étapes : le substrat est d'abord rattaché à un site par une liaison covalente, dans la seconde étape il y a libération du produit et régénération de l'enzyme actif. Pour le lysozyme, par exemple (4), la liaison glycosidique à hydrolyser est celle qui unit un reste acétylmuramique à un reste acétylglucosamine; l'acide glutamique 35 et l'acide aspartique 52 participent de manière déterminante à l'action catalytique (figure 11) : le premier, sous forme anionique, exerce une attaque nucléophile sur le carbone 1 de l'acide acétylmuramique en formant une liaison covalente; le second, agissant sous forme non

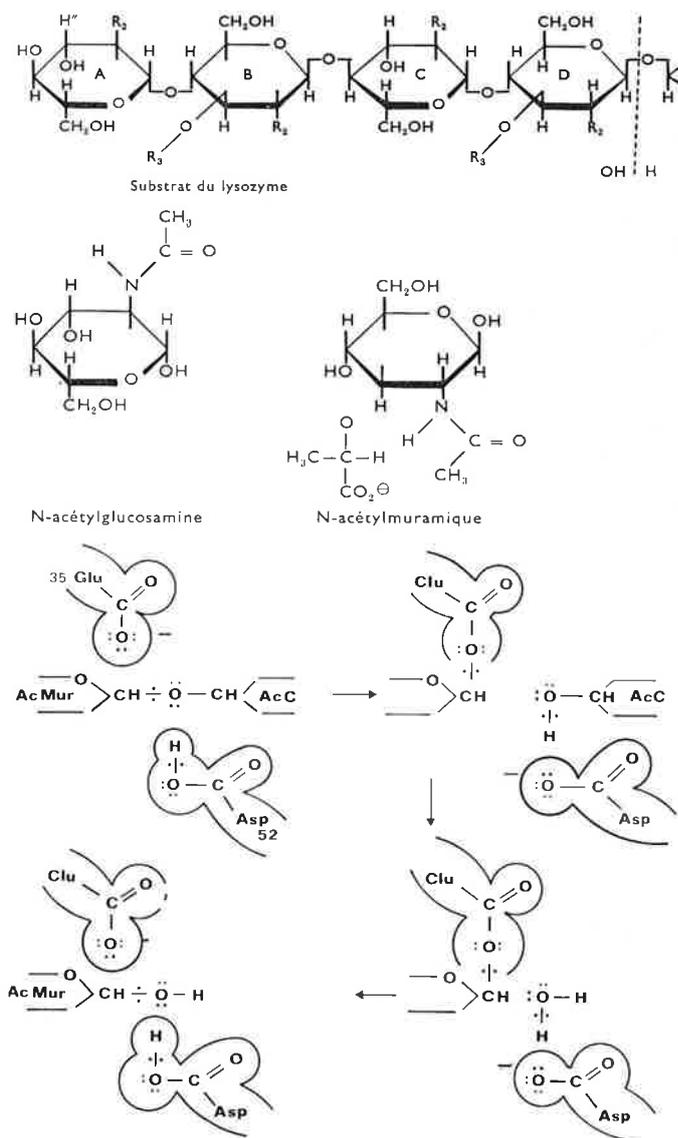


Figure 11. Mécanisme de l'hydrolyse, par le lysozyme, de la liaison glycosidique entre l'acide acétylmuramique et l'acétylglucosamine.

ionisée par une attaque électrophile, attire l'oxygène de la liaison glycosidique et lui cède un proton. Cette liaison étant relâchée, le reste acétylglucosamine se détache en laissant le radical muramique lié à l'enzyme. Une molécule d'eau se substitue alors à l'acétylglucosamine et le déplacement inverse des électrons régénère l'enzyme dans sa configuration initiale en libérant le fragment polysidique.

### Influence de divers facteurs sur la vitesse des réactions enzymatiques

Comme c'est la structure conformationnelle de la molécule protéique qui détermine l'activité enzymatique, toute modification de cette structure par des agents physiques ou chimiques peut entraîner des variations favorables ou défavorables à cette activité. En particulier, les enzymes peuvent subir une dénaturation, c'est-à-dire un dépliement de la chaîne polypeptidique mettant au contact de l'eau tous les résidus hydrophobes masqués à l'intérieur de la structure tertiaire. Une telle modification, généralement irréversible, a lieu sous l'action, en particulier, de la chaleur et du pH et conduit à une inactivation partielle ou totale des enzymes.

#### Influence de la température

La courbe d'activité de l'enzyme en fonction de la température présente un optimum traduisant un double effet de ce facteur : d'une part, un accroissement de la vitesse de la réaction due à l'augmentation de l'agitation moléculaire; d'autre part, une dénaturation de la protéine (figure 12).

Au voisinage de 0 °C, la vitesse est généralement très réduite. Dans la partie ascendante de la courbe, une élévation de température de 10 °C fait doubler et parfois quadrupler sensiblement la vitesse. Au-delà de la température optimale, variable suivant l'enzyme considérée et le pH du milieu, cette vitesse décroît, puis devient nulle. A 100 °C les enzymes sont en majorité totalement inactivées, un nombre très réduit d'entre elles ne l'étant que partiellement.

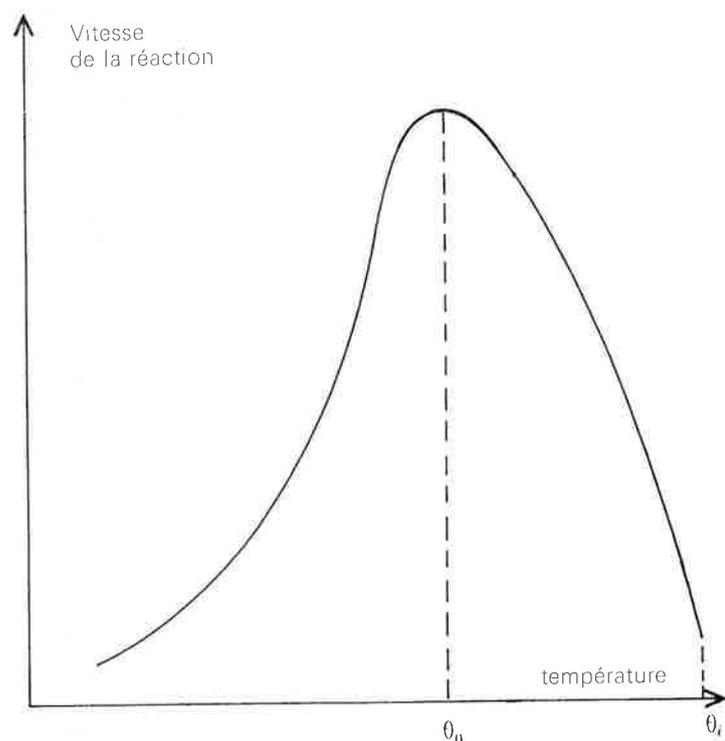


Figure 12. Influence de la température sur la vitesse de la réaction enzymatique ( $\theta_0$  = température optimum,  $\theta_i$  = température d'inactivation).

#### Influence du pH

Dans la plupart des cas, lorsqu'on étudie la vitesse d'action enzymatique en fonction du pH, on obtient une courbe semblable à celle représentée dans la figure 13 qui permet de définir : un pH optimum correspondant à une vitesse maximum; deux pH d'inhibition (ou d'arrêt) de la réaction correspondant à des vitesses nulles.

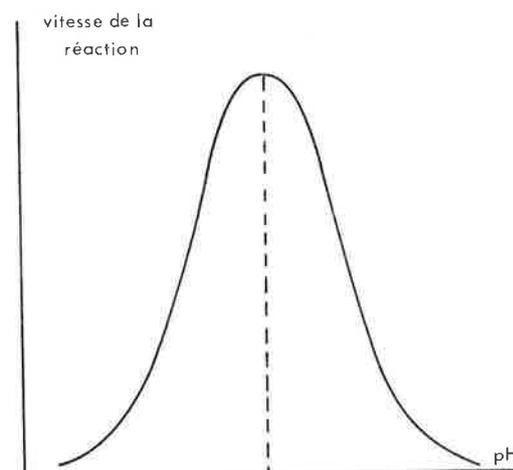


Figure 13. Influence du pH sur la vitesse de la réaction enzymatique.

Le pH optimum varie selon l'enzyme considérée, il atteint les valeurs extrêmes de 1,5 à 2,5 pour la pepsine et de 8 à 10 pour la trypsine. L'effet du pH résulte de causes multiples : influence sur la structure des groupes polaires de l'enzyme ou du substrat par addition ou élimination de protons, interférence avec des réactions d'oxydo-réductions. Ainsi, les changements d'ionisation des groupes polaires des résidus aminoacides provoquent des modifications structurales pouvant amener l'enzyme dans un état conformationnel optimum ou au contraire, sans aller jusqu'à une dénaturation, entraîner la perte de l'aptitude à la fixation temporaire du substrat et l'inhibition de la réaction.

#### Influence de la teneur en eau

Dans les milieux peu hydratés, lorsque la concentration en eau constitue un facteur limitant, l'activité enzymatique devient fonction de l'affinité pour l'eau des réactants. Cette affinité peut être représentée par l'isotherme de sorption (figure 14) qui relie la teneur en eau à l'humidité relative, autrement dit l'activité de l'eau avec laquelle le produit est mis en équilibre. La tangente au point d'inflexion de la courbe permet de distinguer deux régions : l'une correspondant à une eau n'ayant pas de caractère solvant et fixée par des énergies de liaisons d'autant plus faibles que l'activité de l'eau est plus élevée, l'autre à une eau ayant un degré de liberté important et possédant un caractère solvant. Pour la majorité des hydrolases, la réaction se manifeste seulement à partir d'une activité de l'eau correspondant à l'apparition d'eau « solvante » dans le milieu et va croissant avec l'importance de celle-ci. Cette eau faciliterait le déplacement des constituants du milieu les uns par rapport aux autres, en particulier les rencontres enzyme-substrat (8).

On ne connaît actuellement qu'une seule enzyme (hydrolytique) susceptible d'exercer son action aux très faibles activités de l'eau, c'est la lipase, enzyme qui provoque l'hydrolyse des liaisons esters du glycérol avec les acides gras à chaînes longues. Ce comportement particulier est dû à l'état liquide du substrat dont la

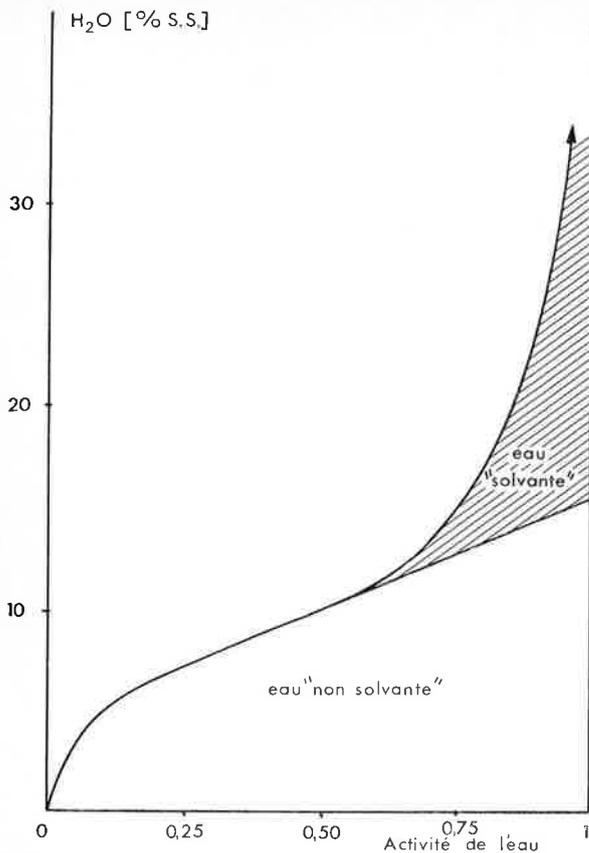


Figure 14.  
Isotherme de sorption d'un produit biologique. L'activité de l'eau est caractérisée par l'humidité relative du système en équilibre, l'eau libre ayant, par définition, un coefficient d'activité égal à 1, équivalent à 100 % d'humidité relative (H.R.). A la température T,  

$$H.R. = \frac{p}{p_0} = \frac{\text{pression de vapeur d'eau en équilibre avec le produit}}{\text{pression de vapeur d'eau saturante}}$$

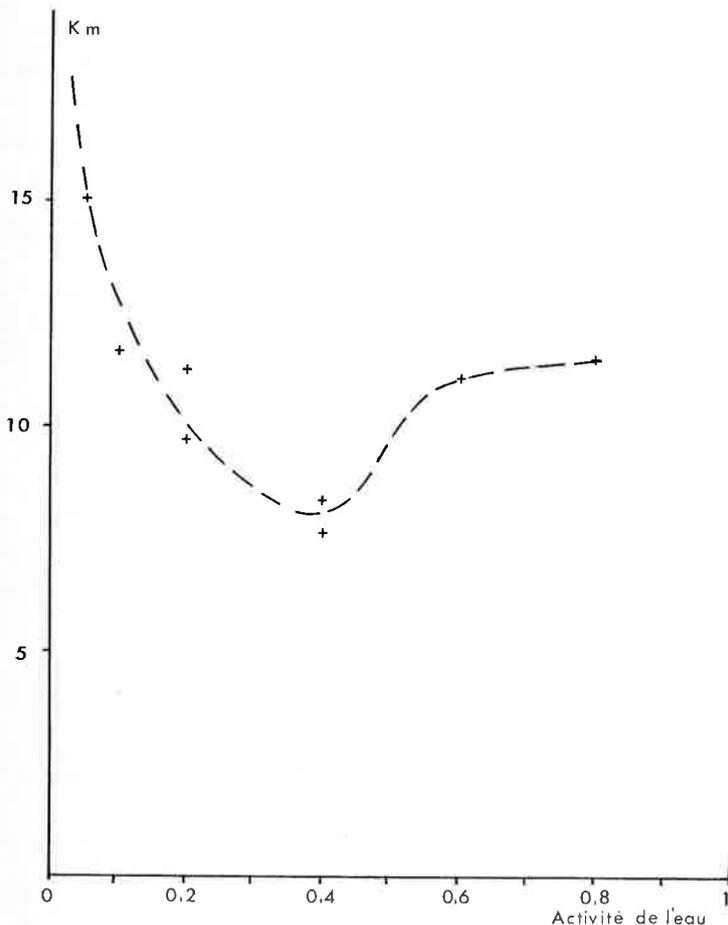


Figure 15.  
Évolution du  $K_m$  de la réaction de lipolyse.  $K_m$  est exprimé en quantité de substrat % de la préparation enzymatique utilisée.

« mobilité » permet le renouvellement des contacts avec l'enzyme, alors que pour les autres hydrolases, c'est l'eau « solvante » qui assure cette fonction.

Aux activités de l'eau très faibles, l'évolution de la lipolyse est linéaire et la droite passe par l'origine. Ceci montre que l'eau la plus fortement fixée, considérée comme participant à la structure conformationnelle active de l'enzyme, ou éventuellement à celle du substrat, est directement impliquée dans la réaction enzymatique. Sa fixation par liaison hydrogène constituerait donc l'étape préliminaire de la catalyse enzymatique (9). En fonction de l'activité de l'eau, la valeur de la constante  $K_m$  passe par un minimum, l'affinité de l'enzyme pour son substrat étant par conséquent maximum (figure 15). Aux activités de l'eau inférieures à 0,4 environ, l'hydratation de la protéine enzymatique serait donc insuffisante pour lui assurer une conformation réactionnelle optimum. Aux activités de l'eau supérieures, l'excès d'hydratation générerait la formation du complexe enzyme-substrat du fait de l'hydrophobicité de ce dernier. Avec l'apparition d'eau « solvante », la valeur de  $K_m$  reste constante et voisine de celle obtenue en milieu aqueux dilué (9). Ces faits montrent l'importance de l'hydratation sur l'activité des enzymes et constituent une première approche pour préciser les mécanismes mis en jeu dans les interactions protéine enzymatique-eau-substrat.

### Effecteurs d'enzymes

On désigne ainsi toute substance qui peut inhiber ou activer une réaction enzymatique en agissant soit sur l'enzyme, soit sur le coenzyme, soit sur le complexe enzyme-substrat, soit encore sur le substrat. Certains jouent un rôle biologique important, en particulier dans la régulation des métabolismes, ils présentent également un intérêt très grand en enzymologie en permettant de préciser les mécanismes de l'action enzymatique. Selon leur modalité d'action, on en définit plusieurs types :

1. L'inhibiteur se fixe sur les sites actifs de l'enzyme, créant entre lui-même et le substrat une véritable compétition. Pour cette raison, l'inhibition produite est dite de *type compétitif*. Il existe une certaine parenté de structure entre le substrat et l'inhibiteur et l'inhibition est réversible. L'exemple le plus classique est celui de l'inhibition de la déshydrogénase de l'acide succinique ( $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \rightarrow \text{COOH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ ) par l'acide malonique ( $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ). Une série importante de ces inhibiteurs est constituée par les « analogues » de substrats utilisés souvent comme antimétabolites. Ainsi les sulfamides du type  $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{NH}_2$  sont des analogues de l'acide *p*-aminobenzoïque  $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$  qui fait partie d'un coenzyme, l'acide folique, facteur de croissance de diverses bactéries. Les sulfamides bloquent la synthèse de ce coenzyme au niveau d'une réaction enzymatique ayant l'acide *p*-aminobenzoïque pour substrat, en entrant en compétition avec celui-ci. L'enzyme étant inhibée, les bactéries ne peuvent plus synthétiser l'acide folique et meurent, ce qui explique l'action antibactérienne des sulfamides.

2. L'inhibiteur s'associe à l'enzyme sans être concurrencé par la combinaison enzyme-substrat. L'inhibition est du *type non compétitif*. Ce sont souvent des petites molécules, auxquelles manque la structure caractéristique du substrat, qui interviennent en bloquant un site catalytique, mais permettant toutefois la fixation du substrat. La vitesse des réactions, en particulier la vitesse maximum est abaissée.

3. L'inhibition *irréversible* a lieu lorsqu'une réaction stœchiométrique se produit entre un groupe catalytique et l'inhibiteur. Les ions des métaux lourds, qui forment des complexes avec les bases ou les groupes nucléophiles, suppriment toute activité enzymatique. Tel est le cas des composés organomercuriques qui inhibent les enzymes dont l'activité est liée à la présence de groupes —SH.

Toutes les enzymes possédant un élément métallique comme cofacteur sont inhibées par les composés susceptibles de fournir des complexes plus stables que ceux résultant de l'union du métal avec la protéine ou le coenzyme.

Divers ions des sels minéraux peuvent jouer le rôle d'activateurs. Il est souvent difficile de se prononcer sur leur fonction, soit de coenzyme, soit d'activateur se fixant sur un site particulier et modifiant la configuration de la protéine dans un sens favorable à la catalyse. Ils peuvent également exercer une action au niveau du substrat et ce serait alors le complexe ion-substrat qui réagirait avec l'enzyme.

4. Un dernier type d'effecteurs qui nécessiterait à lui seul un très long développement, est représenté par les *effecteurs allostériques*. L'interprétation de leur action a été donnée en 1965 par Monod, Changeux et Wyman (10). Ces effecteurs sont en général de petites molécules (acides aminés, nucléotides) se fixant sur des sites récepteurs spécifiques, autres que ceux du substrat et intervenant comme activateurs ou inhibiteurs. Ils exercent leur action à distance en modifiant la conformation quaternaire de la protéine enzymatique. Il existe une conformation propre à l'état actif et une conformation propre à l'état inhibé de l'enzyme (figure 16) ; le passage de l'une à l'autre (transition allostérique) est sous la dépendance de la concentration locale de l'effecteur allostérique.

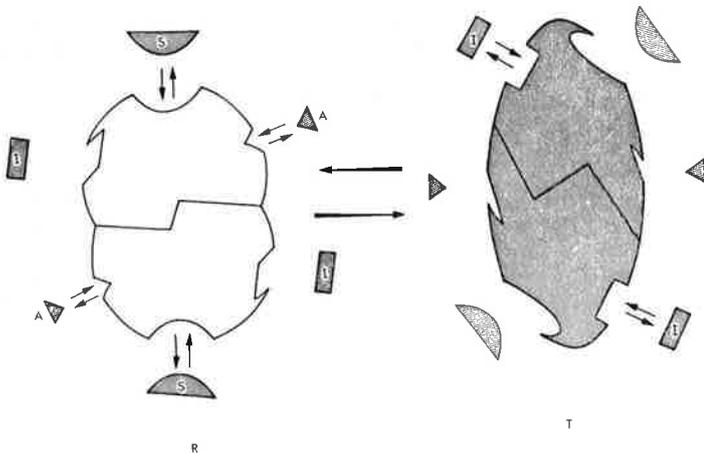
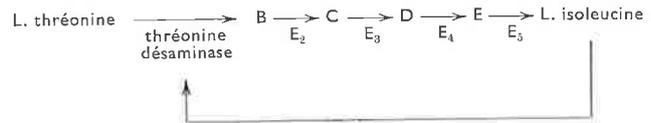


Figure 16.

Représentation idéalisée de l'interaction entre sites multiples. Les enzymes allostériques possèdent deux types de sites : le site actif qui se combine au substrat et catalyse la réaction enzymatique et le site régulateur qui peut se combiner à un activateur ou à un inhibiteur. Ces enzymes sont formées de plusieurs sous-unités identiques (protomères) associées de sorte qu'elles occupent des positions équivalentes, la molécule possédant un axe de symétrie. Il existe deux états de l'enzyme qui sont en équilibre, un état catalytique R et un état inhibé T. Dans l'état R, la conformation de l'enzyme lui permet de se combiner au substrat et à l'activateur ; dans l'état T, seul l'inhibiteur peut se combiner. L'équilibre est déplacé suivant que l'on ajoute du substrat ou de l'activateur ou que l'on ajoute de l'inhibiteur. (Koshland *et al.* ont, depuis, proposé d'autres types de modèles qui permettent de préciser les diverses possibilités d'interaction entre les sous-unités sous l'influence d'un substrat) (11).

Ce type particulier d'effecteurs existe chez un certain nombre d'enzymes occupant une position stratégique à divers carrefours importants du métabolisme. Les molécules impliquées peuvent être, soit le substrat, soit un produit

intermédiaire d'une chaîne de transformations, soit encore le produit final de cette chaîne. Elles agissent, soit sur une des enzymes catalysant les étapes intermédiaires, soit sur l'enzyme intervenant dans la dernière étape. Ainsi, par exemple, la L-isoleucine, synthétisée par *E.coli* à partir de la L-thréonine est un inhibiteur de l'enzyme intervenant dans la première étape de la chaîne de transformation :



Les effecteurs allostériques jouent un rôle particulièrement important dans la cellule en tant que régulateurs du fonctionnement des enzymes. Lorsque la cellule a synthétisé une certaine quantité d'une substance, la production cesse par un effet de rétro-inhibition. Lorsqu'il y a insuffisance d'un composé important, un activateur intervient, favorisant la synthèse de cette substance. L'effet coopératif permet à l'enzyme de ne pas transformer un substrat lorsqu'il est présent en faible quantité mais, par contre, de transformer l'excès de substrat au-dessus d'un certain seuil.

## Conclusion

Ce tableau, trop rapidement brossé, montre le travail considérable effectué depuis près d'un siècle et demi pour comprendre les mécanismes par lesquels les enzymes exercent leur fonction de catalyse. Seules quelques-unes d'entre elles (lysozyme en particulier, ribonucléase, trypsine) ont livré un bon nombre de leurs secrets. Cependant, les enzymes existent dans la cellule à des centaines d'exemplaires d'espèces différentes, chacune devant être étudiée individuellement ; aussi, les travaux à accomplir pour préciser leurs modalités d'action restent immenses.

L'avancement de nos connaissances en enzymologie exige, peut-être plus que dans toute autre branche de la science, une interpénétration des différents secteurs de la recherche (biologie, chimie, physique, physicochimie...). Les données acquises en biologie cellulaire, les possibilités offertes par les méthodes modernes de l'analyse des protéines, de la détermination des structures et d'études de cinétiques rapides, ouvrent un champ d'exploration très vaste pour une connaissance encore plus approfondie de ces puissants catalyseurs. Sans doute, la compréhension de leurs modalités d'action ne nécessite peut-être pas de connaître, obligatoirement, de manière précise, tous les détails de leur structure conformationnelle, des voies d'accès plus directes pouvant être trouvées.

Quoi qu'il en soit, les résultats que l'on peut escompter dans l'avenir aboutiront, vraisemblablement, à des conséquences pratiques importantes dans de nombreux domaines.

Déjà, les connaissances acquises aujourd'hui ont permis le développement et le perfectionnement de plusieurs techniques propres à l'enzymologie :

- production industrielle d'enzymes diverses à partir de nombreux microorganismes ;
- purification et isolement d'enzymes par des méthodes sélectives, en particulier par la chromatographie d'affinité ;
- fixation des enzymes sur polymères insolubles dans l'eau, permettant leur fonctionnement au cours de nombreux cycles de réactions.

Par ailleurs, l'utilisation des données actuelles sur leurs modalités d'action permet de nombreuses applications :

en chimie analytique, par les réactions hautement spécifiques qu'elles sont capables de réaliser, elles permettent d'une part, non seulement le dosage de tout métabolite, mais également celui de tout composé se comportant comme inhibiteur ou activateur d'une réaction enzymatique (dosage de l'ion  $Mg^{++}$  ou d'insecticides comme le D.D.T. par exemple); d'autre part, la détermination de la structure primaire de macromolécules telles que les protéines, les polysides comme l'amidon et le glycogène;

en médecine thérapeutique, pour corriger des déficiences en enzymes entraînant des maladies métaboliques, pour suppléer à la sécrétion en enzymes digestives, ou encore, pour expliquer le mode d'inhibition de réactions par diverses substances utilisées ou non comme médicaments;

en synthèse organique, pour provoquer certaines transformations spécifiques difficiles à réaliser par l'action de réactifs chimiques, hydroxylation et déshydrogénation de stéroïdes par exemple;

en alimentation, pour suppléer ou maîtriser leur action au cours de différents processus de transformations de produits céréaliers (panification, biscotterie, biscuiterie), de fruits (boissons fermentées et jus de fruits), de produits laitiers (lait, fromages, etc...).

Il n'est guère de domaine d'activité de l'industrie humaine qui ne soit tributaire de l'action des enzymes et il n'est pas douteux que l'exploitation des résultats qui vont s'accumuler dans les prochaines années, permettront de maîtriser, ou même de concurrencer la synthèse naturelle des composés biologiques.

## Bibliographie

### Ouvrages généraux

- S. A. Bernhard, *Structure et fonction des enzymes*. Ediscience, Paris, 1969.  
P. Boyer, *The enzymes*. Volumes I à V. Acad. Press, Inc., N.Y., 1970-1971.  
C.N.E.R.N.A., *Activités enzymatiques et technologie des denrées alimentaires*, C.N.R.S. ed. Paris, 1968.

- P. Cuatrecasas, *Affinity chromatography of macromolecules*, in *Adv. in enzymology*, 1972, vol. 36.  
M. Dixon et E. C. Webb, *Enzymes*, Longman, Green, ed. London, 1964.  
M. Eigen et G. G. Hammes, *Elementary steps in enzyme kinetics*, in *Adv. in enzymology*, 1963, vol. 25.  
M. Florkin et E. H. Stotz, *Comprehensive Biochemistry*, section III, vols 12-16. *Biochemical reaction mechanisms*, Elsevier Publishing Co, Amsterdam, 1964-1966.  
J. Goodwin, I. Harris et B. Hartly, *Structure and activity of enzymes*, Acad. Press, London, 1964.  
C. G. Guillbault, *Enzymatic methods of analysis*, Pergamon Press, 1970.  
F. F. Nord, *Advances in enzymology* (séries annuelles partant de 1941), Interscience publishers.  
L. Pauling, *The nature of chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.  
J. L. Webb, *Enzyme and metabolic inhibitors*, Vol. I-III, Acad. Press, Inc., N.Y., 1963-1966.  
J. Yon, *Structure et dynamique conformationnelle des protéines*, Hermann ed., Paris, 1969.

### Références particulières

1. H. Theorell, R. T. Hollman et A. Ackeson, *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 571-576.
2. A. L. Tappel, in *Enzymes*, Acad. Press, 1963, **8**, 275-283.
3. M. Florkin et E. H. Stotz ed., *Comprehensive Biochemistry*, section III, vol. **13**, *Enzyme nomenclature*. 1965. Elsevier Publishing Co, Amsterdam.
4. D. C. Phillips, *Scientific American*, 1966, **215**, 78-90.
5. V. Henri, *Thèse*, Paris, 1905.
6. L. Michaelis et M. L. Menten, *Biochem. Z.*, 1913, **49**, 333.
7. R. A. Laursen et F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3426.
8. R. Drapron et A. Guilbot, *Ann. Techn. Agr.*, 1962, **11**, 4, 275-317.
9. R. Drapron, *Ann. Techn. Agr.*, 1973 (sous presse).
10. L. Monod, J. Wyman et J. P. Changeux, *J. Mol. Biol.*, 1965, **12**, 88.
11. D. E. Koshland, G. Nemethy et D. Filmer, *Biochemistry*, 1966, **5**, 365.

## Prévision de la géométrie moléculaire au moyen de la théorie de répulsion des paires électroniques des couches de valence Comparaison avec la théorie de l'hybridation

par R. J. Gillespie

(Département de chimie, Université McMaster  
Hamilton, Ontario, Canada)

L'objectif de cet article est d'expliquer comment les règles de la théorie « Valence shell electron pair repulsion » (V.S.E.P.R.) peuvent être utilisées pour prédire la géométrie moléculaire. Les règles de cette théorie permettent de prévoir les différents arrangements possibles que prendront un nombre donné de liaisons autour d'un atome central. Ainsi on sait par exemple qu'il y a trois liaisons fluor-bore dans  $\text{BF}_3$  et que la molécule est inscrite dans un triangle équilatéral plan (fig. 1). Les trois liaisons B — F dans le même plan forment entre elles des angles de  $120^\circ$ . On sait, par ailleurs, que la molécule  $\text{NF}_3$  a une forme pyramidale avec l'azote au sommet de la pyramide et des angles de liaison FNF de

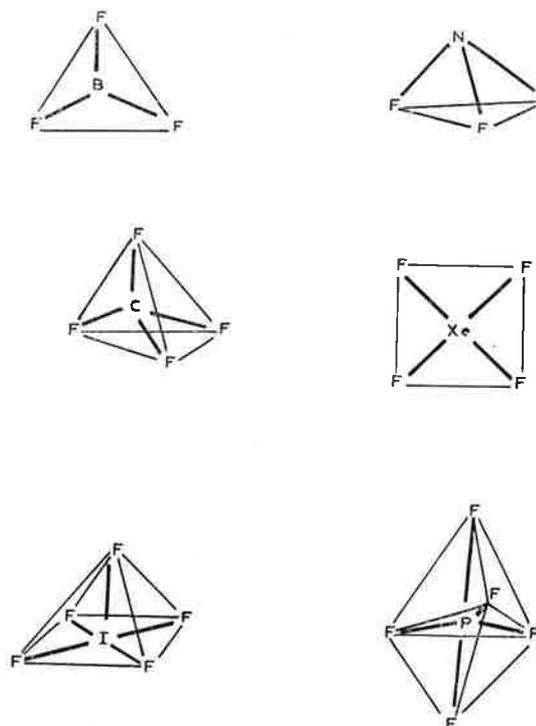


Figure 1.

Les formes de quelques molécules simples.

102° seulement. Nous voyons également dans la figure 1 que  $CF_4$  est une molécule tétraédrique alors que  $XeF_4$  est une molécule plane inscrite dans un carré; de même nous voyons que  $IF_5$  est une molécule pyramidale à base carrée et que  $PF_5$  par contre, a la forme d'une bipyramide trigonale.

Nous voudrions être capable de comprendre pourquoi ces paires de molécules apparemment similaires ont des formes différentes et pouvoir prédire la forme de n'importe laquelle de type  $AX_n$ . A l'heure actuelle la grande majorité des chimistes discute de la géométrie des molécules au moyen de la théorie d'hybridation et nombre d'entre eux croit détenir ainsi l'explication de cette géométrie. En fait, il faut dire clairement que la théorie de l'hybridation n'est qu'une description et pas du tout une explication de la géométrie des molécules. Nous donnerons plus loin quelques limitations de cette théorie et la comparerons à celle de la V.S.E.P.R.

### Compter les paires d'électrons

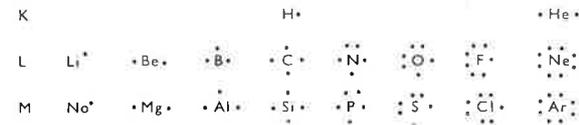
Dans la vaste majorité des molécules stables, il y a un nombre pair d'électrons et l'on peut considérer que ces électrons sont associés en paires. C'est en fait une conséquence du principe d'exclusion de Pauli, qui permet à deux électrons et pas à plus de deux de se trouver dans une même région d'espace pourvu qu'ils aient des spins opposés. On peut appeler la région de l'espace où se trouve une paire d'électrons une orbitale, bien que cela ne soit pas la définition exacte d'une orbitale.

D'après la théorie V.S.E.P.R. la géométrie des molécules c'est-à-dire l'arrangement des liaisons autour d'un atome central dépend directement de l'arrangement des paires d'électrons, dans la couche externe, ou couche de valence. Cet arrangement dépend à son tour du nombre total de telles paires d'électrons, dans la couche de valence. Par conséquent, pour comprendre et pour prédire la géométrie des molécules  $AX_n$ , il faut tout d'abord compter le nombre de paires d'électrons dans la couche de valence de l'atome central A.

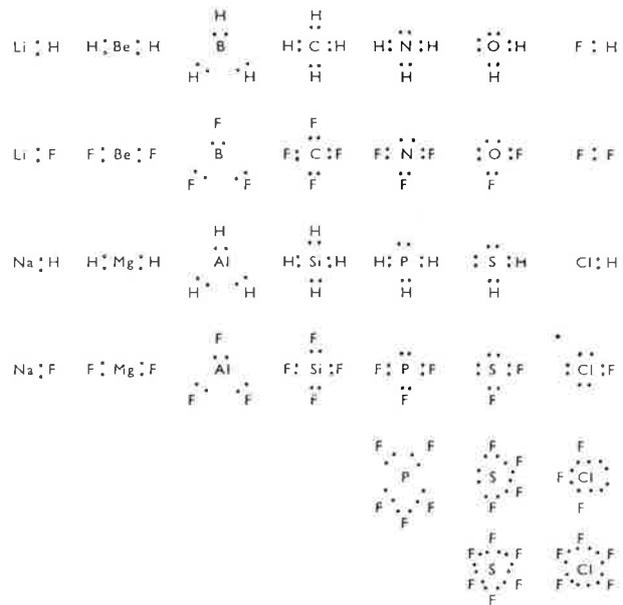
Pour notre discussion initiale, nous nous limiterons aux éléments de la seconde et de la troisième rangée de la table périodique. Les configurations électroniques de la couche de valence la plus externe de ces éléments sont illustrées dans la figure 2. Dans ces représentations appelées diagrammes de Lewis, on ne fait figurer que les électrons des couches externes. Le noyau et les couches internes complètes, sont appelés le cœur de l'atome. Nous avons indiqué également dans la figure 2, les hydrides et les fluorures de chaque élément. Étant donné que la faible taille de la couche électronique limite à un maximum de 4, le nombre de paires électroniques qu'elle peut contenir, les éléments du Li au Ne ont de une à quatre paires d'électrons dans la couche de valence de leurs composés stables. On constate que dans  $CH_4$  et  $CF_4$ , il y a quatre paires électroniques liantes dans la couche de valence de l'atome de carbone, que dans  $NH_3$  et  $NF_3$  il y a trois paires électroniques liantes, et une paire électronique libre (non liante) dans la couche de valence de l'azote tandis que dans la couche de valence de l'oxygène dans  $H_2O$  il y a deux paires électroniques liantes, et deux paires libres. La couche M est plus grande que la couche L, et peut contenir jusqu'à six paires électroniques. Ainsi, le phosphore forme les fluorures  $PF_3$  et  $PF_5$ , donc la paire d'électron non liante de  $PF_3$  est utilisée pour former deux liaisons additionnelles.

Le soufre, en principe pourrait former trois fluorures  $SF_2$ ,  $SF_4$  et  $SF_6$ . Seuls les deux derniers sont des composés stables. Le chlore par contre, forme les trois fluorures  $ClF$ ,  $ClF_3$ ,  $ClF_5$ . Nous constatons ainsi que dans

Figure 2. Configurations électroniques de la couche de valence pour quelques éléments.



Diagrammes électroniques pour quelques fluorures et hydrides.



A l'exception de  $BF_3$  les molécules déficientes en électrons des groupes I à III existent essentiellement sous la forme de dimères ou de hauts polymères dans leur état stable plutôt que comme les monomères montrés ici. Lorsqu'il y a une très grande différence d'électronégativité, entre l'atome central et le ligande ces polymères sont essentiellement décrits comme des cristaux ioniques par exemple  $(LiF)_n$  ou  $(Li^+F^-)_n$ .

\*  $SF_2$  n'est pas une molécule stable.

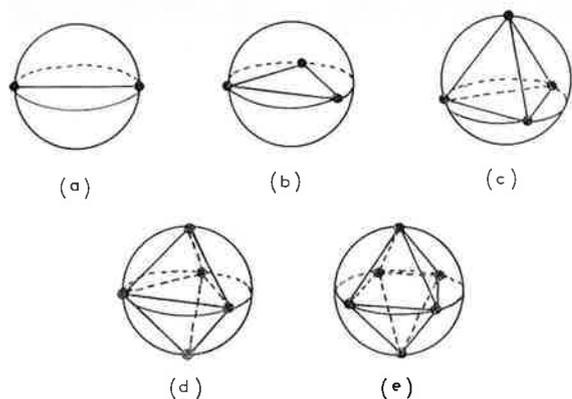
les couches de valence de ces éléments et pour leurs composés stables, il peut y avoir jusqu'à six paires électroniques parmi lesquelles, il y a un nombre variable de paires liantes et non liantes. Afin d'être capable de prédire la géométrie des composés des éléments des deux premières rangées de la table périodique, nous devons tout d'abord connaître les arrangements qui sont adoptés par un nombre de paires électroniques allant de deux à six paires dans une couche de valence.

### Arrangement des paires électroniques dans une couche de valence

L'arrangement le plus probable d'un nombre donné de paires électroniques est celui qui porte au maximum la distance entre eux; en d'autres termes les paires d'électrons dans la couche de valence, se comportent comme si elles se repoussaient mutuellement jusqu'à ce que leur distance soit maximum entre elles. Ceci est en fait la conséquence physique du principe de Pauli.

En faisant la supposition simplificatrice, qui pourra être modifiée plus tard si cela est nécessaire, que toutes les paires d'électrons dans une couche de valence sont à la même distance moyenne du noyau, nous pouvons utiliser comme modèle pour décrire l'arrangement des paires d'électrons une sphère avec un nombre de points donnés sur sa surface. Chacun de ces points peut se déplacer à la surface de la sphère jusqu'à ce que les distances entre chaque paire de points soient maximums. Chacun de ces points représente une paire d'électrons. Les arrangements ainsi obtenus pour deux à six points sur la sphère sont donnés sur la figure 3.

Certains de ceux-ci tels que l'arrangement trigonal plan



| Nombre de paires d'électrons | Arrangements         |
|------------------------------|----------------------|
| 2                            | Linéaire             |
| 3                            | Triangle équilatéral |
| 4                            | Tétraèdre            |
| 5                            | Bipyramide trigonale |
| 6                            | Octaèdre             |

Figure 3.

Arrangements, maximisant la distance de points à la surface d'une sphère :

- a) 2 points - linéaire; b) 3 points - triangle équilatéral;  
 c) 4 points - tétraèdre; d) 5 points - bipyramide trigonale;  
 e) 6 points - octaèdre.

de trois paires d'électrons et même probablement tétraédrique, concernant quatre paires d'électrons sont peut-être évidents. Le fait qu'ils conduisent à des distances maximums entre les points peut être aisément démontré par la géométrie élémentaire. Nous voyons que les deux paires d'électrons ont un arrangement linéaire, trois paires un arrangement trigonal plan, quatre paires un arrangement tétraédrique, cinq paires l'arrangement d'une bipyramide trigonale, six paires un arrangement octaédrique.

Ces arrangements des paires d'électrons peuvent être aussi illustrés très simplement par un autre modèle, ainsi que cela est donné dans la figure 4.

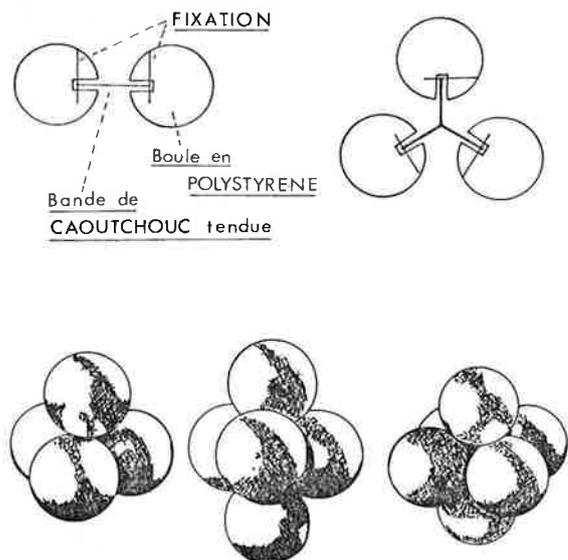


Figure 4.

Construction des modèles pour illustrer l'arrangement des paires d'électron selon le modèle de la sphère rigide et représentation selon ce modèle des arrangements tétraédrique, bipyramide trigonale et octaédrique.

Dans ce modèle, chaque paire d'électron est représentée par une sphère légère et rigide, en polystyrène expansé; il est appelé le modèle de la sphère rigide. Ces sphères sont jointes ensemble par deux ou trois au moyen d'une bande élastique maintenue en place par une fixation rigide (voir figure 4). La bande élastique représente l'attraction du cœur central de l'atome pour la paire d'électrons. On imagine que le cœur central est situé exactement au milieu de la bande élastique.

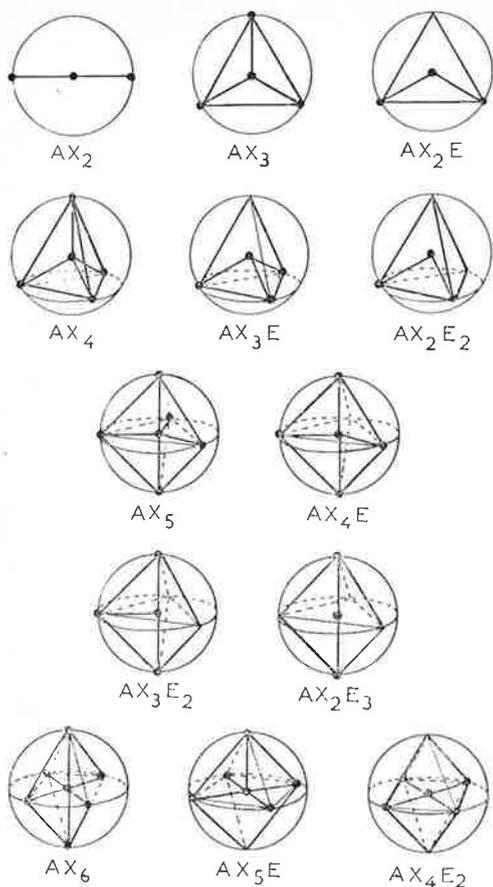
On peut joindre deux paires de sphères rigides en tortillant les bandes élastiques et démontrer rapidement que les quatre paires, c'est-à-dire les quatre paires d'électrons adoptent un arrangement tétraédrique. Les systèmes à deux et à trois sphères rigides peuvent être combinés ensemble pour représenter une couche de valence à cinq paires d'électrons et l'on voit alors que ce système adopte un arrangement en forme de bipyramide trigonale. Deux systèmes à trois paires peuvent être joints pour représenter une couche de valence à six électrons. Ce système adopte un arrangement octaédrique. A nouveau, si l'ensemble de cinq ou six sphères rigides est forcé en un autre arrangement, on peut montrer que cet arrangement est instable en agitant légèrement le modèle qui reprend en effet une forme stable bipyramide trigonale ou octaédrique. Ceci est le cas par exemple, avec l'arrangement en forme de pyramide à base carrée du système à cinq paires d'électrons, qui est souvent considérée comme une forme possible pour les molécules pentacoordinées. En fait, ce modèle des sphères rigides montre qu'il est moins stable que la bipyramide trigonale. Nous pouvons maintenant utiliser les arrangements des paires d'électrons, pour prédire la forme des molécules des éléments de la seconde et troisième rangée de la table périodique.

### Prédiction des formes moléculaires

#### a) Molécules avec des liaisons simples

Toutes les formes moléculaires possibles qui peuvent provenir d'une couche de valence, contenant jusqu'à 6 paires d'électrons, sont résumées dans la figure 5. Les différents types de molécules que nous voulons discuter peuvent être convenablement décrites en utilisant la nomenclature suivante. L'atome central est désigné par A, le coordinaat par X, et la paire d'électrons libre par E. Ainsi, deux paires d'électrons dans une couche de valence ont un arrangement colinéaire, une molécule  $AX_2$ , par exemple,  $BeCl_2$  est prévue linéaire. Pour une couche de valence à trois paires d'électrons qui a un arrangement triangulaire équilatéral plan, nous devons avoir une molécule triangulaire plane  $AX_3$  telle que  $BF_3$  ou une molécule angulaire  $AX_2E$  telle que  $SnCl_2$  dans laquelle il y a deux paires liantes d'électrons formant un angle de  $120^\circ$ , ce qui conduit à une molécule angulaire, avec une troisième paire non liante occupant le troisième angle du triangle équilatéral.

Pour quatre paires d'électrons qui ont un arrangement tétraédrique nous devons avoir une molécule tétraédrique  $AX_4$  telle que  $CF_4$  ou  $CH_4$ , ou bien une molécule pyramide trigonale  $AX_3E$  telle que  $NH_3$  ou  $NF_3$  ou bien une molécule angulaire  $AX_2E_2$  telle que  $H_2O$ . Cinq paires d'électrons ont l'arrangement d'une bipyramide trigonale et nous noterons immédiatement que les cinq sommets de la bipyramide trigonale ne sont pas équivalents (fig. 6). Deux sont en effet axiaux, et trois équatoriaux, de telle sorte que différentes formes moléculaires peuvent être ainsi obtenues suivant que les paires libres occupent des positions axiales ou équatoriales. En fait les structures correctes peuvent être prédites en utilisant la règle selon laquelle les paires d'électrons libres occupent toujours les positions



| Nombre de paires d'électrons | Arrangements         | Nombre de paires libres | Type de molécules              | Formes des molécules                              | Exemples          |
|------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------|---|-------------------|
| 2                            | Linéaire             | 0                       | AX <sub>2</sub>                | Linéaire  | BeCl <sub>2</sub> |
| 3                            | Triangle équilatéral | 0                       | AX <sub>3</sub>                | Triangle équilatéral                              | BF <sub>3</sub>   |
| 4                            | Tétraèdre            | 1                       | AX <sub>3</sub> E              | Forme V   | SNCl <sub>2</sub> |
|                              |                      | 0                       | AX <sub>4</sub>                | Tétraèdre   | CCl <sub>4</sub>  |
|                              |                      | 1                       | AX <sub>3</sub> E              | Pyramide trigonale                                | NF <sub>3</sub>   |
|                              |                      | 2                       | AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub> | Forme V   | H <sub>2</sub> O  |
| 5                            | Bipyramide trigonale | 0                       | AX <sub>5</sub>                | Bipyramide trigonale                              | PCl <sub>5</sub>  |
|                              |                      | 1                       | AX <sub>4</sub> E              | Forme SF <sub>4</sub> (symétrie C <sub>2v</sub> ) | SF <sub>4</sub>   |
|                              |                      | 2                       | AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub> | Forme T   | ClF <sub>3</sub>  |
| 6                            | Octaèdre             | 3                       | AX <sub>3</sub> E <sub>3</sub> | Linéaire  | XeF <sub>2</sub>  |
|                              |                      | 0                       | AX <sub>6</sub>                | Octaèdre  | SF <sub>6</sub>   |
|                              |                      | 1                       | AX <sub>5</sub> E              | Pyramide à base carrée                            | IF <sub>5</sub>   |
|                              |                      | 2                       | AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub> | Carré   | XeF <sub>4</sub>  |

Figure 5.

Prédiction de la forme de toutes les molécules contenant jusqu'à 6 paires d'électrons dans leur couche de valence et ayant cette couche de valence sphérique.

équatoriales de la bipyramide trigonale. La justification de cette règle sera présentée plus tard.

Sur cette base, nous voyons qu'une molécule AX<sub>5</sub> a une forme bipyramide trigonale, une molécule AX<sub>4</sub>E a une forme de symétrie plus faible (C<sub>2v</sub>) qui n'a pas de nom familier mais peut être appelée disphénoïde ou tout simplement forme SF<sub>4</sub>. Une molécule AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub> telle que ClF<sub>3</sub> a également une forme non symétrique, qui est quelquefois décrite comme une forme en T. A la limite de cette série, une molécule AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub> telle que XeF<sub>2</sub> est linéaire avec trois paires non liantes, occupant les positions équatoriales de la bipyramide trigonale (fig. 6).

L'arrangement octaédrique des paires d'électrons peut conduire à une molécule octaédrique AX<sub>6</sub> telle que SF<sub>6</sub>,

à une molécule pyramidale à base carrée AX<sub>5</sub>E telle que IF<sub>5</sub> et à une molécule plan carré AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub> telle que XeF<sub>4</sub>. En principe, dans une molécule AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub>, les deux paires libres peuvent être soit en position *cis*, soit en position *trans*, et nous devons introduire ici une nouvelle règle : quand les paires d'électrons libres peuvent occuper, dans l'octaèdre par exemple, les positions différentes mais géométriquement équivalentes, elles se placent toujours aussi loin que possible l'une de l'autre. Ainsi, dans la molécule AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub> on trouve toujours les paires libres dans la position *trans* (fig. 6).

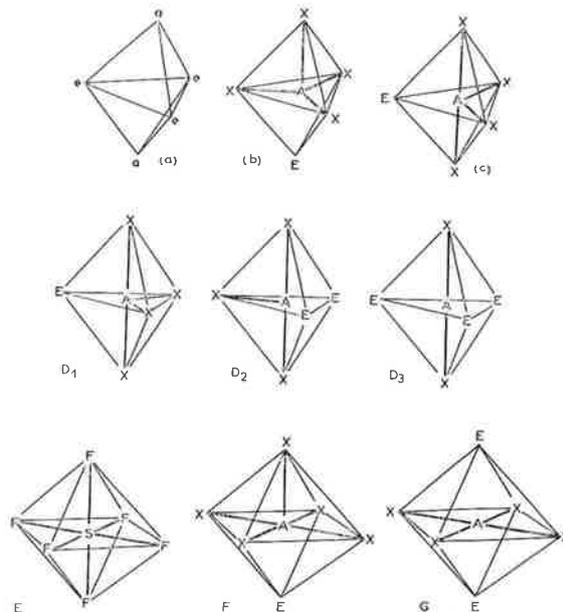


Figure 6.

a) Positions axiales « a » et équatoriales « e » d'une bipyramide trigonale; b) et c) sont les formes possibles d'une molécule de type AX<sub>4</sub>E.

La conformation préférentielle étant c).

D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> sont respectivement les conformations des molécules de type AX<sub>4</sub>E, AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub> et AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub>.

E est une molécule octaédrique par exemple SF<sub>6</sub>.

F est une molécule pyramidale à base carrée AX<sub>5</sub>E, par exemple BrF<sub>5</sub>.

G est une molécule plane carrée de type AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub>, par exemple XeF<sub>4</sub>.

### b) Ions

Nous avons jusqu'ici limité notre discussion aux molécules neutres, mais les structures des ions suivent exactement les mêmes lois et quelques exemples sont donnés sur la figure 7. Par exemple, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est une molécule tétraédrique comme CH<sub>4</sub> avec laquelle elle est iso-électronique. On peut prédire que CH<sub>3</sub><sup>+</sup> aura la forme d'une pyramide comme NF<sub>3</sub>, et que SF<sub>3</sub><sup>+</sup> aura la même forme.

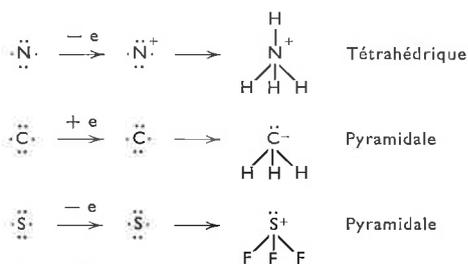


Figure 7.

Structure de quelques ions.

### c) Liaisons multiples

De nombreuses molécules ont des coordinats liés à l'atome central, par des liaisons doubles ou triples. On peut traiter facilement ces cas là, au moyen d'une petite extension des règles que l'on a présentées jusqu'ici. Une double liaison est formée de deux paires d'électrons

partagée comme dans  $C_2H_4$ . Une triple liaison est formée de trois paires d'électrons partagée comme dans  $N_2$ . Pour appliquer les règles ci-dessus, pour prédire la forme générale de ces molécules, il faut simplement supposer qu'une liaison double ou une liaison triple prend seulement la place d'une liaison simple de sorte que la géométrie moléculaire est déterminée par le nombre total de « liaisons » et de paires libres autour de l'atome central, une liaison double ou triple comptant seulement comme une seule liaison. Les différentes formes possibles pour les molécules contenant des liaisons multiples sont résumées dans le tableau 1. Par exemple, les molécules  $AX_2$  n'ayant que deux liaisons et aucune paire libre comme  $CO_2$  et  $HCN$ , sont linéaires. Les molécules  $AX_3$  planaires comprennent  $COCl_2$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ .

Tableau 1.

Tableau récapitulatif donnant la forme des molécules contenant une ou plusieurs liaisons multiples.

| Nombre total de liaisons et de paires libres | Arrangement          | Nombre de liaisons | Nombre de paires libres | Forme moléculaire    | Exemples                           |
|--|----------------------|--------------------|-------------------------|----------------------|------------------------------------|
| 2  | LINEAIRE             | 2                  | 0                       | LINEAIRE             | $O=C=O$ $H-C\equiv N$              |
| 3  | Triangulaire         | 3                  | 0                       | Triangulaire         | $Cl-C(=O)-N=O$ $O=S=O$             |
|  |                      | 2                  | 1                       | FORME -V             | $O=S(=O)-O-N=O$ $O=C=O$            |
| 4  | Tétraèdre            | 4                  | 0                       | TETRAEDRE            | $Cl-C(=O)-Cl$ $C(=O)-Cl$ $N(=O)-F$ |
|  |                      | 3                  | 1                       | PYRAMIDE TRIGONALE   | $O=S(=O)-Cl$ $O=C(=O)-O^-$         |
|  |                      | 2                  | 2                       | FORME -V             | $O=C(=O)-O^-$ $O=C(=O)-Xe$         |
| 5  | Bipyramide trigonale | 5                  | 0                       | Bipyramide trigonale | $F-S(=O)-F$                        |
|  |                      | 4                  | 1                       | TETRAEDRE IRREGULIER | $O=Xe:$ $O=I-O$                    |
| 6  | Octaèdre             | 6                  | 0                       | OCTAEDRE             | $F-I-F$ $HO-I-OH$                  |

La molécule  $SOCl_2$ , est un exemple d'une molécule  $AX_3E$  pyramidale triangulaire,  $SO_2F_2$  et  $SNF_3$  sont des exemples de molécules  $AX_4$  tétraédriques.  $SOF_4$  est un exemple de molécule bipyramide triangulaire de type  $AX_5$ . Dans de telles molécules bipyramide triangulaire les coordinats liés par des liaisons multiples de même que les paires libres occupent de façon préférentielle les sites équatoriaux.  $XeOF_4$  est une molécule de type  $AX_5$  c'est-à-dire une pyramide à base carrée dans laquelle l'atome d'oxygène doublement lié à nouveau se comporte comme une paire libre et occupe une position *trans* par rapport à la paire libre.

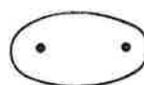
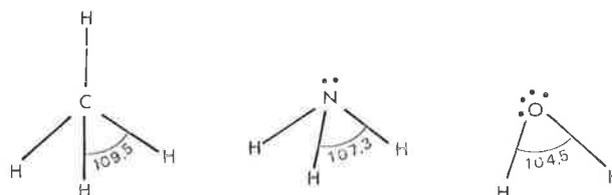
La discussion que nous venons d'avoir jusqu'ici souligne clairement que le schéma donné dans la figure 5, est un résumé très important de la forme de toutes les molécules de type  $AX_n$  avec  $n$  inférieur ou égal à 6 incluant les ions positifs et négatifs, ainsi que les molécules contenant des liaisons triples ou doubles. On ne trouve en effet, que quatre ou cinq molécules parmi des milliers existantes dont la forme n'est pas correctement prédite par les règles résumées par la figure 5.

### Les effets de non-équivalence des paires électroniques

#### a) Paires électroniques liantes et non liantes

Les règles que nous avons discutées jusqu'ici nous permettent de prédire la forme générale d'une molécule quelconque  $AX_nE_m$  avec  $n + m$  inférieur ou égal à 6. Par

exemple, les formes des molécules  $CH_4$ ,  $NH_3$  et  $H_2O$  sont toutes basées sur l'arrangement tétraédrique, de quatre paires d'électrons dans la couche de valence, et, on pourrait prévoir par conséquent qu'elles ont un angle de liaison de  $109,5^\circ$ , mais en fait, cet angle de liaison décroît dans la série  $CH_4$  ( $109,5^\circ$ ) >  $NH_3$  ( $107,5^\circ$ ) >  $H_2O$  ( $104,5^\circ$ ) : figure 8. Ceci est une conséquence du fait qu'une paire libre non liante occupe plus d'espace dans la couche de valence qu'une paire d'électrons liants. Étant donné qu'une paire liante est sous l'influence de deux cœurs



ORBITALE LIANTE



ORBITALE NON LIANTE

Figure 8.

Angles de liaisons dans les hydrures  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  ainsi que la forme des orbitales liantes et non liantes.

positifs, elle occupe une orbitale, en fait une région de l'espace plus petite et plus mince (en forme de saucisse), qu'une paire libre parce que celle-ci n'est sous l'influence que d'un seul noyau. Une paire libre est donc plus grosse, plus étendue, qu'une paire liante. Ainsi une paire libre occupe plus d'espace dans la couche de valence qu'une paire liante et par conséquent, l'angle entre une paire libre et une paire liante voisine est plus grand que l'angle entre deux paires liantes (figure 9). C'est ainsi qu'en passant de  $CH_4$  à  $NH_3$  par exemple, une paire liante est remplacée par une paire non liante et par conséquent l'angle entre les paires liantes diminue un peu,

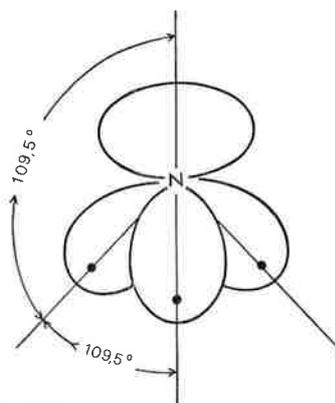


Figure 9.

Orbitales liantes et non liantes dans la molécule d'ammoniac. Le volume important de l'orbitale non liante comprime les orbitales liantes et diminue ainsi la valeur théorique ( $109,5^\circ$ ) de l'angle d'un tétraèdre régulier qu'elles font entre elles.

jusqu'à  $107,3^\circ$ . En passant à la molécule  $H_2O$  une autre paire liante est remplacée par une paire libre non liante et l'angle entre les deux paires liantes décroît encore plus, jusqu'à  $104,5^\circ$ . Nous donnerons comme autre exemple, le cas des molécules  $AX_5E$  telles que  $TeF_5^-$ ,  $BrF_5$  et  $XeF_5^+$ , dans lesquelles la paire électronique non liante repousse les quatre paires liantes formant la base de la pyramide carrée. Cette répulsion entraîne d'une part la

diminution des angles de liaison qui prennent ainsi des valeurs inférieures à la valeur théorique de  $90^\circ$  et d'autre part, une augmentation de la longueur des liaisons équatoriales que l'on note anormalement plus longues que les liaisons axiales (figures 10 et 11).

La grosseur d'une paire libre est également responsable de la règle qui a déjà été donnée auparavant selon laquelle les paires libres occupent les sommets équatoriaux d'une bipyramide triangulaire. Étant donné que les sommets équatoriaux et axiaux d'une bipyramide triangulaire ne sont pas équivalents et qu'un sommet équatorial n'a que deux sommets voisins à  $90^\circ$ , tandis qu'un sommet axial a trois sommets voisins à  $90^\circ$  on peut constater qu'il y a plus d'espace disponible autour d'un sommet équatorial que d'un sommet axial, et en conséquence, les paires électroniques libres plus volumineuses préféreront occuper les sommets équatoriaux d'une bipyramide triangulaire.

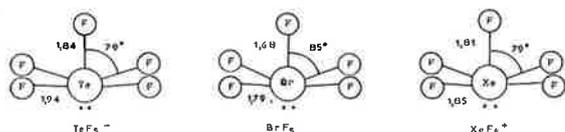


Figure 10.

Structure de quelques molécules ou ions de type  $AX_5E$ .

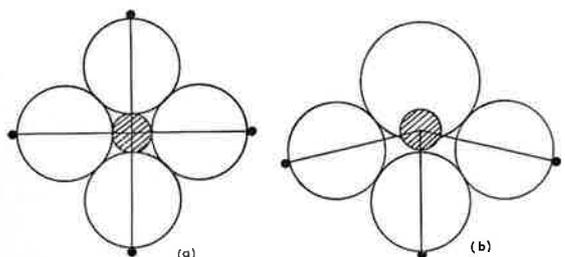


Figure 11.

Section à travers un arrangement octaédrique de 6 paires d'électrons illustrant l'effet d'une paire d'électrons non liante, sur la longueur et les angles de liaison : a) 6 paires d'électrons équivalentes ; b) 5 paires d'électrons liantes et 1 paire non liante. Les 4 paires liantes adjacentes à la paire libre sont poussées par la paire non liante et éloignées du cœur de l'atome davantage que ne l'est la paire électronique liante située en *trans* par rapport à la paire non liante.

### b) Effet de l'électro-négativité des ligands

La dimension d'une paire liante dépend de l'électronégativité des atomes qui lui sont liés ; son volume diminue au fur et à mesure que l'électronégativité des atomes liés augmente (figure 12).

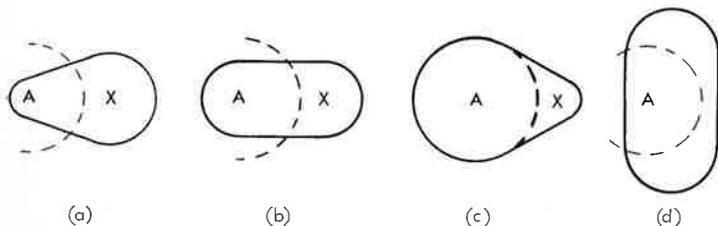


Figure 12.

Effet de l'électronégativité des ligands X sur l'espace occupé par les paires d'électrons liantes dans la couche de valence d'un atome central A : a) l'électronégativité de X est plus grande que celle de A ; b) égale à celle de A ; c) plus faible que celle de A ; d) cas hypothétique où l'électronégativité de X est égale à zéro ; c'est le cas où la paire d'électron est non liante sur A.

Pour un atome central A la taille de la paire liante décroît lorsque l'électronégativité du coordinaat X croît. Il en résulte que les angles entre les paires liantes diminuent. Ainsi, par exemple, l'angle de liaison dans  $NF_3$  est plus petit que dans  $NH_3$ , l'angle de liaison dans  $OF_2$  est

plus petit que celui de  $OH_2$  et l'angle de liaison décroît dans la série  $PI_3, PBr_3, PCl_3, PF_3$  (tableau 2).

Tableau 2.

Effet de l'électronégativité des ligands sur les angles de liaison

|         |               |          |               |          |               |         |              |
|---------|---------------|----------|---------------|----------|---------------|---------|--------------|
| $H_2O$  | $104,5^\circ$ | $F_2O$   | $103,2^\circ$ | $NH_3$   | $107,3^\circ$ | $NF_3$  | $102^\circ$  |
| $PI_3$  | $102^\circ$   | $PBr_3$  | $101,5^\circ$ | $PCl_3$  | $100,3^\circ$ | $PF_3$  | $97,8^\circ$ |
| $AsI_3$ | $100,2^\circ$ | $AsBr_3$ | $99,7^\circ$  | $AsCl_3$ | $98,7^\circ$  | $AsF_3$ | $96,0^\circ$ |

L'influence de l'électronégativité d'un coordinaat sur la grandeur des paires électroniques liantes explique une autre caractéristique des molécules bipyramides triangulaires. Les coordinaats les moins électronégatifs sont liés par les paires électroniques les plus volumineuses, en conséquence, ils occupent toujours les positions équatoriales qui ont un espace disponible plus important, laissant aux coordinaats les plus électronégatifs liés par des paires électroniques, plus petites, les positions axiales. Par exemple, dans la molécule  $PF_3Cl_2$ , le chlore étant moins électronégatif que le fluor, le seul isomère observé jusqu'à présent est celui dans lequel les atomes de chlore occupent les positions équatoriales (figure 13).

Structure de  $PF_3Cl_2$



Figure 13.

### c) Liaisons multiples

Étant donné qu'une double liaison se compose de deux paires d'électrons partagés, il est évident qu'une telle liaison qui contient quatre électrons doit être plus volumineuse qu'une simple liaison (figure 14). Une telle orbite composant la double liaison aura approximativement la forme de deux sphères écrasées

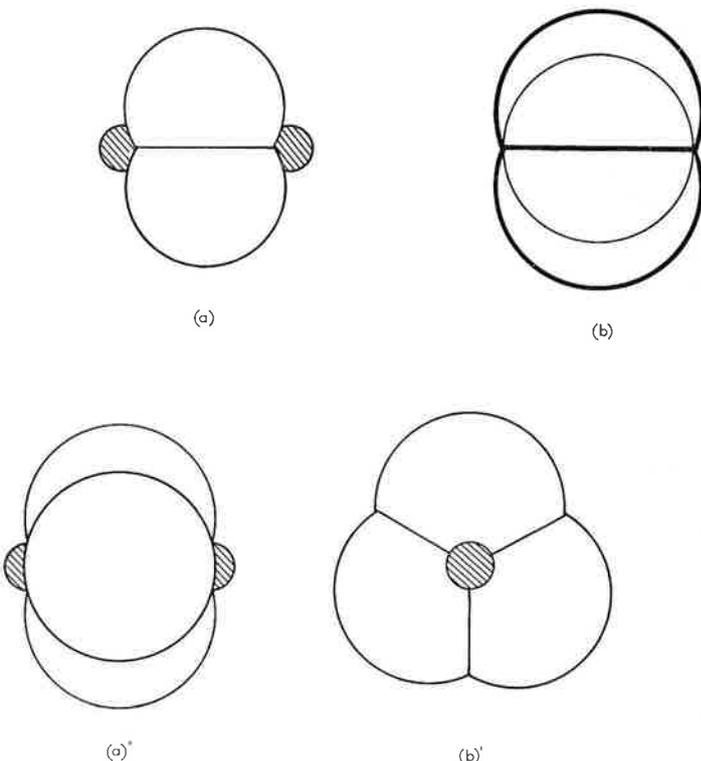


Figure 14.

a) Forme approximativement ellipsoïdale d'une orbite correspondant à une double liaison ; b) comparaison entre taille et forme d'une orbite correspondant à une double liaison (trait épais) avec la forme approximativement sphérique d'une orbite correspondant à une liaison simple (trait fin).  
Orbite correspondant à une triple liaison : a') vue de côté ; b') vue dans l'axe.

l'une contre l'autre, c'est-à-dire la forme approximative d'une ellipsoïde ou d'un citron. On doit noter que cette description d'une double liaison correspond au schéma classique de deux liaisons bananes et ne présente à première vue aucune ressemblance avec l'image d'une liaison sigma et d'une liaison Pi actuellement au goût du jour, parmi la plupart des chimistes, en particulier les chimistes organiciens. On doit indiquer cependant que ces deux descriptions sont complètement équivalentes et indistinguables. Pour discuter de la géométrie moléculaire la description utilisant la liaison banane est souvent plus commode alors que en terme d'énergie ou de réactivité, la description sigma-Pi peut être plus convenable. L'équivalence des deux descriptions peut être envisagée de la façon suivante : on peut former les hybrides à partir d'orbitales moléculaires sigma et Pi exactement de la même manière que l'on forme les hybrides à partir des orbitales *s* et *p*. En faisant, cela on obtient deux orbitales qui sont localisées une au-dessus et l'autre au-dessous de l'axe C-C ce qui correspond exactement aux orbitales bananes localisées que nous avons décrites figure 15.

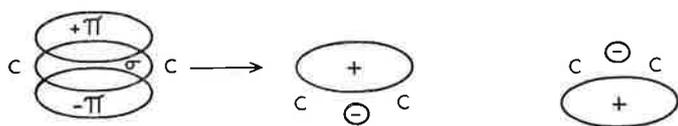
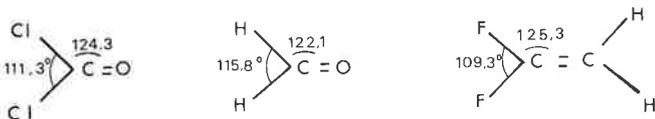


Figure 15.

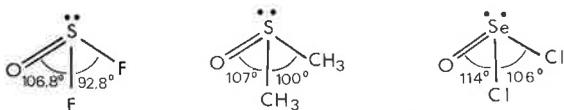
Description d'une double liaison selon le schéma  $\sigma\pi$  ou en utilisant le schéma classique de deux liaisons bananes.

Une liaison triple formée de trois paires électroniques est une ellipsoïde aplatie ayant la forme d'un pet de nonne ou d'une citrouille (figure 14 a', b'). Le volume important d'une liaison double ou triple entraîne que les angles formés par ces liaisons sont plus grands que ceux, formés par des simples liaisons autour du même atome central. Quelques exemples sont donnés dans la figure 16. Ainsi, pour des molécules trigonales planes  $AX_3$  contenant une double liaison l'angle entre les simples liaisons est inférieur, à  $120^\circ$ , tandis que l'angle impliquant la double liaison est plus grand que  $120^\circ$ . Pour des molécules de type  $AX_3E$  telles que  $SOF_2$  et  $SeOCl_2$ , l'angle entre les simples liaisons est à nouveau plus petit que les angles impliquant la double liaison. De même dans les molécules tétraédriques,  $AX_4$  impliquant une double liaison, les angles faisant intervenir la liaison multiple sont plus grands que les angles entre les

#### MOLECULES $AX_3$



#### MOLECULES $AX_3E$



#### MOLECULES $AX_4$

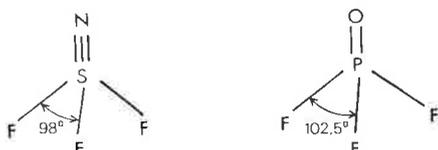


Figure 16.

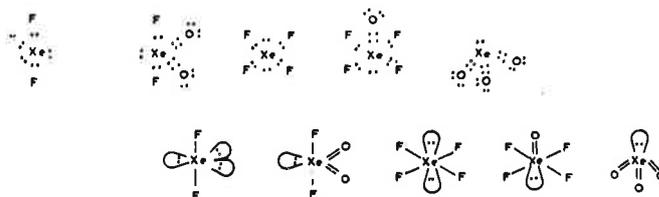
Angles de liaisons dans des molécules contenant des liaisons multiples.

simples liaisons. Si l'on compare  $POF_3$  et  $NSF_3$ , nous voyons que l'orbitale contenant la liaison triple SN occupe plus d'espace que l'orbitale contenant la liaison double PO, il en résulte que l'angle FSF est plus petit que l'angle FPF.

#### Composés de gaz rares

Quand les composés des gaz rares ont été découverts, de nombreux chimistes, ont pensé que ces composés devaient posséder des liaisons insolites d'un genre nouveau. La plupart accepte maintenant qu'il n'y a rien d'extraordinaire en ce qui concerne les liaisons dans ces composés intéressants et que certainement leurs structures peuvent être aisément et correctement prédites au moyen des règles que nous venons de discuter. En fait, la synthèse continue de nouveaux composés des gaz rares a donné une rare occasion de prédire la structure de nouvelles molécules intéressantes, mais relativement simples.

Dans tous les cas, les prévisions de la théorie V.S.E.P.R. ont été confirmées par les résultats de détermination de structure. Étant donné que les gaz rares ont 8 électrons dans la couche de valence, cela vaut la peine de faire ressortir que la couche de valence dans leur composé doit toujours contenir au moins 5 paires électroniques. Les diagrammes de Lewis, pour quelques-uns de ces composés sont donnés sur la figure 17 ainsi que des exemples de divers types de structure.



| Arrangement d'orbitales | Bipyramide triangulaire | Bipyramide triangulaire | Octaédrique | Octaédrique            | Tétraédrique                 |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|------------------------|------------------------------|
| Forme de la molécule    | Linéaire                | « $SF_6$ »              | Plan carré  | Pyramide à base carrée | Pyramide à base triangulaire |
|                         | $AX_2E_3$               | $AX_6E$                 | $AX_4E_2$   | $AX_5E$                | $AX_3E$                      |

Figure 17.

Diagrammes électroniques et géométrie de quelques composés du xénon.

#### Comparaison avec la théorie de l'hybridation

Nous savons que l'on ne peut pas expliquer la forme tétraédrique de la molécule de méthane en utilisant l'image très simple dans laquelle on fait recouvrir les orbitales des 4 hydrogènes avec les orbitales  $2s$  et  $2p$  du carbone. La structure tétraédrique du méthane impose pour le carbone un ensemble de 4 orbitales hybrides  $sp^3$  équivalentes, et dirigées selon les 4 axes d'un tétraèdre.

Cette représentation est seulement une description simple et utile des liaisons dans la molécule de méthane mais n'est pas une explication satisfaisante pour dire que la molécule de méthane est tétraédrique c'est-à-dire, qu'elle ne donne pas les raisons pour lesquelles les quatre paires d'électrons ont un arrangement tétraédrique. En accord avec la théorie V.S.E.P.R. cet arrangement est déterminé par l'opération du principe d'exclusion de Pauli dont la conséquence physique est que les électrons de même spin tendent à rester séparés dans l'espace, ce qui nous amène à la conclusion que

quatre paires d'électrons dans la couche de valence, de l'atome central d'une molécule  $AX_n$ , adoptent toujours un arrangement tétraédrique.

Les limites de la théorie de l'hybridation pour expliquer la forme moléculaire apparaissent très clairement dans le cas de la molécule d'eau. Dans ce cas, il n'y a aucune raison *a priori*, de choisir un ensemble particulier d'orbitales hybrides. On a la liberté d'opter pour deux orbitales  $p$ , pour former les deux liaisons OH qui naturellement conduirait à un angle de liaison de  $90^\circ$  ou bien, on peut choisir un ensemble, d'orbitales hybrides  $sp^3$  en en utilisant deux pour les liaisons et deux pour les paires libres, auquel cas on devrait s'attendre à un angle de liaison de  $109^\circ 5'$ ; ou bien on peut même choisir un ensemble de deux orbitales hybrides  $sp$ ; laissant les paires libres dans les orbitales  $p$  pures, les liaisons formeraient alors un angle de  $180^\circ$ , et la molécule serait linéaire. C'est seulement parce qu'il est bien connu que l'angle de liaison de l'eau est de  $104,5^\circ$  que l'on choisit la description orbitale  $sp^3$  comme étant la description approximative la plus appropriée des liaisons dans la molécule de l'eau.

Si l'on veut être plus précis, on peut supposer que les orbitales de liaison ont un peu plus le caractère  $p$  que les paires libres qui, en conséquence, ont un peu plus de caractère  $s$  que les hybrides  $sp^3$ . Il n'y a pas de système pour choisir entre les différents ensembles d'orbitales hybrides possibles pour décrire la molécule de l'eau à moins qu'on connaisse l'angle de liaison expérimental. Donc, il est clair que la théorie orbitale hybride ne prédit pas la forme de la molécule de l'eau. Au contraire la théorie V.S.E.P.R. prédit clairement et simplement que la molécule de l'eau sera angulaire avec un angle de liaison légèrement inférieur à l'angle tétraédrique, de  $109,5^\circ$ . On ne peut pas prédire l'angle de liaison exact mais aucune théorie simple ne peut le faire, et la prédiction exacte d'angle de liaison même pour les molécules aussi simples que celle de l'eau reste un problème que les chimistes théoriciens avec l'aide des plus grands ordinateurs n'ont pas encore résolu avec succès.

Un autre exemple est fourni par les molécules  $AX_5$  pour lesquelles les deux structures habituellement considérées comme possibles sont les pyramides carrées et bipyramides trigonales. Afin de décrire cinq liaisons covalentes dans de telles molécules, il est habituel, dans la théorie de l'hybridation des orbitales, d'utiliser un ensemble d'orbitales hybrides  $sp^3d$  formé de cinq orbitales atomiques, c'est-à-dire  $1s$ ,  $3p$  et  $1d$ . Un problème surgit immédiatement par le fait que les 5 orbitales  $d$  ne sont pas toutes équivalentes. Si l'on choisit en effet parmi les orbitales  $d$  l'orbitale  $d_{2z}$  on obtient

un ensemble de 5 orbitales hybrides ayant la forme d'une bipyramide trigonale. Mais si l'on choisit l'orbitale  $d_{xy}$ , on obtient un ensemble d'orbitales hybrides orientées selon une pyramide à base carrée. La théorie de l'hybridation ne fournit aucun moyen de choisir entre ses deux possibilités et par conséquent, ne prédit pas la structure des molécules penta-coordonnées.

Au contraire, la théorie V.S.E.P.R. prédit que les molécules  $AX_5$  des éléments de non transition seront des bipyramides trigonales et d'ailleurs, elle explique aussi les formes des molécules du type  $AX_4E$ ,  $AX_3E_2$  et  $AX_2E_3$ .

## Conclusion

Nous espérons que cet article a convaincu le lecteur que, en particulier pour l'enseignement de la chimie élémentaire la théorie V.S.E.P.R. est supérieure à la théorie de l'hybridation des orbitales. C'est une méthode qui permet à l'étudiant de comprendre les structures des molécules simples et avec laquelle il peut vraiment prédire les structures des molécules avec précision. La théorie de l'hybridation conduit à tort l'étudiant débutant à penser qu'il comprend les raisons pour lesquelles les molécules ont leurs structures telles qu'elles sont et le laisse incapable de prédire la structure des molécules qu'il n'a pas déjà rencontrées. L'opinion de l'auteur est que la théorie des orbitales hybrides ne devrait être enseignée qu'aux étudiants qui ont déjà une bonne connaissance de la géométrie moléculaire, acquise au moyen de la théorie V.S.E.P.R. Ils seront alors capables d'apprécier non seulement l'utilité de la description des liaisons à partir de l'hybridation des orbitales mais, aussi la faiblesse de cette théorie en particulier dans la mesure où elle cherche à prédire et à expliquer la géométrie moléculaire.

## Bibliographie

- (1) R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, 1972, Van Nostrand Reinhold, Londres.
- (2) R. J. Gillespie et R. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1957, **11**, 339.
- (3) R. J. Gillespie, *J. Chem. Ed.*, 1963, **40**, 295.
- (4) R. J. Gillespie, *J. Chem. Ed.*, 1970, **47**, 18.
- (5) R. J. Gillespie, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 1967, **6**, 819.

## Remerciements

Je voudrais remercier Monsieur le Professeur A. Commeyras d'avoir traduit cet article et de l'aide matérielle apportée pendant la rédaction.

## La nomenclature en analyse thermique

### I. Introduction

Lors de la première Conférence Internationale d'Analyse Thermique en 1965, un Comité, composé de R. C. MacKenzie (Président), C. J. Keatch (Secrétaire), J. P. Redfern et A. A. Hodgson, s'est constitué pour mettre au point les règles de nomenclature en analyse thermique.

Le rapport de ce Comité a été accepté à la seconde Conférence Internationale en 1968 et publié sur la décision du Conseil de l'I.C.T.A. (International Confederation for Thermal Analysis) \*.

On trouvera ci-dessous l'adaptation à la langue française de ces règles de nomenclature \*\*.

### II. Définitions et conventions

#### A. Généralités

L'analyse thermique constitue le terme général pour désigner un ensemble de techniques ayant en commun le fait de permettre la mesure, en fonction de la température, de grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon.

L'adjectif correspondant à analyse thermique est *thermoanalytique* (exemple : techniques thermoanalytiques).

Les termes « thermoanalyse » et « thermographie » ne sont plus admis.

#### B. Techniques adaptées à l'étude des variations de masse : techniques thermogravimétriques

##### 1. Techniques dynamiques

Thermogravimétrie (TG) \*\*\*

Technique permettant de mesurer en fonction du temps ( $t$ )

\* *Talanta*, 1969, 16, 1227-1230.

\*\* La traduction et l'adaptation ont été assurées par le sous-comité français de nomenclature. La composition de celui-ci était la suivante : P. Barret, E. Bonjour, J. Chabert, P. Cléchet, M. Ducros, P. C. Gravelle, M. Harmelin, J. Mercier, J. Rouquerol et H. Tachoire.

\*\*\* D'une manière générale, les abréviations ne doivent plus comporter de point. Dans le cas présent, on utilise donc l'abréviation TG (et non T.G.).

ou de la température (T) la masse d'un échantillon chauffé ou refroidi suivant un programme de température déterminé.

L'enregistrement est la courbe thermogravimétrique ou courbe TG \*. La masse doit être portée en ordonnée par valeurs croissantes vers le haut et  $t$  ou T en abscisse par valeurs croissantes vers la droite.

Thermogravimétrie en dérivation (TGD) \*\*

Technique donnant la dérivée première de la courbe thermogravimétrique en fonction soit du temps soit de la température.

L'enregistrement est la dérivée de la courbe thermogravimétrique ou courbe TGD. La dérivée doit être portée en ordonnée, les valeurs croissantes de la masse étant dirigées vers le haut et  $t$  ou T en abscisse par valeurs croissantes vers la droite.

## 2. Techniques statiques

Thermogravimétrie isobare

Technique permettant de mesurer à différentes températures la masse à l'équilibre d'un échantillon maintenu sous une pression partielle constante du ou des produits volatils.

L'enregistrement est la courbe thermogravimétrique isobare; la masse doit être portée en ordonnée par valeurs croissantes vers le haut et T en abscisse, par valeurs croissantes vers la droite.

Thermogravimétrie isotherme

Technique permettant de mesurer en fonction du temps la masse d'un échantillon maintenu à température constante.

L'enregistrement est la courbe thermogravimétrique isotherme; la masse doit être portée en ordonnée par valeurs croissantes vers le haut et  $t$  en abscisse par valeurs croissantes vers la droite.

### C. Techniques adaptées à l'étude des variations d'énergie

Analyse thermique simple \*\*\*

Technique permettant de mesurer, en fonction du temps, la température d'un échantillon placé dans une enceinte chauffée ou refroidie selon un programme de température déterminé.

Les courbes correspondantes (courbes d'analyse thermique simple à l'échauffement ou courbe d'analyse thermique simple au refroidissement) doivent être représentées en portant T en ordonnée par valeurs croissantes vers le haut et  $t$  en abscisse, par valeurs croissantes vers la droite.

Dérivées des courbes d'analyse thermique simple : ce sont les courbes représentant les variations de la dérivée première de la courbe d'analyse thermique simple par rapport au temps (c'est-à-dire  $dT/dt$ ) en fonction du temps ou de la température.

La fonction  $dT/dt$  doit être portée en ordonnée et  $t$  ou T en abscisse, par valeurs croissantes vers la droite.

\* Le mot « thermogramme » déjà utilisé en médecine, où il correspond à la technique de la thermographie, n'est plus admis.

\*\* L'expression « thermogravimétrie dérivée », incorrecte en français, ne doit plus être employée; l'adjectif « différentiel » doit être utilisé dans le sens de différence entre deux valeurs d'une même grandeur; « dérivé » doit conserver son sens mathématique et être réservé à la dérivée première d'une courbe.

\*\*\* Cette expression, consacrée par l'habitude, a été retenue bien que l'emploi de l'adjectif « thermométrique » à la place de « thermique » eût été plus précis.

Analyse thermique différentielle (ATD)

Technique permettant d'enregistrer, en fonction du temps ou de la température, la différence de température entre un échantillon et un milieu de référence lorsque ceux-ci sont placés dans une enceinte soumise à un programme de température déterminé.

L'enregistrement est la courbe d'analyse thermique différentielle ou courbe ATD \*. La différence de température ( $\Delta T$ ) doit être portée en ordonnée, les effets endothermiques étant dirigés vers le bas et  $t$  ou T en abscisse, par valeurs croissantes vers la droite.

Analyse thermique différentielle en dérivation

Technique permettant d'obtenir la dérivée première de la courbe ATD par rapport au temps ou à la température. L'enregistrement est la dérivée de la courbe ATD. La dérivée doit être portée en ordonnée et  $t$  ou T en abscisse, par valeurs croissantes vers la droite.

Analyse calorimétrique différentielle \*\*

Technique permettant la détermination des variations d'énergie causées par des réactions ou autres processus qui s'effectuent lorsqu'un échantillon est échauffé ou refroidi selon un programme de température déterminé. Les mesures sont faites par rapport à un milieu de référence placé dans le même environnement que l'échantillon.

Analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance \*\*

Technique permettant d'enregistrer, en fonction du temps ou de la température, la puissance nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre un échantillon et un milieu de référence lorsque ceux-ci sont placés dans une enceinte soumise à un programme de température déterminé.

L'enregistrement est la courbe d'analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance \*. Cette courbe représente la quantité de chaleur fournie par unité de temps en ordonnée en fonction de  $t$  ou T en abscisse.

### D. Techniques adaptées à l'étude du dégagement de produits volatils

Détection des gaz émis (DGE)

Expression désignant toute technique servant à détecter la formation d'un produit volatil durant une analyse thermique.

Analyse des gaz émis (AGE)

Technique servant à déterminer la nature et/ou la quantité d'un (ou de) produit (s) volatil (s) formé (s) durant une analyse thermique.

### E. Techniques adaptées à l'étude des variations de dimension

Dilatométrie

Technique permettant de mesurer les changements de dimension d'un échantillon en fonction de la température.

L'enregistrement correspondant est la courbe dilatométrique.

\* Le mot « thermogramme » est rejeté (Cf. II.B.1 : Courbe thermogravimétrique).

\*\* Deux expressions ont été retenues pour traduire « differential scanning calorimetry » suivant que les appareils utilisés comportent ou non un dispositif de compensation de puissance.

Dilatométrie en dérivation; dilatométrie différentielle. Ces termes correspondent aux définitions données ci-dessus (Cf. II.B.1 : Thermogravimétrie en dérivation).

#### ***F. Techniques associées***

Lors de l'utilisation de plusieurs techniques, on doit employer l'adjectif « *simultané* » si deux (ou plus de deux) techniques sont appliquées au même échantillon en même temps.

Si les mesures sont effectuées en même temps sur des échantillons différents avec des techniques différentes, c'est l'adjectif « *combiné* » qui doit être utilisé.

#### **III. Remarques générales**

Les règles de nomenclature présentées ci-dessus ne constituent qu'une étape préliminaire du travail du Comité de l'I.C.T.A. Elles feront l'objet de compléments ultérieurs au fur et à mesure des développements des techniques.

### Analyses des livres reçus

*Conformational analysis scope and present limitations, par G. Chiurdoglu (Vol. 21 Organic chemistry), publié par Academic Press, New York, 1971, 280 p., \$ 15,00.*

Cet ouvrage contient une vingtaine de communications présentées au Symposium international de Bruxelles, en 1969. Il permet de connaître l'état des recherches de pointe sur l'analyse conformationnelle.

Les sujets traités sont les suivants : géométrie des homocycles pentagonaux ; études R.M.N. des conformations et des barrières conformationnelles des molécules cycliques ; quelques résultats d'études conformationnelles d'hétérocycles hexagonaux ; études conformationnelles des cycles à 7 carbones ; transmission conformationnelle dans les stéroïdes ; effets de conformation dans les cyclisations solvolytiques comprenant une double liaison ; aspect conformationnel de la formation d'ions ammonium quaternaires ; analyse conformationnelle du méthylcyclohexane en fonction de la température ; conformations de peptides cycliques ; études théoriques de l'analyse conformationnelle ; conformations d'hétérocycles azotés ; étude énergétique de l'isomérisation des états de transition et compétition entre différents chemins réactionnels en analyse conformationnelle ; problème de conformation concernant les molécules hypervalentes ; études conformationnelles de glycopyranosyl-nucléosides ; équilibre conformationnel de différentes paraffines ; analyse conformationnelle quantitative de systèmes cyclohexaniques ; conceptions nouvelles sur la synthèse de caténanes ; analyse conformationnelle d'ions carbonium ; applications de la R.M.N. aux études conformationnelles de dérivés cyclohexaniques ; aspect conformationnel de la réaction du méthyl-1 cyclodécane diol-1,6 avec les acides.

Cette simple énumération montre l'importance et la variété des études actuelles sur la conformation, principalement dans le cas des cycles.

*M. Durand.*

*Thermodynamics : Principles and applications, par F. C. Andrews, publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1971, 288 p., £ 4,75.*

La thermodynamique est enseignée à différents degrés dans nos écoles, mais lorsque l'étudiant parvient au niveau de la maîtrise actuelle, il lui faut parfois « désapprendre »

certain aspects des lois, qu'une présentation globale des premières classes ont rendu quelque peu obscures. En réaction contre cette tendance, l'auteur a tenu le pari d'exposer, le plus finement possible, les bases fondamentales de la thermodynamique, en démontrant chaque étape, chaque élément du raisonnement, afin que ce qui est acquis le soit une fois pour toutes. C'est évidemment le but de tout ouvrage de ce genre et l'abondance des livres traitant de ce sujet témoigne des efforts pédagogiques effectués afin d'améliorer la compréhension.

Néanmoins, il convient de noter la préoccupation permanente et évidente de l'auteur, d'apprendre au lecteur à *raisonner*, plutôt que de l'amener à accumuler une somme de résultats, de formules ou de lois, sans en saisir la pleine signification.

Deux grandes parties, comme le titre l'indique : les principes, puis les applications. *A priori*, on peut se demander s'il est sage de faire une telle division, car les exemples motivent généralement l'étude théorique. Cependant l'auteur propose d'acquiescer d'abord tout le « matériel mathématique », afin de pouvoir ensuite organiser, interpréter et prévoir le nombre infini des propriétés de la matière, en toute connaissance de cause. Cent pages suffisent à réaliser cet objectif.

Cent cinquante-deux pages suivent, où sont étudiées les propriétés fondamentales de la matière : relations P-V,T ; capacités calorifiques ; changements d'état ; variations d'entropie ; processus isentropiques ; variations d'énergie et expansions de Joule ; variations d'enthalpie et expansions de Joule-Thompson ; énergie libre et équilibre des phases ; solutions idéales et réelles ; ... Ces problèmes sont fondamentaux, aussi bien en chimie, qu'en biologie, physique ou géologie. Pour situer à nouveau l'esprit dans lequel sont traités ces exemples, citons les quatre étapes qui, selon l'auteur, sont indispensables pour traiter un problème ; la première consiste à dégager la nature du phénomène et à expliciter le processus étudié : est-ce une machine fonctionnant entre deux réservoirs de chaleur... ou l'expansion isotherme d'un gaz... ou la vaporisation d'un liquide dans les conditions normales... on est ainsi conduit à définir les *données* du problème. La seconde étape est d'*établir*, ou plutôt de *retrouver* rapidement, l'*équation générale*. L'auteur conseille ensuite de travailler le plus longtemps possible avec les *expressions littérales*. Enfin, dernière étape, le passage à l'*application numérique* et le problème des systèmes d'unités.

L'auteur invite pratiquement le débutant à lire le plus rapidement possible la première partie, afin d'attaquer les applications : avouons que c'est une méthode assez captivante, qui tient en éveil constamment l'intérêt du lecteur. La première partie apparaît finalement comme un texte de référence, où se trouvent développés les principes et formules généraux.

Le niveau de cet ouvrage correspond à celui de notre maîtrise actuelle. Il est à regrouper avec le très célèbre « Equilibrium statistical mechanics » (John Wiley & Sons, New York, 1963) qui décrit l'image microscopique de la structure moléculaire de la matière.

Enfin le vœu le plus sincère de l'auteur est de ranger ses lecteurs dans le camp de ceux qui *aiment* la thermodynamique : il a mis tout en œuvre pour y réussir.

G. Djéga-Mariadassou.

**Organic reaction mechanisms 1971,**  
par B. Capon et C. W. Rees,  
publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1972, 648 p.,  
£ 16,00.

Les mécanismes réactionnels en chimie organique font l'objet d'une revue annuelle. Le Tome 7 (1971) couvre la

littérature parue entre décembre 1970 et novembre 1971 et comporte près de 5 000 références. Cet énorme travail de compilation a été réalisé par différents auteurs, chacun traitant un des 14 chapitres de ce livre qui répartit les réactions en :

ions carbonium ; substitution mélophile aliphatique ; substitution électrophile aliphatique ; réaction d'élimination ; réaction d'addition ; substitution nucléophile aromatique ; substitution électrophile aromatique ; réarrangements moléculaires ; réaction radicalaire ; réaction par carbène et nitrène ; réaction des aldéhydes et des cétones ; réaction des acides ; réaction photochimique ; réaction d'oxydoréduction.

Les index des auteurs et des sujets complètent utilement l'ouvrage. Ce livre permet aux chercheurs d'avoir une mise au point des travaux récents et facilite ainsi la recherche bibliographique. Les résultats résumés à l'essentiel et clairement exposés font de cet ouvrage un outil de travail très intéressant.

B. Denise.

**Statistiques commentées (1<sup>er</sup> cycle CB, BG, 2<sup>e</sup> édition),**  
par G. Reeb et A. Fucks,  
publié par Gauthier-Villars, Paris, 1972, 120 p., 15 F.

A l'usage des étudiants de C.B.-B.G. (1<sup>er</sup> cycle), ce petit livre est un exposé élémentaire des méthodes de la statistique. Les définitions y sont bien exposées et ne font pas appel à des connaissances mathématiques poussées.

L'ouvrage est composé de dix-neuf chapitres qui présentent les principales lois de la statistique accompagnées de commentaires précisant leur domaine d'application. Un choix d'exercices complète chacun d'eux.

La méthode pédagogique utilisée : exposé de la loi, graphes correspondants, commentaires et exercices, ainsi que le style concis utilisé rapprochent ce livre des mémentos dont il possède également la précision.

En aidant à comprendre comment et dans quelle limite peuvent s'utiliser les lois de la statistique, il aidera les étudiants à se familiariser avec un instrument de travail irremplaçable dans de nombreuses disciplines.

P. Fougeroux.

**Interpretation of electron diffraction patterns (Second edition),**  
par K. W. Andrews, D. J. Dyson et S. R. Keown,  
publié par Plenum publishing Corp., New York, 1971,  
239 p., \$ 30,00.

Cette nouvelle édition a été augmentée d'une cinquantaine de pages et inclut maintenant un développement substantiel sur les lignes de Kikuchi, sur les zones de Laue et sur les différences entre microdiffractions à hautes et basses tensions ; de plus, y sont publiées de nombreuses données sur des composés spécifiques tels que carbures et nitrures, métaux purs et graphite, composés intermétalliques. Deux appendices se proposent, pour le premier, d'aider à la résolution de problèmes posés par les diagrammes et, pour le second, de traiter quelque huit exemples spécialement sélectionnés.

Le premier chapitre présente, en 87 pages, un résumé concis et clair des principes de la microdiffraction électronique. Il comprend les équations de base et définit les projections stéréographiques et le réseau réciproque. Ces concepts sont utilisés ensuite dans l'étude des principaux diagrammes obtenus à partir de films métalliques. On y trouve aussi les méthodes de dépouillement des clichés pour l'identification de phases inconnues, la détermination de l'orientation de monocristaux, et l'interprétation des phénomènes de double-diffraction, etc...

Un très bon exposé explicite les conditions d'obtention de clichés de microdiffraction de bonne qualité.

La seconde partie, de 86 pages, prolonge l'esprit d'application de la précédente. Elle comprend de nombreuses projections stéréographiques standards et des tables de valeurs d'angles entre deux plans d'indices connus, pour les systèmes tétragonaux, hexagonaux et cubiques.

La troisième partie est composée de tableaux et projections sur les composés spécifiques cités plus haut. Les méthodes décrites dans ce livre seront très utiles aux débutants et particulièrement aux métallurgistes. La nouvelle édition de cet ouvrage témoigne de son succès auprès des lecteurs; souhaitons-lui de venir en aide à de nombreux chercheurs, dans l'interprétation de leurs diagrammes de microdiffraction.

G. Djéga-Mariadassou.

***Infrared and Raman spectra of crystals,***

**par G. Turrel,**

**publié par Academic Press, Londres, 1972, 384 p.,**

**£ 8,50.**

Voici sans doute un des ouvrages les plus attendus par les spectroscopistes du solide : c'est un livre qu'il faut se procurer sans hésitation, car il fera gagner beaucoup de temps aux chercheurs et leur permettra de faire une mise au point définitive sur un problème traité ici et là, dans maintes publications, sans que ne soient jamais exposées fondamentalement, ni la théorie, ni les bases du traitement physico-chimique.

Beaucoup d'ouvrages ont été publiés depuis dix ans sur la spectrométrie infrarouge, mais ils se sont principalement préoccupés de la dynamique des molécules isolées, sans traiter les vibrations du solide.

« Infrared and Raman spectra of solids » vient combler cette lacune et ouvrir sans doute l'ère d'une nouvelle étape dans la spectrométrie.

Avant d'énumérer les centres d'intérêt développés, permettons-nous, en quelques mots, de situer son auteur. G. Turrel fut invité en France par Mlle Josien, Professeur à l'Université de Paris, et organisa une série de cours sur la théorie de la spectrométrie vibrationnelle, dans le cadre des activités du Laboratoire du Professeur J. Lascombe, à l'Université de Bordeaux. Le présent ouvrage est le fruit de ce séjour.

Les deux premiers chapitres constituent à la fois une définition du symbolisme qui sera utilisé ultérieurement, mais aussi une mise au point claire et précise de la dynamique et de la symétrie des vibrations moléculaires. On y trouve la théorie élémentaire indispensable à la compréhension des chapitres suivants. La formulation matricielle du problème et les exemples d'utilisation des « formules magiques » permettent au lecteur de se familiariser avec les vibrations moléculaires polyatomiques.

Les méthodes dynamiques sont ensuite étendues aux problèmes des vibrations des réseaux cristallins, dans le chapitre 3 : « chaîne monoatomique infinie, conditions aux limites, chaîne diatomique, distribution des fréquences de réseau, phonons, réseau réciproque et zones de Brillouin... » Le chapitre 4 rappelle la théorie des groupes d'espace et fournit ainsi les bases cristallographiques indispensables à l'étude du solide.

L'analyse des vibrations selon la méthode du « Groupe-Facteur » est illustrée par des exemples sur des cristaux moléculaires et ioniques. Notons que l'auteur a pris soin d'utiliser les notations de Hermann-Mauguin et de Schönflies, afin de ne dérouter ni les cristallographes, ni les infrarougeistes.

Le chapitre 5 « Propriétés optiques des cristaux », introduit la théorie électromagnétique classique et le traitement de l'interaction vibrations cristallines-radiations électromagnétiques. Le chapitre 6 aborde la

détermination des champs de force et des structures, avec l'application de la méthode  $G - F$  pour  $k = 0$ . De nombreux exemples, tels que le calcul des constantes de force des pérowskites fluorées ( $KMF_3$  avec  $M = Ni, Mg, Zn$ ), la séparation des vibrations internes et externes, les vibrations de réseau du benzène et du naphthalène, les propriétés des liaisons par pont hydrogène, etc..., constituent autant d'applications de la théorie, qui permettent aux lecteurs de pénétrer dans ce domaine passionnant.

Les chapitres 7 et 8, avec l'étude des spectres infrarouge et Raman des polymères, ou des spectres des cristaux « impurs », présentent des méthodes d'analyses vibrationnelles qui seront certainement très utiles aux lecteurs pratiquant la chimie des polymères, mais aussi aux biochimistes, pour lesquels la spectrométrie infrarouge et Raman peut, sans aucun doute, apporter de très importants renseignements structuraux.

L'addition de huit annexes contenant de nombreuses tables d'usage courant, augmente d'autant le potentiel « pratique » de ce livre pour l'interprétation et l'analyse vibrationnelle des spectres des solides cristallisés. Il s'agit bien là d'un « guide », de grandes qualités pédagogiques, indispensable aussi bien aux physiciens qu'aux chimistes et cristallographes.

G. Djéga-Mariadassou.

***Electron probe microanalysis (Second edition),***

**par L. S. Birks,**

**publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1972, 192 p. ;**

**£ 7,00.**

Cet ouvrage constitue la seconde édition du volume 17 de la série des *Chemical Analysis* éditée par P. J. Elving et I. M. Kolthoff et consacrée à la chimie analytique et ses applications. En raison des progrès spectaculaires de la technique de microanalyse par sonde électronique, tant en analyse quantitative que qualitative, le texte initial a été entièrement révisé et mis à jour. Celui-ci, écrit sous une forme simple est partagé en neuf chapitres. Les deux premiers sont consacrés à une introduction générale présentant la microanalyse électronique et son historique. Les chapitres suivants décrivent successivement l'appareillage mis en œuvre et ses principaux circuits, les spectromètres de rayons X et les différents types de détecteurs.

La préparation et l'examen des échantillons, l'exploitation des résultats obtenus, sont traités, illustrés de nombreux exemples, sous une forme claire et intéressante au chapitre 6. Une partie plus théorique relative à l'analyse quantitative avec approche des différents termes correctifs, précède le dernier chapitre consacré à des techniques voisines, telles la microscopie ionique et la microscopie à balayage.

Cet excellent ouvrage est étoffé de nombreuses références bibliographiques et judicieusement complété par plusieurs tables de données numériques, l'ensemble constituant par conséquent, un outil très précieux pour l'analyste.

M. Hoogewys.

***X-Rays, electrons, and analytical chemistry ;***

***spectrochemical analysis with X-rays,***

**par H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow et**

**P. D. Zeman,**

**publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1972, 566 p. ;**

**£ 10,45.**

Cet ouvrage constitue une véritable encyclopédie sur les rayons X. Ainsi à la suite des premiers chapitres (très classiques mais très clairement détaillés et étoffés de nombreuses références) portant sur la production et les propriétés des rayons X, les détecteurs, les spectres,

l'utilisation de la diffraction des rayons X en analyse chimique, les auteurs abordent des sujets plus théoriques, tels ceux consacrés à la mesure de l'épaisseur des films et à l'exactitude et la précision des résultats. Le dernier chapitre avec schémas et photographies de l'équipement décrit en détail les installations usuelles. Diverses tables numériques (niveaux d'absorption des éléments, spectres d'émission, etc...) et un recensement bibliographique des articles récents (1964-1970) consacrés à l'analyse par spectrographie d'émission de rayons X des principaux éléments, complètent avantageusement cet ouvrage et lui confèrent un caractère de généralité susceptible d'intéresser à la fois, étudiant, analyste confirmé et tout technicien chargé de contrôles.

M. Hoogewys.

**Thermodynamique structurale des alliages,**  
par J. Manenc, Collection S.U.P. Section « Le chimiste »  
dirigée par J. Benard,  
publié par les Presses Universitaires de France, Paris, 1972,  
198 p.; 20 F.

La maîtrise des propriétés mécaniques et physiques des alliages nécessite une bonne connaissance de la microstructure de ceux-ci. L'objet de cet ouvrage est de nous décrire cet aspect structural et à la lumière des données thermodynamiques exposées de montrer l'incidence de celui-ci sur les caractéristiques mécaniques.

Dans ce but, et après quelques pages d'introduction portant sur les quelques définitions du langage métallurgique utilisé dans le cas des alliages, le volume est scindé en deux parties principales :

la première partie, en traitant des états d'équilibre, résume sous une forme concise de présentation agréable, les principales notions fondamentales de la thermodynamique classique. Elle s'achève sur quelques éléments de thermodynamique statique appliquée aux solutions.

la deuxième partie constitue la matière essentielle de l'ouvrage puisqu'elle traite de la structure des alliages à l'état hors d'équilibre. Citons les principaux thèmes abordés illustrés de quelques exemples judicieux : durcissement par précipitation, vieillissement des alliages, théorie de la précipitation, transformation martensitique des alliages. Il est cependant dommage que la taille réduite de cet ouvrage n'ait pas permis une illustration appropriée par quelques micrographies.

En résumé, cet ouvrage fort bien fait semble plus réservé aux étudiants qu'aux chercheurs.

Les lecteurs trouveront en fin de volume les principaux ouvrages généraux consultés.

M. Hoogewys.

**Diagrammes de phases et stœchiométrie (Séminaires de chimie de l'état solide 1971-1972, publié avec le concours du C.N.R.S.).**

Textes originaux réunis par J. P. Suchet,  
publié par Masson, Paris, 1973, 196 p.; 96 F.

Ce volume rassemble un certain nombre d'exposés présentés au 6<sup>e</sup> Séminaire de « Chimie de l'état solide », consacré à la non-stœchiométrie. Cette notion est intimement liée à celle d'équilibre de phases. Les travaux récents présentés utilisent soit la voie d'approche thermodynamique, soit la voie d'approche physicochimique et structurale et il est frappant de constater à quel point celles-ci sont distinctes. Un des intérêts de ce recueil est de pouvoir confronter les points de vue des chercheurs utilisant l'une et l'autre de ces voies.

La première partie de l'ouvrage est consacrée à

l'approche thermodynamique. Le lecteur pourra y approfondir les relations d'interpolation permettant le calcul d'un diagramme d'équilibre à partir de quelques données expérimentales seulement et le sens des grandeurs thermodynamiques relatives aux phases non stœchiométriques. L'application pratique de ces calculs est ensuite illustrée par trois exemples relatifs aux hydrates cristallins, au protoxyde de manganèse à haute température, à la démixtion dans les systèmes binaires hydroxyde-halogénure alcalin, du type MOH — MX avec M = K, Rb, Cs et X = F, Cl.

La deuxième partie envisage l'approche physicochimique et structurale. Parmi les communications présentées, retenons-en quelques-unes :

l'ordonnement imparfait observé dans des spinelles non stœchiométriques au voisinage de la fusion. Les phénomènes d'ordonnement décrits concernent d'une part la phase métastable  $\text{NiAl}_6\text{O}_{10}$  du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — NiO, d'autre part les « phases  $\delta$  » des systèmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — AlN et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — MgO ;

les relations entre structures et propriétés physiques dans quelques séries de composés oxygénés du vanadium. Ce sujet permet d'aborder successivement la localisation électronique dans l'oxyde  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , l'influence de substitutions cationiques dans le réseau de  $\text{VO}_2$ , les facteurs importants pour le mécanisme de conduction dans les pérovskites,  $\text{AVO}_3$  ;

l'étude du composé  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  non stœchiométrique en relation avec ses propriétés électroniques. Les conditions de préparation de  $\text{Sn}_3\text{S}_4$  sont précisées. Ses propriétés électroniques sont étudiées en fonction de la pression partielle en soufre et de la température ;

une étude systématique des poly- ou métaphosphates mixtes apparaissant dans les systèmes du type  $\text{Cu}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$  —  $\text{M}^{\text{I}}\text{PO}_3$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Ag, Na, K, Rb, Tl, Cs}$ ) termine ce recueil.

Après l'établissement des diagrammes d'équilibre des différents systèmes, une étude cristallographique des composés définis mis en évidence est effectuée ainsi que la détermination des structures cristallines de certains d'entre eux.

Notons que chaque étude comporte un court résumé en anglais, de nombreuses références, la discussion à laquelle l'exposé a donné lieu. L'ouvrage est enfin complété par trois index : matières, formules et auteurs.

Comme les précédents, le numéro 6 de cette série sera tout aussi apprécié. S'adressant tout particulièrement aux chercheurs et ingénieurs, ce livre constitue un excellent panorama des recherches françaises sur la question.

M. Tardy.

**Light scattering from polymer solutions,**  
par M. B. Huglin,  
publié par Academic Press, Londres, 1972, 885 p. ;  
\$ 45,00.

18 chapitres, 885 pages, tel est l'impressionnant ouvrage consacré par l'éditeur M. B. Huglin à la diffusion de la lumière par les solutions de polymères. Produit d'une coopération internationale, ce volume fournit, sous la forme d'un recueil d'articles écrits par des spécialistes, une documentation encyclopédique sur la technique en elle-même, sur les applications aux solutions macromoléculaires, mais aussi sur bien d'autres systèmes débordants très largement le titre du livre.

La première partie de l'ouvrage rassemble les éléments indispensables à la mise en œuvre et à l'exploitation d'une expérience de diffusion. Les techniques de préparation des solutions de polymères et les appareils de diffusion sont décrits successivement. Puis sont introduits les grandeurs physiques indispensables à la

compréhension des phénomènes, leur mise en équation et le traitement mathématique des résultats expérimentaux. Chaque paragraphe est très détaillé, comportant des exemples et de nombreuses tables de données numériques. Le lecteur se trouve ainsi dispensé de la recherche fastidieuse des paramètres indispensables : indices, incréments d'indice, densités...

Les chapitres suivants sont consacrés à l'application de la diffusion de la lumière aux solutions de polymères. Mais ici les termes de « solution » et de « polymère » sont pris dans leur sens le plus large; ils englobent non seulement les problèmes classiques qui ont trait à l'étude des solutions faiblement concentrées ou à celle des associations et des agrégats, mais ils développent également les résultats relatifs aux systèmes ternaires, aux copolymères, aux polymères stéréoréguliers, aux polyélectrolytes et aux polymères d'intérêt biologique. Le livre comporte en outre deux articles sur l'influence des paramètres physiques extérieurs : pression, température, champ électrique.

Par l'ampleur du sujet qu'il traite et par sa composition sous la forme de mises au point indépendantes et approfondies, cet ouvrage s'adresse essentiellement à un public de chercheurs. Il est à recommander à tous ceux qui désirent compléter leurs connaissances dans ce domaine.

F. Lauprêtre.

***Analytical photochemistry and photochemical analysis (solids, solutions and polymers),***  
par J. M. Fitzgerald,  
publié par Marcel Dekker, New York, 1971, 360 p. ; \$ 23,5.

L'ouvrage réalisé par J. M. Fitzgerald, avec la collaboration d'une dizaine de spécialistes poursuit un double but : d'une part présenter les différentes techniques photochimiques qui sont utilisées en chimie analytique et d'autre part montrer comment les méthodes analytiques peuvent être utilisées pour l'étude des réactions photochimiques. Cet ouvrage s'adresse donc non seulement à l'analyste qui utilise les méthodes photochimiques comme moyen de recherche, mais également au photochimiste qui souhaite choisir parmi toutes les méthodes analytiques utilisables, celles qui sont adaptées à son problème.

Le volume comprend trois parties constituées de plusieurs chapitres, écrits chacun par un spécialiste de la question :

La première partie traite de l'*Équipement photochimique et des actinomètres*; elle comprend trois chapitres :

Chapitre 1 : *Appareillage utilisé pour l'expérimentation photochimique*, par E. J. Smith (41 pages, 24 références). Après avoir rappelé quelques notions fondamentales de photochimie, l'auteur passe en revue les différentes sources utilisables (arcs, lampes à vapeur de mercure, etc.), les méthodes de sélection des longueurs d'onde et de contrôle des intensités de radiation, les matériaux optiques employés et les appareillages utilisés.

Chapitre 2 : *Les lasers en chimie analytique*, par F. H. Fry (47 pages, 167 références).

Ce chapitre a essentiellement pour but de donner au lecteur une idée des applications possibles des lasers en chimie analytique. L'auteur est ainsi amené à effectuer quelques rappels théoriques concernant les propriétés des radiations lasers et la manière de les produire, avant de dire quelques mots de leurs applications (spectroscopie Raman, par absorption, émission, etc.).

Chapitre 3 : *Méthodes et techniques analytiques en actinométrie*, par H. A. Taylor (24 pages, 76 références). La mesure des intensités de radiation qui est un des

problèmes essentiels de la photochimie est ici abordé sous un aspect assez général, l'auteur rappelant le principe de la mesure et les différents systèmes utilisés.

La seconde partie, constituée de 2 chapitres, est consacrée aux *Utilisations de la photochimie dans les déterminations analytiques*.

Chapitre 4 : *Méthodes analytiques utilisant un prétraitement photochimique*, par W. M. Riggs (25 pages, 80 références).

L'auteur montre à l'aide de quelques exemples comment le prétraitement photochimique d'une solution peut augmenter la sélectivité d'une mesure analytique.

Chapitre 5 : *Titrages photochimiques*, par J. M. Fitzgerald (19 pages, 28 références).

Les titrages photochimiques qui constituent l'une des plus importantes applications analytiques de cette méthode sont présentés : principe d'un titrage (en particulier préparation du réactif titrant) et exemples.

La troisième partie de cet ouvrage concerne un autre aspect du problème puisqu'elle est consacrée aux *Méthodes analytiques utilisées pour les études photochimiques*. Les différents chapitres sont les suivants :

Chapitre 6 : *Problèmes analytiques rencontrés lors d'études de réactions photochimiques*, par E. L. Wehry (45 pages, 125 références).

Ce chapitre est essentiellement consacré aux différentes techniques analytiques utilisées pour identifier les espèces intermédiaires produites (spectrométrie de masse, photolyse flash, etc.).

Chapitre 7 : *Utilisation de l'électrochimie ou d'autres méthodes analytiques pour des études de photolyse-flash*, par S. P. Perone et H. D. Drew (33 pages, 106 références).

Après avoir rappelé les principes fondamentaux de la photolyse flash, les auteurs montrent comment les méthodes électrochimiques (potentiométrie, ampérométrie, polarographie) ou d'autres méthodes analytiques (spectrométrie de masse, effet photoélectrique, résonance du spin de l'électron, etc.) peuvent s'adapter à cette technique d'étude photochimique.

Chapitre 8 : *Techniques analytiques utilisées pour étudier la photolyse à l'état solide des composés de coordination*, par W. W. Wendlandt (10 pages, 7 références).

C'est un aspect assez nouveau des techniques photochimiques et jusqu'à présent très peu exploité qui est envisagé dans ce chapitre.

Chapitre 9 : *Méthodes analytiques utilisées pour l'étude de la photodégradation des polymères*, par N. Z. Searle (87 pages, 287 références).

L'auteur passe en revue toutes les méthodes analytiques qui permettent d'étudier la photodégradation des polymères, que ces méthodes permettent seulement de mesurer l'étendue de cette dégradation (spectroscopie infrarouge, ultraviolette, etc.) ou qu'elles permettent de proposer un mécanisme réactionnel (analyse cinétique des produits de décomposition par spectrométrie de masse ou chromatographie en phase gazeuse).

Cet ouvrage qui présente le grand mérite de fournir, sous la signature de spécialistes de chaque question, un large éventail des différentes possibilités de l'analyse photochimique et de la photochimie analytique doit rendre de grands services aux non initiés dans ce domaine. On peut néanmoins regretter que cette juxtaposition de chapitres, dont certains ne sont pas sans rapport les uns avec les autres, conduise finalement à un ouvrage qui manque d'homogénéité.

G. Durand.

*Treatise on analytical chemistry. Part II (Analytical chemistry of inorganic and organic compounds). Vol. 14, par I. M. Kolthoff et P. J. Elving, publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1971, 444 p. ; 11,75 £.*

Cet ouvrage est le quatorzième volume de la partie II du *Traité de chimie analytique* qui concerne la chimie analytique des composés minéraux et organiques. Comme les précédents de cette série, il est constitué d'un certain nombre de chapitres, rédigés par une demi-douzaine de spécialistes, sous la direction des Professeurs Kolthoff et Elving. Chacun des six chapitres qui composent cet ouvrage est consacré à un aspect particulier de l'analyse organique; cinq d'entre eux traitent de l'analyse organique d'un certain nombre de groupements fonctionnels, le sixième de l'analyse organique des composés halogénés (il est à noter que ce chapitre aurait dû normalement s'insérer à la fin du volume 12 de la partie II du traité). Les différents aspects de l'analyse organique envisagés dans cet ouvrage sont les suivants :

Analyse organique des composés halogénés contenant les éléments chlore, brome et iode, par E. C. Olson (22 pages, 89 références bibliographiques).

Analyse organique des hydrocarbures non saturés, par S. T. Hirozawa (137 pages, 380 références).

Dosage du groupement acyle, par A. S. Inglis (37 pages, 54 références).

Analyse organique du groupement alkyle, lié à un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, par A. S. Inglis (58 pages, 102 références).

Dosage des fonctions éther et époxyde, par R. T. Hall et R. D. Mair (34 pages, 87 références).

Dosage des peroxydes organiques, par R. D. Mair et R. T. Hall (139 pages, 214 références).

Chacun de ces chapitres est bâti suivant un plan très voisin : une courte introduction pour délimiter le sujet, une étude des propriétés de cette classe de composés (propriétés physiques, chimiques, électro-chimiques, spectrales...), une revue des différentes méthodes de séparation utilisables puis des méthodes d'identification des différentes fonctions ou des halogènes dans une molécule organique, une partie importante de chaque chapitre est consacrée aux nombreuses méthodes de dosage utilisables pour chacune des fonctions organiques étudiées; parmi elles, chaque auteur en a sélectionné quelques-unes qui lui ont paru être les plus appropriées et, pour chacune d'elles, il fournit un mode opératoire détaillé très utile à l'analyste.

Cet ouvrage qui s'inscrit dans la lignée des précédents du *Traité de chimie analytique* et que la signature des Professeurs Kolthoff et Elving suffit à recommander, est indispensable à l'analyste; mais il peut également rendre de grands services aux autres chimistes par la foule de renseignements qu'il contient.

G. Durand.

***Manipulations d'électrochimie : introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique,***  
par J. Besson et J. Guitton,  
publié par Masson, Paris, 1972, 260 p. ; 65 F.

C'est essentiellement un ouvrage d'enseignement qu'ont réalisé les Professeurs Besson et Guitton, en publiant ces manipulations d'électrochimie, mises au point pour les enseignements correspondants à l'Université de Grenoble. L'importance de l'électrochimie comme science fondamentale et ses développements récents dans le domaine de la cinétique justifient pleinement la

publication d'un tel ouvrage. Les vingt-cinq manipulations qui le composent ont été regroupées en quatre parties.

La première partie (Notions fondamentales, 4 manipulations) a pour but de familiariser l'étudiant avec les fondements de l'électrochimie (montages électriques, matériel et mesures électrochimiques, polarisation d'une électrode, etc.).

Les six manipulations qui composent la seconde partie (Applications théoriques) traitent des aspects de l'électrochimie aussi différents que peuvent l'être la polarographie, la corrosion ou les intégrateurs électrochimiques.

La troisième partie (Fabrications électrochimiques, 9 manipulations) se propose de montrer quelques applications industrielles de l'électrochimie, soit dans le domaine préparatif (préparation du chlore et de la soude, de l'acide chlorhydrique, etc.) soit dans le domaine des applications (accumulateurs, anodisation de l'aluminium).

La quatrième partie (Méthodes électrochimiques modernes, 6 manipulations) est la plus importante de l'ouvrage tant par son volume (110 pages) que par son contenu; on y trouve en effet des manipulations qui illustrent les développements les plus récents de l'électrochimie moderne (chronopotentiométrie, voltamétrie cyclique, coulométrie, etc.).

L'intérêt de cet ouvrage est de fournir un ensemble de manipulations d'électrochimie aisément réalisables (l'appareillage est mentionné, les détails de réalisation décrits et les résultats attendus fournis) et compréhensibles pour le lecteur non averti, chaque manipulation étant précédée d'une partie théorique très détaillée. On peut regretter néanmoins que les auteurs utilisent parfois une terminologie quelque peu désuète ou des conventions qui ne sont pas celles des électrochimistes, que l'importance donnée aux manipulations soit très inégale ou que les résultats attendus ne soient pas très probants pour certaines. Au demeurant, ce livre sera certainement très apprécié des enseignants et des étudiants.

G. Durand.

***The use of the scanning electron microscope,***  
par J. W. S. Hearle, J. T. Sparrow et P. M. Cross,  
publié par Pergamon Press, Oxford, 1972, 278 p. ;  
£ 8,80.

Cet ouvrage résume, de façon non exhaustive, ce que deux ans de pratique apporteraient à un expérimentateur. C'est le point de vue de l'utilisateur qui domine tout l'ouvrage, avec le minimum de considérations théoriques.

Après une rapide comparaison des domaines et avantages respectifs des différents types de microscopie, les auteurs rappellent les phénomènes liés à l'interaction des électrons avec la matière de façon à révéler les utilisations possibles du « microscope à balayage ». Un chapitre est consacré à l'agencement du microscope et de ses accessoires, un autre aux méthodes de préparation des échantillons. Les auteurs reviennent ensuite plus en détail sur la façon de se servir de l'appareillage. Une quarantaine de pages sont consacrées aux applications en métallurgie, vingt-cinq à l'examen des fibres de polymères, et on donne un aperçu des applications à l'électronique de l'état solide.

L'examen des matériaux biologiques est traité en détail avec de nombreuses références bibliographiques. Enfin l'application de la stéréoscopie aux mesures des dimensions est traitée de façon très complète.

La fin de l'ouvrage est consacrée aux améliorations de la technique qui sont étudiées aujourd'hui et qui feront l'objet des futurs progrès des appareils commerciaux. II

faut signaler que dans le souci d'aider les utilisateurs potentiels de microscopes à balayage, un chapitre est consacré à l'organisation pratique du laboratoire (les pannes courantes qui ne nécessitent pas l'intervention d'un spécialiste sont mêmes énumérées).

Nous pensons que les responsables de toute organisation désireuse de s'équiper d'un microscope à balayage trouveront dans la lecture de ce livre ce que le voyageur trouve dans un guide touristique avant la visite d'un pays qu'il ignore.

Les utilisateurs déjà équipés y trouveront des observations instructives et maintes précisions utiles sur les applications qui ne sont pas celles qu'ils pratiquent; quant aux personnes qui ont recours aux services d'un laboratoire de microscopie, cette lecture les mettra à même de dépasser l'aspect « belle photographie » auquel elles s'arrêtent parfois pour discuter plus valablement avec les techniciens qui servent la machine. De nombreuses photographies illustrent l'ouvrage très agréable à lire; les exposés sont clairs et accessibles à tout praticien, lecteur de l'anglais technique.

*M. Carrega.*

***Laboratory manual on crystal growth,***  
***par I. Tarjan et Matic,***  
***publié par Akademiai Kiado, Budapest, 1972, 250 p.;***  
***\$ 10,40.***

Deux buts sont poursuivis : décrire des expériences concernant les phénomènes fondamentaux qui interviennent en cristallogénèse et donner des notions sur les techniques de croissance de monocristaux. Le plan suivi est le suivant :

***1<sup>re</sup> partie :***

Solubilité des cristaux dans les solvants liquides.

Nucléation en solution.

Relation entre solubilité et taille des cristaux.

Inhomogénéité des solutions au voisinage des cristaux en voie de croissance.

Mécanismes de croissance.

Formes de croissance.

Croissance dendritique et épitaxique, etc...

***2<sup>e</sup> partie :***

Croissance par solutions.

Croissance par fusion.

Croissance à partir de la phase vapeur.

Détails pratiques sur les dispositifs de croissance et de taille de monocristaux.

Bien que ce livre soit le résultat d'un travail collectif, il contient des chapitres de qualité très inégale. A titre d'exemple, je citerai la synthèse des halogénures alcalins par fusion, qui est remarquablement décrite, alors que la même opération à partir des solutions est traitée très sommairement.

Malgré cette réserve qui tient au fait que les auteurs ont peut-être voulu couvrir un trop vaste domaine, la lecture de ce livre mérite d'être vivement recommandée. Il contient une multitude de renseignements qui rendront les plus grands services à tous ceux qui cherchent à élaborer leurs matériaux. Son mérite essentiel est de proposer des solutions simples et facilement réalisables.

*J. P. Chapelle.*

***Organic electrochemistry : An introduction and a guide,***  
***par Manuel M. Blaizer,***  
***publié par Marcel Dekker, New York, 1973, 1 072 p.;***  
***\$ 49,50.***

Cet ouvrage est consacré aux réactions anodiques et cathodiques des composés organiques et a été écrit

principalement à l'intention des chimistes organiciens. Il comprend neuf parties subdivisées en plusieurs chapitres et deux annexes traitant de la littérature électrochimique et des équipements commerciaux. 16 spécialistes ont participé à la rédaction, la coordination étant assurée par M. M. Baizer. La première partie (141 pages) présente les principes de base et les méthodes d'étude. Les problèmes pratiques concernant les appareillages, le milieu réactionnel, les électrodes de références, ... font l'objet de la deuxième partie (71 pages). Les réactions cathodiques et anodiques de nombreuses classes de composés sont exposées dans les parties trois (190 pages) et quatre (110 pages). La cinquième partie (93 pages) est consacrée au comportement des composés hétérocycliques et aux synthèses organométalliques. La sixième partie (121 pages) traite des réactions électrochimiques classées par type de réaction : oxydations et réductions duplicatives, coupures, substitutions anodiques. Les réactions électrochimiques indirectes font l'objet de la partie suivante (44 pages). La huitième partie (45 pages) présente une étude comparative entre réactions électrochimiques (hétérogènes) et réactions chimiques en phase homogène. La dernière partie (70 pages) traite des applications actuelles et futures sur le plan industriel.

Il s'agit donc d'un ouvrage couvrant la grande majorité des domaines de l'électrochimie organique. La bibliographie va jusqu'en 1971. Tout au long du livre l'accent est mis sur l'aspect synthétique des réactions décrites et les mécanismes réactionnels sont exposés plus avec l'esprit du chimiste que celui de l'électrochimiste; ainsi les phénomènes physicochimiques liés au transfert électronique en milieu hétérogène sont rarement abordés.

Les auteurs ont atteint pleinement le but qu'ils s'étaient fixé : présenter d'une manière accessible aux non spécialistes les principes, les méthodes, les possibilités et les limites de l'électrochimie organique.

Destiné aux chimistes organiciens auxquels il est vivement recommandé ce livre est indispensable aux électrochimistes organiciens.

*J. Armand.*

***N.M.R. and chemistry,***  
***par J. W. Akitt,***  
***publié par Chapman et Hall Ltd, Londres, 1973, 182 p.;***  
***£ 1,95.***

Il existe un grand nombre d'ouvrages traitant du sujet, mais ils sont tous invariablement écrits pour des spécialistes, ou des chercheurs utilisant couramment cette technique pour leurs travaux de recherche. Au contraire, cet ouvrage est une introduction à la Résonance magnétique nucléaire; elle permet au lecteur d'avoir une idée assez précise de l'ensemble des possibilités offertes par cette technique.

Ce livre est divisé en deux grandes parties.

La première traite d'une façon aussi peu mathématique que possible de la théorie, de la Résonance magnétique nucléaire..., elle introduit la plupart des descriptions modernes des phénomènes tels que le déplacement chimique, le couplage spin-spin, la relaxation, etc... Le texte est illustré par des exemples spécifiques si nécessaire. Les trois premiers chapitres traitent des propriétés du noyau de l'atome, de l'origine du signal R.M.N., du déplacement chimique et du couplage internucléaire spin-spin. Le quatrième est consacré aux phénomènes de relaxation, et à l'équation de Bloch. Le chapitre suivant traite de l'influence du solvant sur le déplacement chimique. Enfin, le dernier chapitre de cette première partie est consacré à l'instrumentation.

La seconde partie est particulièrement intéressante, car

elle donne une idée de la diversité des problèmes que l'on peut aborder à l'aide de la résonance magnétique nucléaire dans tous les domaines de la chimie, notamment pour la détermination des structures, et pour l'analyse conformationnelle, pour la détermination des vitesses de réaction ou pour élucidation d'un mécanisme réactionnel.

On trouve donc une quarantaine d'exemples dont certains sont présentés comme des exercices.

En conclusion le but de ce livre est plutôt de montrer l'étendue des possibilités de la R.M.N. plutôt que d'enseigner à l'étudiant comment analyser en détail un spectre.

*D. Brodzki.*

#### **L'énergie nucléaire,**

**par Jules Guéron,**

**publié par les Presses Universitaires de France, Paris, 1973, 126 p.**

Dans ce livre de la collection *Que sais-je* l'auteur présente des notions fondamentales concernant les réactions nucléaires. Il apparaît suffisant pour une connaissance élémentaire des noyaux et de leurs fissions, des réactions en chaîne et de la multiplication des neutrons. Les principes des réacteurs nucléaires industriels et expérimentaux y sont présentés de façon succincte mais instructive.

Cet ouvrage d'initiation s'adresse donc aux étudiants et à tous ceux qui souhaitent acquérir quelques notions générales sur le sujet passionnant qu'est l'énergie nucléaire.

*A. Omar.*

#### **IV<sup>e</sup> Symposium International de Résonance Magnétique (Conférences),**

**par D. Fiat,**

**publié par Butterworths, Londres, 1973; £ 11,00.**

Les organisateurs du IV<sup>e</sup> Symposium International de Résonance Magnétique (Israël, août 1971), ont réuni les vingt-six conférences invitées données aux cours de ce Symposium dans ce volume qui nous est présenté. 1971 marquait le 25<sup>e</sup> anniversaire de la résonance magnétique, et le volume s'ouvre par une conférence souvenir de Félix Bloch sur sa découverte. Mais voici un bel exemple d'histoire scientifique contemporaine : on ne reconnaît guère des préoccupations originelles de Bloch dans le reste du livre où sont abordés des domaines extrêmement variés, de la physique à la chimie, auxquels la résonance magnétique contribue de façon importante.

Le souci d'éclectisme qui a présidé aux choix des vingt-six conférences rend les classifications difficiles. On peut dire cependant que six des conférences intéressent plutôt la physique pure, et nous n'en dirons rien ici.

La majeure partie du volume (disons 19 conférences) intéressera plutôt les chimistes et les physicochimistes.

Notons que seules quatre conférences ne traitent pas de résonance nucléaire, mais de résonance électronique ou, dans un cas, quadrupolaire. Pour poursuivre notre essai de classification, disons que si cinq conférences s'intéressent à l'état solide, la majeure partie (quinze conférences) traite de résonance sur des liquides. Quatre des premières concernent les cristaux moléculaires (mouvements moléculaires, résonance des états triplets).

La spectroscopie R.M.N. à haute résolution proprement dite, hasard ou parti pris, est presque complètement absente de ce volume au profit de certains aspects connexes peut-être plus originaux dans leur principe. C'est ainsi que les déplacements chimiques dans les moléculaires paramagnétiques sont envisagés à deux reprises : une erreur qui a cours en R.M.N. depuis 1958

est redressée par A. Vega et D. Fiat qui démontrent la bonne et unique expression de ces déplacements (qui ne dépendent plus des vitesses des réorientations moléculaires). D'un autre côté le point sur la spectroscopie en solvants nématiques est présenté par S. Meiboom. Environ la moitié des études de résonance sur l'état liquide ont trait à la relaxation et c'est probablement là une évolution notable. Deux articles (D. Kivelson et S. Rengan) sont consacrés à la relaxation des électrons dans les radicaux libres en solution — sujet assez peu développé par suite de la difficulté des mesures. Deux autres conférences (R. Freeman et E. Becker) traitaient de problèmes relatifs à la mesure de temps de relaxation en haute résolution (transformation de Fourier et résonance du <sup>13</sup>C); ces mesures pour être rendues accessibles seulement depuis des développements d'appareillage récents n'en connaissent pas moins une extension spectaculaire.

Les contributions présentées dans ce volume, et qui font le point dans leur domaine sont toutes d'un niveau très avancé et serviront certainement à de nombreux chercheurs. Le fait de voir tant de domaines variés se côtoyer ainsi, sous le prétexte qu'ils mettent en jeu le phénomène de résonance magnétique, présente un attrait certain. Il présente aussi un revers : chaque spécialiste regrettera peut-être de n'utiliser directement qu'un très petit nombre des vingt-six conférences.

*P. Rigny.*

#### **Microwave molecular spectra,**

**par Walter Gordy et Robert L. Cook,**

**publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1968, 747 p.; 310 s.**

L'ouvrage est entièrement théorique.

Après le chapitre général sur la rotation moléculaire tous les aspects théoriques des spectres de micro-ondes des gaz y sont étudiés. Cependant l'abstraction qu'il est fait de toute considération pratique et expérimentale concernant le sujet limite considérablement l'utilisation de ce livre.

Notons toutefois qu'un grand nombre de résultats expérimentaux ainsi que de méthodes de calcul — qui ne sont en fait que de brefs rappels — ont été répertoriés en annexes.

Nous pensons que ce livre ne peut être utile qu'à des chercheurs ayant quelques années d'expérience et surtout possédant de solides connaissances en mécanique quantique.

*N. Danon.*

#### **Thermodynamique des équilibres chimiques (2<sup>e</sup> édition),**

**par J. Ficini, N. Lumbroso-Bader et J. C. Depeyay,**

**publié par Hermann, Paris, 1973, 192 p.; 38 F.**

Cet ouvrage de thermodynamique chimique s'adresse aux étudiants de première année des Universités.

Dans la première partie, les auteurs exposent les principes et étudient les différentes fonctions thermodynamiques. Ils ont délibérément choisi une présentation classique contrairement à la tendance actuelle qui consiste à partir de la description microscopique des phénomènes.

La seconde partie traite des équilibres acido-basiques, selon la théorie de Brönsted. Les auteurs insistent sur la notion de force des acides et des bases et étudient de façon systématique les différents types d'équilibres, en justifiant les approximations utilisées.

La dernière partie se rapporte aux équilibres d'oxydo-réduction. En plus des définitions classiques, on y trouvera les descriptions des principaux types

d'électrodes et les principes des dosages d'oxydo-réduction.

Il faut féliciter les auteurs d'avoir fait un exposé clair et concis. Cet ouvrage rendra certainement de grands services aux étudiants des Universités et des Classes Préparatoires aux Grandes Écoles.  
A. Chatalic.

***Théorie photographique appliquée,***  
par P. Kowaliski,  
publié par Masson et Cie, Paris, 1972, 421 p.

L'enregistrement photographique a longtemps constitué la principale méthode de détection des radiations. Bien que concurrencé par les techniques électroniques, il reste cependant d'un emploi très courant dans de nombreux domaines (spectroscopie, étude des rayonnements...).

Ses qualités sont nombreuses (domaine de sensibilité étendu, conservation, faible coût...) et elles bénéficient des améliorations constantes des surfaces sensibles. Pour que l'utilisateur tire pleinement partie de ses avantages, il est nécessaire qu'il connaisse bien les caractéristiques du matériau qu'il utilise et celles des divers traitements. Ce livre répond à ces diverses nécessités.

L'auteur y présente tout d'abord les divers problèmes de reproduction des valeurs, du détail et des couleurs. Dans chaque cas les définitions sont rappelées, ainsi que les méthodes de détermination des divers paramètres qui caractérisent le matériau photographique. Ceci permet de choisir le matériau adapté au problème étudié et également de remonter aux données physiques exactes du phénomène étudié. Enfin l'auteur examine les caractéristiques de la photographie comme support d'information à la lumière des théories modernes des télécommunications. Nous trouvons là en particulier les renseignements concernant le traitement numérique des images qui permet d'en améliorer la lisibilité.

A la suite de cette première partie il présente en trois chapitres les mécanismes du procédé photographique classique :

*Structure du matériau photographique,*  
*Caractéristiques de l'image latente,*  
*Divers traitements (développement, inversion, fixage, lavage, séchage).*

Les renseignements fournis permettent d'obtenir des résultats bien définis en vue d'une exploitation quantitative.

Très complet et rédigé avec clarté, comportant de nombreuses données et références bibliographiques, cet ouvrage apporte à l'utilisateur les renseignements nécessaires à un emploi rationnel de cette technique dans les domaines les plus divers.

R. Bonnaire.

***Topics in Current Chemistry. 33. Anorganische gaschromatographie,***  
par Russel et Tolg,  
publié par Springer Verlag, Berlin, 1972, 74 p. ;  
DM 19,80.

Cette série bien connue présente une revue, rédigée en allemand, sur la chromatographie en phase gazeuse de produits inorganiques.

Si les problèmes sont relativement faciles à résoudre dans le cas des gaz, il ne faut pas oublier que cette technique est également utilisée pour des produits corrosifs, des complexes métalliques...

Nous trouvons ici des renseignements sur l'appareillage et sur les conditions d'un grand nombre de séparations types.

Cette bibliographie abondante (629 références) et récente (1972) sera très appréciée.

R. Bonnaire.

***M.T.P. International review of science, Vol. 3 : Spectroscopy, physical chemistry ; Series one,***  
par D. A. Ramsay Frsc,  
publié par Butterworths, Londres, 1972, 338 p. ; £ 10,00.

C'est un ouvrage de mise au point sur quelques aspects actuels de la spectroscopie. Les sujets abordés, qui sont traités par des spécialistes mondialement connus, sont les suivants :

1. *Matrix isolation spectroscopy*, par D. E. Milligan and M. E. Jacox (National Bureau of Standards, Washington, D.C.).
2. *Pressure-induced absorption spectra of hydrogen*, par H. L. Welsh (University of Toronto, Ontario).
3. *The Stark effect*, par A. D. Buckingham (University Chemical Laboratory, Cambridge).
4. *Phosphorescence-microwave multiple resonance spectroscopy*, par M. A. El-Sayed (University of California, Los Angeles).
5. *Band contour analysis*, par J. C. D. Brand (University of Western Ontario, London).
6. *Molecules in space*, par L. E. Snyder (University of Virginia, Charlottesville, Virginia).
7. *Millimetre wave spectroscopy*, par G. Winnewisser (University of British Columbia, and M. Winnewisser and B. P. Winnewisser, Mississippi State University).
8. *Resonance fluorescence and non-radiative relaxation in polyatomic gases*, par C. S. Parmenter (Indiana University).

Dans chacun des chapitres on trouvera des généralités sur la technique étudiée, ainsi que des indications sur ses développements les plus récents.

A. Chatalic.

***Techniques of high resolution N.M.R. spectroscopy,***  
par McFarlane et White,  
publié par Butterworth, Londres, 1972, 137 p. ; £ 3,50.

La résonance magnétique nucléaire s'adresse aujourd'hui à des utilisateurs de plus en plus nombreux et dont les centres d'intérêt sont très divers. Le non-spécialiste trouvera dans cet ouvrage l'essentiel des connaissances nécessaires à une utilisation rationnelle de son spectromètre.

Un bref rappel théorique, particulièrement clair, fournit une introduction aux notions de déplacement chimique, de couplage et de processus d'échange. Puis les auteurs présentent les diverses techniques qui peuvent être utilisées pour faciliter l'interprétation du spectre (effets de solvant, découplage de spin, utilisation de « shift reagents »...). Leur emploi est expliqué à l'aide d'exemples.

Le chapitre consacré à la description des spectromètres, court mais très clair, pourra être d'un grand secours à l'acheteur pour évaluer les performances des appareils commerciaux. Nous avons particulièrement apprécié le chapitre consacré aux techniques expérimentales qui comporte, entre autre, une bonne explication des réglages s'appuyant sur de nombreuses reproductions de spectres.

Les diverses techniques de double résonance sont ensuite présentées et leur utilisation expliquée à l'aide de quelques exemples.

Enfin l'extension de la R.M.N. à d'autres noyaux que le proton fait l'objet d'un dernier chapitre.

Ce livre se termine avec divers appendices renfermant des données précieuses sur les déplacements chimiques et les constantes de couplage notamment. On y trouve

en outre des spectres interprétés qui constitueront un bon entraînement pour le débutant ou l'étudiant.

Cet excellent ouvrage, particulièrement riche en représentations de spectres, aura sans nul doute la faveur de nombreux utilisateurs de la R.M.N.

R. Bonnaire.

**Basic infrared spectroscopy (Second edition),**  
par J. H. van der Maas,  
publié par U. Heyden et Sons, Londres, 1972, 109 p. ;  
£ 1,25 paperback.

Cet ouvrage est un manuel d'introduction à la spectroscopie infrarouge. Cette seconde édition ne présente que peu de modifications par rapport à la première, qui date de 1969. On y trouvera essentiellement quelques notions théoriques élémentaires, la description des spectrophotomètres et des indications sur leur mise en œuvre, les principes de l'interprétation des spectres. Il se termine par le rappel, en appendice, de quelques données utiles : spectres de références, enregistrements de quelques spectres classiques, fréquences d'absorption de nombreux groupements fonctionnels. Ce livre est à recommander à tous ceux qui veulent s'initier à cette méthode d'analyse.

A. Chatalic.

**Introduction to molecular photochemistry,**  
par C. H. Wells,  
publié par Chapman and Hall, Londres, 1972, 145 p. ;  
£ 1,70.

L'ouvrage présente les principes fondamentaux de la photochimie sous une forme assez condensée. Le premier chapitre traite des propriétés du rayonnement électromagnétique et des relations existant entre l'absorption de lumière, les spectres d'absorption et la photochimie.

Les transitions électroniques et les spectres d'absorption font l'objet du second chapitre qui est suivi d'une discussion sur les états électroniques excités et leurs propriétés.

La cinétique des phénomènes photochimiques mettant en jeu des espèces moléculaires excitées fait l'objet du quatrième chapitre.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des réactions photochimiques, alors que le dernier traite surtout de la photofragmentation et des réactions apparentées.

L'ouvrage est à conseiller aux chercheurs désireux de s'orienter vers la photochimie et la spectroscopie électronique et surtout aux étudiants abordant le sujet pour la première fois.

N. Danon.

**Analytical applications of E.D.T.A. and related compounds,**  
par Dr. R. Pribil,  
publié par Pergamon Press, Oxford, 1972, 368 p. ;  
£ 12,50.

La série des *Monographs in Analytical Chemistry* publie régulièrement des mises au point. Le volume 52 traite des applications analytiques de l'E.D.T.A. et de ses homologues (D.C.T.A., N.T.A., E.G.T.A., ...).

La première partie (58 pages) rappelle l'histoire de ce type de composés et étudie d'un point de vue théorique, les équilibres possibles entre les complexes. On y trouve également les méthodes permettant la détermination des propriétés physicochimiques de ces composés (dosage acidimétrique, potentiométrie, polarographie, spectroscopie, indicateur radioactif, etc...). Les applications analytiques font l'objet de la deuxième partie. Elle est subdivisée en quatre chapitres :

*analyse gravimétrique* (45 p.), *titrimétrie* (25 p.), *colorimétrie* (60 p.) et surtout *utilisation de l'E.D.T.A. comme agent masquant en colorimétrie* (170 p.).

Dans chaque chapitre l'auteur décrit les diverses analyses possibles. Il donne pour chaque composé un mode opératoire très précis ainsi que des références bibliographiques qui permettent de se reporter aux travaux originaux.

Les larges possibilités offertes par cette méthode, ainsi que la clarté de l'exposé font que cet ouvrage sera très utile dans tous les laboratoires d'analyse.

B. Denise.

**An introduction to the theory of atomic spectra,**  
par I. I. Sobel'man et G. K. Woodgaten, traduit par  
T. F. J. Le Vierge,  
publié par Pergamon Press, Oxford, 1972, 609 p. ;  
£ 18,00.

Malgré son titre, ce livre constitue un traité de haut niveau de spectroscopie atomique. L'auteur commence par rappeler, dans la première partie, les connaissances générales sur les spectres de l'hydrogène et des atomes à plusieurs électrons. La théorie des spectres atomiques est ensuite abordée à partir de l'étude des moments angulaires par les techniques Racah. Ces méthodes sont maintenant utilisées dans de nombreux domaines de la physique théorique, et c'est sans doute la première fois qu'on les utilise pour bâtir un traité théorique de spectroscopie atomique ; c'est ce qui fait l'originalité de ce livre. Elles sont exposées dans la seconde partie et illustrées par de nombreuses tables numériques contenant des valeurs théoriques et expérimentales. L'auteur discute enfin, dans la dernière partie, de problèmes liés à l'utilisation des méthodes spectroscopiques lors de l'étude de nombreux phénomènes physiques : interaction des atomes avec le champ électromagnétique, largeur des raies spectrales, excitation des atomes par choc.

Le niveau du livre est bien supérieur à celui de la maîtrise, et il s'adresse aux chercheurs travaillant dans les divers domaines de la recherche atomique.

A. Chatalic.

**Structure and Bonding. Vol. 9,**  
par P. Hemmerich et C. K. Jorgensen,  
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1971, 263 p. ;  
DM 64.

Il est maintenant inutile de présenter aux physicochimistes cette importante collection consacrée à la liaison chimique et aux propriétés structurales. Nous nous contenterons donc de citer les six mises aux points que ce volume 9 propose aux spécialistes dans ce domaine.

*Spectres d'absorption et paramètre de champ de coordinat des fluorures de métaux de transition 3d* (D. Oelkrug, 26 pages, 91 références).

*Structure et liaisons chimiques des complexes des dicétones avec les métaux* (D. W. Thompson, 20 pages, 69 références).

*Spectres électroniques des complexes hexafluorés des métaux de la première série de transition* (G. G. Allen, K. D. Warren, 90 pages, 137 références).

*Fer (II) diimine et complexes similaires* (P. Krumholz, 30 pages, 233 références).

*Effet nephélauxétique. Calcul des paramètres de répulsion interélectroniques I Systèmes cubiques à haut spin  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$ ,  $d^8$*  (E. König, 35 pages, 64 références).

*Calcul ab initio des fréquences de vibration moléculaire et des constantes de forces* (C. J. H. Schutte, 45 pages, 160 références).

C. Potvin.

*Transition metals in homogeneous catalysis*,  
par G. N. Schrauzer,  
publié par Marcel Dekker, New York, 1971, 415 p. ;  
\$ 32,50.

Il est inutile de rappeler l'importance croissante prise par la catalyse dans tous les domaines de la chimie tant d'un point de vue théorique qu'industriel. Le rédacteur en chef se propose avec ce livre de servir de liaison entre les grandes divisions de la chimie (minérale, organique, physicochimique) et les recherches industrielles en catalyse homogène. Ainsi les 7 chapitres de ce livre ont été rédigés par 9 auteurs dont la majorité travaillent dans des sociétés industrielles.

Après un court premier chapitre résumant *les principes fondamentaux de la catalyse* (G. N. Schrauzer) les six autres sont consacrés aux différents types de catalyse par les métaux de transition et leurs composés. *Hydrogénation et déshydrogénation* (J. Kwiatek).

### Ces livres viennent de paraître

(Rubrique trimestrielle)

*Academic Press*

24-28 Oval Road, London NW 1

**Chemistry : imagination and implication**

par A. T. Schwartz  
(Macalester College Saint-Paul, Minnesota)

574 p. ; \$ 10,95 (Février 1973)

**Advances in organometallic chemistry Vol. 11**

par F. G. A. Stone  
(School of Chemistry, The University, Bristol)

et R. West

(University of Wisconsin, Madison)  
512 p. ; \$ 27,0 (Février 1973)

**Macromolecular physics. Vol. 1 :**

**Crystal structure, morphology, defects**  
par B. Wunderlich

(Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York)

568 p. ; \$ 35,0 (Mars 1973)

**Chemistry of marine natural products**

par P. J. Scheuer  
(Dep. of Chemistry, University of Hawaii, Honolulu)

214 p. ; \$ 14,0 (Mars 1973)

**Analytical profiles of drug substances. Vol. 2**

par K. Florey  
(The Squibb Institute for Medical Research, New Brunswick, New Jersey)

588 p. ; \$ 18,50 (Mars 1973)

**Advances in catalysis and related subjects. Vol. 23**

par D. D. Eley  
(The University, Nottingham, England)

H. Pines

(Northwestern University, Evanston, Illinois)

et P. B. Weisz

(Mobil Research and Development Corporation Princeton, New Jersey)  
360 p. ; \$ 19,0 (Mars 1973)

**The organic chemist's book orbitals**

par W. L. Jorgensen  
(Dep. of Chemistry, Harvard University)

et L. Salem

(Université de Paris-Sud à Orsay)

300 p. (Avril 1973)

**Modern methods of steroid analysis**

par E. Heftmann  
(U.S. Dep. of Agriculture, Berkeley, California)

(Avril 1973)

**The alkaloids. Chemistry and physiology. Vol. 14**

par R. H. F. Manske  
(Dep. of Chemistry, University of Waterloo, Canada)

575 p. (Avril 1973)

**Organic reaction intermediates**

par S. P. McManus  
(Dep. of Chemistry, The University of Alabama in Huntsville)

550 p. environ (Juin 1973)

**Quantitative analysis by N.M.R. spectroscopy**

par F. Kasler  
(Chemistry Dep., University of Maryland)

200 p. ; £ 4,50 (Juillet 1973)

**Advances in physical organic chemistry. Vol. 10**

par V. Gold  
(King's College, University of London)  
250 p. ; £ 5,90 (Août 1973)

*Akadémiái Kiado Budapest*

*Kultura, H-1389 Budapest, P.O.B. 149*

**Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung**

par P. Lengyel et S. Morvay  
560 p.

*Systèmes allyliques en catalyse* (W. Keim).

*Oxydation, en phase homogène, des composés organiques catalysés par les métaux* (E. W. Stern).

*Carbonylation* (D. T. Thompson et R. Whyman).

*Catalyse de réaction interdite par raison de symétrie* (F. D. Mango et J. H. Schachshneider).

*Catalyse avec transfert d'électron* (R. G. Linck).

Présenté de façon claire, avec de nombreux exemples concrets (plus de 900 références), ce livre s'adresse spécialement aux étudiants en fin d'étude (niveau 3<sup>e</sup> cycle). Mais il intéressera également les chercheurs confirmés, qu'ils soient universitaires ou qu'ils travaillent dans l'industrie, leur fournissant les derniers développements théoriques et leurs applications industrielles, remplissant ainsi parfaitement le but assigné à cet ouvrage, de servir de liaison entre les grandes divisions de la chimie et la catalyse homogène.

C. Potvin.

**Atlas of thermoanalytical curves III. T.G., D.T.G., D.T.A.-curves measured simultaneously**

par G. Liptay  
100 p. environ

**Ascorbimetric titrations**

par L. Erdey et Gy. Svehla  
150 p. ; £ 2,40

**Assignments for vibrational spectra of 700 benzene derivatives**

par Gy. Varsanyi  
640 p. ; £ 15,0

**Recent developments in the chemistry of natural carbon compounds. Vol. 5 : Recent flavonoid research**

par R. Bognar, V. Bruckner et Cs. Szantay  
130 p. ; £ 2,20

**Amino acids, peptides and proteins**

par T. Dévényi et J. Gergely  
250 p.

*Dover Publications, Inc.*

*180 Varick Street New York, N.Y. 10014*

**Symmetry and energy bands in crystals**

par J. C. Slater  
(University of Florida)  
\$ 6,0

*Dunod et Gauthier-Villars*

*92, rue Bonaparte, 75006 Paris*

**Spectrophotométrie de flammes**

par P. Pruvot  
831 p. ; 250 F

**Thermogravimétrie**

par P. Vallet  
(Faculté des sciences de Rennes)  
418 p. ; 160 F

**L'analyse thermique**  
Tome 1 : Les changements de phase  
Tome 2 : L'examen des processus chimiques

par A. P. Rollet  
(Université de Paris VI)  
et R. Bouaziz  
(Université de Rouen)  
Tome 1 : 382 p.; 160 F  
Tome 2 : 246 p.; 120 F

**Spectroscopie infrarouge**  
par M. Avram et G. D. Mateescu  
642 p.; 215 F

**Chromatographie en phase liquide**  
par J. J. Kirkland  
(E.I. du Pont de Nemours,  
Wilmington, Delaware)  
400 p.

**Chromatographie en phase gazeuse en chimie organique**  
par G. Guiochon  
(École Polytechnique et Faculté des sciences, Paris)  
et C. Pommier  
(École Polytechnique et I.U.T. d'Argenteuil)  
380 p.; 140 F

**Les oxydes des métaux de transition**  
par J. B. Goodenough  
(Lincoln Laboratory, M.I.T.)  
400 p.; 180 F

**Cinétique hétérogène**  
par P. Barret  
(Faculté des sciences de Dijon)  
590 p.; 240 F

**Les bases scientifiques du génie chimique**  
par P. Benedek et A. László  
(Université de Budapest)  
472 p.; 200 F

**Électrochimie**  
Tome 1 : Bases théoriques  
Applications analytiques  
Électrochimie des colloïdes  
Tome 2 : Applications industrielles  
par G. Milazzo  
(Istituto Superiore di Sanità, Roma)  
Tome 1 : 442 p.; 65 F  
Tome 2 : 296 p.; 52 F

**La symétrie moléculaire**  
par D. S. Schonland  
(Université de Southampton)  
348 p.; 75 F

**Terminologie chimique**  
Tome 1 : Français-Anglais  
Tome 2 : Français-Allemand  
par H. Fromherz  
(Suisse)  
et A. King  
(O.C.D.E., Paris)  
Tome 1 : 580 p.; 86 F  
Tome 2 : 578 p.; 86 F

**Eyrolles**  
67, boulevard Saint-Germain,  
75240 Paris

**La phosphatation des métaux**  
par G. Lorin  
(Société continentale Parker)  
234 p.; 75 F

**La pollution de l'air**  
par N. Dotreppe-Grisard  
(Université de Liège)  
252 p.; 82 F

**Mémento d'assainissement**  
par H. Monchy  
(Société d'Études Techniques et d'Assainissement)  
128 p.; 22 F

**Protection de la qualité des eaux et maîtrise de la pollution. Contrôle des déversements d'eaux polluées**  
par J. R. Vaillant  
(Expert de la Coopération technique internationale)  
404 p.; 120 F

**Le traitement des eaux de distribution**  
par C. Gomella et H. Guerrée  
216 p.; 52 F

---

**Flammarion**  
20, rue de Vaugirard, 75261 Paris  
Cédex 06

**Chimie organique**  
I. Généralités et fonctions simples  
par J. Levisalles  
(Université de Paris VI)  
et B. Castro  
(Université de Nancy 1)  
273 p.; 35 F

**Spectroscopie**  
par D. H. Whiffen  
(Université de Newcastle-upon-Tyne)  
traduit par J. Livage  
224 p.; 38 F

---

**Franklin Publishing Company, Inc.**  
Palisade, New Jersey 07024

**Highlights of alicyclic chemistry**  
Vol. 1  
par L. N. Ferguson  
(California State University,  
Los Angeles)  
288 p.; \$ 38

---

**Georg Thieme Verlag**  
7 Stuttgart 1, Postfach 732

**The chemistry of the sulfenic acids**  
par E. Kühle  
(Bayer AG)  
176 p.; DM 59  
(ISBN 3 13 497801 6)

**Chemie für pharmazeutisch-technische Assistenten**  
par D. Strauss  
370 p.; DM 48  
(ISBN 3 13 476901 8)

**N.M.R.-Spektroskopie**  
par H. Günther  
(Universität Köln)  
423 p.; DM 19,80  
(ISBN 3 13 487501 2)

**The formation of carbon-carbon bonds**  
Vol. I : Introduction of a functional carbon atom  
par J. Mathieu et J. Weill-Raynal  
(Centre de recherches Roussel Uclaf, Romainville)  
520 p.; DM 120  
(ISBN 3 13 496001 X)

**Katalyse an Phthalocyaninen**  
(Symposium am 10 mai 1972 in Hamburg)  
par H. Kropf et F. Steinbach  
(Universität Hamburg)  
162 p.; DM 29,80  
(ISBN 3 13 501401 0)

**Methoden der organischen Chemie**  
Band VII-2a : Ketone 1  
par E. Müller  
(Tübingen)  
1286 p.; DM 588  
(ISBN 3 13 206004 6)

---

**John Wiley and Sons**  
Baffins Lane, Chichester, Sussex

**Processing for adhesives bonded structures**  
par M. J. Bodnar  
(Picatinny Arsenal)  
496 p.; approx. £ 7,25  
(Ref. 0471 08460 3)

**Compounds containing the phosphorus-phosphorus bond**  
par A. H. Cowley  
(University of Texas at Austin)  
Approx. £ 10,0 (Ref. 0471 18100 5)

**Progress in polymer science, Japan**  
Vol. 5  
par K. Imahori  
(University of Tokyo)  
et S. Murahashi  
(Osaka University)  
303 p.; approx. £ 7,0  
(Ref. 0470 42661 6)

**Homogeneous hydrogenation**  
par B. R. James  
(University of British Columbia)  
480 p.; approx. £ 11,05  
(Ref. 0471 43915 0)

**Organic selenium compounds**  
Their chemistry and biology  
par D. L. Klayman  
(Walter Reed Army Institute of Research)

et W. H. H. Gunther  
(Xerox Corporation)  
1024 p.; approx. £ 20,80  
(Ref. 0471 49032 6)

**Analytical chemistry of neptunium**  
par V. A. Mikhailov  
(Nauka Publishing House, Moscou)  
224 p.; approx. £ 10,0  
(Ref. 7065 1264 2)

**Advances in chemical physics**  
**Vol. 24**  
par I. Prigogine  
(University of Brussels)  
et S. A. Rice  
(The James Franck Institute,  
Chicago)  
368 p.; approx. £ 9,97  
(Ref. 0471 69929 2)

**Allyl compounds and their polymers**  
**(including polyolefins)**  
par C. E. Schildknecht  
(Gettysburg College)  
Approx. £ 15,0  
(Ref. 0471 39380 0)

**The microbial production of amino acids**  
par K. Yamada, S. Kinoshita,  
T. Tsunoda et K. Aida  
(Association of Amino Acids and  
Nucleic Acid, Japan)  
588 p.; £ 15,0 (Ref. 0470 96952 0)

**Organic syntheses : Collective**  
**volume 5 (A revised edition of**  
**annual volumes 40-49)**  
par H. E. Baumgarten  
(University of Nebraska)  
1404 p.; approx. £ 12,50  
(Ref. 0471 05707 X)

**Experiments in polymer science**  
par E. A. Collins  
(Rensselaer Polytechnic Institute)  
J. Bares  
(Xerox Corporation)  
et F. W. Billmeyer, Jr  
(Rensselaer Polytechnic Institute)  
714 p.; approx. £ 14,0  
(Ref. 0471 16585 9)

**Advances in electrochemistry and**  
**electrochemical engineering. Vol. 9**  
par Delahay et Tobias  
(University of California, Berkeley)  
560 p.; approx. £ 15,0  
(Ref. 0471 20585 0)

**Environmental phosphorus handbook**  
par E. J. Griffith  
(Monsanto Company)  
A. Beeton  
(Center for Great Lakes Studies)  
J. M. Spencer  
(Baylor University)  
et D. T. Mitchell  
(University of Arkansas)  
704 p.; approx. £ 17,50  
(Ref. 0471 32779 4)

**Proteins : A guide to study by**  
**physical and chemical methods**  
par R. Haschemeyer  
(Cornell University, Medical School)  
et A. H. Haschemeyer  
(Hunter College, New York)  
528 p.; approx. £ 10,0  
(Ref. 0471 35850 9)

**Free radicals. Vol. 2**  
par J. K. Kochi  
(Indiana University)  
912 p.; approx. £ 22,25  
(Ref. 0471 49702 9)

**Organic phosphorus compounds**  
**Vol. 5**  
par G. M. Kosolapoff  
(University of Alabama)  
et L. Maier  
(Monsanto Research S.A., Zurich)  
544 p.; approx. £ 12,50  
(Ref. 0471 50444 0)

**Surface and colloid science. Vol. 6**  
par E. Matijevic  
(Clarkson College of Technology)  
320 p.; approx. £ 9,40  
(Ref. 0471 57635 2)

**Advances in enzymology and related**  
**areas of molecular biology. Vol. 38**  
par A. Meister  
(Cornell University Medical College)  
500 p.; approx. £ 11,0  
(Ref. 0471 591734)

**Biosynthesis of acetate-derived**  
**compounds**  
par N. M. Packer  
(University of Leeds)  
268 p.; approx. £ 5,25  
(Ref. 0471 65745 X)

**Strategy of drug design : A guide to**  
**biological activity**  
par W. P. Purcell, G. E. Bass et  
J. M. Clayton  
(University of Tennessee, Medical  
Units)  
240 p.; approx. £ 4,80  
(Ref. 0471 70236 6)

**Process optimization with applications**  
**in metallurgy and chemical**  
**engineering**  
par W. H. Ray et J. Szekely  
(State University of New York at  
Buffalo)  
400 p.; approx. £ 12,50  
(Ref. 0471 71070 9)

**Encyclopedia of industrial chemical**  
**analysis. Vol. 17**  
par F. D. Snell et L. S. Etre  
£ 18,75 (Ref. 0471 81009 6)

**Techniques of electrochemistry**  
**Vol. 2**  
par E. Yeager  
(Case Western Reserve University)  
et A. J. Salkind  
(Rutgers Medical School)  
Approx. £ 10,0 (Ref. 0471 97701 2)

**The study of enzyme mechanisms**  
par E. Zeffren  
(Procter and Gamble Company)  
et P. L. Hall  
(Virginia Polytechnic Institute)  
320 p.; approx. £ 7,50  
(Ref. 0471 98150 8)

**Organic molecular photophysics**  
**Vol. 1**  
par J. B. Birks  
(University of Manchester)  
600 p.; approx. £ 11,50  
(Ref. 0471 074152)

**Glass science**  
par R. S. Doremus  
(Rensselaer Polytechnic Institute)  
400 p.; approx. £ 8,0  
(Ref. 0471 21900 2)

**Pyridazines**  
par R. N. Castle  
(Brigham Young University, Utah)  
912 p.; approx. £ 40,0  
(Ref. 0471 38213 2)

**E.S.R. Applications to polymer research**  
par P. O. Kinell  
(University of Umea)  
et B. Ranby  
(Royal Institute of Technology,  
Stockholm)  
321 p.; approx. £ 7,50  
(Ref. 0470 47770 9)

**Chemically induced magnetic**  
**polarization**  
par A. P. Lepley  
(Marshall University, West Virginia)  
et G. L. Closs  
(University of Chicago)  
416 p.; approx. £ 10,0  
(Ref. 0471 52775 0)

**Friedel-Crafts Chemistry**  
par G. A. Olah  
(Case Western Reserve University)  
608 p.; approx. £ 12,0  
(Ref. 0471 65315 2)

**Chemical and physicochemical**  
**analysis of water**  
par J. Rodier  
720 p.; approx. £ 24,0  
(Ref. 7065 1255 3)

**Analytical chemistry of aluminium**  
par V. N. Tikhonov  
(Nauka Publishing House, Moscow)  
264 p.; approx. £ 10,0  
(Ref. 7065 1223 5)

**Quantitative thin layer**  
**chromatography**  
par J. C. Touchstone  
(University of Pennsylvania)  
304 p.; approx. £ 10,0  
(Ref. 0471 88040 X)

**An introduction to process dynamics and control**

par T. W. Weber  
(State University of New York at Buffalo)  
480 p.; approx. £ 10,0  
(Ref. 0471 92330 3)

**Gas chromatographic detectors**

par D. J. David  
(Monsanto Corporation, U.S.A.)  
Approx. £ 10,0 (Ref. 0471 19674 6)

**Organic phosphorus compounds Vol. 6**

par G. M. Kosolopoff  
(Auburn University)  
et L. Maier  
(Monsanto Research S.A.)  
1024 p.; £ 12,50  
(Ref. 0471 50445 9)

**Progress in inorganic chemistry Vol. 18**

par S. J. Lippard  
(Columbia University)  
512 p.; £ 12,0  
(Ref. 0471 54088 9)

**Applied chemistry of wastewater treatment**

par K. H. Mancy  
(University of Michigan)  
N. McClelland  
(National Sanitation Foundation)  
et F. G. Pohland  
(Georgia Institute of Technology, Atlanta)  
Partie I : 272 p.; Partie II : 336 p.;  
Partie III : 264 p.; Partie IV : 128 p.;  
Partie V : 137 p.; Partie VI : 352 p.;  
Partie VII : 424 p.; Partie VIII : 258 p.;  
Approx. £ 7,25 pour chacune des parties et £ 38,0 pour l'ensemble

**Techniques of combined gas chromatography mas spectrometry**

par W. H. McFadden  
(Space Sciences Laboratory, University of California, Berkeley)  
448 p.; £ 8,0  
(Ref. 0471 58388 X)

**Mechanisms of elimination reactions**

par W. H. Saunders, Jr.  
(University of Rochester)  
et A. F. Cockerill  
(Lilly Research Centre, England)  
624 p.; £ 12,0  
(Ref. 0471 75515 6)

---

*Marcel Dekker, Inc.*

*95 Madison Avenue, New York, N.Y. 10016*

*14 Craufurd Rise, Maidenhead, Berkshire, SLG 7 LX England*

**Separation and purification methods Vol. 1**

par E. S. Perry  
(Eastman Kodak Company, Rochester)  
et C. J. van Oss  
(State University of New York at Buffalo)  
512 p.; \$ 22,50

**Electrochemistry of metals and semiconductors**

par A. K. Vijh  
(Hydro-Quebec Institute of Research, Varennes, Quebec)  
336 p.; \$ 32,50

**Polymerization of heterocyclics**

par O. Vogl  
(University of Massachusetts)  
et J. Furukawa  
(Kyoto University, Japan)  
232 p.; \$ 19,50

**Organic photochemistry. Vol. 3**

par O. L. Chapman  
(Iowa State University, Ames)  
322 p.; \$ 18,75

**Drug metabolism reviews. Vol. 1**

par F. J. Di Carlo  
(Warner-Lambert Research Institute, Morris Plaine, New Jersey)  
366 p.; \$ 21,50

**Oxides and oxides films. Vol. 2**

par J. W. Diggle  
(The Australian National University, Canberra)  
424 p.; \$ 25,50

**Undergraduate instrumental analysis (Sec. Ed.)**

par J. W. Robinson  
(Louisiana State University, Baton Rouge)  
400 p.; \$ 12,75

**Organoboranes in organic synthesis**

par G. M. L. Cragg  
(University of Cape Town, South Africa)  
432 p.; \$ 24,50

**Functional monomers (Preparation, polymerization, application). Vol. 1**

par R. H. Yocum  
(The Dow Chemical Company, Freeport, Texas)  
et E. B. Nyquist  
(The Dow Chemical Company, Midland, Michigan)  
728 p.; \$ 39,50

**Ion exchange and solvent extraction Vol. 3**

par J. A. Marinsky  
(State University of New York at Buffalo)  
et Y. Marcus  
(The Hebrew University, Jerusalem)  
168 p.; \$ 14,75

**Plastic foams. Part II**

par K. C. Frisch  
(University of Detroit, Michigan)  
et J. H. Saunders  
(Monsanto Company, Pensacola, Florida)  
592 p.; \$ 47,50

**Solid state surface science. Vol. 2**

par M. Green  
(Imperial College, London)  
264 p.; \$ 19,50

**The Raman effect. Vol. 2 : Applications**

par A. Anderson  
(University of Waterloo, Canada)  
640 p.; \$ 45,0

**High-modulus wholly aromatic fibers Fiber science series. Vol. 5**

par W. B. Black  
(Monsanto Textiles Company, Pensacola, Florida)  
et J. Preston  
(Chemstrand Research Center, Durham, North Carolina)  
380 p.; \$ 22,50

**Membranes. Vol. 2 : Lipid bilayers and antibiotics**

par G. Eisenman  
(University of California at Los Angeles)  
576 p.; \$ 34,50

**Subunits in biological systems. Part B Biological macromolecules series, Vol. 6**

par G. D. Fasman et S. N. Timasheff  
(Brandeis University, Waltham, Massachusetts)  
392 p.; \$ 27,50

**Methods of neurochemistry. Vol. 5**

par R. Fried  
(Creighton University Medical School Omaha, Nebraska)  
296 p.; \$ 19,50

**Atlas of binary alloys. Vol. 5**

par K. P. Staudhammer et L. E. Murr  
(New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro)  
112 p.; \$ 19,50

**Flame retardancy of polymeric materials. Vol. 1 et 2**

par W. C. Kuryla et A. J. Papa  
(Union Carbide Corporation, South Charleston, West Virginia)  
Vol. 1 : 360 p.; \$ 24,50  
Vol. 2 : 256 p.; \$ 22,50

**Chemistry and physics of carbon Vol. 8, 9 et 10**

par P. L. Walker Jr. et P. A. Thrower  
(The Pennsylvania State University)  
Vol. 8 : 352 p.; \$ 25,50  
Vol. 9 : 312 p.; \$ 23,50  
Vol. 10 : 320 p.; \$ 23,50

**Computer-based chemical informations. Vol. 4**

par E. Mc C. Arnett et A. Kent  
(University of Pittsburgh, Pennsylvania)  
232 p.; \$ 16,50

---

*Masson*

*120, boulevard Saint-Germain  
75280 Paris Cédex 06*

**Médicaments organiques de synthèse Vol. VI**

par G. Valette  
216 p.; 160 F  
(ISBN 2 225 36971 9)

Problèmes actuels de biochimie appliquée. 5<sup>e</sup> série  
par M. L. Girard  
216 p.; 106 F  
(ISBN 2 225 37170 2)

Les hautes températures (Utilisations en physique et en chimie)  
Tome I : Réalisation des hautes températures  
par G. Chaudron et F. Trombe  
552 p.; 195 F  
(ISBN 2 225 36069 8)

*Pergamon Press*  
*Headington Hill Hal, Oxford OX 3 OBW*

Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy. Vol. 9

Part 1 : Paramagnetic lanthanide shift reagents in N.M.R. spectroscopy  
Methodology and applications  
par J. Reuben  
(The Weizmann Institute of Science, Israel)  
78 p.; £ 2,0

Part 2 : Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cyclopentadienyl compounds  
par N. M. Sergejev  
(Moscow State University)  
84 p.; £ 2,0

*Presses Universitaires de France*  
*108, boulevard Saint-Germain,*  
*75279 Paris Cédex 06*

La chimie des surfaces  
(Collection S.U.P.)  
par J. Oudar  
(Université de Paris VI)  
172 p. (11,5 × 17,6); 17 F

La science actuelle et le rationalisme (Collection S.U.P.)  
par R. Blanché  
(Université de Toulouse)  
128 p. (11,5 × 17,6); 7,50 F

Introduction à la géochimie  
(Collection S.U.P.)  
par C. J. Allègre et G. Michard  
(Université de Paris VII)  
224 p. (11,5 × 17,6); 29 F

*Springer-Verlag*  
*D-1 Berlin 33, Heidelberger Platz 3*

Delocalized phosphorus-carbon double bonds  
par K. Dimroth  
(Universität Marburg)  
170 p.; DM 48  
(ISBN 3 540 06164 9)

Residue reviews  
par F. A. Gunther et J. Davies-Gunther  
Vol. 45 : 200 p.; DM 43,80  
(ISBN 3 540 90059 4)  
Vol. 46 : 270 p.; DM 70,20  
(ISBN 3 540 90060 8)  
Vol. 47 : 210 p.; DM 48,10  
(ISBN 3 540 90057 8)

Röntgenstrukturanalyse organischer Verbindungen  
par G. Habermehl, S. Göttlicher et E. Klingbeil  
300 p.; DM 76  
(ISBN 3 540 06091 X)

Structure and bonding. Vol. 14  
par J. D. Dunitz, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, R. S. Nyholm, D. Reinen et R. J. P. Williams  
200 p.; DM 56  
(ISBN 3 540 06162 2)

Computers in chemistry  
196 p.; DM 62  
(ISBN 3 540 06231 9)

Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe  
par H. Rickert  
(Universität Dortmund)  
200 p.; DM 46  
(ISBN 3 540 06266 1)

*The Butterworth Group*  
*88 Kingsway, London WC2B 6AB*

Modern physical chemistry : an introductory text  
par H. Block et A. K. Holliday  
(University of Liverpool)  
320 p.; £ 4,0  
(Ref. 0 408 70378 4)

et R. H. Holm  
(Dep. of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology)  
600 p. environ

Industrial Gums  
par R. L. Whistler  
(Dep. of Biochemistry, Purdue University, Lafayette, Indiana)  
et J. N. Be Miller  
(Dep. of Chemistry, Southern

Dictionary of water and water engineering  
par A. Nelson et K. D. Nelson  
(Victorian Water Commission)  
278 p.; £ 3,60  
(Ref. 0408 00090 2)

I.U.P.A.C. Analytical chemistry. 4. (International Congress, Kyoto, 1972)  
176 p.; \$ 5,0  
(Ref. 0 408 70463 2)

Laboratory techniques in chemistry and biochemistry (2nd edition)  
1800 Actual. chimique n° 4.  
par P. S. Diamond  
(Royal College of Surgeons)  
et R. F. Denman  
(Imperial College of Science, London)  
538 p.; \$ 7,0  
(Ref. 0408 70405 5)

*Verlag Chemie - GmbH*  
*649 Weinheim-Bergstr.*  
*Postfach 129-149*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie  
A. Ergänzungswerk zur 8. Auflage  
Band 5 und 6 : Kobalt-organische Verbindungen  
Band 5 : 527 s; DM 696  
(ISBN 3 527 88105 0)  
Band 6 : 243 s; DM 329  
(ISBN 3 527 88104 2)

B. N° 39 : Seltenerdelemente  
Teil A 2 : Scandium  
181 s; DM 254  
(ISBN 3 527 83904 6)

C. N° 49 : Niob  
Teil B 4 : Alkalioxoniobate  
Niobverbindungen mit weiteren Kationen. Kohlenstoffverbindungen des Niob  
473 s; DM 641  
(ISBN 3 527 84908 4)

D. N° 48, 49, 50 (Vanadium, Niob, Tantal) : Register  
352 s; DM 456  
(ISBN 3 527 85006 6)

Illinois University, Carbondale)  
700 p. environ

*Franklin Publishing Company, Inc.*  
*Palisade, New Jersey 07024*

Highlights of alicyclic chemistry  
Vol. 2  
par L. N. Ferguson

### Ces livres paraîtront prochainement (Revue trimestrielle)

*Academic Press*  
*24-28 Oval Road, London NW 1*

Chemical application of N.M.R. in paramagnetic molecules  
par G. N. La Mar  
(Dep. of Chemistry, University of California, Davis)  
W. D. Horrocks, Jr.  
(Dep. of Chemistry, Pennsylvania State University)

(California State University,  
Los Angeles)  
272 p.; \$ 38 (Octobre 1973)

**Hermann**  
*156, boulevard Saint-Germain,  
75006 Paris*

**Leçons de chimie**  
par P. Laszlo  
(Université de Liège)  
500 p. environ

**John Wiley and Sons**  
*Buffins Lane, Chichester, Sussex*

**The total synthesis of natural products. Vol. 2**  
par J. Ap. Simon  
(Carleton University, Canada)  
800 p.; approx. £ 11,25  
(Ref. 0471 03252 2)

**Zoelite molecular sieves**  
par D. W. Breck  
(Union Carbide Corporation)  
Approx. £ 8,00  
(Ref. 0471 09985 6)

**Organic reaction mechanisms 1972**  
par B. Capon  
(University of Glasgow)  
et C. W. Rees  
(University of Liverpool)  
Approx. £ 16,00  
(Ref. 0471 13490 2)

**Pyridazines**  
par R. N. Castle  
(Brigham Young University)  
912 p.; £ 40,00  
(Ref. 0471 38213 2)

**Application of laser Raman spectroscopy**  
par S. K. Freeman  
(International Flavors and Fragrances)  
300 p.; approx. £ 6,00  
(Ref. 0471 27788 6)

**Vibrational spectroscopy of trapped species: infrared and Raman studies of matrix-isolated molecules, radicals and ions**  
par H. E. Hallam  
(University College of Swansea)  
436 p.; approx. £ 10,00  
(Ref. 0471 34330 7)

**Theoretical solid state physics Vol. 1. Perfect lattices in equilibrium**

**Vol. 2. Non-equilibrium and disorder**  
par W. Jones  
(University of Sheffield)  
et N. H. March  
(Imperial College, London)  
Vol. 1 : 696 p.; approx. £ 14,75  
(Ref. 0471 44900 8)  
Vol. 2 : 620 p.; approx. £ 14,50  
(Ref. 0471 44901 6)

**An introduction to separation science**  
par B. L. Karger  
(Northeastern University)  
L. R. Snyder  
(Technicon Instruments Corp.)  
et C. Horvath  
(Yale University, Medical School)  
624 p.; approx. £ 9,75  
(Ref. 0471 45860 0)

**New developments in gas chromatography. Vol. 10**  
par H. Purnell  
(University College of Swansea)  
416 p.; £ 8,20  
(Ref. 0471 70241 2)

**Marcel Dekker, Inc.**  
*95 Madison Avenue, New York, N.Y. 10016*  
*14 Craufurd Rise, Maidenhead, Berkshire, SLG 7 LX England*

**Encyclopedia of the electrochemistry of the elements. Vol. 1**  
par A. J. Bard  
(University of Texas at Austin)  
et H. Lund  
(University of Aarhus, Denmark)  
\$ 60,0. (Prix de souscription : \$ 50;  
5 volumes au total)

**A guide to molecular pharmacology-toxicology. Part 1**  
par R. M. Featherstone  
(School of Medicine, University of California, San Francisco)  
448 p.; \$ 29,50  
(ISBN 0 8247 6053 0)

**Ion exchange and solvent extraction. Vol. 4.**  
par J. A. Marinsky  
(State University of New York at Buffalo)  
et Y. Marcus  
(The Hebrew University, Jerusalem)  
288 p.; \$ 19,75  
(ISBN 0 8247 6014 X)

**Fluorine chemistry reviews. Vol. 6**  
par P. Tarrant  
(University of Florida, Gainesville)

168 p.; \$ 19,75  
(ISBN 0 8247 1650 7)

**Modern chemical analysis and instrumentation. Vol. 2**  
par H. F. Walton  
(University of Colorado, Boulder)  
et J. M. Reyes  
(National University of Peru, Trujillo)  
368 p.; \$ 12,75  
(ISBN 0 8247 6033 6)

**Computer fundamentals for chemists**  
par J. S. Mattson  
(University of Miami, Florida)  
H. B. Mark, Jr.  
(University of Cincinnati, Ohio)  
et H. C. Mac Donald, Jr.  
(Koppers Co., Monroeville, Pennsylvania)  
376 p.; \$ 19,75  
(ISBN 0 8247 1432 6)

**Epoxy resins (chemistry and technology)**  
par C. A. May  
(Lockhead Missiles and Space Company, Sunnyvale, California)  
et Y. Tanaka  
(Research Institute for Polymers, Yokohama, Japan)  
808 p.; \$ 59,50  
(ISBN 0 8247 1446 6)

**Metal ions in biological systems Vol. 1: Simple complexes**  
par H. Sigel  
(University of Basel)  
284 p.; \$ 19,75  
(ISBN 0 8247 6028 X)

**Functional monomers : preparation, polymerization and application. Vol. 1**  
par R. H. Yocum  
(The Dow Chemical Company, Freeport, Texas)  
et E. B. Nyquist  
(The Dow Chemical Company, Midland, Michigan)  
728 p.; \$ 39,50  
(ISBN 0 8247 1810 0)

**Pergamon Press**  
*Headington Hill Hal, Oxford OX 3 OBW*

**Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy. Vol. 9 Part 3 : Chemically induced dynamic nuclear polarization**  
par R. G. Lawler  
(Brown University, U.S.A.)

### La Société Chimique de France

Il s'en faut que la Société Chimique de Paris, future Société Chimique de France, ait vu le jour dans les solennités, dans les fastes que connurent plus tard la célébration de son Cinquantenaire, et surtout celle, plus récente, de son Centenaire. Née sous le Second Empire, en 1857 \*, dans un certain courant d'opposition à l'autoritarisme du pouvoir, six mois à peine avant l'attentat d'Orsini, tout porte à croire qu'elle fut d'abord une manifestation d'indépendance. Non point que cette idée tire argument de sa création un 14 juillet, mais bien de la franche modestie de ses fondateurs, Arnaudon, Collinet et Ubaldini, trois chimistes sans la moindre autorité officielle. Trois contestataires, dirait-on peut-être aujourd'hui, dont le but était de créer un moyen d'expression indépendant, une tribune libre, très à l'écart des obédiences académiques, universitaires ou autres. Le trio avait comploté dans une petite salle de café, près de la rue de l'Ancienne Comédie, non loin du célèbre Procope que fréquentait si volontiers, un siècle plus tôt, la fine fleur des milieux littéraires et philosophiques. Arnaudon était préparateur de Chevreul à la Manufacture des Gobelins. Collinet assistait Jean-Baptiste Dumas en Sorbonne. Ubaldini était attaché au Collège de France.

Décidément friande de grande Histoire, la Société en herbe délibéra le 4 août pour savoir... si elle allait prendre ou non des vacances, après avoir dûment rédigé des statuts dont l'esprit était « de se tenir au courant des progrès qui ont lieu dans toutes les branches de la chimie ». Première décision souveraine, les quelque dix présents à la réunion jugèrent raisonnable de se donner campos du 18 août au 13 septembre. Alors débutèrent les vraies séances de travail, prévues hebdomadaires, le mardi, et devant se tenir de 8 h à 11 h du soir. Une sage précaution avait été prise, celle de ne pas engager sur le coup de onze heures une lecture, même si elle était inscrite à l'ordre du jour.

Cahin-caha, la petite communauté tâtonne pour trouver sa voie. Dès sa première séance elle a convenu d'une large ouverture vers l'étranger. Ainsi nomme-t-elle membres le 1<sup>er</sup> décembre, sous la présidence d'Arnaudon, six chimistes venant de Pise, de Milan, de Mayence, de Sarrebruck, de Prusse et de Suisse. Le 15 décembre, elle repousse une suggestion tendant à faire imprimer des compte rendus. Une évolution se dessine en 1858, sous

\* Dix ans après la *Chemical Society*.

la présidence de Rosing (de Christiania), puis d'Aimé Girard, futur professeur aux Arts et Métiers. On décide, le 17 février, de créer une collection de produits et échantillons. Les 10 et 17 mars, une grave question de principe se pose. La Société compte jusque là une trentaine de membres fort jeunes (Aimé Girard a 28 ans). Va-t-elle accepter de nouvelles recrues jouissant déjà d'une enviable notoriété, au risque de revenir à des formes guindées et traditionnelles ? Le débat s'annonce chaud. Le chimiste russe Boutlerov l'emporte en soutenant que des membres plus savants ne peuvent qu'être utiles à une Société qui préconise l'instruction mutuelle. Comment d'ailleurs jeter l'interdit sur un Wurtz, connu par ses brillantes descriptions des amines, du butanol et du glycol, sur un Berthelot venant d'obtenir l'alcool à partir de l'éthylène et l'acide formique à partir de l'eau et de l'oxyde de carbone, sur un Sainte-Claire Deville ayant réussi à fabriquer industriellement le sodium et l'aluminium, à préparer le silicium cristallisé et le bore ?

La Société se rend à l'évidence en admettant le 29 mai Friedel et Wurtz, le 9 juin Berthelot, le 10 octobre Beilstein. Alerte cependant ! Une certaine tiédeur gagnerait-elle déjà les membres ? Cloez, l'assistant de Chevreul au Museum, s'en indigna. Il demanda le 10 octobre de stimuler le zèle par des jetons de présence. On se contenta de réduire le nombre des séances, les 2<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> mardi du mois.

L'année 1858 s'achève ainsi sur une apothéose. Nouveaux membres admis le 14 décembre : Sainte-Claire Deville, Pasteur, Cahours, Orfila, Caventou. Bureau constitué, le 28 décembre, pour l'année 1859 : J. B. Dumas (59 ans), président; Pasteur (37 ans) et Cahours (46 ans), vice-présidents; Wurtz et Cloez, secrétaire et trésorier. La Société Chimique de Paris est reconnue d'utilité publique par un décret napoléonien signé à Compiègne en 1864. Elle publie dès cette année un *Répertoire* qui connaîtra le privilège, en 1865, de publier le célèbre mémoire de Kekulé sur la formule cyclique du benzène. Au lendemain de ses illustres travaux sur la dissymétrie moléculaire, Pasteur l'a présidée en 1860, avant Thénard (1861), Balard (1862), Henri Sainte-Claire Deville (1863) et Wurtz (1864). Pasteur la présidera encore en 1865, avant Berthelot (1866), Troost (1867) et Cloez (1868). Une troisième présidence de Pasteur, en 1869, précèdera celles de Friedel (1870), Schutzenberger (1871-1872) et Lamy (1873). Une deuxième présidence de Wurtz en 1874, sera suivie d'une nouvelle élection de Berthelot, en 1875, puis d'Armand Gautier (1876), de Debray (1877), de Wurtz pour la troisième fois (1878), de Jungfleisch (1879), de Friedel pour la seconde fois (1880), de Grimaux (1881), de Berthelot pour la troisième fois (1882), de Lauth (1883), de Wilm (1884), de Schutzenberger pour la seconde fois (1889), de Clermont (1886), de Silva (1887), de Friedel pour la troisième fois (1888), de Berthelot pour la quatrième fois (1889), de Grimaux (1890) et A. Gautier (1891) pour la seconde fois, enfin de Le Bel en 1892.

Chemicus

— 66 —

N° 17,694. — **DÉCRET IMPÉRIAL** qui reconnaît comme Établissement d'utilité publique la Société chimique de Paris.  
Du 27 Novembre 1864.

**NAPOLÉON**, par la grâce de Dieu et la volonté nationale, **EMPEREUR DES FRANÇAIS**, à tous présents et à venir, **SALUT.**

Sur le rapport de notre ministre secrétaire d'État au département de l'instruction publique;  
Vu la demande formée par la société Chimique de Paris;  
Notre Conseil d'État entendu,

AVONS DÉCRÉTÉ et DÉCRÉTONS ce qui suit :

**ART. 1<sup>er</sup>.** La société Chimique de Paris est reconnue comme établissement d'utilité publique.

**2.** Les statuts de la société sont approuvés; aucune modification ne pourra y être faite sans notre autorisation.

**3.** Notre ministre secrétaire d'État au département de l'instruction publique est chargé de l'exécution du présent décret.

Fait au palais de Compiègne, le 27 Novembre 1864.

Signé **NAPOLÉON**.  
Par l'Empereur :  
Le Ministre secrétaire d'État au département de l'instruction publique,  
Signé **V. DUNOY**.

Extrait du Bulletin des Lois, année 1875

Nous arrêterons là cette énumération dont le seul but était de rappeler qu'après avoir vu le jour sous des auspices fort humbles et on ne peut plus officieuses, la Société Chimique n'avait pas craint d'appeler à sa présidence des chimistes chevronnés, dont l'œuvre avait été souvent exceptionnelle, ... et que, somme toute, elle ne s'en était pas plus mal portée, comme l'avait prédit Boutlerov. Mais aussi ces mêmes chimistes en vue auraient-ils pris l'initiative de leurs cadets ? A n'en pas douter, jamais...

\* \* \*

C'est en 1884, après avoir créé des filiales dans les principaux centres universitaires, que la Société Chimique de Paris sollicite du Conseil d'État sa transformation en Société Chimique de France. Sa demande est rejetée. Elle ne sera acceptée qu'en 1906, sous la troisième présidence d'Armand Gautier et quelques mois avant les cérémonies du Cinquantenaire qui se dérouleront les 16 et 17 mai 1907, sous la houlette de Bouveault et d'un Comité de patronage constitué en 1906 et présidé par Berthelot, hélas décédé subitement deux mois avant la commémoration, le 18 mars.

Le Centenaire de la Société fut célébré solennellement le 16 juillet 1957, au grand Amphithéâtre de la Sorbonne, sous la présidence de Raymond Delaby et avec toute la diligence éclairée du Secrétaire général Pierre Süe. Il fut honoré de la présence effective du Président de la République, M. René Coty. Toutes les Sociétés chimiques étrangères étaient représentées. Une médaille fut frappée en cette circonstance, portant les effigies de six chimistes choisis parmi les plus illustres : Jean-Baptiste Dumas, Louis Pasteur, Marcellin Berthelot, Henri Moissan, Victor Grignard, Paul Sabatier. Effigies naturellement disposées aux six sommets de l'hexagone de Kekulé...

Sur « le » p.p.m.

Paris, le 21 juin 1973

Monsieur le Rédacteur en Chef,

*J'ai lu avec intérêt, page 36 du n° 3 de l'Actualité Chimique, l'article « On cherche un p.p.m. » (pourquoi pas une p.p.m. ?). La p.p.m. constitue une expression scientifique exacte quand la partie aliquote et l'ensemble sont exprimés en unités de même nature (poids/poids, volume/volume). A l'usage, des « déviations » se sont produites et on a parfois utilisé, à tort, la notion de p.p.m. pour désigner des grammes par mètre cube d'air (ou des milligrammes par litre) par exemple. La presse, particulièrement sensible à tout ce qui touche nos*

*santés, devrait bien se garder de persévérer dans l'emploi des p.p.m. En matière de pollution les expressions :*

*milligrammes par mètre cube (émissions gazeuses)  
microgrammes par mètre cube (environnement)  
milligrammes par litre (rejet des eaux),  
sont presque exclusivement employées dans les textes réglementaires même dans les pays non rattachés au système international.  
En proposant au début du siècle l'expression p.p.m., les anglo-saxons pouvaient adhérer à un système décimal sans adopter le système métrique. L'évolution s'accomplit heureusement : que les journalistes n'augmentent pas les difficultés pour l'homme de la rue.*

*J. Brocart.*

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

Lundi 17 septembre 1973, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. Satoshi Omura (The Kitzsato Institute, Tokyo 108, Japon) : *Biosynthetic inhibitors on fatty acid, sterol and related compounds.*

Mardi 18 septembre 1973, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. Y. Ishido (Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology, O-Okayama Meguro-Ku, Tokyo 152, Japon) : *Some synthetic approaches to nucleosides.*

### Conférences du Groupe des laboratoires du C.N.R.S. à Thiais

Lundi 24 septembre 1973, à 10 heures, dans l'Auditorium, 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais, Mme Y. Maroni (Toulouse) : *Réactivité nucléophile des magnésiens carbonylés : attaque axiale sur des cétones cycliques anancomères ; fixation régio- et stéréo-sélective sur des  $\alpha$ -énones.*

Lundi 8 octobre 1973, à 10 heures, dans l'Auditorium, 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais, M. Nguyen Trong Anh : *Application de la théorie des perturbations à la réactivité.*

### 1<sup>er</sup> Congrès européen de cristallographie

Le 1<sup>er</sup> Congrès européen de cristallographie se tiendra du 5 au 8 septembre 1973 à l'Université de Bordeaux I. Les travaux du 1<sup>er</sup> Congrès européen

de cristallographie porteront cette année sur les recherches fondamentales, et seront centrés sur deux thèmes : *Étude des interactions dans les cristaux organiques, en relation avec les propriétés physiques, chimiques et biologiques ; Étude des densités électroniques précises et comparaison avec les résultats théoriques.*

Des conférences plénières et des communications regroupent environ 500 spécialistes venus de 24 pays. Une exposition de matériel scientifique sera organisée dans le cadre du congrès, avec la participation d'une quinzaine de firmes.

Pour toute information complémentaire concernant ce congrès, s'adresser à M. R. Gay, Responsable ou M. J. Housty, Secrétaire, Université Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence, France.

### Stage de perfectionnement du C.E.M.A.C.O.

Le C.E.M.A.C.O. (Centre Montpelliérain d'Actualisation en Chimie Organique) organise, du 17 au 21 septembre 1973, un stage de perfectionnement en chimie thérapeutique, placé sous la direction de M. R. Royer, Directeur de recherche au C.N.R.S., avec la participation des enseignants suivants :

M. Aurousseau : *Structures vaso-actives. Intercommunication entre chimiste et pharmacologue.*  
M. de Boislambert : *Efficacité et sécurité des médicaments vues par le médecin.*

R. Cavier : *Chimiothérapie des maladies parasitaires. Médicaments actuels, méthodes pharmacologiques d'essais : Protozooses, Helminthiases.*

P. Demerseman : *Utilité des déterminations physicochimiques en pharmacochimie.*

B. Duperray : *Corrélations quantitatives entre structures chimiques et activités pharmacologiques.*

M. Hubert-Habart : *Chimiothérapie anticancéreuse. Aspects chimiques du problème cancer-tabac.*

G. Leluan : *Méthodes d'études du pouvoir antibactérien (in vitro) d'une substance chimique. Les mycoses et les méthodes d'études du pouvoir antifongiques (in vitro) d'une substance chimique.*

H. Pacheco : *Synthèse peptidique.*

R. Royer : *Les dérivés nitrés en chimie thérapeutique. Recherche de corrélation structure-activité. Étude comparative des modes d'élaboration.*

Pour tout renseignement et pour les inscriptions s'adresser à :  
Secrétariat du C.E.M.A.C.O.,  
E.N.S.C.M., 8, rue de l'École-Normale,  
34075 Montpellier Cédex  
Tél. (67) 63-52-73.

Date limite d'inscription :  
1<sup>er</sup> août 1973.

### Cycle d'enseignement de l'A.D.E.R.P. sur la chimie théorique

Tenant compte du succès obtenu par un premier stage de chimie théorique, le Comité de perfectionnement de l'A.D.E.R.P. a décidé d'organiser un nouveau stage sur le même thème qui se tiendra du lundi 1 au vendredi 5 octobre 1973.

Placé sous la présidence du Professeur Salem, ce stage se propose avant tout de montrer aux ingénieurs comment cette branche appliquée de la mécanique quantique qu'est la chimie théorique enrichit aujourd'hui la plupart des domaines de la chimie. Le stage comprendra comme base un cours de 10 heures exposé par M. O. Kahn et consacré à *la structure électronique des atomes et molécules*. Ce cours partira d'un niveau élémentaire et se poursuivra de façon à répondre à une double interrogation : quels sont les *concepts essentiels* sur lesquels repose aujourd'hui la chimie théorique et en quoi l'approche théorique des problèmes peut-elle être, au même titre que des techniques expérimentales, un *outil de travail* ? Pour cela l'accent sera mis d'une part sur la signification et l'utilisation des orbitales moléculaires, d'autre part sur l'importance des concepts de symétrie. Orbitales moléculaires et symétrie sont, en effet, aujourd'hui les deux outils essentiels du chimiste théoricien.

Trouvant appui sur cette base,

six conférenciers disposeront chacun d'une heure et demi pour aborder un sujet plus spécialisé. Le choix de ces sujets a été fait en sorte que tous les grands aspects de la chimie actuelle soient abordés.

Outre ces conférences, deux tables rondes sont prévues au cours desquelles une large discussion pourra avoir lieu. Les thèmes retenus pour ces tables rondes sont « Méthodes de calcul » et « Chimie théorique et industrie chimique ». De plus, deux heures par jour, chaque après-midi, seront organisées des séances de travaux dirigés et de discussion. Ces séances auront lieu par petits groupes de moins de dix personnes et chacun de ces groupes sera pris en charge par un chercheur ou un enseignant spécialiste des problèmes abordés pendant le stage. Pour les participants qui possèdent déjà une certaine base en chimie théorique, en particulier pour ceux qui ont assisté au précédent stage en 1969, des séances spéciales de travaux dirigés consacrées au calcul de structures électroniques de molécules sont prévues. Des exemples concrets seront traités et des calculs seront effectués au Centre Inter-régional de Calcul Électronique du C.N.R.S.

Les quelques ouvrages ci-dessous choisis parmi un très grand nombre pour leur clarté et leur simplicité permettront aux participants soit de prendre un premier contact avec la chimie théorique, soit de retrouver les principaux thèmes qui auront été traités pendant le stage.

Niveau élémentaire : H. Gray, *Électrons et liaison chimique* (Ediscience).

Niveau moyen : C. A. Coulson, *Valence* (Oxford University Press) et H. Gray et C. J. Ballhausen, *Molecular Orbital Theory* (Benjamin).

Niveau plus avancé : J. N. Murrell, S. F. A. Kettle et J. M. Tedder, *Valence Theory* (Wiley).

Enfin, les deux ouvrages suivants sont plus spécifiquement recommandés aux participants qui se proposent de suivre les séances de travaux dirigés consacrées au calcul des structures électroniques des molécules :

W. G. Richards et J. A. Horsley, *Ab initio Molecular Orbital Calculations for Chemist* (Clarendon Press).

J. A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate Method in Molecular Orbital Theory* (Mac Graw Hill).

Pour tous renseignements :  
A.D.E.R.P., Centre Universitaire

d'Orsay, Bâtiment 338, 91 Orsay,  
Tél. 907.78.21 (poste 046).

### Stage de fluorescence X

L'École Centrale de Lyon, en liaison avec le Conservatoire des Arts et Métiers, organise, du 8 au 12 octobre 1973, dans le cadre de la formation permanente, un stage de fluorescence X.

Ce stage est destiné à présenter les possibilités de la fluorescence X, dispersive et non dispersive, dans le domaine de l'analyse élémentaire des matériaux et à permettre aux stagiaires de juger de façon rationnelle des services que cette technique est susceptible de leur rendre. Les cours ne concerneront donc pas seulement les principes de la fluorescence X, la description de l'appareillage et des méthodes d'analyse, mais viseront également à présenter l'aspect pratique de cette technique.

A cet effet, des spécialistes de l'industrie, responsables de laboratoire d'analyse et de recherches (cimenterie, métallurgie, industrie pétrolière, recherche géologique...) exposeront les problèmes propres à leur discipline. Les stagiaires effectueront des manipulations (préparation d'échantillons, analyse qualitative, analyse quantitative...) sur gros appareillage dispersif et sur appareillage non dispersif. Une exposition de matériel permettra d'autre part aux stagiaires de prendre contact, et de comparer, les appareils actuellement vendus en France. Treize fabricants ont déjà donné leur accord pour cette manifestation.

Pour tout renseignement s'adresser à M. P. Cléchet, Laboratoire de chimie, École Centrale de Lyon, 36, route de Dardilly, 69130 Écully.  
Tél. (78) 83-27-00.

### Mécanismes et méthodes d'estimation de la corrosion des métaux

Un cycle de perfectionnement sur ce thème aura lieu, du 19 au 23 novembre 1973, à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse.

Cette semaine de Perfectionnement, identique à celle qui s'est déroulée en novembre 1972 fait partie du programme général du Centre de Formation Continue de l'Institut National Polytechnique de Toulouse. Elle est organisée par le Laboratoire de métallurgie physique de l'E.N.S.C.T. et placée sous le patronage du Centre Français de la Corrosion.

Le Cycle s'adresse à des ingénieurs

chercheurs, cadres assimilés et techniciens supérieurs confirmés, appelés à se perfectionner dans la connaissance du comportement des métaux en corrosion aqueuse et sèche.

Chaque matinée est consacrée à des conférences-séminaires portant sur l'analyse des processus fondamentaux de corrosion et sur les méthodes d'étude et de protection des principales catégories d'alliages industriels.

Chaque après-midi comporte des séances de travaux dirigés et de manipulations. Par petits groupes, les stagiaires se familiarisent avec les méthodes d'estimation de la corrosion et avec les modalités expérimentales des essais de corrosion.

Des tables rondes sont prévues sur les principaux thèmes.

L'ensemble des textes des conférences est adressé par avance aux participants qui reçoivent par ailleurs, au cours du stage la totalité des textes et figures se rapportant aux travaux pratiques et dirigés.

Le nombre des participants au stage complet est strictement limité à 30. Toutefois des inscriptions au seul cycle de conférences et travaux dirigés peuvent être reçues.

Frais de participation : au stage complet : 600 F; au stage réduit : 400 F.

Pour tous renseignements et inscriptions, s'adresser à : M. Dabosi, Laboratoire de métallurgie physique de l'E.N.S.C.T., 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse. Tél. : (61) 52-14-20, poste 304.

#### **Séminaire sur la pollution des eaux**

Ce séminaire, traitant de divers problèmes de la pollution des eaux, se tiendra du 26 au 30 novembre 1973 au Club de l'A.D.E.R.A., domaine de Villepreux, 33 Saint-Aubin-de-Médoc. Pour tout renseignement s'adresser à l'A.D.E.R.A., B.P. n° 48, 33160 Saint-Médard-en-Jalles. Tél. : 52-87-87 (207).

#### **Stage d'initiation aux spectrométries infrarouge et Raman**

Ce stage est organisé à Bordeaux, du 10 au 21 décembre 1973, au Laboratoire de spectroscopie infrarouge (MM. Lascombe et Pineau) de l'Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence. Tél. (56) 80-69-50, poste 253, sous le triple patronage du C.N.R.S., du G.A.M.S. et de l'Université de Bordeaux I — dans le cadre du

Service de l'Enseignement des Techniques Avancées de la Recherche.

Ce stage est divisé en deux semaines indépendantes. La première est centrée sur la technologie, la seconde sur l'étude des cristaux minéraux. Chacun commence le lundi à 8 h 30 et se termine le vendredi à 18 h. La participation au stage suppose acquises les connaissances d'une licence ou d'une maîtrise ès sciences. De plus, les stagiaires de la seconde semaine devront être familiarisés avec les techniques expérimentales courantes des spectrométries infrarouge et Raman.

Une part importante de l'enseignement est réservée à la manipulation sur les spectromètres, aussi le nombre de participants est-il limité. Il est donc prudent de s'inscrire sans tarder.

Les stagiaires non universitaires devront verser des frais de participation au G.A.M.S., 10, rue du Delta, 75009 Paris (environ 500 F par semaine). Ceux-ci sont déductibles de la taxe de formation versée par l'entreprise dans les conditions fixées par la loi du 16 juillet 1971.

#### **4<sup>e</sup> Conférence internationale d'analyse thermique**

Cette Conférence, organisée par la Confédération Internationale d'Analyse Thermique et la Société Chimique de Hongrie, se tiendra, du 8 au 13 juillet 1974 à Budapest. Les résumés des communications doivent être envoyés aux organisateurs avant le 31 janvier 1974. La langue officielle de la conférence est l'anglais. Pour tout renseignement, s'adresser à Dr F. Paulik, C/o Hungarian Chemical Society, 1061 Budapest, Anker Kőz 1, Hongrie.

#### **Communiqué de l'A.F.D.A.C.**

Les utilisateurs connaissent bien le service de profils documentaires de l'A.F.D.A.C. qui fournit, bimensuellement, à l'abonné, la liste des références analysées dans Chemical Abstracts répondant aux critères d'intérêt du demandeur. Ces références sont imprimées sur des cartes 10 × 15 sur lesquelles figurent : le numéro d'abstract, le titre, les auteurs, la société, les références primaires ou numéro et classe du brevet avec sa date de priorité, les mots-clés. Après accord avec C.A.S., l'A.F.D.A.C. est en mesure de proposer, en

complément, un service de photocopies des extraits.

Les cartes et les photocopies seront adressées, simultanément, aux demandeurs, dès réception, par l'A.F.D.A.C., des fascicules imprimés et réalisation du travail. La photocopie prendra en compte la page complète dans laquelle est contenu l'extrait. L'abonné pourra, ensuite, découper l'extrait et le coller sur la fiche. Le coût des photocopies est fixé à 60 centimes la page, incluant les redevances à C.A.S.

Ce nouveau service évitera aux chercheurs et aux documentalistes la recherche matérielle des extraits. La phase de contrôle et de recopiage manuel est ainsi supprimée. La constitution de fichiers avec résumé sera aussi facilitée.

En particulier, ce système de photocopies permettra aux non abonnés de Chemical Abstracts de profiter du contenu de cette revue pour un prix modéré. Cela s'applique particulièrement aux secteurs parachimiques.

Pour tous renseignements, s'adresser à : A.F.D.A.C., 88, avenue Kléber, 75116 Paris. Tél. : 553-65-19.

#### **Prix de chimie des glucides du C.E.D.U.S.**

Prix 1973

Le jury du Prix de chimie des glucides Cedus s'est réuni, à Paris, le 28 juin. Il a désigné pour lauréat M. Louis Grimmonprez (de Lille) pour sa thèse de Doctorat ès sciences physiques :

*Étude sur les glucides du lait de femme* : Isolement et étude des propriétés physicochimiques de la structure de 30 nouveaux oligosaccharides. Recherches sur leur origine et sur leur signification biologique.

Ce prix sera remis le 10 septembre à l'occasion des Journées franco-britanniques des glucides à la Faculté de Pharmacie de Paris.

Prix 1974

Le Centre d'Études du Sucre (Cedus) récompensera, cette année, une thèse de Doctorat (Doctorat ès sciences, Doctorat Ingénieur chimiste, Doctorat 3<sup>e</sup> cycle), ayant trait aux problèmes concernant :

la biochimie des glucides leur métabolisme normal et pathologique leur utilisation en thérapeutique. Les ouvrages doivent parvenir au Cedus, 30, rue de Lübeck, 75116 Paris, avant le 15 avril 1974. Le montant du prix attribué sera de 2 500 F. Ce prix est attribué par un jury exclusivement scientifique composé de quatre spécialistes.

## La vie universitaire

### Nominations

Par décret en date du 17 mai 1973, les professeurs sans chaire et maîtres de conférences des Universités (9<sup>e</sup> groupe, disciplines scientifiques) ci-dessous désignés sont nommés professeurs titulaires à titre personnel à compter du 1<sup>er</sup> octobre 1972 :

M. Bernard Waegell (Aix-Marseille I).  
M. Michel Pouchard (Bordeaux I).  
M. Jacques Guerschais (Brest).  
M. Pierre Martinet (Clermont-Ferrand).  
M. Charles Deportes (Grenoble I).  
M. Jean Tousset (Lyon I).  
M. Jean-Louis Rivail (Nancy I).  
Mme Lumbroso-Bader (Paris VI).  
Mme Josiane Serre (E.N.S.J.F. de Paris).  
MM. Claude Quivoron et Jean Cantacuzène (Paris VI).  
M. Robert Guillaumont (Paris XI).  
Mme Florence Fayard (Paris XI).  
M. Pierre Duhamel (Rouen).  
M. Jacques Streith (C.U. de Mulhouse).  
M. Yves Jeannin (Toulouse III).

Par décret en date du 17 mai 1973, les professeurs sans chaire et maîtres de conférences des Universités (11<sup>e</sup> groupe, disciplines pharmaceutiques) sont nommés professeurs à titre personnel, à compter du 1<sup>er</sup> octobre 1972 :

M. Michel Debaert et  
M. Michel Rollet (Lille II).  
Mlle Denise Halot (Tours).  
MM. Maurice Leclerc et  
Michel Plat (Paris XI).

Par décret en date du 17 mai 1973, les professeurs sans chaire et maîtres de conférences des Universités (10<sup>e</sup> groupe, disciplines scientifiques) ci-dessous désignés sont nommés professeurs titulaires à titre personnel à compter du 1<sup>er</sup> octobre 1972 :

M. Pascal Ribereau-Gayon (Bordeaux II).  
M. Lucien Bonnetain (Grenoble I).  
M. Georges Durand (I.U.T. Nancy II).

M. Auguste Clauss (Strasbourg I).  
M. Jean Mahenc (Toulouse III).

Par arrêté du 18 mai 1973, sont nommés membres du comité consultatif des Universités (12<sup>e</sup> groupe) :

M. Jacques Borel (C.H.U. de Reims).  
M. André Crastes de Paulet (C.H.U. de Montpellier).  
M. Hervé Floch (C.H.U. de Brest).  
M. André Stahl (Strasbourg).

Par décret en date du 24 mai 1973, le titre de professeur honoraire des Universités est conféré à M. Henri Cottin, ancien professeur admis à la retraite.

Par décret en date du 6 juin 1973, le titre de professeur sans chaire est conféré, à compter du 1<sup>er</sup> janvier 1973, aux maîtres de conférences des Universités dont les noms suivent (disciplines scientifiques et pharmaceutiques) :

MM. Roger Boudet, Henri Tachoire et Émile Vincent (Aix-Marseille I).  
M. Jean-Louis Chevalier (Aix-Marseille).  
MM. Pierre Boivinet, Daniel Cornet et Bernard Roques (Caen).  
M. Jean-Claude Cousseins.  
M. Bernard Gautheron (Clermont-Ferrand).  
M. Michel Martin-Bouyer (Chambéry).  
M. Cuong Luu Duc (Grenoble).  
Mlle Josette Alary (Grenoble).  
M. Gilbert Deprez (Lille).  
M. Michel Bridoux (Béthune).  
M. Claude Quincy (Lyon I).  
M. Lucien Cronenberger (Lyon).  
M. Louis Giral (Montpellier II).  
M. Martial Chabanel (Nantes).  
M. Éric Brown (Le Mans).  
MM. Pierre Belin, Jacques Henry, Franck Clanet et Roger Lacroix (Tours).  
MM. Jacques Rivet, François Rousselet, Roland Perles et Édouard Delacoux (Paris VI).  
M. Jacques Fraissard (Paris VI).  
M. Jean-Michel Saveant (Paris VII).  
M. Jacques Périchon (Paris XII).  
MM. Jean-Claude Jacquesy, Jean-Pierre Caubet, Jean Martinet et

Philippe Miginiac (Poitiers).  
MM. René Hugel, Jean-Pierre Pete et Guy Ledouble (Reims).  
M. Jean Debuigne (Rennes).  
M. Maurice-Bernard Fleury (Rouen).  
MM. Maurice Gross et Charles Tanielian (Strasbourg III).  
MM. Robert Rouffiac et Georges Michel (Toulouse III).  
Mme Danièle Bourgoïn (Dakar).  
M. Jean Fedièrre (Abidjan).

Par décrets en date du 6 juillet 1973, le titre de professeur honoraire des Universités est conféré à M. Bedos (Pierre), ancien professeur à l'Université de Toulouse et à M. Mousseron (Max), ancien professeur à l'Université de Montpellier, admis à la retraite.

### Vacances d'emplois

Sont actuellement vacants dans le Département de chimie de l'École des Mines de Saint-Étienne un poste de professeur et un poste de maître de recherches.

L'orientation du Centre conduirait à donner la préférence pour pourvoir aux postes vacants à des chercheurs ou enseignants orientés sur la chimie physique minérale, le génie chimique, la chimie analytique. Les candidatures à ces différents postes devront parvenir avant le 5 octobre 1973, pour être instruites par les Conseils de l'École dans le courant du mois d'octobre. La Direction de l'École tient à la disposition des personnes intéressées : une note sur le Centre de chimie-génie industriel de l'environnement (cadre général, différentes activités, moyens disponibles, programme de développement), le rapport d'activité 1972 de l'École des Mines de Saint-Étienne, deux plaquettes sur l'École des Mines de Saint-Étienne (l'École, La vie des Élèves). Pour tout renseignement s'adresser au Secrétariat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 bis, Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cédex. Tél. : (77) 33-20-23.

**62 Réunions**

Division de chimie organique :

- 62 A. Journées franco-britanniques des glucides, Paris, 10-11 septembre 1973
- 72 B. Journées de chimie organique, Orsay, 19-21 septembre 1973

Division de chimie analytique et Section d'Orléans :

- 110 A. Journée de radiochimie analytique du vendredi 21 septembre 1973, à Orléans
- 111 B. Journées de chromatographie en phase liquide du jeudi 18 et du vendredi 19 octobre 1973, à Paris

Division de chimie physique et chimie minérale :

- 112 Journées du jeudi 18 et du vendredi 19 octobre 1973, à Paris
- 114 Journée de la Section de Reims du mercredi 10 octobre 1973

**114 Communiqués S.C.F.**

- 114 Division de chimie analytique : Journées du Groupe de thermodynamique expérimentale des 11 et 12 octobre 1973, à Grenoble
- 114 Division de chimie physique et chimie minérale : Journée du 23 novembre 1973 et Journée de décembre 1973
- 114 Division de l'enseignement de la chimie : Compté rendu des séances de l'Assemblée annuelle et exposé de M. Latreille
- 116 Réunion annuelle des Sections du Sud, les 22, 23 et 24 novembre 1973, à Perpignan

**116 Nouveaux Membres**

**116 Plis cachetés**

**117 Demandes et offres diverses**

- 119 Sommaires des fascicules des mois de juin, et de juillet-août 1973 du Bulletin de la S.C.F.

Division de chimie organique

A. Journées franco-britanniques des glucides

- 62 Programme
- 63 Résumés des conférences
- 66 Résumés des communications

Ces Journées se tiendront, le lundi 10 et le mardi 11 septembre 1973, à la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris, 4 avenue de l'Observatoire (6<sup>e</sup>), Salle des Actes, où le secrétariat sera installé à partir de 9 heures le 10 septembre. Elles sont organisées conjointement par la Société de Chimie Biologique et le Groupe d'étude des glucides de la Société Chimique de France, en relation avec la Perkin Division of The Chemical Society, sur le thème général : *Structure et activité biologique des glucides*.

Le Comité d'organisation est le suivant :  
Présidents : MM L. Mester et J. G. Buchanan.  
Secrétaires : MM. F. Percheron et N. R. Williams.

Programme

Lundi 10 septembre

10 h 15, Allocution de M. J.-E. Courtois, Secrétaire général du Comité National de Biochimie.  
Allocution de M. L. Mester, Président du Groupe d'étude de chimie des glucides.  
Distribution du Prix Cedus.

11 heures, Conférence de M. M. Stacey (Président de la Perkin Division of The Chemical Society, University of Birmingham, Grande-Bretagne) :  
*Follicle Stimulating Hormone. The Fertility Glycoprotein*,

14 h 15, Conférence de M. J.-E. Courtois (Université de Paris) :  
*Structure et métabolisme des galactomannanes et des galactoxyloglucanes*.

15 heures, Conférence de M. E. J. Bourne (Royal Holloway College, Englefield Green, Grande-Bretagne) :  
*Glycosyl Imidazoles and their Relation to Glycosyl Transferase Reactions*.

15 h 40, Conférence de M. P. Louisot (Université de Lyon) :  
*La mise en place des glucides sur les macromolécules cérébrales : localisations et fonctionnement des glycosyltransférases*.

16 h 40, Conférence de M. D. J. Manners (Heriot-Watt University, Edinburgh, Grande-Bretagne) :  
*Some Aspects of the Structure and Function of the Glucan Components of Yeast Cell Walls*.

17 h 20, Conférence de Mme M. Mousseron-Canet (École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier) :  
*Les antigènes de transplantation et leur traitement par les enzymes, glycosidases et glycosyltransférases modificateuses des substances de groupes sanguins*.

18 heures, Réunion des membres du Groupe d'étude de la chimie des glucides : assemblée annuelle et élection du nouveau bureau du groupe.

Mardi 11 septembre

9 heures, Conférence de M. W. G. Overend (Birkbeck College, London, Grande-Bretagne) :  
*Azoalkene Derivatives of Carbohydrates : Versatile Intermediates in Chemical Synthesis*.

9 h 40, Conférence de M. G. Descotes (Université de Lyon) :  
*Synthèse et applications de sucres insaturés juxtacycliques*.

10 h 40, Conférence de M. A. B. Foster (Chester Beatty Cancer Research Institute, London, Grande-Bretagne) :  
*Observations on the Structure of Carcinoembryonic Antigen (C.E.A.)*.

11 h 20, Conférence de M. J. Montreuil (Université de Lille) :  
*Chimie et biochimie des composés glucidiques porteurs d'activité des groupes sanguins et tissulaires*.

14 heures, Conférence de M. F. L. Hough (Queen Elisabeth College, London, Grande-Bretagne) :  
*On Modifying the Structure of Disaccharides*.

14 h 40, Conférence de M. L. Pichat (Centre d'Étude Nucléaire, Saclay) :  
*La lithiation de dérivés silylés de pyrimidines nucléosides : préparation de nucléosides modifiés*.

15 h 20, Conférence de M. N. A. Hughes (University of Newcastle upon Tyne, Grande-Bretagne) :  
*Some Aspects of the Chemistry of Thiosugars*.

16 heures, Séances de communications.  
(durée : 10 minutes, discussion 5 minutes.)

Section A : Structure, synthèse, mécanismes.

(1) J. G. Buchanan, A. D. Dunn, A. R. Edgar and M. J. Power (Londres) :  
*Studies in the synthesis of C-nucleosides*.

(2) M. Gastambide-Odier (Reims) :  
*Glycolipides spécifiques isolés de mycobactéries*.

(3) N. Baggett, R. N. Bradley and J. M. Webber (Birmingham) :  
*Some carbohydrate diphenylphosphine oxides*.

(4) A. Klemer and B. Kraska (Munster) :  
*Isolation and characterization of glycopeptides from pig aorta*.

(5) M. Edward and R. J. Sturgeon (Edimbourg) :  
*The use of insolubilized glycoproteins in the isolation of glycosidic hydrolases*.

(6) Cl. Monneret, J. C. Florent et Qui Khuong-Huu (Gif-sur-Yvette) :  
*Nouvelle technique de O-déméthylation*.

(7) J. F. Kennedy (Birmingham) :  
*The fractionation of carbohydrates on concanavalin A-Sepharose 4B by affinity chromatography*.

(8) P. M. Collins and B. R. Whitton (Londres) :  
*The photochemistry of some glucosyl phenyl sulphone derivatives*.

*Section B : Mode d'action et activité biologique.*

(1) R. Bourrillon, M. Aubery et R. Roguet (Paris) :  
*Modifications au cours de l'embryogénèse des glycoprotéines avec activité de sites récepteurs de lectines, présents sur les membranes de surface des cellules d'embryon de poulet.*

(2) G. I. Pardoe (W. H. O. Lausanne) :  
*Molecular organisation of mammalian cell membrane carbohydrates.*

(3) J. P. Caen, C. S. P. Jenkins, J. J. Chivot et H. Michel (Paris) :  
*Mode d'action de l'adénosine et de ses produits de dégradation sur l'inhibition de l'agrégation plaquettaire.*

(4) R. L. De Gussen et C. K. De Bruyne (Gand) :  
*Mécanisme d'action d'une  $\beta$ ,D-glucosidase de Stachybothrys atra avec activité de  $\beta$ ,D-xylosidase.*

(5) F. G. Loontjens and J. P. Van Wauwe (Gand) :  
*Binding of p-substitued phenyl glycosides to lectins with  $\alpha$ -anomeric binding preference.*

(6) C. Orley (Paris) :  
*Acide sialique dans l'immunoglobuline IgB du cheval.*

(7) A. M. Fiat et P. Jollès (Paris) :  
*Structure et activité immunologique du groupement prosthétique glucidique de la caséine K de vache.*

(8) J. E. G. Barnett, A. Rasheed and D. L. Corina (Southampton) :  
*Mechanism of D-glucose 6-phosphate : 1L-myoInositol 1-phosphate cyclase from rat testis.*

18 heures : Clôture et conclusions : F. Percheron, Secrétaire du Groupe des glucides.

Cocktail d'adieu.

### Résumés des conférences

*Follicle Stimulating Hormone. The Fertility Glycoprotein, par M. Stacey*

Follicle stimulating hormone (F.S.H.), which is produced by the anterior pituitary gland, is known to play an important role in the mammalian fertility cycle and has been used successfully in the clinical treatment of a number of conditions of infertility. In order to provide both an understanding of the hormone and information on possible methods of simulating its effect it is necessary to study its structure and chemico-biological relationships. However, problems arise in terms of purification and in terms of the fact that human material must be used, thus enforcing a small scale of working.

Difficulties encountered in the purification of F.S.H. from human pituitaries have arisen from the similar nature of unrelated endogenous proteinaceous material, but a system involving several steps of ion exchange and gel permeation chromatography has now been established to give a reasonably pure, highly active, preparation. The possibility that these purification methods may now be simplified, and improved by using immuno-adsorbent (affinity) chromatography has been investigated, the usefulness of selected matrices as antibody supports being compared.

The component analysis of F.S.H. has been undertaken at various stages in the purification process and the hormone has been shown to be analogous to other gonadotrophins in that it is a glycoprotein containing mannose, galactose, fucose, 2-acetamido-2-deoxyglucose and N-acetylneuraminic acid. The structure of the carbohydrate moiety has been investigated by means of periodate oxidation, methylation analysis and enzymic hydrolysis. Fucose and N-acetylneuraminic acid have been shown to be non-reducing end groups and other structural assignments have been made. The action of dilute acid on F.S.H. under very mild conditions has been investigated in respect to the lability of the N-acetylneuraminic acid units. Acid treatment was found to liberate low molecular weight material which with a number of chemically modified versions of F.S.H., including N-acetylneuraminic acid-free material, have been investigated for their chemico-biological relationship.

Attention has also been given to the carbohydrate structure of F.S.H. with respect to the ability of the hormone to form subunits.

*(Department of Chemistry, University of Birmingham, Birmingham, B15 2TT, England)*

*Structure et métabolisme des galactomannanes et galactoxyloglucanes, par J.-É. Courtois*

Les galactomannanes sont dispersibles dans l'eau en fournissant des préparations visqueuses. Elles se rencontrent principalement dans les graines de légumineuses où elles s'accumulent dans l'endosperme.

Depuis vingt ans, de multiples travaux ont permis de préciser la structure d'environ vingt-cinq galactomannanes de légumineuses. Elles présentent le même motif général. Une chaîne d'unités  $\beta$ -mannopyranosidiques liées en 1  $\rightarrow$  4 constitue la trame centrale; des unités  $\alpha$ -galactopyranose sont reliées en 1  $\rightarrow$  6 aux unités mannose. La proportion des branchements galactose varie selon l'origine de la graine et se trouve en relation avec la taxonomie. Le rapport moléculaire mannose/galactose est caractéristique de la plante d'origine, et même de la sous-famille, il s'étage des valeurs de 1 à 4 selon les espèces. Ce rapport moléculaire ne varie pas au cours de la maturation de la graine.

Les branchements galactose assurent la possibilité de dispersion dans l'eau des galactomannanes. Dans la graine au repos, les galactomannanes assurent une protection contre la dessiccation. Ce sont, en outre, des substances de réserve mobilisées lors de la germination. Des  $\alpha$ -galactosidases se développent au cours de la germination et décrochent le galactose. Les mannanes en résultant sont ou hydrolysées par des  $\beta$ -mannanases, ou subissent une phosphorylation. Les hexoses libérés sont utilisés par la voie des nucléosidediphosphateoses. Les galactoxyloglucanes ont été décelées dans la paroi primaire des cellules. Elles s'accumulent dans certaines graines où elles paraissent exercer des fonctions physiologiques similaires à celles des galactomannanes. Ces polysaccharides se colorent en bleu par l'iode, d'où le nom d'amyloïdes qui leur a été affecté dès le siècle dernier.

Les amyloïdes des graines de Tamarin et Capucine sont fort abondants dans la graine, celui de Balsamine est en moindre proportion.

Ces trois amyloïdes présentent à quelques détails près, la même structure générale. La chaîne centrale est similaire à la cellulose : unités  $\beta$ -glucopyranosidiques liées en 1  $\rightarrow$  4. Des branchements permettent la dispersibilité dans l'eau, ce sont soit des unités soit

d' $\alpha$ -xylopyranose, soit de  $\beta$ -galactopyranosyl-1  $\rightarrow$  2-xylopyranose reliées à la fonction alcool primaire d'environ les deux tiers des glucoses de la chaîne cellulosique. L'hydrolyse acide partielle a permis l'isolement de  $\beta$ -galactosido-1  $\rightarrow$  2-xylose. L'action de certaines cellulases a conduit à l'obtention de galactose, cellobiose,  $\alpha$ -xylosido-1  $\rightarrow$  6-glucose et d'oligosaccharides plus complexes. Des proportions variables d'arabofuranose facilement éliminables sont reliées aux branchements.

Il est probable que les galactoxyloglucanes sont associées dans la plante aux substances pectiques par l'intermédiaire d'une arabinane clivée lors de l'isolement.

(Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université Paris V)

#### *Glycosyl Imidazoles and their Relation to Glycosyl Transferase Reactions,*

by E. J. Bourne, P. Finch and A. G. Nagpurkar

With the aim of investigating the possible role of histidyl side chains in glycosidase action, a number of *N*-glycosylimidazoles have been synthesised and their properties studied.

Conformational analysis by H.N.M.R. spectroscopy has revealed that in derivatives of  $\alpha$ -configuration the pyranosyl ring is considerably distorted from the normal conformation. The sugar-base linkage in the *N*-glycosylimidazoles has been found to be extremely stable under a variety of conditions, a result which appears to rule out the formation of glycosyl-histidyl enzyme intermediates in glycosidase action.

The action of a number of glucosidases is inhibited by *N*-glycosylimidazoles, and the patterns and degrees of inhibition, which show some unusual features, will be discussed.

(Royal Holloway College, Englefield Green, Surrey, Grande-Bretagne)

#### *La mise en place des glucides sur les macromolécules cérébrales: localisation et fonctionnement des glycosyl-transférases,* par P. Louisot

L'incorporation de glucides dans les macromolécules cérébrales est l'œuvre de glycosyl-transférases. Les accepteurs de ces glucides sont, pour l'essentiel, des protéines (donnant ainsi naissance aux glycoprotéines) ou des lipides (conduisant aux glycolipides). Ainsi, on connaît les transférases catalysant la fixation du mannose, du galactose, du fucose, de la *N*-acétyl-glucosamine, de l'acide sialique, etc... Les premiers travaux résultent de l'administration *in vivo* à l'animal de précurseurs glucidiques peu métabolisés dans le cerveau (L-fucose ou D-glucosamine par exemple). Ces méthodes ont conduit à des résultats intéressants. Cependant, le fractionnement cellulaire contrôlé et l'emploi de systèmes acellulaires de biosynthèse *in vitro* ont considérablement accru les possibilités d'investigation.

La plupart des glycosyl-transférases cérébrales sont des enzymes liés aux structures membranaires. L'étude d'une mannosyl-transférase, prise pour modèle, a permis la mise en évidence de sa cinétique de transfert de mannose, à partir de la forme nucléotidique active (G.D.P.-mannose), sur des accepteurs protéiniques endogènes. L'enzyme est en fait un système complexe, caractérisé par deux maxima d'activité à deux pH différents (5,9 et 7,4). La courbe d'activité résiduelle après passage à température supra-optimale met en évidence un phénomène d'activation secondaire malgré une diminution d'affinité enzyme-

substrat. L'enzyme est sensible aux détergents (Triton X-100 et Cemulsol); son activité dépend, comme celle de la plupart des glycosyl-transférases, de la concentration du milieu en cations  $Mn^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ ; la mannosyl-transférase est inhibée par les Mn nucléosides-diphosphates, par le G.T.P. et par son analogue structural, le  $\beta$ , $\gamma$ -méthylène-G.T.P.

Le fractionnement cellulaire cérébral, contrôlé en microscopie électronique, a permis l'étude de la répartition subcellulaire de cette mannosyl-transférase, en comparaison d'ailleurs avec les enzymes de transfert du galactose et de la *N*-acétyl-glucosamine. Il apparaît ainsi que la *N*-acétyl-glucosaminyl-transférase est répartie d'une manière homogène dans l'ensemble des systèmes membranaires du neurone. Au contraire, la galactosyl-transférase et la mannosyl-transférase sont localisées préférentiellement dans les synaptosomes, et plus spécialement dans les membranes des vésicules synaptiques.

En outre, nous avons pu récemment localiser une mannosyl-transférase cérébrale mitochondriale, dont les paramètres physico-chimiques d'activité sont différents de son homologue synaptique. Son affinité pour le substrat G.D.P.-mannose est très inférieure, sa sensibilité aux cations et aux effecteurs nucléotidiques est différente. En outre, cette activité de transfert glucidique mitochondriale est indépendante des fonctions énergétiques de la mitochondrie.

Les cellules cérébrales sont donc le siège de transferts glucidiques importants et variés, tant au niveau synaptique que mitochondrial. Les exemples pris au niveau de la biosynthèse des glycoprotéines peuvent être étendus aux glycolipides. La spécificité d'action des glycosyl-transférases, et leur localisation subcellulaire définie, sont des caractéristiques fondamentales de ces actions biologiques.

(Université de Lyon, Unité Médicale d'Enseignement et de Recherches Lyon-Sud, 69600 Oullins)

#### *Some Aspects of the Structure and Function of the Glucan Components of Yeast Cell Walls,*

by D. J. Manners

The cell walls of yeast contain a complex mixture of polysaccharides and protein which together form an organized structure. The polysaccharide components are usually described in terms of a glucan, a mannan and a smaller amount of chitin. However, recent studies have shown that yeast glucan as normally prepared is heterogeneous. From baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*), the glucan has been separated into (a) an insoluble branched  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  3)-glucan having a degree of polymerisation of about 1500, and containing about 3 % of  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  6)-glucosidic inter-chain linkages; (b) a minor component (about 15 %), which is a soluble and highly branched  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  6)-glucan having a degree of polymerization of about 130-140, and containing about 14 % of  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  3)-glucosidic linkages. Evidence has also been obtained suggesting that « yeast glucan » from other yeasts e.g. *Kloeckera apiculata*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Saccharomyces fragilis* and *Saccharomyces fermentati* is also heterogeneous, and contains a soluble  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  6)-glucan component. The insoluble  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  3)-glucan, with a low degree of branching, forms a structural component of the walls; by partial aggregation of adjacent molecules, a three-dimensional network can be built up. The function of the soluble  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  6)-glucan is less obvious, but it may serve as a plasticiser in the walls, and provide a filling material which to some extent, would counteract the rigidity of the  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  3)-glucan and hence,

enable wall expansion to occur during the growth of the yeast cell.

(Heriot-Watt University, Edinburgh, EH1, 1 HX, Scotland)

*Les antigènes de transplantation et leur traitement par les enzymes, glycosidases et glycosyltransférases modificateurs des substances de groupes sanguins, par Mme M. Mousseron-Canet*

Chez l'homme les antigènes de transplantation appartiennent à deux groupes :

a) Le système HLA découvert récemment est d'une grande complexité et la composition des motifs antigéniques est très mal connue.  
b) Le système A.B.O. est connu depuis longtemps; la structure des substances de groupe (A.B.O.) est parfaitement élucidée, les spécificités A, B, H très précisément attribuées à des résidus sucres particuliers  $\alpha$ ,N-acétyl-D-galactosamine,  $\alpha$ ,D-galactose, et  $\alpha$ ,L-fucose. La spécificité H sert de base commune aux spécificités A et B exprimant un codage supplémentaire. Les cellules tumorales HeLa ( $S_3$ ) cultivées en suspension possèdent partiellement le marqueur H. Nous décrivons ici la transformation des cellules HeLa en cellules de spécificité A et B devenues étrangères par rapport à leur filiation originelle. Cette transformation est obtenue sous l'action de la Gal.N Ac. transférase de lait ou du sérum des individus A en présence d'U.D.P. gal. N Ac. pour la spécificité A et pour la spécificité B sous l'action de la Gal. transférase du lait ou du sérum des individus B en présence d'U.D.P. Gal.

Une application de cette méthode a été réalisée et concerne la modification des antigènes de transplantation (système A.B.O.) portés par des lymphocytes provenant de sujets sains ou par des paralympoblastes provenant de sujets leucémiques. Par l'emploi simultané de glycosidases et de glycosyltransférases appropriés, la modification des antigènes HLA est envisagée.

(Équipe de recherche du CNRS n° 62, École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue École-Normale, 34 Montpellier)

*Azoalkene Derivatives of Carbohydrates. Versatile Intermediates in Chemical Synthesis, by W. G. Overend*

Recent investigations (1, 2) of the arylazoalkenes derived from methyl glycopyranosides have been extended and a study will be reported of the arylazoalkenes prepared from derivatives of methyl glycofuranosides.

Syntheses of derivatives of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -isomers of methyl 2-arylazo-2,3-dideoxy-D-glycero-pent-2-enofuranoside and their 3-arylazo analogues will be described. The stereoselective 1,4-nucleophilic addition reactions undergone by these compounds will be outlined. The stereochemistry of these addition reactions will be discussed.

The preparation of fused-ring systems by the 1,2-addition of dimethylsulphoxonium methylide and of diazomethane to methyl 5-O-benzoyl-2,3-dideoxy-3-dhenylazo- $\alpha$ ( $\beta$ )-D-glycero-pent-2-enofuranoside to afford, respectively, cyclopropyl and dihydropyrazole compounds will be described and determination of the stereochemistry of the products will be explained. The value of the new reactions for the synthesis of modified sugars will be assessed.

(1) Arylazo-glycosides. Part I. P. M. Collins, D. Gardiner, Mrs S. Kumar and W. G. Overend, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1972, 2596.

(2) Arylazo-glycosides. Part II. P. M. Collins, D. Gardiner, Mrs S. Kumar and W. G. Overend, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1972, 2611.

(Birkbeck College, University of London, Malet Street, London WC 1 E, 7 HX)

*Synthèses et applications de sucres insaturés juxtacycliques, par G. Descotes*

Les sucres insaturés en position 5-6 peuvent être obtenus par éliminations ioniques, photochimiques et thermiques. L'application de la réaction de Chugaev aux dithiocarbonates de sucres est présentée.

L'influence du substituant du groupe xanthogénique et des conditions expérimentales a été étudiée et précisée après avoir obtenu une méthode de xanthation régiospécifique. Les possibilités et limites de cette méthode de dégradation contrôlée sont présentées sur divers mono, di et polysaccharides.

Les applications en synthèse des sucres insaturés juxtacycliques résultent de la grande réactivité de l'insaturation. Leurs réactions d'isomérisation et surtout d'addition régiosélectives et souvent stéréosélectives sont indiquées.

Quelques exemples de synthèses de systèmes dérivés d'antibiotiques signalés dans la littérature montrent l'intérêt général de tels sucres insaturés.

(Laboratoire de chimie organique II, École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, Faculté des Sciences, Université de Lyon, 69621 Villeurbanne)

*Chimie et biochimie des composés glucidiques porteurs d'activités de groupes sanguins et de groupes tissulaires, par J. Montreuil*

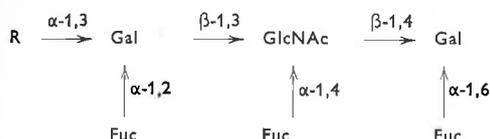
Après un très bref exposé sur l'état actuel de nos connaissances sur la structure et sur le métabolisme des substances de groupes sanguins « classiques » des systèmes A, B, H, Le<sup>a</sup> et Le<sup>b</sup>, nous décrivons des résultats récemment obtenus au Laboratoire par G. Strecker, qui apportent des éléments nouveaux sur le métabolisme de ces composés et sur les relations qui existent entre leur structure et leur activité, en particulier, sur les interactions stériques et conformationnelles. Ces résultats ont été obtenus à la suite de l'observation que l'urine des sujets de phénotype Sécréteur renfermait de nombreux oligosaccharides doués d'activité de groupe sanguin (système A, B, H, Lewis *a* et Lewis *b*). Les oligosaccharides de l'urine de sujets de groupe O, Sécréteur, Lewis (*a* — *b* +) sont identiques à ceux du lait de Femme, comme le lacto-difucotétraose et le lacto-N-difucohexaose I. L'urine de sujets de groupe O, non Sécréteur, Lewis (*a* + *b* —), renferme essentiellement du lacto-N-difucohexaose II. Les oligosaccharides isolés de l'urine de sujets de groupe A et B Sécréteurs possèdent des structures identiques avec, cependant, un résidu GalNAc ( $\alpha$ -1,3) ou Gal ( $\alpha$ -1,3) en position terminale.

Nous avons observé que le taux de ces oligosaccharides à lactose terminal réducteur augmentait de 5 à 20 fois dans le cas du diabète et de la lactosurie.

Les galactosuries spontanées ou provoquées s'accompagnent, elles aussi, d'une oligosaccharidurie qui est caractérisée par l'apparition de nouveaux composés qui possèdent tous du galactose en position réductrice terminale, au lieu du lactose. Leurs structures correspondent, d'autre part, à celle du déterminant antigénique de groupe sanguin de type I :



L'étude immunologique montre, comme dans le cas de la structure ci-dessous :



R = Gal (groupe B) ou GalNAc (groupe A).

que la présence de résidus fucosyl ( $\alpha$ -1,4) inhibe totalement l'activité A ou B de ces oligosaccharides. En outre, le résidu GalNAc ( $\alpha$ -1,3) inhibe fortement l'activité Lewis *b* de la molécule, tandis que le résidu Gal ( $\alpha$ -1,3) est sans effet sur cette même activité. Ces interactions existent également dans le cas du déterminant de type II



mais elles sont alors très faibles.

L'ensemble de ces résultats nous amène à considérer les oligosaccharides de l'urine humaine comme le résultat de processus de transglycosylation qui se réalisent sur des glucides simples. Dans les conditions physiologiques, le glucose étant le seul glucide libre qui existe en forte proportion dans l'organisme, il constitue le principal accepteur des activités glycosyltransférisiques. Celles-ci appartiennent essentiellement au système de synthèse des substances de groupes sanguins. Dans le cas de galactosuries provoquées, le galactose devient l'accepteur principal mais les systèmes glycosyltransférisiques sont identiques aux précédents et ils donnent naissance à des oligosaccharides doués d'activités de groupes sanguins. Ces phénomènes d'excrétion urinaire d'oligosaccharides ne s'observent que chez les sujets de phénotype Sécréteur et ils ont donc probablement lieu au niveau de tissus de sécrétion divers : muqueuse intestinale et gastrique, tractus urinaire, glandes sous-maxillaires et mammaires.

Dans la dernière partie de l'exposé, le point sera fait sur la structure et le métabolisme de composés porteurs d'activités M, N et HL-A et sur les glyco-conjugués des membranes de cellules normales et transformées.

(Laboratoire de chimie biologique, Université des Sciences et Techniques de Lille I, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

*On modifying the structure of disaccharides,*  
by L. Hough

We have been studying the chemistry of disaccharides such as sucrose, trehalose, maltose, cellobiose, melibiose and lactose, since, although they are available on a large and replenishable scale, many aspects of their basic chemistry are obscure. In particular, the introduction of a variety of functional groups by stereo-selective reactions under carefully controlled conditions could lead to a high degree of sophistication in their chemical manipulation. Such products have been obtained and are of considerable biological interest, in particular for the study of the substrate specificity of enzymes and of the activity of carbohydrate antibiotics. They are also of interest to food chemistry since, for example, minor modifications of sucrose leads to a loss of sweetness.

The studies are revealing reaction profiles that are unique to these disaccharides in that they undergo a variety of hitherto unsuspected reactions of high selectivity. In all cases the structures of the new disaccharide derivatives have been established by interpretation of mass spectra and high field-strength N.M.R. spectra, two very important and powerful techniques that have made these studies feasible and revolutionised the whole approach to the structure determination of

oligosaccharide derivatives.

The stereo-selective reactions undergone by disaccharides will be illustrated by reference to examples of :

- Nucleophilic substitution reactions of sulphate ester derivatives;
- Reactions with sulphuryl chloride;
- Reactions with the mesylchloride-*N,N*-dimethyl formamide reagent;
- Selective acylation and de-acylation.

In general, the reactions occur at secondary positions only where steric and electronic factors favour the transition state, as enunciated by my colleague, Dr. A. C. Richardson (*Carb. Res.*, 1969, 10, 395).

(Queen Elisabeth College, London, Grande-Bretagne)

*Some Aspects of the Chemistry of Thiosugars,*  
by N. A. Hughes

The replacement in a carbohydrate molecule of a hydroxyl group, which is capable of partaking in internal acetal or hemiacetal formation, by a thiol group affects the properties of the carbohydrate in many ways. Furanoid-pyranoid equilibria are generally displaced to favour the form with the sulphur atom as part of the lactol ring. This has been shown by studies of mutarotation and glycoside formation.

Unlike conventional carbohydrates the ring sulphur atom in these thio sugars is capable of oxidation to sulphoxide and sulphone forms. In the former case additional asymmetry in the molecule arises and the configurations of these derivatives have been determined by N.M.R. spectroscopy. The reactions of these oxidised derivatives have also been studied.

The reactions of some thiosugars with acetone have recently been studied and these reactions further illustrate the strong preference of the sulphur atom in these compounds to occupy the ring position. Thus 5-thio-D-xylose, unlike its oxygen analogue, does not react with acetone. With more forcing conditions, employing 2,2-dimethoxypropane, it gives the relatively strained 1,2 : 3,4-di-O-isopropylidene-5-thio- $\alpha$ -D-xylopyranose. These reactions together with the results of partial hydrolysis studies will be discussed.

(University of Newcastle upon Tyne, Grande-Bretagne)

## Résumés des communications

*A.1. Studies in the Synthesis of C-nucleosides,*  
by J. G. Buchanan, A. D. Dunn, A. R. Edgar and  
M. J. Power

Several routes to the synthesis of derivatives of D-ribofuranosyl-ethyne have been examined, with a view to their use as precursors of C-nucleoside antibiotics (1). Particular emphasis will be given to the use of ethynyl magnesium bromide as a reagent and the factors determining the anomeric ratio in the products.

(1) J. G. Buchanan, A. R. Edgar and M. J. Power,  
*Chem. Commun.*, 1972, p. 346.

*A.2. Glycolipides spécifiques isolés de mycobactéries,*  
par Mme Gastambide-Odier

Les mycosides sont des glycolipides spécifiques isolés de souches bovines de *Mycobacterium tuberculosis*, de *Mycobacterium kansasii* et de *Mycobacterium marinum*.

Le présent travail concerne la structure de fragments de coupure du mycoside A, par hydrogénéolyse.

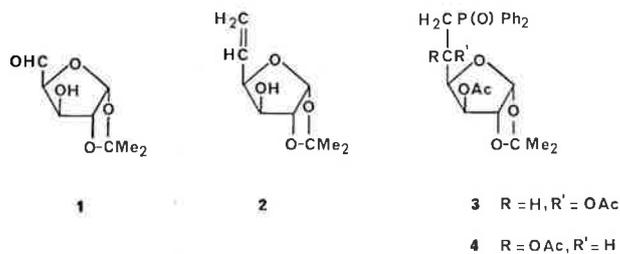
La localisation et le rôle biologique de ce mycoside feront également l'objet d'une discussion.

(Laboratoire de biochimie microbienne, Faculté des Sciences, B.P. 347, 51062 Reims Cedex)

A.3. Some carbohydrate diphenylphosphine oxides, by N. Baggett, R. N. Bradley and J. M. Webber

The Wittig reaction of methylenetriphenylphosphorane with 1,2-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-xylo-pentodialdo-1,4-furanose **1** gives a low yield of 5,6-dideoxy-1,2-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-xylo-hex-5-enofuranose **2**, whereas similar treatment of the 3-benzyl ether of **1** gives a good yield of the corresponding olefin. The low yield of olefin **2** in the Wittig reaction of **1** appears to result from the involvement of the unprotected HO-3 group in the formation of phosphorus-containing, carbohydrate by-products. Two diacetates derived from these by-products have now been identified as 3,5-di-O-acetyl-6-deoxy-6-(diphenylphosphinyl)-1,2-O-isopropylidene- $\beta$ -L-idofuranose **3** and the D-gluco analogue **4**; possible routes from **1** to **3** and **4** will be indicated.

Synthetic routes to **3** and **4**, based on epoxide cleavage with lithium diphenylphosphide, will be described, together with the synthesis and some properties of 3,5-acetal derivatives of **4** and related compounds.



(Department of Chemistry, University of Birmingham)

A.4. Isolation and Characterization of Glycopeptides from Pig Aorta, by A. Klemer and B. Kraska

Hitherto unknown glycopeptides were isolated from pig aorta by exchange chromatography following proteolytic degradation. The carbohydrate moiety of one of these glycopeptides consists of D-galactose, N-acetyl-D-glucosamine, D-mannose, N,O-acetylneuraminic acid and L-fucose in the ratio 3 : 3 : 1 : 1 : 0.2. Detailed studies of the sialic acid component show that a N-acetyl-8(9)-O-acetylneuraminic acid is present.

The binding between the carbohydrate and the protein moiety is located between N-acetyl-D-glucosamine and L-asparagine.

The N,O-acetylneuraminic acid-free glycopeptide was completely methylated by the Hakomori procedure. Following methanolysis and hydrolysis the partially methylated neutral monosaccharides are converted into the corresponding alditol acetates and are analysed by g.l.c.-m.s. The partially methylated aminohexoses are determined in an amino acid analyser.

The results of methylation analysis and enzymatic action upon the glycopeptide suggest the following structural features of the carbohydrate moiety : evidently, the glycopeptide is composed of two distinct oligosaccharide chains. Branches occur through galactose at the C-4 and the C-6 positions and through mannose at the C-2 and C-4 positions. Non-reducing end-groups are galactose, mannose and fucose in the molar ratio of 4,3 : 1,4 : 0,6. N,O-acetylneuraminic acid  $\alpha$  2 — ?

galactose  $\beta$  1 — 4- 2-acetamido-2-deoxyglucose was identified as the terminal trisaccharide.

Klemer A. and Kraska B., *Z. Physiol. Chem.*, 1972, 353, 1922.

Kraska B. and Klemer A., *Z. Physiol. Chem.*, 1973, 354, 462.

(Organisch-Chemisches Institut der Universität, 44 Münster, Germany)

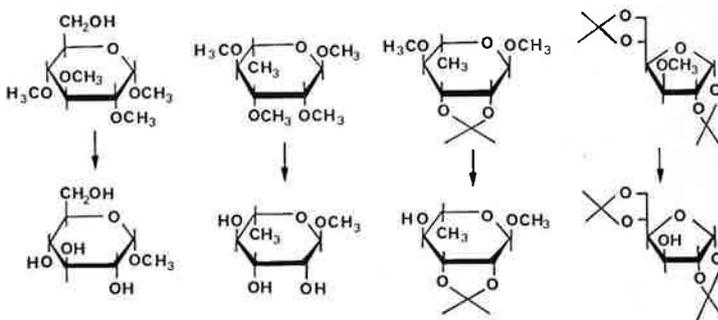
A.5. The use of insolubilized glycoproteins in the isolation of glycosidic hydrolases, by M. Edward and R. J. Sturgeon

A number of glycoproteins occurring in fungal cell walls have been isolated, purified and then insolubilized on Sepharose 4B using the cyanogen bromide method. A glycoproteins isolated from the cell wall of *Saccharomyces cerevisiae* contained approximately 70 % carbohydrate (as glucose) and 30 % protein. When converted to the insolubilized form it proved to be a suitable support for the preferential absorption of an exo- $\beta$ -glucanase from a crude mixture of glucanases and glucosidases from a variety of sources. The enzyme could be recovered from the support in a stable form. Results on the purity and specificity of this enzyme towards laminaribiose, higher laminarisaccharides and other polymers containing  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  3)-linked glucose residues have been obtained, together with information on the relationship of this enzyme to the main carbohydrate structure of the glycoprotein.

(Department of Brewing and Biological Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh, U.K.)

A.6. Nouvelle technique de O-déméthylation, par C. Monneret, J.-P. Florent et Q. Khuong-Huu

Une nouvelle technique de O-déméthylation par action du lithium dans l'éthylamine a permis de déméthylé avec de bons rendements un certain nombre de méthoxy-sucre rassemblés dans le tableau ci-dessous :



La stabilité de la liaison glycosidique et de certains groupements protecteurs vis-à-vis de ce réactif ainsi que l'instabilité d'autres groupements seront démontrées. Une extension de la technique à la chimie des cyclitols et des stéroïdes sera proposée.

En dépit de certaines limites qui seront discutées, cette technique reste une technique de choix pour accéder à certains sucres rares tels des amino-sucre dont l'intérêt thérapeutique est actuellement évident.

(Institut des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91 Gif-sur-Yvette)

A.7. The Fractionation of Carbohydrates on Concanavalin A-Sepharose 4B by Affinity Chromatography, by J. F. Kennedy

Affinity chromatography has been used extensively for the purification of compounds which exhibit a strong

affinity for a specific molecular species. Use of this species in an insolubilised form permits the compound to be purified to be adsorbed specifically from solution whilst non-interacting impurities can be washed away. Subsequently, the desired compound can be desorbed by disrupting the interaction in a way which does not cause damage.

Concanavalin A (Con A), a lectin (phytohaemagglutinin) obtained from Jack Beans, is known to interact specifically with branched chain polysaccharides to form insoluble complexes. Thus insolubilised forms of Con A suitable for the purification of macromolecular carbohydrate-containing compounds. This paper describes the fractionation of carbohydrates on Con A immobilised by covalent attachment to a cyclic imidocarbonate derivative of macroporous agarose gel (Sephacrose 4B, S4B).

As expected, linear polysaccharides were not adsorbed by a column of Con A-S4B in phosphate buffer pH 7.2, whereas branched chain polysaccharides were found to be adsorbed and could not be eluted with the phosphate buffer. Desorption of bound polysaccharides could be achieved by elution from the column with a solution of methyl  $\alpha$ ,D-mannopyranoside which is known to be an inhibitor of the interaction of soluble Con A with branched chain polysaccharides but does not itself cause precipitation of soluble Con A. However, use of methyl  $\alpha$ ,D-mannopyranoside as eluant was considered disadvantageous since it necessitates a further separation of carbohydrates to obtain the pure polysaccharide. It was found that elution of branched chain polysaccharides could alternatively be achieved using borate buffer pH 6.0. Thus a subsequent separation of carbohydrates was avoided, borate being converted to the volatile methyl ester. In addition, use of the borate effected fractionation of different types of branched chain polysaccharides. Thus, use of a sequence of phosphate and borate buffers for the elution of polysaccharides from Con A-S4B permits fractionation of e.g. dextrans and glycogens which were previously considered to be homogeneous into a number of fractions. Polysaccharides with the same numbers of chain units per branch point but different molecular sizes are considered to be fractionated on the basis of molecular weight, whereas polysaccharides of the same molecular size are fractionated on the basis of differences in the degrees of branching.

Furthermore, it was found that low molecular weight carbohydrates which do not cause precipitation of soluble Con A have different elution positions when fractionated on immobilised Con A in phosphate buffer. Thus e.g. D-galactose, D-mannose and methyl  $\alpha$ ,D-mannopyranoside can be separated from one another.

Thus using immobilised Con A, carbohydrates may be fractionated according to differences which are not apparent when complexation is carried out in solution. Possible reasons for the altered mode of action of the Con A in the immobilised case include restricted orientation of the Con A, reversible modification of the Con A, borate complexing of the polysaccharide, and borate complexing of the agarose support. However it is concluded that use of Con A-S4B provides a new criterion of purity of carbohydrates, particularly macromolecular carbohydrates.

(Department of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham)

#### A.8. The photochemistry of some glucosyl phenyl sulphone derivatives,

by P. M. Collins and B. R. Whitton

Recent work (1) showed that upon U.V. irradiation, solutions of pyranosidulose derivatives decarbonylated and yielded ring contracted products. As an extension of these studies the extrusion of another small molecule from carbohydrate derivatives is reported. Irradiation of a solution of 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl phenyl sulphone gave sulphur dioxide and four other photo-products. These have been characterized as biphenyl, the tetra-acetates of glucopyranosyl biphenyl and 1,5-anhydroglucose, and biglucopyranosyl octa-acetate, a derivative which can be considered as 1-deoxytrehalose octa-acetate. Structure proofs of these derivatives will be given and experiments designed to probe the mechanism of the reaction will be discussed.

(1) P. M. Collins, P. Gupta and R. Iyer, *J. Perkin Transactions I*, 1972, 1670.

(Birkbeck College, London)

#### B.1. Modifications au cours de l'embryogenèse des glycoprotéines avec activité de sites récepteurs de lectines, présents sur les membranes de surface des cellules d'embryon de poulet,

par R. Bourrillon, M. Aubery et R. Roguet

La croissance des fibroblastes et des hépatocytes d'embryon de poulet cultivés en l'absence ou en présence de lectines subit des modifications considérables au cours du développement embryonnaire. Ces cellules se comportent comme des cellules cancéreuses au début de l'embryogenèse (8<sup>e</sup>-11<sup>e</sup> jour) et comme des cellules adultes normales à la fin du développement (15<sup>e</sup>-20<sup>e</sup> jour).

Au cours des différentes étapes de la différenciation, le nombre de sites récepteurs de lectines et la constante d'affinité entre ces agglutinines et les cellules ont été déterminés en utilisant des lectines pures (préparées par J. Font), marquées au tritium (A. M. Leseney et M. Père). En même temps la technique de l'inhibition hapténique a révélé que l'action des lectines sur la croissance et l'agglutination des cellules embryonnaires est supprimée par des monosaccharides et (ou) des glycopeptides et oligosaccharides.

Une observation particulièrement intéressante est l'action de la lectine de *Dolichos biflorus*, spécifique du groupe sanguin A1, inactive sur la croissance des cellules normales et cancéreuses, mais active sur la croissance des cellules embryonnaires. L'action de cette lectine est spécifique, car elle est inhibée par le déterminant du groupe A1, la N-acétylgalactosamine. Ces résultats suggèrent que la surface des cellules embryonnaires subit des modifications au cours de la différenciation. Ils soulignent une fois de plus la relation cancer-embryon, mais en limitent la généralisation.

(Centre de Recherches sur les Protéines, Laboratoire de biochimie, Faculté de Médecine Lariboisière-Saint-Louis)

#### B.2. Molecular organisation of mammalian cell membrane carbohydrates,

by G. I. Pardoe

Cellular interactions involve recognition, leading to immune responses and involve membrane peripheral

structures, present in all blood and tissue cells. These comprise hydrophilic head-groups of lipoprotein complexes and can be heterosaccharide prosthetic groups (ca  $36 \times 26 \times 26 \text{ \AA}$ ). There are three types of heterosaccharide chain in membrane glycoproteins and fundamentally, two types in glycosphingolipids. Variations in chain length, degree of branching, points of substitution and of anomeric specificity create much diversity of final 3-dimensional structures so that these are antigenic and immunogenic, and also include receptor sites for viruses and endotoxins. All involve partially predictable sequences and can include sugars from the series : galactose, mannose, glucose, fucose, N-acyl-neuraminic acid, N-acetyl-galactosamine, N-acetyl-glucosamine. Individual structures can participate in recognition, hydrophobic and electrostatic interactions : conferred negative charge (from neuraminyl end-groups) stabilises bound water, preventing undesirable aggregations from too close contact of neighbouring cells; treatment with neuraminidase or proteases abolishes this effect. The relative chain lengths may be modified in neoplasia, or different types of linkage can arise (1).

Purified heterophile agglutinins of plant and animal origin bind to haptens comprising monosaccharide units or less of the prosthetic groups, and are specific with respect to stereochemistry and configuration of anomeric groups; by contrast, specific antisera bind to 5 or 6 sugars in a determinant, so that the two types of reagent are complementary. Specificity is modified by the use of specific glycosides and hydrophilic and — phobic groups are distinguished by removing protease — labile glycopeptides, which are isolated, and characterized chemically and serologically. Specificity of agglutinins or antisera is not absolute and is supported by chemical studies of isolated membrane components.

As an alternative to the isolation of glycosidases from conventional sources, they may be obtained by induction, when their biosynthesis as monospecific enzymes is stimulated. This is achieved using bacteria or fungi, cultured under defined conditions and inducing with oligo — or polysaccharide structures having end — groups against which enzyme specificity is required (2).

Using these reagents, it is possible to acquire information of the nature of neoplastic transformations, elucidate the nature of parasitic and viral pathogenic antigens by cross-reactivities, and define functional components of cell surfaces : many membrane-bound enzymes are glycoproteins, and lymphoid cells for example have immunoglobulin-like glycoprotein components which can recognise antigenic structures. T- and B-lymphocyte populations respond differently to mitogenically active heterophile agglutinins.

(1) G. I. Pardoe : Molecular organisation of cell surface structures. *Revue de l'Institut Pasteur de Lyon*, 1971, 4, 255.

(2) G. I. Pardoe : Inducible biosynthesis of glycosidases; conférence, Journées des glucides. *Bull. Soc. Chim.* (bimensuel), 1972, 14b, 9.

Acknowledgements : The financial support is gratefully acknowledged, of the Wellcome Trust and of the World Health Organisation (International Agency for Research on Cancer, Lyon).

(W.H.O. International Immunology Laboratories, Institut de Biochimie, Université de Lausanne, Suisse)

*B.3. Mode d'action de l'adénosine et de ses produits de dégradation sur l'inhibition de l'agrégation plaquettaire, par J. P. Caen, C. S. P. Jenkins, J. J. Chivot et H. Michel*

Il a été montré que l'adénosine est inhibiteur de l'agrégation des plaquettes humaines et de lapin mais pas de rat et de cobaye.

L'adénosine radio-active n'est pas incorporée dans les plaquettes de cobaye mais elle l'est dans les plaquettes de rat.

Il a été montré très récemment que l'incorporation d'adénosine dans les plaquettes de rat est en fait une diffusion passive.

D'après les résultats obtenus, il est proposé un modèle dans lequel il existe un récepteur de l'adénosine sur la membrane extérieure de la plaquette et un transporteur d'adénosine à travers la membrane.

(Laboratoire d'hémostase, Centre de Recherches, Hôpital Saint-Louis, Paris X)

*B.4. Le mécanisme d'action d'une  $\beta$ -D-glucosidase de *Stachybotrys atra* avec activité de  $\beta$ -D-xylosidase, par R. L. De Gussem et C. K. De Bruyne*

L'enzyme, induite par le phényl 1-thio  $\beta$ -D-glucoside, a été isolée à partir de la moisissure *Stachybotrys atra* et purifiée 200 fois. Les paramètres cinétiques  $K_m$ ,  $V_m$ , la constante d'inhibition du substrat et l'énergie d'activation ont été déterminés pour une série de phényl  $\beta$ -D-glucopyranosides substitués en position « para ». La corrélation entre ces constantes cinétiques et les paramètres  $\sigma$  de Hammett et  $\pi$  de Hansch a été calculée. Par ces corrélations et d'autre part par l'étude de divers types d'inhibition et de l'effet de nucléophiles (phénols) sur l'activité enzymatique, nous pouvons proposer un modèle pour le mécanisme d'action de la  $\beta$ -D-glucosidase.

Un intermédiaire stable (complexe enzyme-glucosyl) est supposé. Ce complexe intermédiaire serait formé après la rupture de la liaison glycosidique. L'hydrolyse du complexe par une molécule d'eau (ou par un autre nucléophile) serait déterminante pour la vitesse de la réaction enzymatique (toutes les  $V_m$  sont identiques). L'inhibition par le substrat et l'action des nucléophiles peuvent être expliquées par leur affinité pour le complexe enzyme-glucosyl.

Une étude analogue a permis de démontrer que l'activité  $\beta$ -D-xylosidasique de cet enzyme est le résultat d'un mécanisme d'action similaire. Dans ce cas pourtant le complexe intermédiaire enzyme-xylosyl est moins stable et de ce fait la vitesse de réaction est limitée par celle de la rupture de la liaison glycosidique. Dans ce cas on ne constate aucune inhibition par le substrat.

Puisque ces études ne permettent pas d'étudier l'affinité du substrat pour l'enzyme libre, nous avons examiné l'inhibition de la réaction par des thioglycosides. Les aryl  $\beta$ -D-thioglycosides et les aryl  $\beta$ -D-thiöxylosides se comportent comme inhibiteurs compétitifs (affinité pour l'enzyme libre). Ces thioglycosides et les aryl  $\beta$ -D-thiogalactosides sont en plus des inhibiteurs non compétitifs pour les aryl  $\beta$ -D-glucosides. Dans ce cas les thioglycosides réagissent avec le complexe enzyme-glucosyl (cette situation est comparable à l'inhibition par le substrat). Les constantes d'inhibition ont été corrélées aux paramètres  $\pi$  et  $\sigma$ . De ces corrélations nous avons dérivé le mode d'action des inhibiteurs.

(Laboratoire de chimie générale et biologique, Université de Gand, Belgique)

*B.5. Binding of p-substituted phenyl glycosides to lectins with  $\alpha$ -anomeric binding preference, by F. G. Loontjens and J.-P. Van Wauwe*

The  $\alpha$ -anomeric binding specificity of the lectins from *Canavalia ensiformis* (Concanavalin A), *Pisum sativum* and *Lens culinaris* was examined using *p*-phenyl substituted glycopyranosides, namely 10  $\alpha$ ,D-mannosides, 8  $\alpha$ ,D-glucosides and 16  $\beta$ ,D-glucosides.

Their concentration yielding 50 % inhibition of turbidity formation with a suitable polysaccharide (glycogen with Concanavalin A, yeast mannan with *Pisum sativum* lectin and *Pichia pinus* phosphomannan with *Lens culinaris* lectin) were determined. These values are experimentally more accessible than their association constants determined by equilibrium dialysis, with which they agree very well.

For five  $\alpha$ ,D-glycoside series obtained with the three lectins, Hammett relations are valid with  $\rho$  values in the range — 0.4 to — 0.5. For Concanavalin A as well as for *Lens culinaris* lectin there seems to be a homotopic location for  $\alpha$ ,D-mannosides and  $\alpha$ ,D-glucosides. It is postulated that the exocyclic anomeric oxygen atom interacts favourably with a protein electrophile. This can be related to the  $\alpha$ -anomeric binding specificity for the three lectins and can also account for the preferred binding of an  $\alpha$ ,D-mannoside over an  $\alpha$ ,D-glucoside.  $\beta$ ,D-glucoside inhibition data were obtained with Concanavalin A and with the *Pisum sativum* lectin: the hydrophobic character of the *p*-phenyl substituent provides a complex contribution in the binding to Concanavalin A, devoid of steric hindrance for bulky substituents. Almost no effect was noticed with the *Pisum sativum* lectin.

The results obtained with Concanavalin A are compatible with the different binding orientation of  $\alpha$ - and  $\beta$ ,D-glucosides, as deduced from crystallographic data at 2 Å resolution.

Edelman G. M., Cunningham B. A., Reeke G. N., Becker J. W., Waxdal M. A. and Wang J. L., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1972, 69, 2580.

Loontjens F. G., Van Wauwe J.-P., De Gussem R. and De Bruyne C. K., *Carbohyd. Res.*, in the press.

Poretz R. D. and Goldstein I. J., *Biochem. Pharmacol.*, 1971, 20, 2727.

Van Wauwe J.-P., Loontjens F. G., Carchon H. A. and De Bruyne C. K., *Carbohyd. Res.*, in the press.

(Laboratory for general and biological chemistry, State University, Gent, Belgium)

*B.6. Acide sialique dans l'immunoglobuline IgB du cheval, par C. Orley*

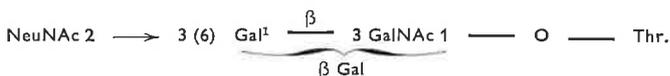
De nombreux auteurs ont confirmé depuis les travaux de L. D. Felton, que les agglutinines obtenues après immunisation des chevaux par la voie veineuse avec certaines bactéries (pneumocoques, méningocoques, pasteurelles) sont pour la plupart des euglobulines qui précipitent à des pH plus alcalins que les euglobulines du sérum normal. Cette extension de la précipitation isoélectrique vers l'alcalinité s'observe aussi dans certains sérums humains de source pathologique. L'immunoglobuline appelée IgB par G. Sandor a été retrouvée dans le sérum normal de cheval, d'âne et de mulet, mais n'a pas été mise en évidence dans le sérum d'autres espèces. M. Lavergne et M. Raynaud étudient le sérum du cheval hyperimmunisé par voie veineuse avec une suspension chauffée et formolée de pneumocoques. Ils trouvent avec la technique à orcinol un taux d'oses totaux de 2 % de la fraction II de la chromatographie sur DEAE cellulose.

Nous avons employé la technique à l'orcinol pour déterminer les hexoses totaux, le dosage d'Elson et Morgan pour l'hexosamine et la méthode Bial pour le dosage d'acide sialique. Nous trouvons 0,88 % d'hexose, 1,00 % d'hexosamine et 0,95 % d'acide sialique. La détermination de la tyrosine par spectre différentiel dans la glycine donne 53,3 tyrosines totaux par molécule IgB. Le dosage du magnésium par le jaune thiazole donne 4 Mg par molécule d'IgB.

(Institut Pasteur, Paris)

*B.7. Structure et activité immunologique du groupement prosthétique glucidique de la caséine K de la vache, par A.-M. Fiat et P. Jollès*

Le groupement glucidique de la caséine K de vache se compose de trois sucres : galactose (Gal), N-acétylgalactosamine (GalNAc) et acide N-acétylneuraminique (NeuNAc). NeuNAc occupe une position terminale, GalNAc est relié à un résidu de thréonine par une liaison O-glycosidique. Gal est lié à GalNAc par une liaison  $\beta$  1  $\rightarrow$  3. Cependant un excès de galactose (0,4 résidu) a été observé sur un court glycopeptide isolé par action enzymatique (neuraminidase, chymotrypsine et pronase) et filtrations sur Sephadex G-25. La structure de la partie glucidique de la caséine K de vache semble être :



Les caséinoglycopeptides de vache et de brebis possèdent une antigénicité croisée avec les antigènes du groupe sanguin N; cette activité est beaucoup plus faible dans le cas des substances du groupe M.

(Laboratoire de biochimie, Université de Paris VI, 96, boulevard Raspail, Paris)

*B.8. The Mechanism of D-Glucose 6-Phosphate : 1L-myoinositol 1-Phosphate Cyclase from Rat Testis, by J. E. G. Barnett, A. Rasheed and D. L. Corina*

It has been proposed that the sequence of events in the enzymic conversion of D-glucose 6-phosphate into 1L-myoinositol 1-phosphate is: (1) oxidation by NAD<sup>+</sup> at C-5 of the D-glucose 6-phosphate, to give 5-keto-D-glucose (D-xylo-5-hexosulose) 6-phosphate, (2) an aldol condensation between the activated C-6 and the aldehyde group at C-1 giving 1L-myoinosose-2 1-phosphate, (3) reduction of the inosose by the NADH produced in the oxidation to give 1L-myoinositol 1-phosphate. The NAD is catalytic, and all the intermediates are tightly bound to the enzyme and cannot be detected in solution. Evidence for the mechanism has hitherto been indirect, and we now present more direct evidence for the mechanism.

We have synthesized the hypothetical intermediate, 5-keto-D-glucose 6-phosphate by the action of ATP and hexokinase on 5-keto-D-glucose, in turn made by the action of lead tetraacetate on methyl 2,3,4-tri-O-benzoyl-6-deoxy- $\alpha$ -D-xylo-hex-5-enopyranoside to give the diacetate adduct, followed by sodium methoxide deesterification and acid hydrolysis of the methyl 5-keto-D-glucopyranoside formed.

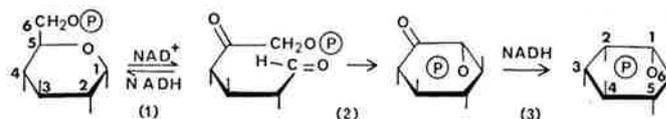
Passage of the enzyme through charcoal removed the NAD from the enzyme which became inactive, but 90 % of the activity was restored by adding 1 mM-NAD to the incubation medium.

Using charcoal-treated enzyme lacking NAD, we have been able to incorporate hydrogen from [4<sup>3</sup>H]NADH into 5-keto-D-glucose 6-phosphate to give

[5<sup>3</sup>H]-D-glucose 6-phosphate and [<sup>3</sup>H]myoinositol 1-phosphate. The position of the label in the former was shown by degradation of the molecule and isolation of the hydrogens in derivatives of formaldehyde, formic acid or ethanediol 1-phosphate.

The analogue of the intermediate reduced at C-1, 5-keto-D-glucitol 6-phosphate (L-sorbose 1-phosphate), similarly gave [5<sup>3</sup>H]-D-glucitol 6-phosphate with the charcoal-treated enzyme and [4<sup>3</sup>H]NADH. The enzyme-catalysed reaction of the hypothetical

intermediates of the enzyme reaction to give both substrate and product, strongly suggests that the mechanism previously proposed for the enzyme is correct.



(Department of Physiology and Biochemistry, University of Southampton)

## **B. Journées d'Orsay, 19-21 septembre 1973.**

- 72 Renseignements divers
- 73 Plan de la Faculté des sciences d'Orsay
- 74 Programme général des Journées
- 74 Horaire par amphithéâtre
- 79 Tableau synoptique des conférences et communications
- 80 Table des simultanités
- 83 Résumés des conférences
- 85 Résumés des communications
- 108 Liste des participants

### **Renseignements divers**

Les Journées de chimie organique 1973 se tiendront, comme les années précédentes, à la Faculté des Sciences d'Orsay, dans les amphithéâtres de mathématiques (bâtiment 428) et G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>, G<sub>4</sub> (bâtiment 450), du mercredi 19 au vendredi 21 septembre. Le secrétariat des Journées se tiendra jusqu'au lundi 17 septembre inclus dans les bureaux de la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, Paris, 5<sup>e</sup> (033.20.78). Pendant la durée des Journées le secrétariat fonctionnera à la Faculté des Sciences d'Orsay, bâtiment 450, tél. : 920.88.21.

Chaque participant inscrit pourra retirer, au secrétariat d'Orsay, un porte-document contenant le programme, la liste des exposants d'ouvrages scientifiques, les dernières informations et une documentation sur l'appareillage scientifique.

Le plan de la Faculté des Sciences d'Orsay se trouve à la page 73.

### **Logement**

Le logement est prévu uniquement dans les résidences universitaires d'Orsay-hommes et éventuellement de Bures pour les messieurs, d'Orsay-femmes pour les dames et pour les couples (1<sup>er</sup> village de la résidence, rue A.-Fleming).

Le prix du logement sera réglé directement au service de comptabilité de chaque résidence (12 F par nuit par chambre individuelle).

### **Repas**

Le petit déjeuner pourra être pris dans les cafeterias des résidences et sera réglé directement (2.30 F).

Les déjeuners et diners seront servis par le restaurant d'Orsay, bâtiment 306, (vente des tickets dans le bâtiment 450; 4,60 F boisson non comprise). Les cités ne servent pas de repas du soir.

La cafeteria d'Orsay fonctionnera pendant la durée des Journées.

### **Transports**

L'ensemble est desservi par la ligne de Sceaux.

Paris : gare du Luxembourg.

Faculté des Sciences d'Orsay : gares du Guichet (la plus proche du lieu de la réunion) ou d'Orsay.

Résidence d'Orsay : gare d'Orsay.

Résidence de Bures : gare de Bures.

La S.N.C.F. accorde une réduction de 20 % (tarif congrès) aux participants des journées de chimie organique de septembre.

Les participants qui désirent bénéficier de cette disposition devront se procurer auprès du secrétariat (Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, Paris, 5<sup>e</sup>), un ficher spécial de la S.N.C.F. (portant leur nom, leur adresse et le timbre des journées de chimie organique) avant de prendre leur billet.

Pour faciliter le travail du secrétariat, prière de joindre une enveloppe timbrée pour la réponse.

La validité s'étend du 5<sup>e</sup> jour précédant la manifestation au 5<sup>e</sup> jour suivant la clôture de celle-ci.

### **Projections**

Les clichés utilisés lors des communications auront obligatoirement le format 24 × 36 (sous monture 5 × 5).

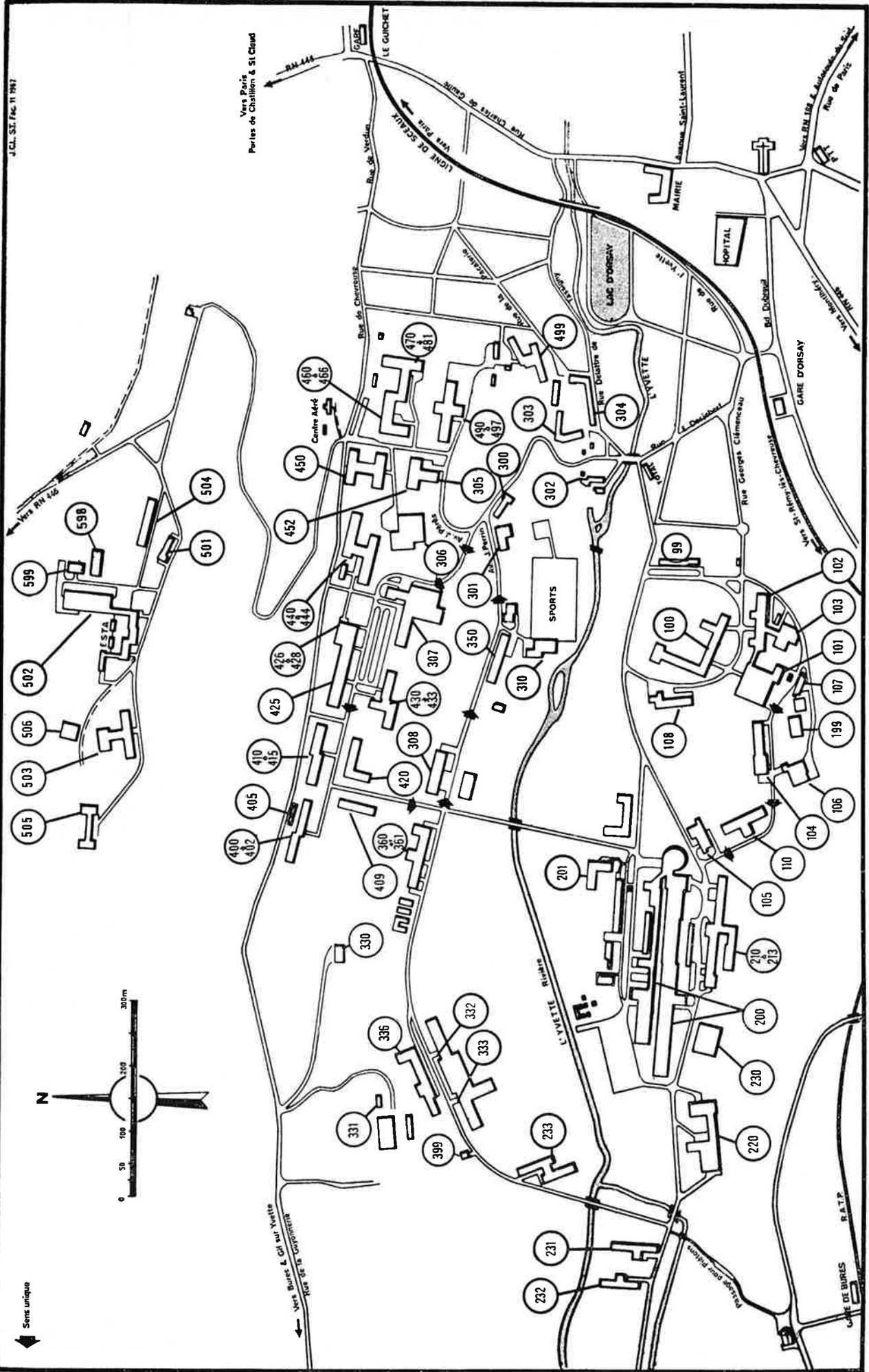
### **Exposition**

Une exposition d'ouvrages scientifiques et techniques se tiendra dans les salles proches des amphithéâtres où se dérouleront les communications.

### **Comité d'organisation des Journées**

M. J. Rigaudy, Président de la Division.

MM. J. C. Chottard, J. C. Depezay, F. Leyendecker, M. Maumy.



Plan de la Faculté des Sciences d'Orsay

- 428 amphithéâtre de mathématiques.
- 450 amphithéâtres G1, G2, G3, G4, secrétariat.
- 306 cafetaria d'Orsay.
- 499 résidence universitaire (hommes) d'Orsay.
- 231-232 résidence universitaire (hommes) de Bures.
- La résidence d'Orsay-femmes ne figure pas sur le plan de la page 1 ; on y accède par la R.N. 446 (en bas, à droite sur le plan).

## Programme général des Journées

### Mercredi 19 septembre

9 h 30, Conférence de M. J. Mathieu (Centre de recherches Roussel-Uclaf) :  
*Parité et stéréochimie des réactions concertées.*  
11 heures, Séances de communications.

14 h 30, Séances de communications.  
16 h 30, Conférence de M. N. J. Turro (Columbia University) :  
*The development of recent ideas and techniques in modern organic photochemistry. Mechanistic and synthetic applications.*

### Jeudi 20 septembre

9 h 30, Conférence de M. F. Ramirez (State University of New York) :  
*New developments in the oxyphosphorane concept.*  
11 heures, Séances de communications.

14 h 30, Séances de communications.  
16 h 30, Conférence de M. R. Ugo (Université de Milan) :  
*Contribution de la chimie de coordination à la compréhension de la catalyse hétérogène en chimie organique.*

### Vendredi 21 septembre

9 h 30, Conférence de M. B. Waegell (Université de Provence) :  
*De la stéréochimie aux mécanismes de réaction.*  
11 heures, Séances de communications.

14 h 30, Séances de communications.  
16 h 30, Conférence de M. B. M. Trost (Wisconsin) :  
*Innovations in organic synthesis.*

Un tableau synoptique des conférences et communications se trouve page 79.

### Horaire par amphithéâtre

#### Mercredi 19 septembre

##### Amphithéâtre de mathématiques

9 h 30, Conférence de M. J. Mathieu (Centre de recherches Roussel Uclaf) :  
*Parité et stéréochimie des réactions concertées.*

##### Amphithéâtre G1

###### Synthèse

11 heures, (1) MM. E. Brown, A. Racois, M. Ragault, R. Dhal, J. Touet, J. Lavoue (†), R. Joyeau et A. Bourgoïn :

1. *Recherches sur la synthèse totale des C-nor D-homo stéroïdes.*

2. *Recherches sur la synthèse totale des alcaloïdes appartenant à la série des dialkyl-2,6 pipéridinols-3.*

3. *Préparation d'enzymes immobilisées.*

11 h 40, (2) MM. M. Fetizon, F. Kakis et Mme V. Ragoussis :  
*Une modification de la dégradation de Barbier-Wieland.*

12 heures, (3) MM. R. Barone, M. Chanon et J. Metzger :  
*Assistance de l'ordinateur en synthèse organique. Réactions d'hétérocyclisation.*

14 h 30, (4) MM. C. Bacquet, J. Villieras et J. F. Normant :  
*Transposition de carbénoïdes  $\alpha$ -alcoylates en énoates  $\alpha$ -halogénés.*

14 h 50, (5) M. C. Wakselman et Mlle M. Mondon :  
*Échange halogène-métal par le diméthylcuprate de lithium. Annelation des cyclanones  $\alpha$ -halogénés.*

15 h 10, (6) MM. C. Rabiller et G. J. Martin :  
*Acétalisation des  $\alpha$ -chlorocyclopenténones.*

15 h 30, (7) MM. R. Baudouy et J. Gore :  
*Préparation d'allènes conjugués.*

15 h 50, (8) MM. Y. Leroux, M. Dreux et Ph. Savignac :  
*Formation et réactivité de carbanions  $\alpha$ -phosphoramides. Mise en évidence d'une nouvelle réaction d'élimination.*

##### Amphithéâtre G2

###### Photochimie

11 heures, (9) MM. P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier :  
*Étude comparée des réactions photochimiques et catalytiques sur quelques nitrophényl-1 pyrazoles.*

11 h 20, (10) MM. J. C. Lecoq et C. Tanielian :  
*Quelques aspects du mécanisme de la photo-oxydation du 2,5-diphényloxazole.*

11 h 40, (11) MM. J. C. Caron et C. Tanielian :  
*Effet des substituants dans la photo-oxydation d'oxazoles 2,5-diarylés.*

12 heures, (12) MM. J. Chaineaux et C. Tanielian :  
*Produits de la photo-oxydation du dihydromyrcène.*

14 h 30, (13) MM. C. Chachaty, A. Lablache-Combier, J. P. Quaegebeur et J. R. Ronfard-Haret :  
*Étude par R.P.E. des radicaux produits par irradiation  $\gamma$  des poly-2 et 4-vinylpyridines et de leurs monomères en solution solide d'acide chlorhydrique concentré.*

14 h 50, (14) MM. J. C. Arnould et J. P. Pete :  
*Décomposition photochimique d' $\alpha$ -alcoycyclanone.*

15 h 10, (15) Mme C. Ouannès, MM. R. Beugelmans et G. Roussi :  
*Induction asymétrique durant le transfert d'énergie de triplet.*

15 h 30, (16) MM. P. Courtot et R. Pichon :  
*Isomérisations photochimiques et thermiques des dérivés bicyclo[3.1.0]hexéniques.*

15 h 50, (17) M. P. Courtot et Mme C. Kraus :  
*Processus photochimiques concurrents chez les  $\Delta^{2,4}$ -hexalines substituées.*

##### Amphithéâtre G3

###### Chimie organique biologique

11 heures, (18) MM. J. Cadet et R. Téoule :  
*Anomérisation et isomérisation furano-pyraniques des bromohydrines et des dihydro-5,6 sulfonates-6 de désoxy-2' ribonucléosides pyrimidiques en milieu acide.*

11 h 20, (19) MM. B. L. Kam, C. Tapiero et J. L. Imbach :  
*Sur l'obtention de nouveaux ribofuranonucléosides dans la série des benzo-azoles.*

11 h 40, (20) MM. J. L. Barascut, C. Tapiero et J. L. Imbach :  
*Sur un nouveau critère pour déterminer la configuration anomères des ribofuranonucléosides.*

12 heures, (21) M. G. Barnathan, Mme A. Kolb, MM. Huynh Dinh Ten et J. Igoien :  
*Synthèse de C-nucléosides de l'arabinose.*

14 h 30, (22) MM. A. Kergomard, X. Le Quang et M. Renard :  
*Catalyse multifonctionnelle par des oxyacides phosphorés. Isomérisation de la  $\Delta$ -5-cholesténone.*

14 h 50, (23) M. J. Bolte, Mme C. Demuyne et M. J. Lhomme :  
*Étude des interactions entre aminoquinoléines et bases présentes dans les acides nucléiques.*

15 h 10, (24) Mme A. Chaix et M. E. Bricas :  
*Hydrolyse des oligopeptides de synthèse par la présure et la pepsine.*

15 h 30, (25) Mlle A. Chiron et Mme P. Szabo :  
*Synthèse de dicyclohexylidène-heptosides.*

15 h 50, (26) M. J. Savrda :  
*Étude en R.M.N. du proton de N-acyl-5-oxazolidones, dérivés d'acides  $\alpha$ -aminés.*

#### **Amphithéâtre G4**

##### *Mécanismes de réactions*

11 heures, (27) MM. A. Babadjamian, Ch. Roussel, M. Chanon et J. Metzger :  
*Mécanisme réactionnel.*

11 h 20, (28) MM. Ch. Roussel, M. Chanon, R. Gallo et J. Metzger :  
*Utilisation de l'effet engrenage pour la mise en évidence d'une décompression stérique dans les réactions d'alkylation de thioamides hétérocycliques.*

11 h 40, (29) M. A. Mesli :  
*Hydrolyse et polarographie de bases de Schiff et de sels d'immonium.*

12 heures, (30) Mme M. Bejoud, MM. A. Commeyras, L. Mion et J. Taillades :  
*Différence de comportement entre aldéhydes et cétones dans le système réactionnel de Strecker.*

14 h 30, (31) MM. G. Cauquis et G. Reverdy :  
*Les propriétés des carbènes xanthénylidène et thioxanthénylidène.*

14 h 50, (32) M. E. Stephan, Mme L. Vo-Quang et M. Y. Vo-Quang :  
*Cycloaddition du diazométhane à des acétyléniques monosubstitués : mécanisme et orientation.*

15 h 10, (33) MM. A. Sevin et F. Rocquet :  
*Étude cinétique d'une réaction de type Michaël.*

15 h 30, (34) M. M. Bettahar et Mme M. Charpentier-Morize :  
*Stéréochimie comparative d'halogénéation d'énols, d'éthers d'énol et d'oléfines en série exocyclique du cyclohexane.*

15 h 50, (35) M. Ph. Coutrot, Mlle C. Legris et M. J. Villieras :  
*Comportement de l'acétonitrile  $\alpha,\alpha$ -dihalogéné dans la réaction de Darzens en milieu protique.*

#### **Amphithéâtre de mathématiques**

16 h 30, Conférence de M. N. J. Turro (Columbia University, U.S.A.) :  
*The development of recent ideas and techniques in modern organic photochemistry. Mechanistic and synthetic applications.*

#### **Jeudi 20 septembre**

#### **Amphithéâtre de mathématiques**

9 h 30, Conférence de M. F. Ramirez (State University of New York, U.S.A.) :  
*New developments in the oxyphosphorane concept.*

#### **Amphithéâtre G1**

##### *Organométalliques*

11 heures, (36) MM. J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras :  
*Alcoylation et carbonatation des organocuvieux vinyliques.*

11 h 20, (37) MM. J. M. Normant et J. Cantacuzène :  
*Réactions des époxynitriles avec les dérivés du lithium.*

11 h 40, (38) MM. M. Subit, R. Amouroux et M. Chastrette :  
*Effets de sels dans l'addition d'organomagnésiens sur le benzonitrile.*

12 heures, (39) MM. G. Courtois et B. Mauzé et Mme L. Miginiac :  
*Addition d'organométalliques aux énynes conjugués.*

##### *Organométalliques. Coordination*

14 h 30, (40) MM. J. Tirouflet, A. Dormond, Y. Dusausoy, J. C. Leblanc, F. Lemoigne et C. Moïse :  
*Complexes pseudo-tétraédriques du titane : diastéréoisomérisation et dédoublement partiel d'un racémique.*

14 h 50, (41) MM. C. Agami et J. Levisalles :  
*Mise en évidence d'un mécanisme  $SN'_2$  dans la formation d'un dérivé  $\pi$ -allylique du palladium.*

15 h 10, (42) MM. B. Cetinkaya, P. Dixneuf et M. F. Lappert :  
*Les oléfines riches en électrons comme réactifs de synthèse des complexes carbéniques de métaux de transition.*

15 h 30, (43) MM. H. Felkin, G. Swierczewski et J. D. Umpleby :  
*Formation de composés cyclopentaniques à partir du butadiène et de réactifs de Grignard, catalysés par des complexes du nickel.*

15 h 50, (44) MM. P. Chevalier, G. Descotes et D. Sinou :  
*Disproportionation d'hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale insaturée.*

## Amphithéâtre G2

### Mécanismes de réactions

11 heures, (45) MM. J. Rigaudy, M. C. Perlat et Nguyen Kim Cuong :  
*Réarrangements des photooxydes méso-anthracéniques : cas du photooxyde de phényl-9 anthracène.*

11 h 20, (46) MM. G. Rio et A. Ranjon :  
*Sur l'isomérisation thermique du pentaphényl-cyclopentadiène-2, 4 ol-1.*

11 h 40, (47) M. M. Golfier, Mme M. G. Guillerez et M. R. Milcent :  
*Réarrangements thermiques dans la série de l'oxadiazole-1,3,4.*

12 heures, (48) MM. R. Grée et R. Carrié :  
*Addition des esters nitroniques aux acétyléniques. Exemple de réactions sigmatropiques, 1,3-concurrentes.*

### Chimie du phosphore

14 h 10, (107) MM. A. Munoz, B. Garrigues, M. Sanchez et R. Wolf :  
*1. Sur quelques spiroposphoranes à liaison P — H préparés à partir d'acides aminés. Synthèse. Tautomérie. Étude physicochimique.*

14 h 30, (49) M. D. Bernard, Mme M. Willson et M. R. Burgada :  
*Réactivité des spiroposphoranes.*

14 h 50, (50) MM. B. Castro et C. Selve :  
*Sels d'alkoxy trisdiméthylaminophosphonium des dialkyl-2-2 propane diols, substrats pour des substitutions nucléophiles néopentyliques sans transposition. Nouvelles synthèses d'oxétanes.*

15 h 10, (51) MM. B. Castro, B. Gross et Y. Chapleur :  
*Activation sélective des hydroxydes primaires des hexosides par l'intermédiaire de sels d'alkoxytrisdiméthylamino phosphonium.*

15 h 30, (52) MM. B. Castro et J. R. Dormoy :  
*Réaction des sels de trisdiméthylamino (pseudo) halophosphonium sur les acides carboxyliques. Application au couplage peptidique.*

15 h 50, (53) MM. D. Le Guern, G. Morel et A. Foucaud :  
*Action des triphénylphosphine, triphénylarsine et triphénylstibine sur des hétérocycles à halogènes positifs.*

## Amphithéâtre G3

### Synthèse

11 heures, (54) M. B. Le Tutour et Mlle Ch. Gourmelon :  
*Étude des  $\alpha$ -spiroolidactones dans les réactions de Friedel-Crafts et de Grignard.*

11 h 20, (55) M. K. Chebaane, Mme M. Guyot et M. D. Molho :  
*Nouvelle synthèse de binaphtyles-2,2' et -1,2'.*

11 h 40, (56) MM. A. Valla, M. Giraud et D. Molho :  
*Réarrangement thermique de diacides chloroheptatriénoïques : obtention de composés tricycliques-dilactoniques d'un type nouveau.*

12 heures, (57) Mme M. Guyot et M. D. Molho :  
*Condensation aryrique de malonates de dialkyle sur le bromobenzène et l'o-bromoanisole.*

14 h 30, (58) MM. A. Xicluna et J. F. Robert, Mlle Ch. Guinchard et M. J. J. Panouse :  
*Action du thioglycolate d'éthyle sur la benzalacétophénone et certains de ses dérivés de substitution.*

14 h 50, (59) MM. M. Duchon d'Engenières (†), M. Miocque et Mme J. Mayrargue :  
*Éthynylation des bases de Mannich de la cyclohexanone.*

15 h 10, (60) MM. A. Accary, Y. Infarnet et J. Huet :  
*Pyrolyse sur alumine de phényl-4 dihydro-2,3 furannes.*

15 h 30, (61) Mlle J. Damiano, MM. S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro :  
*Synthèse et hydrolyses alcalines d' $\alpha$ -chloronitriles bicycliques, préparation de cétones  $\beta,\gamma$ -insaturées et de dicétones-1,4.*

15 h 50, (62) Mlle B. Willig et M. J. Streith :  
*Un nouveau type de cycloadditions de Diels-Alder acido-catalysées.*

## Amphithéâtre G4

### Produits naturels. R.M.N.

11 heures, (63) MM. M. Fetizon et N. Ragoussis :  
*Synthèses de diterpènes tetracycliques.*

11 h 20, (64) M. J. Y. Laronze, Mme J. Laronze-Fontaine, MM. J. Levy et J. Le Men :  
*Alcaloïdes du groupe de l'indole. Nouvelles synthèses totales en série aspidospermidine.*

11 h 40, (65) MM. Y. Langlois et P. Potier :  
*Synthèses totales en série ervatamine.*

12 heures, (66) MM. A. Cavé, J. Bruneton, A. Ahond, H. P. Husson, C. Kan, G. Lukacs et P. Potier :  
*Résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  de produits naturels et apparentés : structure de la criophylline, alcaloïde indolique dimère.*

### R.M.N.

14 h 30, (67) MM. C. Chachaty, Z. W. Wolkowski, F. Piriou, M. Sangare et G. Lukacs :  
*Étude du temps de relaxation spin-réseau du  $^{13}\text{C}$  le long des chaînes aliphatiques substituées. Application aux prostaglandines.*

14 h 50, (68) MM. J. Cantacuzène, C. Chachaty, R. Jantzen, M. Tordeux et G. de Villardi :  
*Influence de la conformation des cétones  $\alpha$ -halogénées sur les couplages  $^1\text{J}^{13}\text{C}, \text{H}$  et les déplacements chimiques en R.M.N. du carbone 13.*

15 h 10, (69) M. E. Bengsch :  
*Résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 : effets d'isotopie observés avec les méthanol deutériés.*

15 h 30, (70) Mlle C. Segard, M. B. Roques, Mme S. Combrisson et M. F. Wehrli :  
*Étude de la rotation du groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  autour de la liaison Cr-arene par R.M.N.  $^{13}\text{C}$ .*

15 h 50, (71) MM. G. J. Martin, S. Poignant, G. Ricolleau et N. Naullet :  
*Mise en évidence par R.M.N. d'un échange d'halogène dans les intermédiaires réactionnels de Vilsmeier-Haack.*

### **Amphithéâtre de mathématiques**

16 h 30, Conférence de M. R. Ugo (Université de Milan) :  
*Contribution de la chimie de coordination à la compréhension de la catalyse hétérogène en chimie organique.*

**Vendredi 21 septembre**

### **Amphithéâtre de mathématiques**

9 h 30, Conférence de M. B. Waegell (Université de Provence) :  
*De la stéréochimie aux mécanismes de réaction.*

### **Amphithéâtre G1**

*Électrochimie. Radicaux*

11 heures, (72) M. J. Simonet (Université de Clermont-Ferrand) :  
*Électrochimie organique : possibilités de synthèse en solvants de faible acidité.*

11 h 40, (73) M. A. Laurent, Mme E. Laurent et M. R. Tardivel :  
*Comparaison entre l'oxydation électrochimique d'iodures d'alkyle et les réactions de solvolysse.*

12 heures, (74) MM. M. Julia et D. Mansuy :  
*Oxydations d'anions benzoates par le persulfite d'ammonium : application à diverses additions oxydantes sur les oléfines.*

*Radicaux*

14 h 30, (75) MM. M. P. Crozet et J. M. Surzur :  
*Réactivité radicalaire des aminothiols éthyléniques : synthèse de systèmes bicycliques azotés et soufrés.*

14 h 50, (76) MM. J. M. Surzur et J. L. Stein :  
*Synthèse de composés hétéro-3 bicyclo[4.1.0]heptanes par cyclisation radicalaire.*

15 h 10, (77) MM. M. Gruselle et D. Lefort :  
*Stéréochimie de réaction de substitution homolytique.*

15 h 30, (78) MM. G. Vernin, M. Lebreton, H. J. M. Dou et J. Metzger :  
*Étude dans la série des radicaux hétérocycliques : action des radicaux thiazolyl-2 en série pyridinique.*

15 h 50, (106) MM. J. J. Delpuech et D. Nicole :  
*Transferts protoniques du benzylmercaptan dans le diméthylsulfoxyde anhydre.*

### **Amphithéâtre G2**

*Stéréochimie. Chimie organique théorique*

11 heures, (79) Mme F. Fournier, Mlle M. Montebruno et M. J. P. Battioni :  
*Stéréochimie de l'addition des organométalliques sur l'antraquinone.*

11 h 20, (80) M. J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy, MM. J. F. Patoiseau et S. Moreau :  
*Réactions en milieux hyperacides : isomérisation de cétones par l'intermédiaire d'ions : carbénium en série stéroïde.*

11 h 20, (81) Mlle G. Kyriakakou, Mmes M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne :  
*Stéréochimie de condensation du benzaldéhyde et d' $\alpha$ -chloroesters  $\alpha$ -chlorocétones en milieu basique.*

12 heures, (82) M. Nguyen Trong Anh, Mlle O. Eisenstein, M. J. M. Lefour et Mlle M. E. Tran Huu Dau :  
*Induction asymétrique et facteurs orbitales.*

*Organométalliques*

14 h 30, (83) MM. R. Corriu et J. Moreau :  
*Synthèse asymétrique d'alcoxysilanes par catalyse homogène.*

14 h 50, (84) MM. P. Rivière, J. Satgé, M. Massol, G. Dousse, J. Barrau et D. Soula :  
*Intermédiaires divalents du groupe IV B : nouveaux germylènes et leurs applications en synthèse organométallique.*

15 h 10, (85) Mme E. Matarasso-Tchiroukhine :  
*Action du triméthyl et du triphényl stannyl lithium sur les chloro-3 butène-1 et chloro-1 butène-2.*

15 h 30, (86) MM. M. Ephritikhine et J. Levisalles :  
*Mise en évidence d'un dérivé du plomb (IV) lors de la fluoration d'une double liaison par  $PbF_2(OAc)_2$ .*

15 h 50, (87) M. R. Kieffer :  
*Influence des porphyrines sur la déhydrosulfuration du thiophène.*

### **Amphithéâtre G3**

*Chimie organique physique*

11 heures, (88) M. A. Aumelas, Mme E. Casadevall et M. C. Largeau :  
*Relations structure-réactivité dans l'hydrolyse alcaline d'halohydrines cycliques.*

11 h 20, (89) M. P. Metzger et Mme E. Casadevall :  
*Mécanisme d'énolisation des cétones cycliques  $\alpha$ -halogénées en milieu acide. Influence de la nature et de la configuration de l'halogène sur les deux étapes de l'énolisation.*

11 h 40, (90) Mme A. M. Avedikian :  
*Comportement comparé des acides perchlorique et fluoborique dans des mélanges d'acide et d'anhydride acétique.*

12 heures, (91) MM. M. Arbelot, R. Callo, M. Chanon et J. Metzger :  
*Environnement électronique et nucléophilie du groupement C = S en série hétérocyclique.*

*Hétérocycles. Chimie macromoléculaire*

14 h 30, (92) MM. S. Coen, J. C. Poite et J. P. Roggero :  
*Réactivité des ions dithiolylium-1,2 ; cas particulier des dérivés disubstitués en 3 et 5.*

14 h 50, (93) M. A. Perichaud, Mmes C. Bardon et L. Perichaud, MM. J. C. Poite et R. Phan-Tan-Luu :  
*Synthèse de chloro isothiazoles à partir de nitrile  $\alpha,\beta$ -éthylénique.*

15 h 10, (94) MM. A. Deffieux, Ph. Dumas, N. Spassky et P. Sigwalt :  
*Polymérisation stéréosélective du t-butylthiirane.*

15 h 30, (95) MM. C. Pinazzi, D. Derouet et J. C. Brosse :  
*Étude des réactions couplées d'hydroboration et de bromation sur les microstructures polybutadiéniques et polyisopréniques.*

15 h 50, (96) MM. C. Pinazzi, G. Lescuyer, J. C. Rabadeux et A. Pleurdeau :  
*Polymères à extrémités fonctionnelles.*

#### **Amphithéâtre G4**

##### *Mécanismes de réactions*

11 heures, (97) MM. J. Cassan, S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro :  
*Étude en spectrométrie de masse d'une série d'anhydride du type acétoxy-3 bicyclo[2.2.2]octène-2 dicarboxylique-5,6.*

11 h 20, (98) MM. H. E. Audier, M. Fétizon et C. J. Tabet :  
*Un exemple d'agrandissement de cycle sous impact électronique.*

11 h 40, (99) Mme F. Bourelle-Wagnier :  
*Réactivité de cyclobutanones substituées en milieu acide fort.*

12 heures, (100) MM. D. Gardette et J. Lhomme :  
*Synthèse et réactivité du diphényl-3,7 bicyclo[3.3.0]octane.*

##### *Synthèse*

14 h 30, (101) MM. J. Cantacuzène, C. Michaud, F. Dudragne, J. Leroy et J. C. Adenis :  
*Synthèses de N-fluoramines et de N-fluoramides à partir de  $FC_3OF$ ,  $ClO_3F$  et  $F_2$ .*

14 h 50, (102) MM. C. Michaud, F. Dudragne, J. C. Aden, G. Richoux, P. Batail et J. Leroy :  
*Propriétés de N-fluoramines nitrées aromatiques.*

15 h 10, (103) M. P. Duhamel, Mme L. Duhamel et M. J. Y. Valnot :  
*Action des métaux et des organométalliques sur les  $\alpha$ -bromoaldimines. Voie d'accès aux pyrroles.*

15 h 30, (104) M. P. Duhamel, Mme L. Duhamel et Mlle N. Mancelle :  
*Acylation nucléophile des sels d'immonium par le lithio-2 dithiane-1,3 et le lithio méthylthio méthylsulfoxyde méthane.*

15 h 50, (105) MM. J. P. Schoeni et J. P. Fleury :  
*Synthèse et structure de systèmes aza-2 butadiéniques.*

##### **Amphithéâtre de mathématiques**

16 h 30, Conférence de M. B. M. Trost (Université du Wisconsin, U.S.A.) :  
*Innovations in organic synthesis.*

Journées d'Orsay 1973, 19-21 septembre

|         | Mercredi 19                               |    |    |    | Jeudi 20                                 |    |    |    | Vendredi 21                               |    |    |     |
|---------|---|----|----|----|--|----|----|----|---|----|----|-----|
|         | Amphi. mathématiques<br>Conf. J. Mathieu  |    |    |    | Amphi. mathématiques<br>Conf. F. Ramirez |    |    |    | Amphi. mathématiques<br>Conf. B. Waegell  |    |    |     |
|         | G1  | G2 | G3 | G4 | G1                                       | G2 | G3 | G4 | G1  | G2 | G3 | G4  |
| 9 h 30  |   |    |    |    |  |    |    |    |   |    |    |     |
| 11 h 00 | 1   | 9  | 18 | 27 | 36                                       | 45 | 54 | 63 | 72  | 79 | 88 | 97  |
| 11 h 20 |   | 10 | 19 | 28 | 37                                       | 46 | 55 | 64 |   | 80 | 89 | 98  |
| 11 h 40 | 2   | 11 | 20 | 29 | 38                                       | 47 | 56 | 65 | 73  | 81 | 90 | 99  |
| 12 h 00 | 3   | 12 | 21 | 30 | 39                                       | 48 | 57 | 66 | 74  | 82 | 91 | 100 |
|         |   |    |    |    |  |    |    |    |   |    |    |     |
|         | Repas                                     |    |    |    | Repas                                    |    |    |    | Repas                                     |    |    |     |
| 14 h 30 | 4   | 13 | 22 | 31 | 40                                       | 49 | 58 | 67 | 75  | 83 | 92 | 101 |
| 14 h 50 | 5   | 14 | 23 | 32 | 41                                       | 50 | 59 | 68 | 76  | 84 | 93 | 102 |
| 15 h 10 | 6   | 15 | 24 | 33 | 42                                       | 51 | 60 | 69 | 77  | 85 | 94 | 103 |
| 15 h 30 | 7   | 16 | 25 | 34 | 43                                       | 52 | 61 | 70 | 78  | 86 | 95 | 104 |
| 15 h 50 | 8   | 17 | 26 | 35 | 44                                       | 53 | 62 | 71 | 106                                       | 87 | 96 | 105 |
| 16 h 30 |   |    |    |    |  |    |    |    |   |    |    |     |
|         | Amphi. mathématiques<br>Conf. N. J. Turro |    |    |    | Amphi. mathématiques<br>Conf. R. Ugo     |    |    |    | Amphi. mathématiques<br>Conf. B. M. Trost |    |    |     |
|         | 107, G2 à 14 h 10                         |    |    |    |  |    |    |    |   |    |    |     |

## Table des simultanités

Mercredi 19 septembre

### 11 heures

G1 (1) MM. E. Brown, A. Racois, M. Ragault, R. Dhal, J. Touet, J. Lavoue (†), R. Joyeau et A. Bourgoïn :

1. Recherches sur la synthèse totale des C-nor D-homo stéroïdes.

2. Recherches sur la synthèse totale des alcaloïdes appartenant à la série des dialkyl-2,6 pipéridinols-3.
3. Préparation d'enzymes immobilisées.

G2 (9) MM. P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier :

Étude comparée des réactions photochimiques et catalytiques sur quelques nitrophényl-1 pyrazoles.

G3 (18) MM. J. Cadet et R. Téoule :

Anomérisation et isomérisation furano-pyraniques des bromohydrines et des dihydro-5,6 sulfonates-6 de désoxy-2' ribonucléosides pyrimidiques en milieu acide.

G4 (27) MM. A. Babadjamian, Ch. Roussel, M. Chanon et J. Metzger :

Mécanisme réactionnel.

### 11 h 20

G1 (1) MM. E. Brown, A. Racois, M. Ragault, R. Dhal, J. Touet, J. Lavoue (†), R. Joyeau et A. Bourgoïn :

1. Recherches sur la synthèse totale des C-nor D-homo stéroïdes.

2. Recherches sur la synthèse totale des alcaloïdes appartenant à la série des dialkyl-2,6 pipéridinols-3.
3. Préparation d'enzymes immobilisées.

G2 (10) MM. J. C. Lecoq et C. Tanielian :

Quelques aspects du mécanisme de la photo-oxydation du 2,5-diphényloxazole.

G3 (19) MM. B. L. Kam, C. Tapiero et J. L. Imbach :

Sur l'obtention de nouveaux ribofuranonucléosides dans la série des benzo-azoles.

G4 (28) MM. Ch. Roussel, M. Chanon, R. Gallo et J. Metzger :

Utilisation de l'effet engrenage pour la mise en évidence d'une décompression stérique dans les réactions d'alkylation de thioamides hétérocycliques.

### 11 h 40

G1 (2) MM. M. Fetizon, F. Kakis et Mme V. Ragoussis :

Une modification de la dégradation de Barbier-Wieland.

G2 (11) MM. J. C. Caron et C. Tanielian :

Effet des substituants dans la photo-oxydation d'oxazoles-2,5 diarylés.

G3 (20) MM. J. L. Barascut, C. Tapiero et J. L. Imbach :

Sur un nouveau critère pour déterminer la configuration anomère des ribofuranonucléosides.

G4 (29) M. A. Mesli :

Hydrolyse et polarographie de bases de Schiff et de sels d'immonium.

### 12 heures

G1 (3) MM. R. Barone, M. Chanon et J. Metzger :

Assistance de l'ordinateur en synthèse organique. Réactions d'hétérocyclisation.

G2 (12) MM. J. Chaineaux et C. Tanielian :

Produits de la photo-oxydation du dihydromyrcène.

G3 (21) M. G. Barnathan, Mme A. Kolb, MM. Huynh Dinh et J. Igolen :

Synthèse de C-nucléosides de l'arabinose.

G4 (30) Mme M. Bejaud, MM. A. Commeyras, L. Mion et J. Taillades :

Différence de comportement entre aldéhydes et cétones dans le système réactionnel de Strecker.

### 14 h 30

G1 (4) MM. C. Bacquet, J. Villieras et J. F. Normant :

Transposition de carbénoïdes  $\alpha$ -alcooolates en énoates  $\alpha$ -halogénés.

G2 (13) MM. C. Chachaty, A. Lablache-Combiér, J. P. Quaegebeur et J. R. Ronfard-Haret :

Étude par R.P.E. des radicaux produits par irradiation  $\gamma$  des poly-2 et 4-vinylpyridines et de leurs monomères en solution solide d'acide chlorhydrique concentré.

G3 (22) MM. A. Kergomard, X. Le Quang et M. Renard :

Catalyse multifonctionnelle par des oxyacides phosphorés. Isomérisation de la  $\Delta$ -5-cholesténone.

G4 (31) MM. G. Cauquis et G. Reverdy :

Les propriétés des carbènes xanthénylidène et thioxanthénylidène.

### 14 h 50

G1 (5) M. C. Wakselman et Mme M. Mondon :

Échange halogène-métal par le diméthylcuprate de lithium. Anellation des cyclanones  $\alpha$ -halogénées.

G2 (14) MM. J. C. Arnould et J. P. Pète :

Décomposition photochimique d' $\alpha$ -alcooxycyclanone.

G3 (23) M. J. Bolte, Mme C. Demuyck et M. J. Lhomme :

Étude des interactions entre aminoquinoléines et bases présentes dans les acides nucléiques.

G4 (32) M. E. Stephan, Mme L. Vo-Quang et M. Y. Vo-Quang :

Cycloaddition du diazométhane à des acétyléniques monosubstitués : mécanisme et orientation.

### 15 h 10

G1 (6) MM. C. Rabiller et G. J. Martin :

Acétalisation des  $\alpha$ -chlorocyclopenténones.

G2 (15) Mme C. Ouannès, MM. R. Beugelmans et G. Roussi :

Induction asymétrique durant le transfert d'énergie de triplet.

G3 (24) Mme A. Chaix et M. E. Bricas :

Hydrolyse des oligopeptides de synthèse par la présure et la pepsine.

G4 (33) MM. A. Sevin et F. Rocquet :  
*Étude cinétique d'une réaction de type Michaël.*

**15 h 30**

G1 (7) MM. R. Baudouy et J. Goré :  
*Préparation d'allènes conjugués.*

G2 (16) MM. P. Courtot et R. Pichon :  
*Isomérisations photochimiques et thermiques des dérivés bicyclo[3.1.0]hexéniques.*

G3 (25) Mlle A. Chiron et Mme P. Szabo :  
*Synthèse de dicyclohexylidène-heptosides.*

G4 (34) M. M. Bettahar et Mme M. Charpentier-Morize :  
*Stéréochimie comparative d'halogénéation d'énols, d'éthers d'énol et d'oléfinés en série exocyclique du cyclohexane.*

**15 h 50**

G1 (8) MM. Y. Leroux, M. Dreux et Ph. Savignac :  
*Formation et réactivité de carbanions  $\alpha$ -phosphoramides. Mise en évidence d'une nouvelle réaction d'élimination.*

G2 (17) M. P. Courtot et Mme C. Kraus :  
*Processus photochimiques concurrents chez les  $\Delta^{2,4}$ -hexalines substituées.*

G3 (26) M. J. Savrda :  
*Étude en R.M.N. du proton de N-acyl-5-oxazolidones, dérivés d'acides  $\alpha$ -aminés.*

G4 (35) M. Ph. Coutrot, Mlle C. Legris et M. J. Villieras :  
*Comportement de l'acétonitrile  $\alpha,\alpha$ -dihalogéné dans la réaction de Darzens en milieu protique.*

**Jeudi 20 septembre**

**11 heures**

G1 (36) MM. J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras :  
*Alcoylation et carbonatation des organocuivreux vinyliques.*

G2 (45) MM. J. Rigaudy, M. C. Perlat et Nguyen Kim Cuong :  
*Réarrangements des photooxydes méso-anthracéniques : cas du photooxyde, de phényl-9 anthracène.*

G3 (54) M. B. Le Tutour et Mlle Ch. Gourmelon :  
*Étude des  $\alpha$ -spiroolidactones dans les réactions de Friedel-Crafts et de Grignard.*

G4 (63) MM. M. Fétizon et N. Ragoussis :  
*Synthèses de diterpènes tetracycliques.*

**11 h 20**

G1 (37) MM. J. M. Normant et J. Cantacuzène :  
*Réactions des époxydinitriles avec les dérivés du lithium.*

G2 (46) MM. G. Rio et A. Ranjon :  
*Sur l'isomérisation thermique du pentaphényl-cyclopentadiène-2, 4 ol-1.*

G3 (55) M. K. Chebaane, Mme M. Guyot et M. D. Molho :  
*Nouvelle synthèse de binaphtyles-2,2' et -1,2'.*

G4 (64) M. J. Y. Laronze, Mme J. Laronze-Fontaine, MM. J. Levy et J. Le Men :  
*Alcaloïdes du groupe de l'indole. Nouvelles synthèses totales en série aspidospermidine.*

**11 h 40**

G1 (38) MM. M. Subit, R. Amouroux et M. Chastrette :  
*Effets de sels dans l'addition d'organomagnésiens sur le benzonitrile.*

G2 (47) M. M. Golfier, Mme M. G. Guillerez et M. R. Milcent :  
*Réarrangements thermiques dans la série de l'oxadiazole-1,3,4.*

G3 (56) MM. A. Valla, M. Giraud et D. Molho :  
*Réarrangement thermique de diacides chloroheptatriénoïques : obtention de composés tricycliques-dilactoniques d'un type nouveau.*

G4 (65) MM. Y. Langlois et P. Potier :  
*Synthèses totales en série ervatamine.*

**12 heures**

G1 (39) MM. G. Courtois et B. Mauzé et Mme L. Miginiac :  
*Addition d'organométalliques aux énynes conjugués.*

G2 (48) MM. R. Grée et R. Carrié :  
*Addition des esters nitroniques aux acétyléniques. Exemple de réactions sigmatropiques, 1,3-concurrentes.*

G3 (57) Mme M. Guyot et M. D. Molho :  
*Condensation arylique de malonates de dialcyle sur le bromobenzène et l'o-bromoanisole.*

G4 (66) MM. A. Cavé, J. Bruneton, A. Ahond, H. P. Husson, C. Kan, G. Lukacs et P. Potier :  
*Résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  de produits naturels et apparentés : structure de la criophylline, alcaloïde indolique dimère.*

**14 h 30**

G1 (40) MM. J. Tirouflet, A. Dormond, Y. Dusausoy, J. C. Leblanc, F. Lemoigne et C. Moïse :  
*Complexes pseudo-tétraédriques du titane : diastéréoisomérisation et dédoublement partiel d'un racémique.*

G2 (49) M. D. Bernard, Mme M. Willson et M. R. Burgada :  
*Réactivité des spirophosphoranes.*

G3 (58) MM. A. Xicluna et J. F. Robert, Mlle Ch. Guinchard et M. J. J. Panouse :  
*Action du thioglycolate d'éthyle sur la benzalacétophénone et certains de ses dérivés de substitution.*

G4 (67) MM. C. Chachaty, Z. W. Wolkowski, F. Piriou, M. Sangare et G. Lukacs :  
*Étude du temps de relaxation spin-réseau du  $^{13}\text{C}$  le long des chaînes aliphatiques substituées. Application aux prostaglandines.*

**14 h 50**

G1 (41) MM. C. Agami et J. Levisalles :  
*Mise en évidence d'un mécanisme  $\text{SN}'_2$  dans la formation d'un dérivé  $\pi$ -allylique du palladium.*

G2 (50) MM. B. Castro et C. Selve :  
*Sels d'alkoxy trisdiméthylaminophosphonium des dialkyl-2-2 propane diols, substrats pour des substitutions nucléophiles néopentyliques sans transposition. Nouvelles synthèses d'oxétannes.*

G3 (59) MM. M. Duchon d'Engenières (†), M. Miocque et Mme J. Mayrargue :  
*Éthynylation des bases de Mannich de la cyclohexanone.*

G4 (68) MM. J. Cantacuzène, C. Chachaty, R. Jantzen, M. Tordeux et G. de Villardi :  
*Influence de la conformation des cétones  $\alpha$ -halogénées sur les couplages  $^1J$   $^{13}C-H$  et les déplacements chimiques en R.M.N. du carbone  $^{13}C$ .*

**15 h 10**

G1 (42) MM. B. Cetinkaya, P. Dixneuf et M. F. Lappert :  
*Les oléfines riches en électrons comme réactifs de synthèse des complexes carbéniques de métaux de transition.*

G2 (51) MM. B. Castro, B. Gross et Y. Chapleur :  
*Activation sélective des hydroxyiles primaires des hexosides par l'intermédiaire de sels d'alkoxytrisdiméthylamino phosphonium.*

G3 (60) MM. A. Accary, Y. Infarnet et J. Huet :  
*Pyrolyse sur alumine de phényl-4 dihydro-2,3 furannes.*

G4 (69) M. E. Bengsch :  
*Résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone  $^{13}C$  : effets d'isotopie observés avec les méthanol deutériés.*

**15 h 30**

G1 (43) MM. H. Felkin, G. Swierczewski et J. D. Umpleby :  
*Formation de composés cyclopentaniques à partir du butadiène et de réactifs de Grignard, catalysés par des complexes du nickel.*

G2 (52) MM. B. Castro et J. R. Dormoy :  
*Réaction des sels de trisdiméthylamino (pseudo) halophosphonium sur les acides carboxyliques. Application au couplage peptidique.*

G3 (61) Mlle J. Damiano, MM. S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro :  
*Synthèse et hydrolyses alcalines d' $\alpha$ -chloronitriles bicycliques : préparation de cétones  $\beta,\gamma$ -insaturées et de dicétones-1,4.*

G4 (70) Mlle C. Segard, M. B. Roques, Mme S. Combrisson et M. F. Wehrli :  
*Étude de la rotation du groupe  $Cr(CO)_3$  autour de la liaison Cr-arène par R.M.N.  $^{13}C$ .*

**15 h 50**

G1 (44) MM. P. Chevalier, G. Descotes et D. Sinou :  
*Disproportionation d'hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale insaturée.*

G2 (53) MM. D. Le Guern, G. Morel et A. Foucaud :  
*Action des triphénylphosphine, triphénylarsine et triphénylstibine sur des hétérocycles à halogènes positifs.*

G3 (62) Mlle B. Willig et M. J. Streith :  
*Un nouveau type de cycloadditions de Diels-Alder acido-catalysées.*

G4 (71) MM. G. J. Martin, S. Poignant, G. Ricolleau et N. Naullet :  
*Mise en évidence par R.M.N. d'un échange d'halogène dans les intermédiaires réactionnels de Vilsmeier-Haack.*

**Vendredi 21 septembre**

**11 heures**

G1 (72) M. J. Simonet (Université de Clermont-Ferrand) :  
*Électrochimie organique : possibilités de synthèse en solvants de faible acidité.*

G2 (79) Mme F. Fournier, Mlle M. Montebruno et M. J. P. Battioni :  
*Stéréochimie de l'addition des organométalliques sur l'antraquinone.*

G3 (88) M. A. Aumelas, Mme E. Casadevall et M. C. Largeau :  
*Relations structure-réactivité dans l'hydrolyse alcaline d'halohydrines cycliques.*

G4 (97) MM. J. Cassan, S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro :  
*Étude en spectrométrie de masse d'une série d'anhydride du type acétoxy-3 bicyclo[2.2.2]octène-2 dicarboxylique-5,6.*

**11 h 20**

G1 (72) M. J. Simonet (Université de Clermont-Ferrand) :  
*Électrochimie organique : possibilités de synthèse en solvants de faible acidité.*

G2 (80) M. J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy, MM. J. F. Patoiseau et S. Moreau :  
*Réactions en milieux hyperacides : isomérisation de cétones par l'intermédiaire d'ions : carbénium en série stéroïde.*

G3 (89) M. P. Metzger et Mme E. Casadevall :  
*Mécanisme d'énolisation des cétones cycliques  $\alpha$ -halogénées en milieu acide. Influence de la nature et de la configuration de l'halogène sur les deux étapes de l'énolisation.*

G4 (98) MM. H. E. Audier, M. Fétizon et C. J. Tabet :  
*Un exemple d'agrandissement de cycle sous impact électronique.*

**11 h 40**

G1 (73) M. A. Laurent, Mme E. Laurent et M. R. Tardivel :  
*Comparaison entre l'oxydation électrochimique d'iodures d'alkyle et les réactions de solvolysé.*

G2 (81) Mlle G. Kyriakakou, Mmes M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne :  
*Stéréochimie de condensation du benzaldéhyde et d' $\alpha$ -chloroesters ou  $\alpha$ -chlorocétones en milieu basique.*

G3 (90) Mme A. M. Avedikian :  
*Comportement comparé des acides perchlorique et fluoborique dans des mélanges d'acide et d'anhydride acétique.*

G4 (99) Mme F. Bourelle-Wargnier :  
*Réactivité de cyclobutanones substituées en milieu acide fort.*

## 12 heures

G1 (74) MM. M. Julia et D. Mansuy :  
*Oxydations d'anions benzoates par le persulfite d'ammonium : application à diverses additions oxydantes sur les oléfines.*

G2 (82) M. Nguyen Trong Anh, Mlle O. Eisenstein, M. J. M. Lefour et Mlle M. E. Tran Huu Dau :  
*Induction asymétrique et facteurs orbitaux.*

G3 (91) MM. M. Arbelot, R. Callo, M. Chanon et J. Metzger :  
*Environnement électronique et nucléophilie du groupement C = S en série hétérocyclique.*

G4 (100) MM. D. Gardette et J. Lhomme :  
*Synthèse et réactivité du diphényl-3,7 bicyclo[3.3.0]octane.*

## 14 h 30

G1 (75) MM. M. P. Crozet et J. M. Surzur :  
*Réactivité radicalaire des aminothiols éthyléniques : synthèse de systèmes bicycliques azotés et soufrés*

G2 (83) MM. R. Corriu et J. Moreau :  
*Synthèse asymétrique d'alcoxysilanes par catalyse homogène.*

G3 (92) MM. S. Coen, J. C. Poite et J. P. Roggero :  
*Réactivité des ions dithiolylium-1,2 ; cas particulier des dérivés disubstitués en 3 et 5.*

G4 (101) MM. J. Cantacuzène, C. Michaud, F. Dudragne, J. Leroy et J. C. Adenis :  
*Synthèses de N-fluoramines et de N-fluoramides à partir de FC<sub>3</sub>OF, ClO<sub>3</sub>F et F<sub>2</sub>.*

## 14 h 50

G1 (76) MM. J. M. Surzur et J. L. Stein :  
*Synthèse de composés hétéro-3 bicyclo[4.1.0]heptanes par cyclisation radicalaire.*

G2 (84) MM. P. Rivière, J. Satgé, M. Massol, G. Dousse, J. Barrau et D. Soula :  
*Intermédiaires divalents du groupe IV B : nouveaux germylènes et leurs applications en synthèse organométallique.*

G3 (93) M. A. Perichaud, Mmes C. Bardon, et L. Perichaud, MM. J. C. Poite et R. Phan Tan Luu :  
*Synthèse de chloro isothiazoles à partir de nitrile  $\alpha,\beta$ -éthylénique.*

G4 (102) MM. C. Michaud, F. Dudragne, J. C. Aden, G. Richoux, P. Batail et J. Leroy :  
*Propriétés de N-fluoramines nitrées aromatiques.*

## 15 h 10

G1 (77) MM. M. Gruselle et D. Lefort :  
*Stereochimie de réaction de substitution homolytique.*

G2 (85) Mme E. Matarasso-Tchiroukhine :  
*Action du triméthyl et du triphényl stannyl lithium sur les chloro-3 butène-1 et chloro-1 butène-2.*

G3 (94) MM. A. Deffieux, Ph. Dumas, N. Spassky et P. Sigwalt :  
*Polymérisation stéréosélective du t-butylthiirane.*

G4 (103) M. P. Duhamel, Mme L. Duhamel et M. J. Y. Valnot :  
*Action des métaux et des organométalliques sur les  $\alpha$ -bromoaldimines. Voie d'accès aux pyrroles.*

## 15 h 30

G1 (78) MM. G. Vernin, M. Lebreton, H. J. M. Dou et J. Metzger :  
*Étude dans la série des radicaux hétérocycliques : action des radicaux thiazolyl-2 en série pyridinique.*

G2 (86) MM. M. Ephritikhine et J. Levisalles :  
*Mise en évidence d'un dérivé du plomb (IV) lors de la fluoration d'une double liaison par PbF<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>.*

G3 (95) MM. C. Pinazzi, D. Derouet et J. C. Brosse :  
*Étude des réactions couplées d'hydroboration et de bromation sur les microstructures polybutadiéniques et polyisopréniques.*

G4 (104) M. P. Duhamel, Mme L. Duhamel et Mlle N. Mancelle :  
*Acylation nucléophile des sels d'immoniums par le lithio-2 dithiane-1,3 et le lithio méthylthio méthylsulfoxyde méthane.*

## 15 h 50

G1 (106) MM. J. J. Delpuech et D. Nicole :  
*Transferts protoniques du benzylmercaptan dans le diméthylsulfoxyde anhydre.*

G2 (87) M. R. Kieffer :  
*Influence des porphyrines sur la déhydrosulfuration du tiophène.*

G3 (96) MM. C. Pinazzi, G. Lescuyer, J. C. Rabadeux et A. Pleurdeau :  
*Polymères à extrémités fonctionnelles.*

G4 (105) MM. J. R. Schoeni et J. P. Fleury :  
*Synthèse et structure de systèmes aza-2 butadiéniques.*

## Résumés des conférences

*Parité et stéréochimie des réactions concertées, par Jean Mathieu*

La stéréochimie des réactions concertées est gouvernée par la parité du nombre de doublets impliqués dans les réactions.

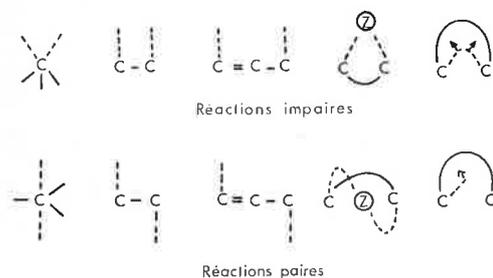
La règle de parité que nous proposons, conduit aux mêmes conclusions que les règles de sélection de Woodward-Hoffmann, mais est d'une application, à la fois, plus aisée et plus étendue.

On distingue :

*les réactions impaires*, dans lesquelles un nombre impair de doublets est mis en jeu ; dans ces réactions, les liaisons se forment ou se rompent dans le même demi-espace. Leur stéréochimie correspond à la rétention pour les substitutions, au caractère *cis* pour les additions et les éliminations, au déplacement suprafacial pour les migrations, au mouvement disrotatoire pour les fermetures et les ouvertures de cycles.

*les réactions paires*, dans lesquelles un nombre pair de doublets est mis en jeu ; dans ces réactions, les liaisons se forment ou se rompent dans les deux demi-espaces. Leur stéréochimie correspond à l'inversion pour les substitutions, au caractère *trans* pour les additions et les éliminations, au déplacement antarafacial pour les

migrations, et au mouvement conrotatoire pour les fermetures et les ouvertures de cycles.



(Centre de Recherches Roussel Uclaf)

*The Development of Recent Ideas and Techniques in Modern Organic Photochemistry. Mechanistic and Synthetic Applications,*  
by Nicholas J. Turro

During the past ten years a tremendous amount of effort has gone into the development of new concepts and techniques relevant to the study of photoreactions in solution. The success of these developments may be measured by the impressive number of synthetic and mechanistic studies which are reported in the journals of all countries.

This lecture will indicate the nature and the relevance of some recent ideas and some new techniques to modern organic photochemistry. The relatively new field of « photochemistry without light », i.e., chemiexcitation of electronically excited states will be discussed.

(Department of Chemistry, Box 610 Havemeyer Hall, Columbia University, New York, New York 10027)

*New developments in the oxyphosphorane concept,*  
by Fausto Ramirez and Ivar Ugi

Oxyphosphoranes are compounds with five ligands bonded to phosphorus and at least one P-O bond. The *oxyphosphorane concept* states that nucleophilic displacements of 4-coordinate phosphorus compounds proceed via metastable oxyphosphorane intermediates. The concept is based on knowledge of the molecular structure and of the static and dynamic stereochemistry of the stable oxyphosphoranes. The concept defines the rules that apply to the formation, the decomposition, the geometry, and the mechanisms of permutational isomerizations of the oxyphosphoranes.

In the research to be discussed, the oxyphosphorane concept has been applied to the synthesis of stable oxyphosphorane models for the metastable oxyphosphoranes involved in displacement reactions of adenosine diphosphate and triphosphate (ADP and ATP). Oxyphosphorane models for other important biochemical reactions of phosphorus have also been made. New and powerful phosphorylating agents suitable for the synthesis of polynucleotides have also been developed.

(Department of Chemistry, State University of New York, Stony Brook, New York; Organisch-Chemisches Laboratorium, Technische Universität, München)

*Contribution de la chimie de coordination à la compréhension de la catalyse hétérogène en chimie organique,*  
par Renato Ugo

Après une introduction sur les ressemblances entre la liaison de coordination et l'absorption chimique sur les surfaces des métaux et des oxydes de transition, on

traitera quelques domaines de la catalyse hétérogène en chimie organique où l'on a pu développer une description simple et tout à fait chimique du mécanisme catalytique. On verra que les mécanismes des réactions organiques catalysées par les complexes solubles ou par les surfaces peuvent être présentés d'une façon parallèle.

Enfin on étudiera quelques exemples où l'on a pu prévoir l'activité catalytique hétérogène en partant de ce que l'on connaissait dans le domaine de la catalyse homogène.

(Université de Milan)

*De la stéréochimie aux mécanismes de réaction,*  
par Bernard Waegell

On rappellera un certain nombre de résultats concernant la conformation de molécules telles que le tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexane, le bicyclo[3.2.1]octane et le diméthyl-7,7 bicyclo[3.1.1]heptane. De par leur mobilité réduite les dérivés bicycliques pontés sont des modèles intéressants pour étudier un certain nombre de mécanismes de réaction. C'est dans cette optique que nous présenterons une étude comparative de l'action de divers agents de réduction, sur des dérivés *gem* dihalogénocyclopropaniques provenant d'addition de carbènes à l' $\alpha$ -pinène. L'ouverture de ces adduits permet également d'accéder sur squelette bicyclo[4.1.1]octanique. Ces résultats sont comparés à ceux que l'on peut obtenir par des transpositions du type pinacolique sur des dérivés de l'apopinane.

Par ailleurs, on peut considérer que des molécules comme le bicyclo[3.2.1]octane sont composés d'un cycloheptane dont la conformation est partiellement bloquée par un pont méthano. On discutera de l'influence de ces facteurs sur la réactivité d'alcools de cette série vis-à-vis d'oxydants tels que le tétracétate de plomb et l'oxyde de mercure.

(Université de Provence, Marseille)

*Innovations in Organic Synthesis,*  
by Barry M. Trost

The development of new synthetic methods for the construction of complex molecules of natural product or theoretical interest forms the heart of our program. Two major approaches to achieve this goal involve the development of new reagents and the generation of novel methodology. In the first category, diphenyl-sulfonium cyclopropylide and 2-methylcyclopropylide and 1-lithiocyclopropylphenyl sulfide have led to the development of several new reactions among which include spiroannulation, cyclopentane annelation, lactone annelation, secoalkylation, and geminal alkylation. Application of these methods in the syntheses of several natural products will be considered.

Synthetic approaches to pentalenolactone and juvenile hormone serve to illustrate the second category. The first problem involves the control of position of alkylation of a polyenolate. Normally, alkylation of such a species occurs at the alpha position. A new method designed to introduce alkyl groups at more remote positions in a polyenolate forms the cornerstone in a total synthesis directed toward pentalenolactone. The second problem revolves around increasing the utility of the double bond in synthesis by utilizing it specifically to activate the allylic position toward carbon-carbon bond formation. The use of organopalladium complexes fulfill this requirement. The application of the method in juvenile hormone chemistry is considered.

(Department of Chemistry, University of Wisconsin Madison, Wisconsin 53706)

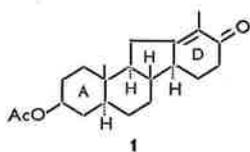
## Résumés des communications

1. *Résumé des travaux de recherches effectués pendant la période du 1<sup>er</sup> octobre 1968 au 1<sup>er</sup> octobre 1972, par E. Brown, A. Racois, M. Ragault, R. Dhal, J. Touet, J. Lavoue \*, R. Joyeau et A. Bourguoin*

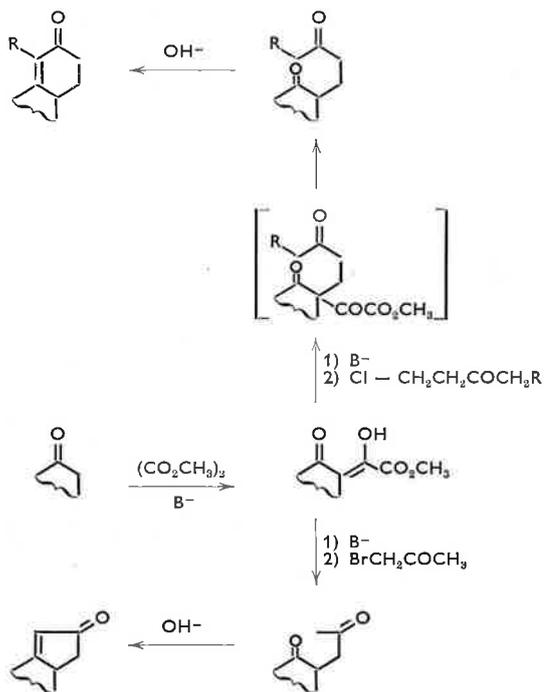
Nos recherches concernent trois thèmes principaux que nous allons exposer ci-après :

### 1.1. Recherches sur la synthèse totale des C-nor D-homo stéroïdes.

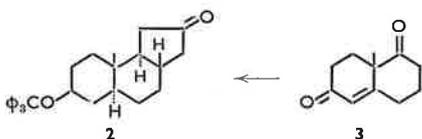
Nous nous efforçons actuellement de réaliser une synthèse totale du composé **1** décrit, dans laquelle les cycles A, B, C et D seraient construits l'un après l'autre et dans cet ordre.



Dans un premier stade, nous avons mis au point une méthode d'annélation originale permettant de construire des cycles à 5 et 6 carbones. Le schéma réactionnel est le suivant :



Nous avons ensuite réalisé une synthèse totale et stéréospécifique de la *trans-anti-trans*-perhydrobenz(e) indénone-2 **2**, en plusieurs étapes à partir de la cétone **3** (cétone de Wieland et Miescher).

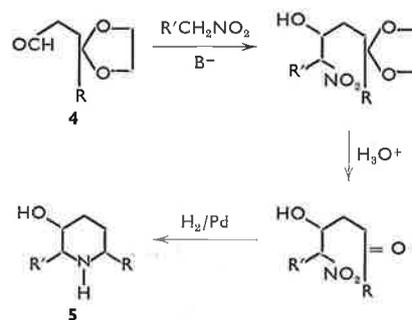


Nous nous efforçons actuellement de synthétiser le C-nor D-homo stéroïde **1** à partir de la cétone tricyclique **2**.

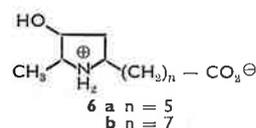
### 1.2. Recherches sur la synthèse totale des alcaloïdes appartenant à la série des dialkyl-2,6 pipéridinols-3.

Nous avons mis au point une méthode générale de

synthèse des dialkyl-2,6 pipéridinols-3, selon la séquence réactionnelle ci-après :



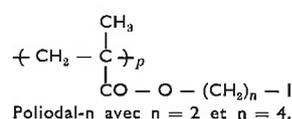
Le composé **4** de départ est un  $\gamma$ -cétaldéhyde à fonction cétonique protégée. Il s'agit là d'une famille pratiquement nouvelle de composés pour lesquels nous avons mis au point deux méthodes générales de synthèse. Le schéma réactionnel précédent a été utilisé pour faire une synthèse totale de la (*dl*)-*pseudo*-conhydrine **5** ( $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $R' = \text{H}$ ), alcaloïde extrait de la ciguë. Tout dernièrement, nous avons synthétisé de façon analogue les acides (*dl*)-azimique **6a** et (*dl*)-carpamique **6b**.



### 1.3. Préparation d'enzymes immobilisées.

La fixation au moyen d'une liaison covalente d'une enzyme soluble sur une macromolécule convenable peut fournir une combinaison solide et insoluble enzyme/support, utilisable pour catalyser (en milieu hétérogène) les réactions *in vitro* susceptibles de l'être par l'enzyme seule.

Dans le but de préparer des enzymes insolubilisées, nous avons synthétisé des polymères d'un type nouveau, les poliiodals, qui sont des polyméthacrylates d' $\omega$ -iodo *n*-alcoyle.

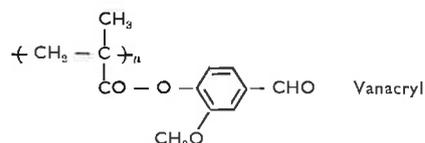


Au moyen de ces poliiodals  $\text{P} - (\text{CH}_2)_n - \text{I}$  nous avons alcoylé en milieu aqueux des enzymes  $\text{Enz} - \text{NH}_2$  par leurs groupements aminés libres, selon la réaction probable :



De cette façon, nous avons préparé des dérivés insolubles et biologiquement actifs de l'uréase, de la trypsine et des chymotrypsines  $\alpha$  et  $\delta$ . La trypsine insolubilisée que nous avons préparée était susceptible d'activer le  $\delta$ -chymotrypsinogène en chymotrypsine, au même titre que la trypsine pure.

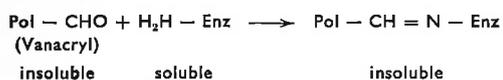
Ensuite, nous avons synthétisé un nouveau polymère dérivé de la vanilline, le vanacryl :



Avec le vanacryl, nous avons obtenu des dérivés insolubles et biologiquement actifs de l'uréase, de la

\* Décédé le 31 août 1971.

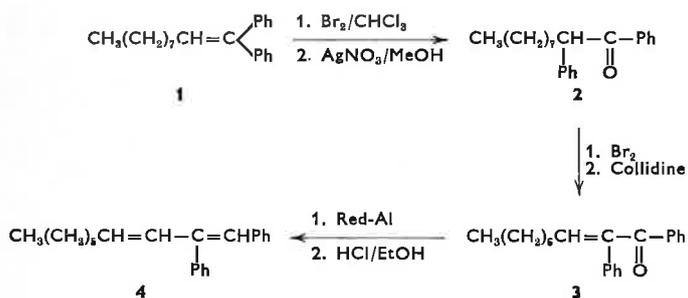
trypsine, de l'arginase, de la glucose-oxydase, de l'invertase, et de la phosphatase alcaline, selon le schéma réactionnel probable :



(I.U.T., route de Laval, Le Mans)

## 2. Une modification de la dégradation de Barbier-Wieland, par MM. M. Fétizon, F. Kakis et Mme V. Ragoussis

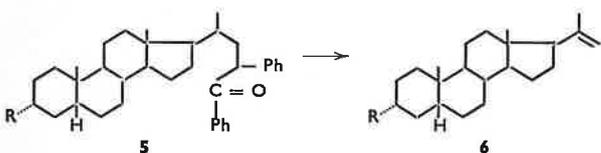
Une nouvelle méthode de dégradation des acides linéaires a été effectuée. L'étape clef est la transformation de l'oléfine **1** en cétone **2** par la réaction de Kakis.



L'ozonolyse des composés **1**, **3** et **4** conduit à la perte de un (Rdt = 70 %), deux (Rdt = 60 %) et trois (Rdt = 28 %) atomes de carbones.

Une dégradation similaire a été tentée sur les acides cholanique et lithocholique. La bromation de **5** n'a pu être effectuée.

Cependant la cétone **5** peut être dégradée photochimiquement en oléfine **6** par fission du type Norrish II (Rdt : R = H = 35 % et R = OAc = 27 %).



Une ozonolyse conduit à des dérivés du 5β-pregneane.

(Laboratoire de stéréochimie, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay)

## 3. Assistance de l'ordinateur en synthèse organique. Réactions d'hétérocyclisation, par MM. R. Barone, M. Chanon et J. Metzger

En vue d'établir de nouvelles voies hétérocyclisantes, nous nous sommes penchés sur le problème de l'assistance de l'ordinateur en synthèse organique (cf. E. J. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 421, 431, 440, 460).

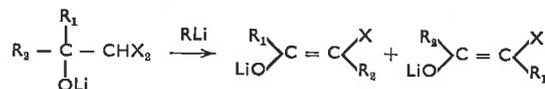
Nous présentons les résultats préliminaires que nous avons obtenus dans ce domaine. Le cas de la luciférine sera pris comme exemple.

(Institut de Pétrochimie et de Synthèse Organique Industrielle, Traverse de la Barasse, Marseille (13<sup>e</sup>))

## 4. Transposition de carbénoïdes α-alcoolates en énoles α-halogénés, par MM. C. Bracquet, J. Villieras et J. F. Normant

Les alcoolates lithiens α-halogénés (X = Br, Cl) opposés aux organolithiens ou aux amidures de lithium conduisent par α-élimination et réarrangement intramoléculeux aux énoles de cétones α-halogénées.

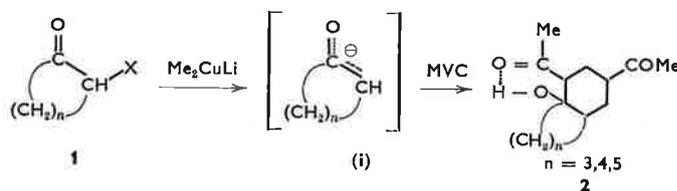
Des cyclanones α-halogénées peuvent ainsi être préparées à partir des cétones cycliques inférieures.



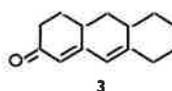
(Laboratoire de chimie des organoéléments, Tour 45, 4, place Jussieu, 75005 Paris)

## 5. Échange halogène-métal par le diméthylcuprate de lithium. Annelation des cyclanones α-halogénées, par M. C. Wakselman et Mlle M. Mondon

L'action du diméthylcuprate de lithium sur les cyclanones α-halogénées **1** produit, par réaction d'échange halogène-métal, un énolate de cuivre **1** qui peut être engagé dans une réaction de Michael avec la méthylvinylcétone (M.V.C.). On observe la condensation de deux molécules de cétone insaturée et la formation des composés bicycliques **2** par cétolisation intramoléculeuse.



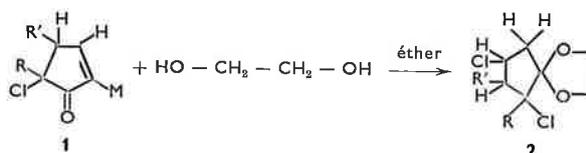
Le cétole **2** (n = 4) conduit en milieu basique à la diénone tricyclique **3**.



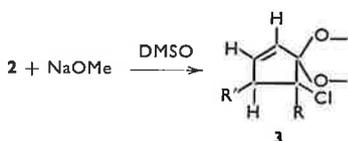
(C.E.R.C.O.A.-C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais)

## 6. Acétalisation des α-chlorocyclopenténones, par MM. C. Rabiller et G. J. Martin

L'acylation des acétyléniques par les chlorures d'acides α-éthyléniques conduit aux chloro-5 cyclopentène-2 ones- **1** avec de bons rendements. Ces composés originaux présentent une réactivité intéressante et permettent de passer facilement à de nombreux autres motifs cyclopentényliques. Par contre l'acétalisation de ces produits est très délicate à réaliser par les méthodes classiques. Nous sommes parvenus à résoudre ce problème de la manière suivante : addition de HCl en présence d'éthylène-glycol conduisant à **2** :



on réalise ensuite une déshydrohalogénéation par NaOMe dans le DMSO. On obtient ainsi l'acétal **3** :



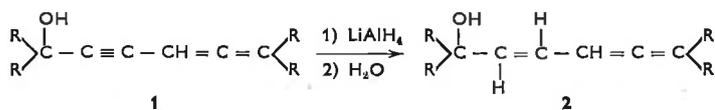
Lorsque l'on opère en excès de NaOMe on observe une double élimination de HCl. L'acétal de la cyclopentadiénone ainsi obtenu se dimérise aisément en tétrahydro-3a, 4, 7, 7a méthano-4,7 indènedione-1,8.

Chacun des composés obtenus est identifié par ses paramètres R.M.N.

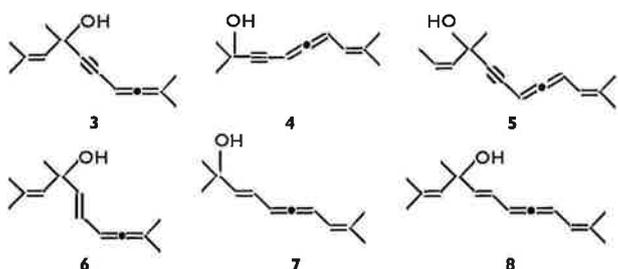
(Chimie organique physique, E.R.A. 315, Faculté des Sciences, 38, boulevard Michelet, 44000 Nantes)

### 7. Préparation d'allènes conjugués, par MM. R. Baudouy et J. Goré

Peu de méthodes d'obtention des vinylallènes ont été jusqu'ici décrites. La réduction par  $\text{LiAlH}_4$  d'alléynols **1** était, compte tenu des résultats obtenus dans le cas des alcools propargyliques, une voie potentielle d'accès aux alcools vinylalléniques **2**.



En opérant dans un mélange éther-T.H.F., divers alcools **2** ont été obtenus avec des rendements de 50 à 90 %. De la même manière, la réduction des alcools propargyliques **3**, **4** et **5** a conduit aux alcools alléniques conjugués **6**, **7** et **8**.

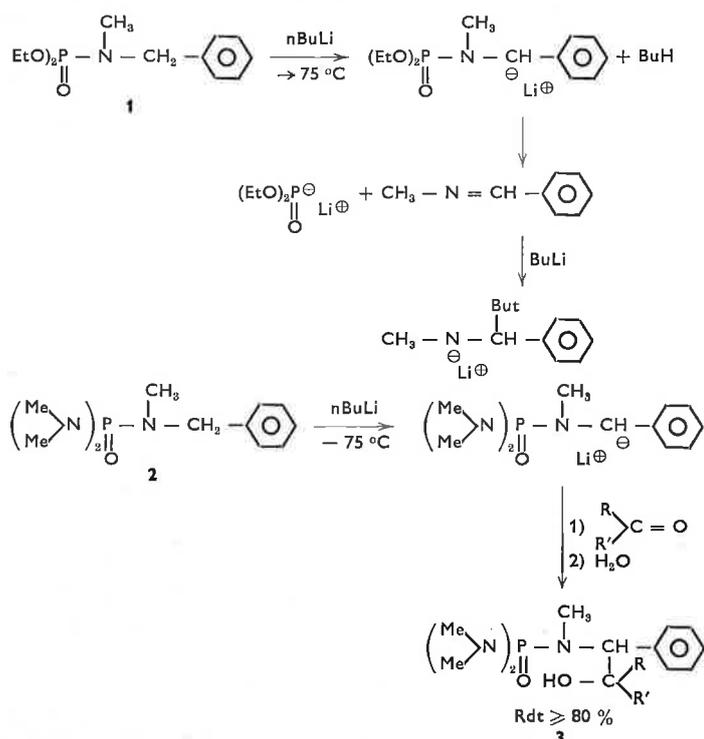


Les modes de préparation des alcools **3**, **4** et **5** seront indiqués.

(Laboratoire de chimie organique I, Faculté des Sciences, 69621 Villeurbanne)

### 8. Formation et réactivité de carbanions $\alpha$ -phosphoramides. Mise en évidence d'une nouvelle réaction d'élimination, par MM. Y. Leroux \*, M. Dreux \*\* et P. Savignac \*

Le diéthoxy N-méthyl N-benzyl phosphoramide **1** et le bis-diméthylamino N-méthyl N-benzyl



phosphoramide **2** traités par des bases fortes [ $n\text{BULi}$ ;  $(\text{Isop})_2\text{NLi}$ , etc...] ont des réactivités très différentes. Nous mettons en évidence une nouvelle réaction d'élimination avec **1**, **2** dans les mêmes conditions donne un carbanion stable dont la réactivité est décrite.

On peut considérer les composés **3** comme des précurseurs d'amino-alcools  $\alpha$ .

(\* Laboratoire de synthèse organique, E.R.A. n° 31 au C.N.R.S., Université Paris VI, Tour 44-45, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 et \*\* Centre M.-Delépine, Chimie organique du phosphore, C.N.R.S., 45100 Orléans)

### 9. Étude comparée des réactions photochimique et catalytique sur quelques nitrophényl-1 pyrazoles, par MM. P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier

Nous avons montré précédemment que les *o*-nitrophényl-1 pyrazoles conduisent généralement par photolyse en milieu éthanol 95 à des dérivés benzotriazoles 1 oxyde 2 substitués (*Tetrahedron Letters*, 1973, 12, 891). L'état singulet est invoqué lors de cette isomérisation.

Cependant certains pyrazoles ayant la position 5 encombrée et désactivée conduisent à des dérivés phénylhydroxylamino et amino du pyrazole. Par analogie avec des dérivés du nitrobenzène cette réaction se fait à l'état triplet. Ceci est comparable aux résultats obtenus par hydrogénation catalytique des nitrophényl-1 et (dinitro-2',4'phényl)-1 pyrazoles. La réduction catalytique la plus intéressante est celle effectuée sur le (dinitro-2',4' phényl)-1 diméthyl-3,5 pyrazole; 5 produits sont isolés :

**1** (hydroxylamino-2' nitro-4' phényl)-1 diméthyl-3,5 pyrazole.

**2** (nitro-2' hydroxylamino-4' phényl)-1 diméthyl-3,5 pyrazole.

**3** (nitro-2' amino-4' phényl)-1 diméthyl-3,5 pyrazole.

**4** (hydroxylamino-2' amino-4' phényl)-1 diméthyl-3,5 pyrazole.

**5** azoxybenzène nitro-3 (diméthyl-3',5' pyrazole-1')-4.

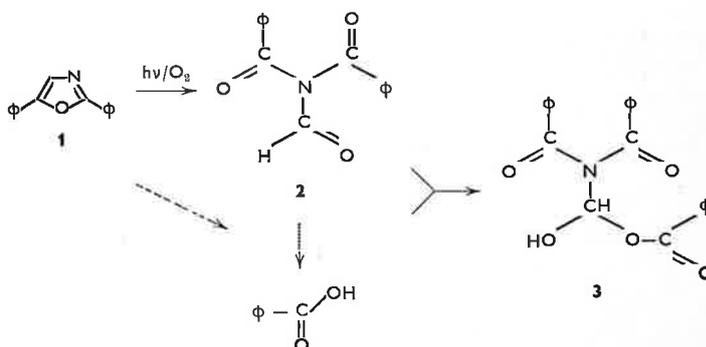
La structure du produit **3** est établie par désamination nitreuse et les autres déduites par corrélation entre les spectres U.V. et R.M.N.

Au cours de cette étude qui porte sur un grand nombre de dérivés hydroxylamino, on peut établir que le groupement hydroxylamino présente des caractéristiques voisines de celles des amino.

(Laboratoire de synthèse et d'étude physicochimique d'hétérocycles azotés, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cédex)

### 10. Quelques aspects du mécanisme de la photo-oxydation du 2,5-diphényloxazole, par MM. J. C. Lecoq et C. Tanielian

L'irradiation sous atmosphère d'oxygène du 2,5-diphényloxazole **1** dans les solvants aliphatiques et aromatiques conduit à la formation d'un précipité



identifié comme la N-(benzoyloxyhydroxyméthyl)dibenzamide **3**. Ce composé se forme par action sur un intermédiaire de la photo-oxydation, la N-formyldibenzamide **2**, de l'acide benzoïque, dont le mécanisme d'obtention est discuté.

(Laboratoire de chimie organique appliquée, Université Louis-Pasteur, Strasbourg)

11. Effet des substituants dans la photo-oxydation d'oxazoles-2,5 diarylés, par MM. J. C. Caron et C. Tanielian

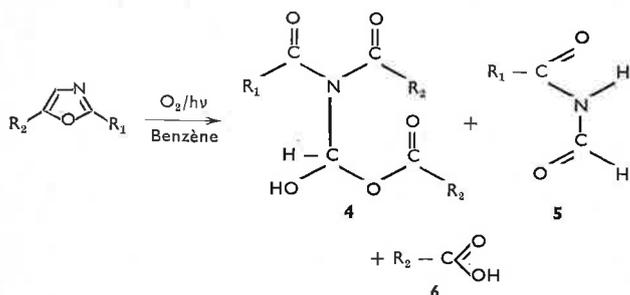
Nous avons effectué la photo-oxydation directe en solution benzénique d'oxazoles-2,5 diarylés dans le but d'étudier l'effet des substituants sur la réactivité de ces produits.

Les oxazoles examinés sont le 2-biphényl-5-phényl-1,3-oxazole (BPO) **1**, le 2- $\alpha$ -naphtyl-5-phényl-1,3-oxazole ( $\alpha$ -NPO) **2** et le 2,5-dibiphényl-1,3-oxazole (BBO) **3**.

La cinétique de photo-oxydation, suivie par la consommation d'oxygène, montre la séquence de réactivité suivante :

$\alpha$ -NPO (1) > BPO (2) > BBO (3).

D'autre part, nous avons mis en évidence une analogie dans les produits de photo-oxydation de ces composés :

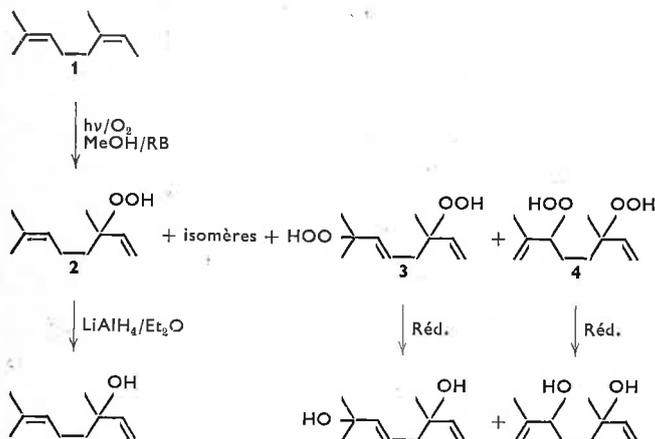


Avec : (1) :  $R_1 = p-C_6H_5 - C_6H_5 -$ ,  $R_2 = C_6H_5 -$ , (2) :  $R_1 = 1-C_{10}H_7 -$ ,  $R_2 = C_6H_5 -$ , (3) :  $R_1 = R_2 = p-C_6H_5 - C_6H_5 -$ .

(Laboratoire de chimie organique appliquée, Université Louis-Pasteur, Strasbourg)

12. Produits de la photo-oxydation du dihydromyrcène, par MM. J. Chaineaux et C. Tanielian

Le dihydromyrcène **1** réagit avec l'oxygène singulet pour donner des mono et des dihydroperoxydes. Par C.P.V. des alcools obtenus après réduction des hydroperoxydes, et par C.P.V.-S.M. des silyléthers de ces alcools, nous avons mis en évidence la formation de 5 produits de monoaddition dont le diméthyl-3,7 octadiène-1,6 hydroperoxy-3 **2**, et de 4 produits de diaddition, dont le diméthyl-3,7 octadiène-1,5 dihydroperoxy **3** et le diméthyl-3,7 octadiène-1,7 dihydroperoxy-3,6 **4** :

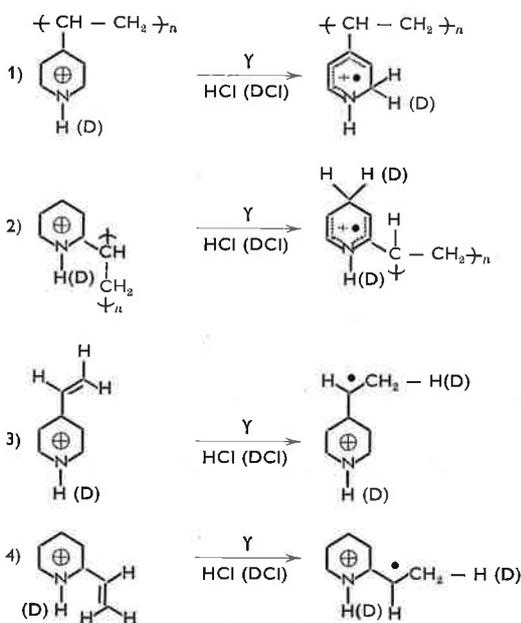


Il s'agit à notre connaissance du premier exemple de fixation de deux molécules d'oxygène sur une dioléfine acyclique.

(Laboratoire de chimie organique appliquée, Université Louis-Pasteur, Strasbourg)

13. Étude par R.P.E. des radicaux produits par irradiation  $\gamma$  des poly-2 et 4-vinylpyridines et de leurs monomères en solution solide d'acide chlorhydrique concentré, par MM. C. Chachaty \*, A. Lablache-Combiér \*\*, J.-P. Quaegebeur \*\*\* et J.-R. Ronfard-Haret \*\*\*

L'irradiation  $\gamma$  des chlorures de poly-2 et 4-vinylpyridinium en solution solide d'HCl 12N ou de DCI 9N conduit à des radicaux cations du type azacyclohexadiényle (1 et 2), tandis que les chlorures de vinylpyridinium correspondants donnent dans les mêmes conditions des radicaux azabenzyle (3 et 4) :



Les radicaux ont été caractérisés par leur spectre de R.P.E. Le comportement des P.V.P. est donc différent de celui des monomères alors qu'il n'en était rien en solution alcoolique neutre : où il se formait dans tous les cas des radicaux pyridinyles. Cette différence est due à la quaternisation de l'azote.

(\* Service de chimie physique C.E.A., Saclay; \*\* Laboratoire de chimie organique physique, Université des Sciences et Techniques de Lille)

14. Décomposition photochimique d' $\alpha$ -alcooxycyclanones, par MM. J.-C. Arnould et J.-P. Pete

Par irradiation, les  $\alpha$ -alcooxycyclohexanones conduisent essentiellement à la formation de cyclohexanone, selon un processus de N II, et avec un rendement plus faible, aux esters de coupure selon N I. Par contre les alcooxycyclopentanones fournissent une fraction moindre de produits de N II et donnent, par réaction de N I, uniquement les aldéhydes éthyléniques. L'épimérisation est mise en évidence dans le cas des méthoxy-3 norbornanone-2.

Les oxétanols ne se forment en quantité appréciable qu'à partir de cétones aromatiques telles que la méthoxyindanone et la méthoxytétralone. Certains aspects de ces réactions seront discutés.

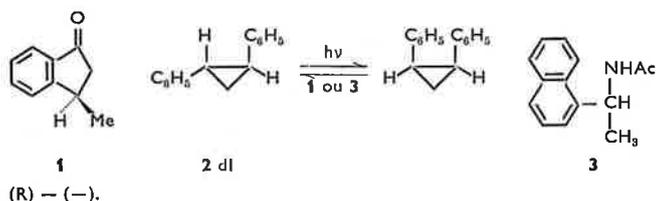
(Laboratoire de photochimie, Faculté des Sciences, 51 Reims)

15. *Induction asymétrique durant le transfert d'énergie de triplet.*  
par Mme C. Ouannès, MM. R. Beugelmans et G. Roussi

Il est connu que le transfert d'excitation de triplet implique un contact intime entre le donneur et l'accepteur et que sa vitesse, diminuée dans le cas d'un transfert non vertical doit être influencée par les effets stériques.

Il était intéressant de voir si un transfert d'énergie de triplet dont la vitesse est contrôlée par diffusion est sensible à ces mêmes effets stériques.

Nous avons étudié le transfert d'énergie de triplet de la (R)-(-)-méthyl-3 indanone-1 **1** ( $E_T \approx 76$  Kcal/mole) au *trans*-diphénylcyclopropane (DPC) **2**, ( $E_T = 53$  Kcal/mole), afin de voir s'il pouvait conduire à une induction asymétrique due à une approche préférentielle du sensibilisateur **1** vers l'un des deux énantiomères du *trans*-DPC.



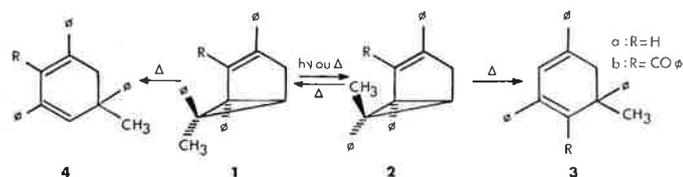
Hammond et Cole (1) ont déjà observé une induction asymétrique au cours du transfert d'énergie singulet entre le sensibilisateur **3** et le *trans*-DPC **2**.

(1) G. S. Hammond et R. S. Cole, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 3256.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette)

16. *Isomérisations photochimiques et thermiques des dérivés bicyclo[3.1.0]hexéniques.*  
par MM. P. Courtot et R. Pichon

L'isomérisation photochimique des deux composés bicyclohexéniques **1a** et **1b** par l'intermédiaire de l'état excité singulet ou triplet conduit au même type de réaction : l'épimérisation du carbone en 6. Les dérivés **2a** et **2b** ainsi obtenus ne donnent pas d'isomérisation à partir de ces mêmes états excités.

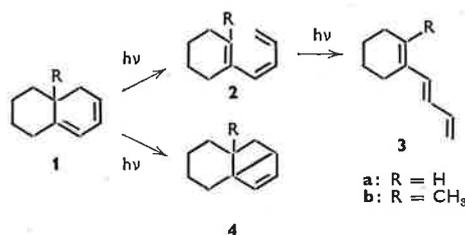


Thermiquement, ces dérivés donnent trois types d'isomérisation : l'épimérisation du carbone 6, l'isomérisation en cyclohexadiène-1,3 et dans le cas du dérivé **2b** une réaction de migration sigmatropique d'hydrogène qui conduit à un composé non encore identifié. L'identification d'un triène à jonction centrale *cis* lors de l'isomérisation **2a**  $\rightarrow$  **3a**, ainsi que la nature des diènes obtenus dans les autres cas nous permettent d'une part de conclure à l'ouverture thermique du système bicyclohexénique en triène à jonction centrale *cis*, suivie d'une cyclisation en cyclohexadiène-1,3, d'autre part de discuter la stéréospécificité de cette réaction d'ouverture.

(Laboratoire de chimie organique, Université de Bretagne Occidentale, Brest)

17. *Processus photochimiques concurrents chez les  $\Delta^{2,4}$ -hexalines substituées.*  
par M. P. Courtot et Mme C. Kraus

Nous avons étudié trois facteurs susceptibles d'influencer les deux processus photochimiques concurrents chez les dérivés du cyclohexadiène-1,3 bicycliques ou  $\Delta^{2,4}$ -hexalines : la longueur d'onde d'irradiation, l'intensité lumineuse et la géométrie du squelette.



Chez l'hexaline non méthylée **1a**, ont lieu simultanément la fermeture disrotatoire en dérivé bicyclo[2.2.0]hexénique **4a** et l'ouverture en triène primaire **2a** qui s'isomérisent rapidement, dans les conditions de l'irradiation à 254 nm, en hexatriène *trans*, **3a**.

L'étude cinétique met en évidence l'influence de la longueur d'onde d'irradiation et de l'intensité lumineuse utilisée sur la proportion relative de photoisomères **3a** et **4a**.

L'introduction d'un groupement méthyle angulaire chez le diène **1b** entraîne une forte diminution de la proportion du photoisomère **4b**, mais ce photoproduit se forme tout de même contrairement à ce que rapporte W. G. Dauben (1). Nous avons en outre utilisé les réactions de transfert d'énergie par photosensibilisation du triène à double liaison *trans* centrale **3a** pour permettre, par passage à l'état triplet de ce dernier, l'isomérisation en triène à double liaison *cis* centrale **2a** non détectable par irradiation directe. Il n'y a pas de réversibilité photochimique de la réaction d'ouverture **1a**  $\rightarrow$  **2a**.

Le mécanisme d'ouverture et de fermeture, ainsi que le rôle des conformations dans l'état fondamental et dans l'état excité seront discutés.

(1) W. G. Dauben, I.U.P.A.C., *Steric aspects of the photochemistry of conjugated dienes and trienes*, Ed. Butterworths, 1973.

(Laboratoire de chimie organique, Université de Bretagne Occidentale, Brest)

18. *Anomérisation et isomérisation furano-pyranique des bromohydrines et des dihydro-5,6 sulfonates-6 de désoxy-2' ribonucléosides pyrimidiques en milieu acide.*  
par MM. J. Cadet et R. Teoule

Le chauffage à 90 °C des diastéréoisomères *trans* de la bromo-5 hydroxy-6 dihydro-5,6 thymidine et de la dibromo-5,5 hydroxy-6 dihydro-5,6 désoxy-2' uridine en milieu aqueux HBr conduit à la rupture de la liaison N-glycosidique et à des réactions de réarrangement du cycle osidique. Les dérivés pyrimidiques et nucléosidiques insaturés en 5,6 sont obtenus par réduction douce du mélange réactionnel.

Ces réactions d'isomérisation sont observées dans des conditions de température plus douce (45 °C) avec les dérivés dihydro-5,6 sulfonates-6 de la désoxy-2' uridine et de la thymidine. L'alcalinisation du milieu réactionnel entraîne la régénération quantitative de la liaison éthylénique 5,6.

Les processus d'anomérisation et de réarrangement du cycle

osidique de ces divers nucléosides saturés en 5,6 présentent des analogies avec le mécanisme de mutarotation des glycosylamines en milieu acide.

(Laboratoire de radiobiologie, Département de recherche fondamentale, Centre d'Études Nucléaires, B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cédex)

19. Sur l'obtention de nouveaux ribofuranonucléosides dans la série des benzo-azoles, par MM. B. L. Kam, C. Tapiero et J.-L. Imbach

Les nucléosides  $\alpha$  ne sont que très peu répandus dans la nature; citons cependant l' $\alpha$ -D-ribofuranosyl-1 diméthyl-5,6 benzimidazole, constituant de la vitamine B 12 (1).

Or, la synthèse des nucléosides des benzo-azoles s'effectuant en général *via* les dérivés triméthylsilylés, ne conduit qu'aux anomères  $\beta$  (2, 3, 4). Dans l'espoir de parvenir aux nucléosides  $\alpha$ , nous avons utilisé la méthode de fusion qui conduit, selon le catalyseur, à des mélanges d'anomères.

Après avoir déterminé les conditions optima de la réaction de fusion, la condensation est effectuée avec les bases suivantes: indazole, benzimidazole, benzotriazole, diméthyl-5,6 benzotriazole.

Dans tous les cas on obtient, avec des rendements supérieurs à 75 %, des mélanges d'anomères qui ont été séparés par chromatographie sur colonne.

La configuration des nucléosides isolés a été déterminée sans ambiguïté; ces résultats confirment le nouveau critère de détermination de la configuration anomère des ribofuranonucléosides mis au point dans notre laboratoire (5).

(1) L. B. Townsend et G. R. Revankar, *Chem. Rev.*, 1970, 70, 389.

(2) G. R. Revankar et L. B. Townsend, *J. Heterocycl. Chem.*, 1970, 7, 117.

(3) G. R. Revankar et L. B. Townsend, *J. Heterocycl. Chem.*, 1968, 5, 477.

(4) G. R. Revankar et L. B. Townsend, *J. Heterocycl. Chem.*, 1968, 5, 785.

(5) J.-L. Barascut, C. Tapiero et J.-L. Imbach, Journées de Chimie Organique, Orsay 1973.

(Laboratoire de chimie bio-organique, U.S.T.L., place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

20. Sur un nouveau critère pour déterminer la configuration anomère des ribofuranonucléosides, par MM. J. L. Barascut, C. Tapiero et J. L. Imbach

La détermination de la configuration anomère des ribofuranonucléosides est un problème en général assez délicat à résoudre, sauf si l'on dispose des deux anomères possibles, ce qui est rarement le cas (pour une discussion voir 1).

Nous avons remarqué, au cours d'un précédent travail (2) que les dérivés *o*-isopropylidène-2',3' de trois paires d'anomères présentaient un comportement caractéristique en R.M.N., suivant la configuration du nucléoside.

L'étude de 12 paires d'anomères synthétisées dans notre laboratoire et appartenant à diverses séries permet la généralisation de cette constatation et l'énoncé d'un critère pour déterminer la configuration des nucléosides de type ribofuranose.

Pour les anomères  $\alpha$ , la différence de glissement chimique  $\Delta\delta$  entre les deux groupements méthyles du dérivé isopropylidène correspondant se situe dans la limite  $0 < \Delta\delta < 0,10$  alors qu'elle est comprise entre 0,18 et 0,23 pour les anomères  $\beta$ .

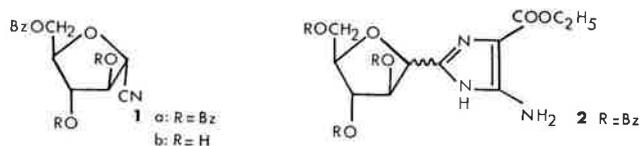
(1) W. Zorbach et R. S. Tipson, *Synthetic procedure in nucleic acid chemistry*, J. Wiley, New York, 1973, Vol. 2.

(2) B. Rayner, C. Tapiero et J. L. Imbach, *J. Heterocycl. Chem.*, 1973, 10, 000.

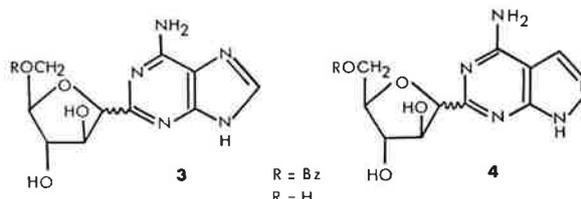
(Laboratoire de chimie bio-organique, place E.-Bataillon, Montpellier 34060 Cédex)

21. Synthèse de C-nucléosides de l'arabinoose, par M. G. Barnathan, Mme A. Kolb, MM. Huynh Dinh Tam et J. Igolen

A partir des cyanoarabinosides **1**, nous préparons une nouvelle série de C-nucléosides: les C-nucléosides du D-arabinoose:



Les chlorhydrates de thioformimidate obtenus par addition du benzyl-mercaptan sur les nitriles **1** sont condensés avec des  $\alpha$ -aminonitriles ou des *o*-aminonitriles pour donner les C-nucléosides **2**, **3** et **4**:



(Laboratoire de chimie organique, Service de chimie des protéines Institut Pasteur, 28, rue du Dr-Roux, 75015 Paris)

22. Catalyse multifonctionnelle par des oxyacides phosphorés. Isomérisation de la  $\Delta$ -5-cholesténone, par MM. A. Kergomard, X. Le Quang et M. Renard

L'acide phénylphosphinique et l'acide di(*n*)butylphosphinique catalysent la réaction d'isomérisation de la  $\Delta$ -5-cholesténone dans le benzène. L'activité catalytique est proportionnelle respectivement aux puissances 2/3 et 1 de la concentration en acide. Les faits expérimentaux peuvent être expliqués par un mécanisme très analogue à celui de la catalyse par les acides carboxyliques en admettant avec d'autres auteurs une trimérisation de l'acide phénylphosphinique, une dimérisation de l'acide dibutylphosphinique. Cette catalyse semble plus efficace que celle des acides carboxyliques probablement à ceux de la basicité du groupement P = O.

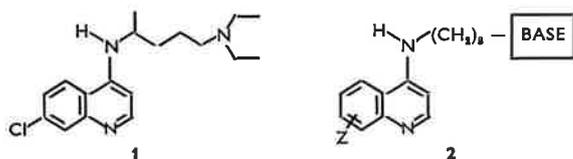
(Laboratoire de chimie organique biologique, Clermont-Ferrand)

23. Étude des interactions entre aminoquinoléines et bases présentes dans les acides nucléiques, par M. J. Bolte, Mme C. Demuyneck et M. J. Lhomme

Les antimalariaux à noyau quinoléine, tels que la chloroquine **1** se fixent au niveau des acides nucléiques en formant des complexes « d'intercalation » caractérisés par l'insertion de la substance active entre les bases. Ces phénomènes pourraient être à l'origine de l'activité. Nous étudions la nature des interactions pouvant exister entre le noyau aminoquinoléine et les bases des acides nucléiques. L'approche suivie consiste à analyser en spectroscopie U.V. le comportement d'une aminoquinoléine en présence des diverses bases: en solution dans différents milieux (interactions intermoléculaires),

ou dans des systèmes **2** où base et quinoléine sont reliées par une chaîne souple (interactions intramoléculaires).

On exposera la synthèse des modèles **2** et discutera les effets observés en U.V., notamment le fort effet hypochrome obtenu au niveau du composé **2** quand la base est l'adénine.



(Laboratoire de chimie des substances naturelles, Clermont-Ferrand)

**24. Hydrolyse des oligopeptides de synthèse par la présure et la pepsine,**  
par Mme A. Chaix et M. E. Bricas

La présure (E.C. 3'.4.4.3) protéase acide coagulant le lait, présente des analogies très étroites avec la pepsine (E.C. 3.4.4.1), tant dans sa structure protéinique que dans sa spécificité enzymatique.

Cependant le comportement de ces deux protéases acides pendant le processus de coagulation du lait montre des différences notables non seulement dans les conditions physiologiques dans l'estomac du jeune animal en période d'allaitement, mais également dans les procédés technologiques de la transformation du lait en fromage (pH optimum et spécificité de l'action hydrolytique sur la caséine-kappa, le substrat naturel de la présure).

Pour toutes ces raisons, il nous a paru intéressant de mettre en évidence les différences éventuelles de spécificité de la présure du bœuf et des pepsines du porc et du bœuf vis-à-vis des substrats oligopeptidiques de synthèse.

Les substrats étudiés sont l'hexapeptide méthyl ester : L-Leu-L-Ser-L-Phe(*p*-NO<sub>2</sub>)-L-Phe-L-Ala-L-Leu-Ome **1** et l'heptapeptide :

L-Phe-Gly-L-His-L-Phe(*p*-NO<sub>2</sub>)-L-Phe-L-Ala-L-Leu-Ome **2** apparentés à l'hexapeptide synthétique, substrat de la présure :

L-Leu-L-Ser-L-Phe(NO<sub>2</sub>)-Nle-L-Ala-L-Leu-Ome **3** précédemment étudié dans notre laboratoire.

Ces oligopeptides ont été synthétisés selon le procédé de Merrifield, en « phase solide ».

Les paramètres cinétiques de l'hydrolyse de ces substrats par la présure de bœuf et par les pepsines de bœuf et de porc ont été déterminés.

Les résultats obtenus avec ces nouveaux substrats, comparés à ceux obtenus précédemment à l'aide des substrats oligopeptidiques de structure analogue, indiquent des différences importantes dans la spécificité de ces protéases acides.

(Équipe de recherche n° 15, C.N.R.S., Institut de Biochimie, Université Paris-Sud, Orsay)

**25. Synthèses de dicyclohexylidène-heptosides,**  
par Mlle A. Chiron et Mme P. Szabó

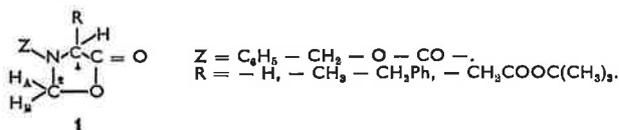
Dans le cadre de nos études sur les réactions chimiques d'aldoseptoses, la formation de cétales d'heptosides a été étudiée. Par condensation de la cyclohexanone avec le benzyl D-glycéro-β-D-gulo-heptopyranoside on obtient uniquement le dérivé dicyclohexylidène-2,3 : 6,7. En revanche, le méthyl D-glycéro-β-L-manno-heptopyranoside donne, dans des conditions analogues, deux dicétales : le dicyclohexylidène-2,3 : 4,6 (produit majeur) et le

dicyclohexylidène-2,3 : 6,7 heptoside. Les structures de ces composés ont été prouvées par la spectrométrie de masse de leurs esters monobenzoïques.

(Équipe n° 55 du C.N.R.S., Institut de Biochimie, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay)

**26. Étude en R.M.N. du proton de N-acyl-5-oxazolidones dérivés d'acides α-aminés,**  
par M. J. Savrda

Au cours de l'examen par R.M.N. du proton de quelques N-benzyloxycarbonyl-5-oxazolidones **1**, dérivés d'acides α-aminés (L) :



nous avons mis en évidence un couplage à longue distance (<sup>4</sup>J) entre le proton en position 4 et un des deux protons en position 2. Il nous a été possible de préciser que le proton en position 4 était couplé au proton H<sub>A</sub> en 2, ces protons étant *trans* par rapport au cycle.

En solution chloroformique la chaîne latérale de l'acide α-aminé correspondant dans les deux dérivés 1, R = CH<sub>2</sub>Ph et R = -CH<sub>2</sub>COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> adopte une conformation privilégiée au-dessus du cycle de l'oxazolidone.

(Équipe de recherche sur les peptides n° 15, C.N.R.S., Institut de Biochimie, Université Paris-Sud, 91 Orsay)

**27. Mécanisme réactionnel,**  
par MM. A. Babadjamian, C. Roussel, M. Chanon et J. Metzger

Nous avons étudié la réaction d'hétérocyclisation de Hantzsch dans le cas particulier de l'interaction des thioamides avec les cétones α-halogénées.

Nous mettons en évidence l'existence de produits intermédiaires. Lors de l'étape de déshydratation, nous isolons des produits secondaires que nous identifions dans quelques cas. L'étude cinétique du mécanisme de la réaction de Hantzsch montre l'existence de deux étapes.

(Institut de Pétrochimie et de Synthèse Organique Industrielle, Université de Provence, Traverse de la Barasse, 13013 Marseille)

**28. Utilisation de l'effet engrenage pour la mise en évidence d'une décompression stérique dans les réactions d'alkylation de thioamides hétérocycliques,**  
par MM. C. Roussel, M. Chanon, R. Gallo et J. Metzger

La réaction d'alkylation par l'iodure de méthyle des Δ<sub>4</sub>-thiazolines thiones-2 a été étudiée quantitativement.



L'étude des états conformationnels des groupes isopropyle dans les produits initiaux (A) et dans les produits finaux (B) permet d'interpréter les résultats de cinétique par une décompression stérique dans l'état de transition. L'application de l'équation de Winstein-Holness permet de connaître les variations de population dans l'état de transition.

(Institut de Pétrochimie et de Synthèse Organique Industrielle, Université de Provence, Traverse de la Barasse, 13013 Marseille)

29. *Hydrolyse et polarographie de bases de Schiff et de sels d'immonium,*  
par M. M. Abderrezzak

Les courbes d'hydrolyse  $\log k = f(\text{pH})$  de 29 composés du type **1**  $\text{RCH} = \text{NR}'$  et **2**

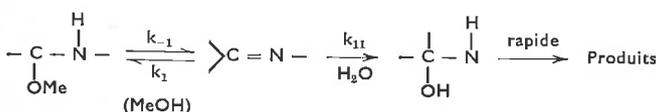
$\text{FcC}(\text{R}'') = \overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2, \text{PF}_6^-$  (Fc = radical ferrocényle), ont été établies en milieu hydrométhanolique tamponné dans tout le domaine des pH accessibles en utilisant la polarographie, l'ampérométrie et la spectroscopie U.V. comme méthodes analytiques.

Le paramètre structural variable R ou R' dans la famille **1** a été, soit un phényle substitué, soit un noyau pyridyle quaternisé ou non, soit un radical ferrocényle ou benchrotrényle. Dans la famille **2** les paramètres sont  $\text{R}'' = \text{H}$  et  $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$ .

Le déplacement des courbes d'hydrolyse vers les vitesses et les pH faibles augmentent avec le caractère électroattracteur de R ou R'. Par un choix judicieux des paramètres, on accède ainsi à une fraction importante de la zone de catalyse basique par les ions  $\text{OH}^-$ . Le déplacement le plus important a été observé pour le

composé  $\alpha\text{-CH}_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_4\text{CH} = \text{NC}_6\text{H}_5, \text{I}^-$ . Il est possible d'établir dans cette zone une corrélation d'énergie libre dans les séries aromatiques.

Pour les imines dérivées des pyridinaldéhydes  $\alpha$ - et  $\gamma$ -méthylées, on observe une attaque simultanée de l'eau et du méthanol selon

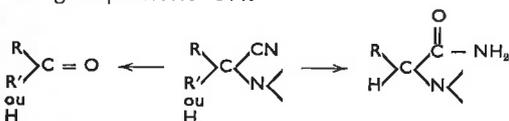


On discutera plus particulièrement l'influence des paramètres chimiques sur la morphologie générale des courbes et on montrera l'intérêt de l'étude des sels d'immonium pour le choix du mécanisme d'hydrolyse dans certaines zones.

(Département de chimie, Faculté des Sciences d'Alger)

30. *Différence de comportement entre aldéhydes et cétones dans le système réactionnel de Strecker,*  
par Mme M. Bejaud, MM. A. Commeyras, L. Mion et J. Taillades

La comparaison des données thermodynamiques (constantes d'équilibre et paramètres d'activation) obtenues au cours de l'étude des systèmes acétone-cyanure alcalin-amine et acétaldéhyde-cyanure-amine (l'amine étant soit  $\text{NH}_3$  soit  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ou encore  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ) met en évidence de façon quantitative la différence entre ces deux systèmes qui sous l'aspect qualitatif présentent de grandes similitudes. Elle permet également de discuter le comportement en milieu basique des  $\alpha$ -aminonitriles tertiaires et secondaires les premiers ne subissant que la réaction de décomposition en cétone (rupture de la liaison C — CN) alors que pour les seconds on observe une compétition entre cette même réaction et l'hydrolyse du groupement CN.

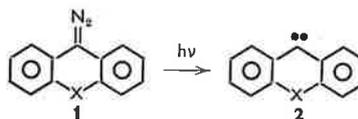


(Laboratoire associé n° 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

31. *Les propriétés des carbènes xanthénylidène et thioxanthénylidène,*  
par MM. G. Cauquis et G. Reverdy

La décomposition photochimique du diazo-9 xanthène (**1**, X = O) et du diazo-9 thioxanthène (**1**, X = S)

conduit aux carbènes xanthénylidène (**2**, X = O) et thioxanthénylidène (**2**, X = S) dans leurs états de multiplicité singulet et triplet.

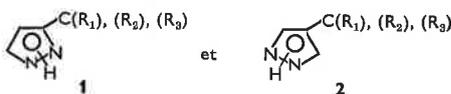


Les formes singulet des deux espèces se révèlent électrophiles dans leur comportement réactionnel. Cependant, du fait de l'existence de l'effet mésomère positif de l'hétéroatome qui les stabilise, elles se distinguent des carbènes singulet classiques par une faible réactivité et une grande sélectivité. Ainsi, si l'on constate leur inaptitude à la réaction d'insertion dans les liaisons C — H des hydrocarbures et à la réaction d'addition sur les doubles liaisons C = C, elles s'additionnent par contre en *para* d'un groupe amino tertiaire fixé sur un phényle et elles réagissent avec l'atome d'azote d'une arylamine primaire, l'atome de phosphore d'une phosphine, l'atome terminal d'un groupe diazo et les liaisons C — H polarisées. Les formes triplet nécessitent pour être piégées des sites exceptionnellement réactifs vis-à-vis de ces états électroniques comme, par exemple, la double liaison du système et la molécule d'oxygène.

(Laboratoire d'électrochimie organique et analytique du Département de recherche fondamentale du Centre d'Études Nucléaires, B.P. 85, Centre de tri, 38041 Grenoble Cédex)

32. *Cycloaddition du diazométhane à des acétyléniques monosubstitués : mécanisme et orientation,*  
par M. E. Stephan, Mme L. Vo-Quang et M. Y. Vo-Quang

L'addition du diazométhane aux acétyléniques  $\text{HC} = \text{CC}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)$  peut conduire à la formation d'un ou deux pyrazoles :



avec des vitesses  $k_1$  et  $k_2$ .

Le log des vitesses semble varier linéairement avec les  $\sigma^*$  des substituants dans un domaine allant de  $\sigma^* = +0,35$  à  $\sigma^* = +0,85$ . Les pentes sont positives, la plus grande pente étant observée pour  $k_1$ . On observe d'autre part une déviation systématique de la linéarité quand un des groupements R est un phényle. Ces résultats seront discutés en termes mécanistiques.

(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris)

33. *Étude cinétique d'une réaction de type Michaël,*  
par M. A. Sevin et F. Rocquet

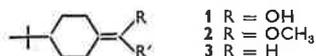
La cinétique de l'addition de l'ylure de triméthylsulfoxonium aux énonés conjuguées, conduisant aux cétones  $\alpha$ -cyclopropaniques, a été étudiée par spectroscopie U.V. Le schéma réactionnel proposé met en relief les influences structurales (électroniques et stériques) des substituants de l'énone.

(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris)

34. *Stéréochimie comparative d'halogénéation d'énols, d'éthers d'énol et d'oléfinés en série exocyclique du cyclohexane,*  
par M. M. Bettahar et Mme M. Charpentier-Morize

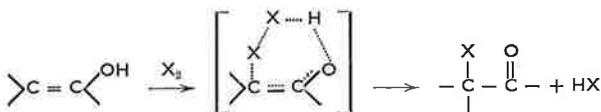
Dans la série exocyclique du cyclohexane, en milieu non aqueux, la stéréochimie d'halogénéation des énols **1**

diffère très sensiblement de celle des éthers d'énol **2** et des oléfines **3** analogues :



En effet, pour **2** et **3**, cette stéréochimie varie en fonction de la nature de l'halogène et du substituant R'. Par contre, celle des énoles **1** est indépendante de la nature de l'halogène et du substituant R' et on observe toujours autant d'attaque axiale que d'attaque équatoriale.

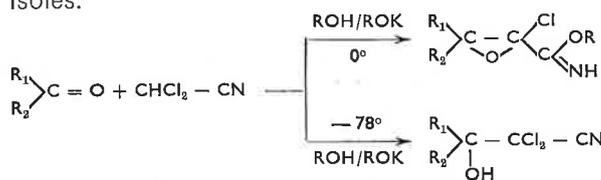
La discussion de ces résultats conduit à postuler l'existence d'un mécanisme cyclique (à 6 centres) d'halogénéation des énoles **1** impossible dans le cas des composés **2** et **3** :



(Groupe de recherche n° 12, C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais)

35. Comportement de l'acétonitrile  $\alpha,\alpha$ -dihalogéné dans la réaction de Darzens en milieu protique, par M. P. Coutrot, Mlle C. Legris et M. J. Villieras

La réaction effectuée avec le dichloracétonitrile donne à 0°, les iminoéthers glycédiqes  $\alpha$ -chlorés alors qu'à -78°, les  $\beta$ -hydroxy  $\alpha,\alpha$ -dichloronitriles sont isolés.



Le mécanisme de la réaction est étudié et nous démontrons que l'addition de la base alcoolique sur la fonction nitrile à 0° se fait sur le dichloracétonitrile de départ et non sur d'autres intermédiaires réactionnels.

Un schéma général est proposé. Celui-ci est confirmé par l'obtention de pyruvonitriles  $\alpha$ -bromés dans le cas du dibromacétonitrile.

Une application de cette dernière réaction à la synthèse d'esters  $\alpha$ -bromés à partir d'un dérivé carbonylé, en une seule étape, est exposée.

(Laboratoire de synthèse organique, Faculté des Sciences, Paris)

36. Alcoylation et carbonatation des organocuvrieux vinyliques, par MM. J. F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras

Les vinylcuvrieux obtenus par addition d'un organocuvrieux sur un alcyne vrai peuvent être utilisés *in situ* pour former des alcènes bi- ou trisubstitués stéréospécifiquement. Quelques exemples d'approche de produits naturels seront décrits.

Par ailleurs, la carbonatation de ces organométalliques est réalisable après un choix convenable de coordinats, on accède alors à des acides  $\alpha$ -éthyléniques substitués en  $\beta$  stéréospécifiquement.

(Laboratoire de chimie des organoéléments, Tour 45, 4, place Jussieu, 75005 Paris)

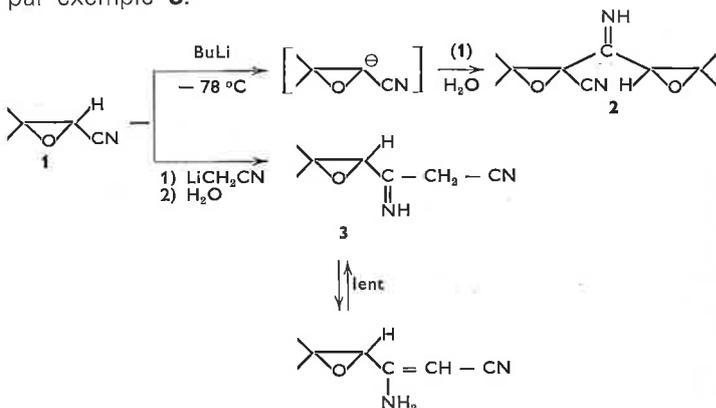
37. Réactions des époxynitriles avec les dérivés du lithium, par MM. J. M. Normant et J. Cantacuzène

L'action des organolithiens sur les époxynitriles **1** à basse température conduit à des époxydes fonctionnels

originaux. Selon la « basicité » de l'organolithien on obtient deux types de produits :

Les lithiens « très basiques » par exemple BuLi, LiCHCl<sub>2</sub>, LiCH<sub>2</sub>Cl, LiCH = CH<sub>2</sub>, forment un carbanion d'époxynitrile qui réagit sur une deuxième molécule d'époxynitrile pour conduire à un diépoxyde bifonctionnel **2** ;

Les lithiens « peu basiques » par exemple LiCH<sub>2</sub>CN, PhLi, LiCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et, réagissent sur la fonction nitrile uniquement conduisant à un époxyde fonctionnel, par exemple **3**.



(C.E.R.C.O.A.-C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais)

38. Effets de sels dans l'addition d'organomagnésiens sur le benzonitrile, par MM. M. Subit, R. Amouroux et M. Chastrette

L'augmentation de réactivité des organomagnésiens sous l'action de sels minéraux dans l'éther a été étudiée à l'aide des systèmes benzonitrile-*n*PrMgBr et benzonitrile-*n*Pr<sub>2</sub>Mg qui permettent une étude cinétique commode.

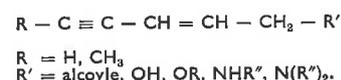
Les sels utilisés qui sont des perchlorates et des halogénures de lithium et d'ammonium quaternaire, peuvent être classés en deux groupes : d'une part, les perchlorates qui accélèrent fortement l'addition du réactif de Grignard sur le nitrile, mais n'ont pas d'action sur le magnésien symétrique, d'autre part, les halogénures qui augmentent la réactivité des deux types d'organomagnésiens, mais dans des proportions plus faibles que les perchlorates.

Dans le cas du réactif de Grignard, pour un cation donné, l'influence du sel diminue dans l'ordre ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> >> Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>. Ces résultats, ainsi que ceux d'études antérieures que nous avons faites dans le cas des cétones, nous conduisent à admettre une complexation de l'organomagnésien par le sel. L'effet observé dépend essentiellement de l'anion et de la structure du complexe qu'il donne avec l'organométallique. Le comportement différent des perchlorates et des halogénures est attribuée à la formation de complexes de structures différentes.

(Chimie organique physique, Université Claude-Bernard, Lyon 1)

39. Addition d'organométalliques aux énynes conjugués, par MM. G. Courtois, B. Mauzé et Mme L. Miginiac

Il est montré que des organométalliques réactifs tels que les zinciques, magnésiens, lithiens allyliques et lithiens saturés peuvent donner lieu, dans des conditions usuelles, à une réaction d'addition aux énynes conjugués, simples et  $\alpha$ -fonctionnels :



Les caractères généraux de cette réaction ont été étudiés ; il apparaît notamment que la régiosélectivité de

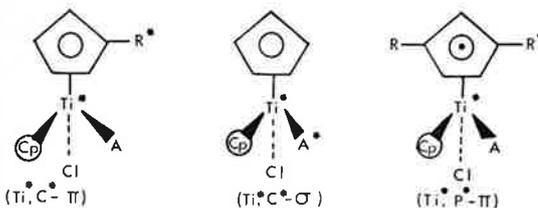
la réaction dépend essentiellement de la nature du métal de l'organométallique.

(Laboratoire de synthèse organique, Groupe de recherches de chimie organique, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

40. Complexes pseudo-tétraédriques du titane : diastéréoisomérisation et dédoublement partiel d'un racémique,

par MM. J. Tirouflet, A. Dormond, Y. Dusausoy, J. C. Leblanc, F. Lemoigne et C. Moïse

Divers couples de diastéréoisomères présentant un atome de titane pseudo-tétraédrique chiral ont été isolés. Le deuxième élément asymétrique peut être, soit un substituant chiral porté par le ligand  $\pi$ -lié ( $\text{Ti}^*$ ,  $\text{C}^*-\pi$ ) soit un substituant chiral porté par le ligand  $\sigma$ -lié ( $\text{Ti}^*$ ,  $\text{C}^*-\sigma$ ) soit un ligand  $\pi$ -lié portant une asymétrie plane intrinsèque ( $\text{Ti}^*$ ,  $\text{P}^*-\pi$ ).

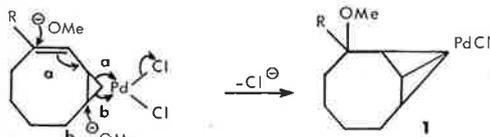


Les configurations relatives ont été établies dans deux cas par cristallographie. Le composé racémique  $\text{h}^5\text{-Cp}^h\text{-Cp}'\text{TiCl}(\text{O}\phi)$  [ $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CHMe}_2$ ;  $\text{O}\phi = \text{OC}_6\text{H}_3\text{MeCHMe}_2[1.3.6]$ ] subit un dédoublement cinétique partiel si on l'oppose à l'acide mandélique actif. Cette réaction constitue la première voie d'accès à un composé optiquement actif à chiralité centrée sur le titane.

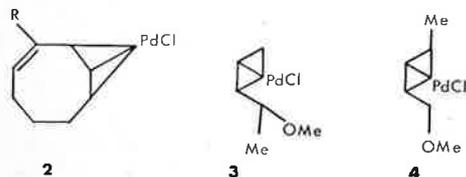
(Laboratoire de polarographie organique, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences M.I.P.C., 21000 Dijon)

41. Mise en évidence d'un mécanisme  $\text{SN}_2'$  dans la formation d'un dérivé  $\pi$ -allylique du palladium, par MM. C. Agami et J. Levisalles

L'utilisation du méthyl-1 cyclooctadiène-1,3 comme ligand permet de montrer que l'action du méthanol sur un complexe  $\text{PdCl}_2$ -cyclooctadiène-1,3 se fait selon un processus  $\text{SN}_2'$  (voie a), et non selon un processus  $\text{SN}_2$  (voie b) comme c'est le cas pour un complexe  $\text{PdCl}_2$ -oléfine :



Le composé méthoxylé **1** ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) conduit au complexe  $\pi$ -allylique **2** par élimination acidocatalysée du méthanol.



La réactivité différente des complexes  $\pi$ -allyliques **3** et **4**, dérivés du pipérylène, permet de préciser le mécanisme de cette réaction d'élimination.

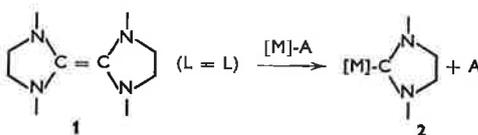
L'isomérisation de ces complexes diènes-Pd (II) sous l'action de la triphénylphosphine est envisagée.

(Laboratoire de chimie organique, Université Paris VI)

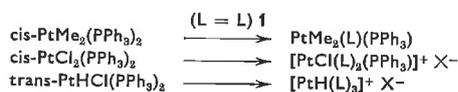
42. Les oléfines riches en électrons comme réactifs de synthèse des complexes carbéniques de métaux de transition,

par MM. B. Cetinkaya \*, P. Dixneuf \*\* et M. F. Lappert \*

Des complexes carbéniques de type **2** ont été préparés par action de l'oléfine riche en électrons **1** sur des complexes de métaux de transition sensibles aux attaques nucléophiles.



Divers ligands A ( $\text{CO}, \text{PR}_3, \text{C} \equiv \text{C}, \text{X}^-$ ) ont pu être remplacés pour conduire à des complexes neutres ou ioniques qui possèdent une, deux ou trois entités « carbène », selon la mobilité de ces ligands, ce qui est illustré pour trois dérivés de la platine II.



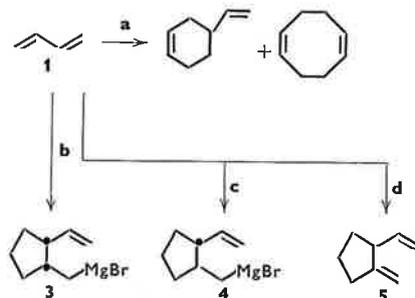
Cette méthode de synthèse, qui semble générale, a été appliquée avec succès pour des métaux très variés Cr(0), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II) et Au(I).

(\* School of Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton; \*\* Laboratoire de chimie des organométalliques, avenue du Général-Leclerc, Rennes)

43. Formation de composés cyclopentaniques à partir du butadiène et de réactifs de Grignard, catalysée par des complexes du nickel,

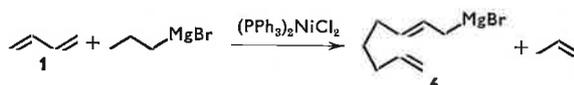
par MM. H. Felkin, G. Swierczewski et J. D. Umpleby

En présence de quantités catalytiques (0,017 mole) de  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ , le butadiène **1** (1 mole) et le bromure de *n*-propylmagnésium **2** dans l'éther conduisent à différents produits suivant les conditions employées : quantités de **2**, durée et température (cf. schéma). Les rendements sont de l'ordre de 60 %.



a **2** = 0,034 mole, 3 h, 70°.  
b **2** = 1,06 mole, 3 h, 70°.  
c **2** = 1,06 mole, 15 h, 100°.  
d comme b ou c, puis pyrolyse et distillation sous vide à 100°.

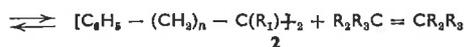
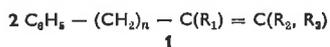
La première étape menant aux composés cyclopentaniques **3**, **4** et **5** est la formation de l'organomagnésien non cyclique **6**, lequel se cyclise ensuite spontanément en magnésien *cis* **3**.



(Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette)

44. *Disproportionation d'hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale insaturée,*  
par MM. P. Chevalier, G. Descotes et D. Sinou

La disproportionation des aryl oléfines **1** par le système catalytique  $\text{Mo}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  permet de préparer des diaryloléfines **2**. Cette réaction est discutée en fonction du nombre et de la position des substituants, ainsi que de l'éloignement de l'insaturation par rapport au noyau aromatique. Les processus compétitifs d'alkylation et d'isomérisation sont également signalés.



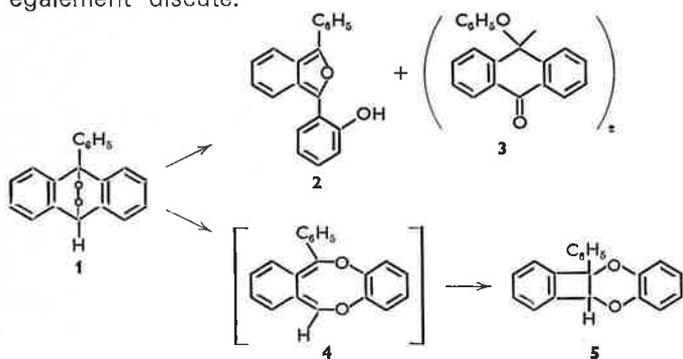
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}, \text{CH}_3$   
 $n = 1, 2, 3.$

(Laboratoire de chimie organique II, E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)

45. *Réarrangements des photooxydes méso-anthracéniques : cas du photooxyde de phényl-9 anthracène,*  
par MM. J. Rigaudy, M. C. Perlat et Nguyen Kim Cuong

Le photooxyde de phényl-9 anthracène **1** traité par l'acide acétique aqueux, conduit essentiellement à un isomère : l'hydroxy diphényl-isobenzofuranne **2** et à un déhydro-dimère **3**. La formation de ces deux composés s'interprète par des réarrangements qui sont à rapprocher de ceux que subit en milieu acide le photooxyde de diphényl-9,10 anthracène (1).

En revanche, l'évolution thermique du photooxyde **1** l'apparente plutôt aux photooxydes dialkylés en méso (2) puisque le chauffage dans les solvants ne provoque qu'une dissociation partielle et aboutit à un nouvel isomère, majoritaire, le diéther benzocyclobuténique **5**. On montre que le diéther **5** doit résulter de la cyclisation du diéther *o*-quinodiméthanique **4**, formé intermédiairement par réarrangement du photooxyde. Le réarrangement photochimique de **1**, qui aboutit principalement à l'isomère isobenzofurannique **2**, est également discuté.



(1) J. Rigaudy et C. Brelière, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 1390.

(2) J. Rigaudy, M. Moreau et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, 274, Série C, 1589.

(Laboratoire de recherches organiques de l'E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05)

46. *Sur l'isomérisation thermique du pentaphénylcyclopentadiène-2,4 ol-1,*  
par MM. G. Rio et A. Ranjon

Formation de trois pentaphénylcyclopenténones : deux par migrations sigmatropiques 1,5 de phényle (successives, irréversibles), une par migration 1,3 d'hydrogène (irréversible).

Quelques propriétés de ces cyclopenténones : réduction

et oxydation (notamment avec ouverture de cycle, refermeture, et parfois régression).

(Université de Paris VI et Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75005 Paris)

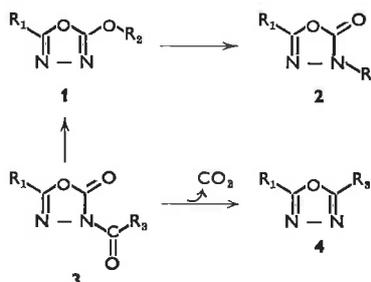
47. *Réarrangements thermiques dans la série de l'oxadiazole-1,3,4,*

par M. M. Golfier, Mme M.-G. Guillerez et M. R. Milcent

Par chauffage à température supérieure à 200°, les aryl-2 alcoxy-5 oxadiazoles-1,3,4 **1** ( $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ , *p*- $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4$  ou *p*- $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}_2 = \text{alkyl}$ ) sont transformés en aryl-2 alkyl-4 oxadiazol-1,3,4 ones-5 **2**. La réaction est intermoléculaire. Elle s'accompagne (surtout si  $\text{R}_2$  est un radical alkyl secondaire) de l'élimination de  $\text{R}_2$  sous forme d'éthylénique.

A des températures voisines, les dérivés acylés **3** ( $\text{R}_3 = \text{alkyl}$ ) des aryl-2 oxadiazol-1,3,4 ones-5 **2** ( $\text{R}_2 = \text{H}$ ) sont décarboxylés et transformés en aryl-2 alkyl-5 oxadiazol-1,3,4 **4**.

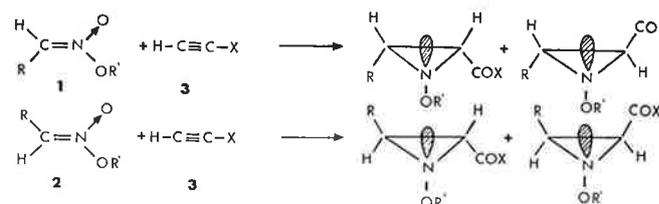
Les dérivés carbalcoylés **3** ( $\text{R}_3 = \text{O} - \text{R}_2$ ) sont transformés, de façon analogue, en **1**, qui subit le réarrangement **1** → **2** précédent. L'intermédiaire **1** de ce dernier réarrangement n'a pas pu être isolé mais des preuves indirectes de son existence sont présentées. Un mécanisme d'addition dipolaire-1,5 intramoléculaire permet de rendre compte des réarrangements des produits **3**.



(Laboratoire de synthèse organique, École Polytechnique, 17, rue Descartes, 75230 Paris Cédex 05)

48. *Addition des esters nitroniques aux acétyléniques. Exemple de réactions sigmatropiques-1,3 concurrentes,*  
par MM. R. Grée et R. Carrié

Les esters nitroniques **1** et **2** s'additionnent aux dérivés acétyléniques **3** pour conduire directement à des N-alcoxyaziridines.



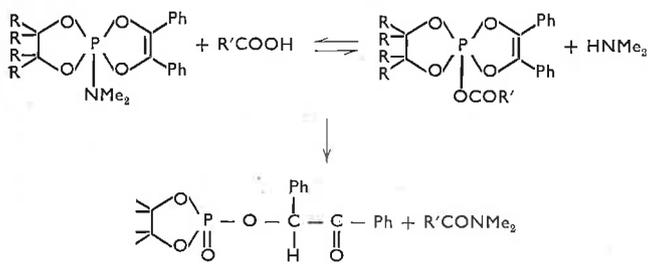
Les deux dipôles-1,3 isomères conduisent dans tous les cas à des aziridines différentes. La stéréochimie de ces dernières sera discutée. Un mécanisme de réaction faisant intervenir la formation sous contrôle cinétique de N-alcoxy isoxazolines-4 invertomères, puis leur transposition en acylaziridines par deux réactions sigmatropiques-1,3 supra-antara ou supra-supra concurrentes sera proposée.

(Groupe de recherches de physicochimie structurale, Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex)

49. *Réactivité des spiroposphoranes,*  
par M. D. Bernard, Mme M. Willson et M. R. Burgada

La liaison  $\text{P}^{\text{V}} - \text{NMe}_2$  présente une très grande réactivité vis-à-vis des composés nucléophiles. Les acides

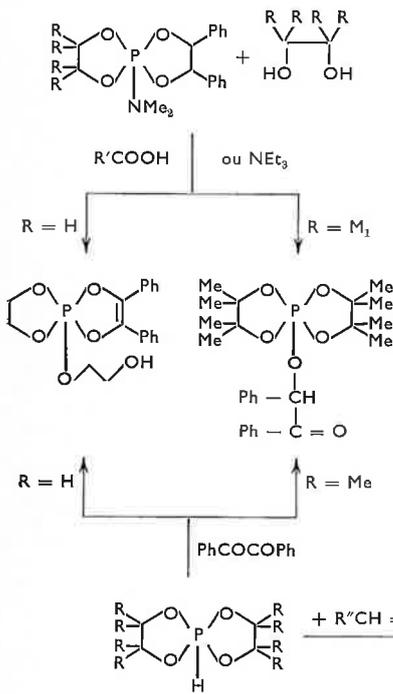
organiques conduisent à la formation d'un acylphosphorane en équilibre avec le spirophosphorane de départ. L'amine libérée dans le milieu peut



attaquer l'acylphosphorane, soit sur l'atome de phosphore, pour redonner le spirophosphorane, soit sur le carbone du carbonyle, pour conduire à un phosphate par ouverture de l'un des cycles.

Les composés comportant une fonction OH (alcool, glycol, aminoalcool) donnent également des réactions de substitution, soit en milieu acide en réagissant sur l'acylphosphorane intermédiaire, soit en milieu basique en formant un intermédiaire ou un état de transition hexavalent.

La structure des produits résultants dépend alors de la stabilité relative sous forme cyclique ou linéaire des différents enchaînements.



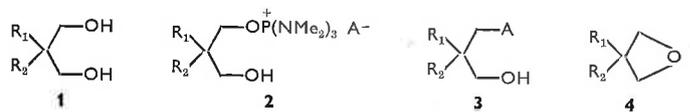
Par ailleurs, les spirophosphoranes à liaison P — H, additionnés à un équivalent de dicétone conduisent à des composés identiques. Cette réactivité de ces composés sur les doubles liaisons est générale; ils s'additionnent notamment sur les doubles liaisons carbone-azote.

(Laboratoire de synthèse organique, E.R.A. n° 31, Université Paris VI et Laboratoire de chimie physique II, Université Paul-Sabatier, Toulouse)

50. Sels d'alkoxy trisdiméthylaminophosphonium des dialkyl-2,2 propane diols, substrats pour des substitutions nucléophiles néopentyls sans transposition. Nouvelles synthèses d'oxétannes, par MM. B. Castro et C. Selve

La trisdiméthylaminophosphine et  $\text{CCl}_4$  réagissent sur les glycols **1** pour donner exclusivement les sels **2**. Ceux-ci peuvent être substitués par divers nucléophiles pour donner les dérivés disymétriques **3**.

Une nouvelle préparation des dialkyl-2,2 oxétannes a été mise au point à partir de **2**.



(Laboratoire de chimie organique II, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cédex)

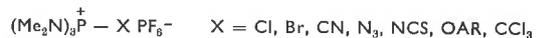
51. Activation sélective des hydroxyles primaires des hexosides par l'intermédiaire de sels d'alkoxytrisdiméthylamino phosphonium, par MM. B. Castro, B. Gross et Y. Chapleur

La réaction de  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  en présence de  $\text{CCl}_4$  sur quelques hexosides et le tréhalose présentant simultanément des hydroxyles primaires et secondaires, conduit à l'activation exclusive des premiers sous forme de sels d'alkoxyphosphonium stables. Ceux-ci sont substitués dans d'excellentes conditions par divers nucléophiles hétéroatomiques.

(Laboratoire de chimie organique II, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cédex)

52. Réactions des sels de trisdiméthylamino (pseudo) halophosphonium sur les acides carboxyliques. Application au couplage peptidique, par MM. B. Castro et J.-R. Dormoy

La réaction des sels **1** avec les acides carboxyliques présente un cours différent selon la nature de X.



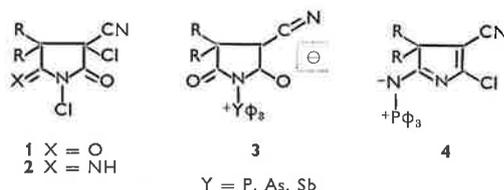
On obtient soit un anhydride d'acide carboxylique, soit  $\text{RCOX}$ .

En application un réactif de couplage peptidique de haut rendement et de faible taux de racémisation a été mis au point.

(Laboratoire de chimie organique II, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cédex)

53. Action des triphénylphosphine, triphénylarsine et triphénylstibine sur des hétérocycles à halogènes positifs, par MM. D. Le Guern, G. Morel et A. Foucaud

Les triphénylphosphine, triphénylarsine et triphénylstibine réagissent, en milieu anhydre et à chaud, avec les dichloro-1,3 cyano-3 pyrrolidinediones-2,5 **1** pour conduire, par attaque des atomes d'halogène et réarrangement des paires d'ions ainsi formées, à des bêtaïnes stables **3**. Le phosphite de triphényle donne lui aussi, à côté de la chloro-2 cyano-3  $\Delta_2$ -pyrrolinone-5, une bêtaïne analogue à **3**. Par contre, avec la dichloro-1,3 cyano-3 imino-5 pyrrolidinone-2 **2**, la triphénylphosphine conduit à l'imino-phosphorane **4**. Les mécanismes de ces réactions sont discutés.



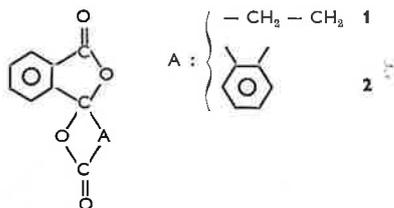
1 X = O  
2 X = NH

Y = P, As, Sb

(Groupe de chimie structurale, Faculté des Sciences de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex)

54. Étude des  $\gamma$ -spirodilactones dans les réactions de Friedel-Crafts et de Grignard, par M. B. Le Tutour et Mlle C. Gourmelon

Nous avons réalisé une étude comparative du comportement des  $\gamma$ -spirodilactones **1** et **2** dans les conditions de la réaction de Friedel-Crafts d'une part et dans celles de la réaction de Grignard d'autre part. Selon la  $\gamma$ -spirodilactone étudiée et le type de réaction envisagé la coupure des cycles lactoniques peut se faire de 2 façons : soit entre le C-spirannique et l'O, soit entre l'O et le carbonyle.

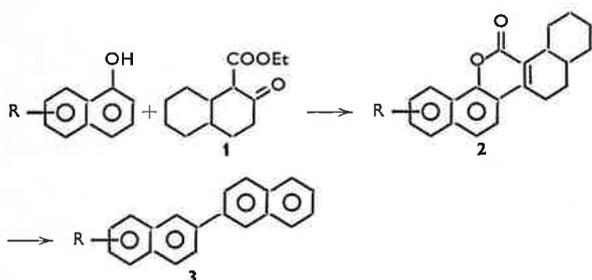


La réaction de Friedel-Crafts avec la lactone **1** conduit à des composés différents selon le solvant utilisé et différents aussi de ceux obtenus dans la réaction de Grignard, alors que la lactone **2** conduit dans les deux types de réaction au même composé. Les structures ont été déterminées par étude spectrale et l'obtention de dérivés caractéristiques

(Laboratoire de chimie organique I, Faculté des Sciences, U.E.R. de Chimie, 38, boulevard Michelet, 44 Nantes)

55. Nouvelle synthèse de binaphtyles-2,2' et -1,2', par M. K. Chebaane, Mme M. Guyot et M. D. Molho

La condensation de Pechmann entre les dérivés de l' $\alpha$ -naphтол et la carbéthoxy-1 décalone-2 **1**, conduit à des octahydro-naphto-benzocoumarines **2**. Celles-ci, traitées par le charbon palladié, donnent quantitativement les binaphtyles-2,2' **3**.

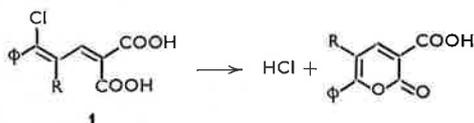


Les mêmes réactions effectuées à partir de la carbéthoxy-2 décalone-1 conduisent aux binaphtyles-1,2'.

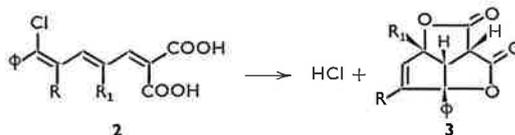
(Laboratoire de chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle Paris)

56. Réarrangement thermique de diacides chloroheptatriénoïques : obtention de composés tricycliques-dilactoniques d'un type nouveau, par MM. A. Valla, M. Giraud et D. Molho

La mobilité de l'atome de chlore dans les diacides polyéthyléniques peut être mise à profit en synthèse hétérocyclique. Ainsi, l'activation thermique d'un composé du type **1** conduit à une  $\alpha$ -pyrone carboxylique.



Dans le cas des homologues triéthyléniques : **2**, ceux dans lesquels l'un des groupements R ou R<sub>1</sub> est un hydrogène se décomposent à la fusion par simple décarboxylation. Par contre, lorsque R et R<sub>1</sub> sont simultanément des groupes alkyles, le diacide n'est pas stable et se décompose avec perte d'acide chlorhydrique en donnant un système tricyclique-dilactonique du type **3**.



La structure de ces dilactones a été déduite de l'ensemble de leurs propriétés spectrales et confirmée par l'étude de leur comportement chimique. Un mécanisme, impliquant un réarrangement thermiquement permis dans les systèmes octatriéniques, est avancé.

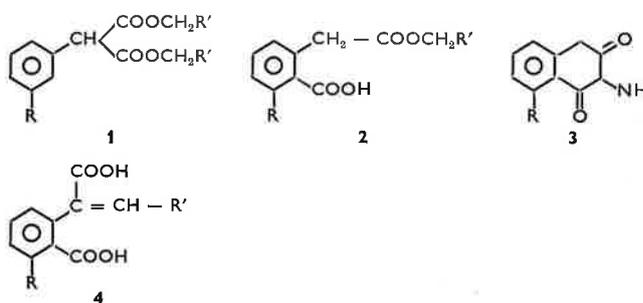
(Laboratoire de chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris)

57. Condensation aryrique de malonates de dialkyle sur le bromobenzène et l'o-bromoanisole, par Mme M. Guyot et M. D. Molho

Les malonates de dialkyle se condensent sur une benzyne en présence d'amidure de Na et conduisent à des produits différents suivant les conditions opératoires. Dans le HMPT à 55 °C, les quantités stœchiométriques de malonate et de dérivé bromé donnent **1**, **2** et **3**.

Dans le THF, suivant la température, on obtient **1** ou **3**. Par contre, dans le HMPT, si on fait réagir 2 moles de malonate pour 1 mole de dérivé bromé, on obtient **4** aux dépens de **2**.

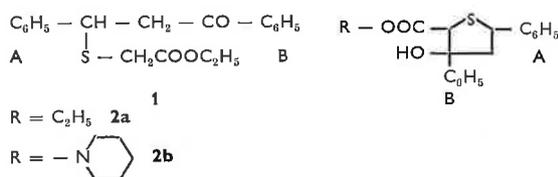
Un mécanisme expliquant la formation de ces composés sera avancé.



(Laboratoire de chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris)

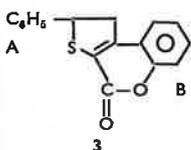
58. Action du thioglycolate d'éthyle sur la benzalacétophénone et certains de ses dérivés de substitution, par MM. A. Xicluna, J.-F. Robert, Mlle C. Guinchard et M. J. Panouse

La condensation du thioglycolate d'éthyle avec la benzalacétophénone conduit, selon le mode opératoire et la présence de pipéridine en quantité variable, à un composé de simple addition selon Michael **1**, à un dérivé du tétrahydrothiophène **2a** ou à un amide pipéridinique **2b**.



La pipéridine interviendrait uniquement dans la réaction de cyclisation proprement dite (**1** → **2**). On a étudié l'influence sur les réactions précédentes de groupements donneurs ou attracteurs d'électrons sur les noyaux A et B tels que méthyle, méthoxy, hydroxy, nitro, etc... Ainsi, les groupements donneurs par effet inductif ou mésomère en *ortho* ou *para* sur le noyau A favorisent la formation de dérivés tétrahydrothiophéniques. L'effet inverse s'observe si ces mêmes substituants sont en *ortho* ou *para* sur le noyau B.

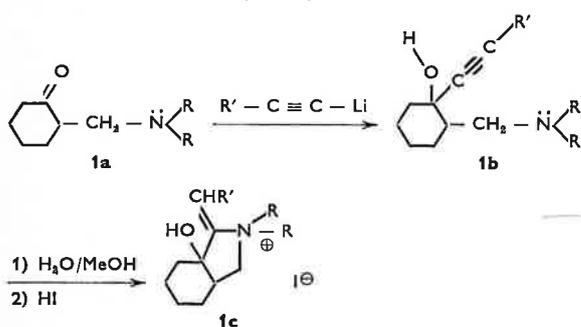
De plus la présence d'un groupement hydroxy en *ortho* sur le noyau B conduit à un composé lactonique auquel on est conduit à attribuer la formule **3**.



(Chimie pharmaceutique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Besançon)

59. Éthynylation des bases de Mannich de la cyclohexanone, par MM. M. Duchon d'Engenières (†), M. Miocque et Mme J. Mayrargue

Les bases de Mannich de la cyclohexanone **1a** ont été éthynylées dans l'ammoniac liquide pour former des amino-alcools acétyléniques **1b**.



Les produits obtenus sont des mélanges des deux diastéréoisomères possibles et la séparation a pu en être effectuée dans quelques cas par chromatographie sur colonne.

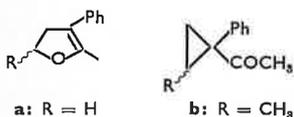
Leur structure a été étudiée par spectrographie I.R. et par R.M.N.

Mis au contact de l'eau, les composés **1b** où R = H ou C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> se cyclisent plus ou moins facilement en hydroxydes d'ammonium quaternaire isolables sous forme d'iodures **1c**.

(Chimie organique thérapeutique, Centre Universitaire de Châtenay-Malabry 92290)

60. Pyrolyse sur alumine de phényl-4 dihydro-2,3 furannes, par MM. A. Accary, Y. Infarnet et J. Huet

La pyrolyse sur alumine des méthyl-5 phényl-4 dihydro-2,3 furanne et diméthyl-2,5 phényl-4 dihydro-2,3 furanne conduit principalement à la formation de cyclopropylcétone.



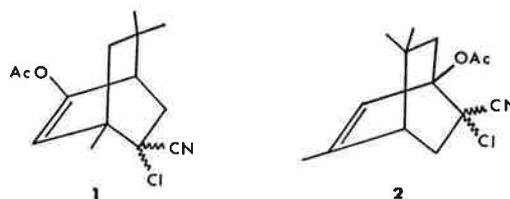
Suivant la nature du groupement R, les cyclopropylcétone s'isomérisent en cétones éthyléniques et à côté des produits résultant de l'ouverture des cyclopropanes, on

observe la formation des méthyl-naphtalènes. Une étude comparée de la pyrolyse de cyclopropanes substitués a permis de préciser les étapes conduisant à la formation des naphtalènes.

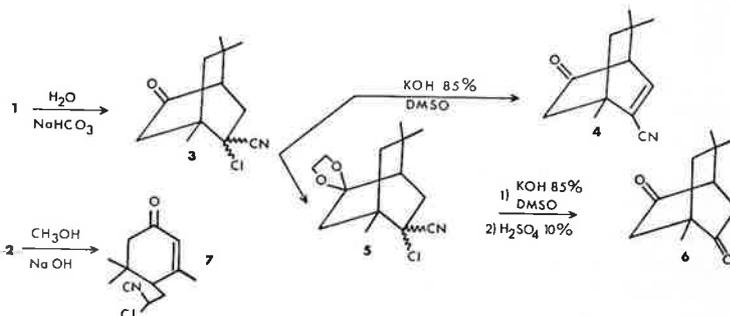
(Chimie organique IV, Université Claude-Bernard, Lyon I)

61. Synthèse et hydrolyses alcalines d' $\alpha$ -chloronitriles bicycliques : préparation de cétones  $\beta,\gamma$ -insaturées et de dicétones-1,4, par Mlle J. Damiano, MM. S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro

La réaction de Diels-Alder entre l' $\alpha$ -chloroacrylonitrile et les acétoxy-cyclohexadiènes issus de cyclohexénones conduit à deux séries d'adduits bicycliques. Par exemple, à partir de l'isophorone :



Diverses hydrolyses alcalines des composés du type **1** et **2** permettent d'isoler des composés carbonylés cycliques et bicycliques nouveaux **3**, **4**, **5**, **6** et **7**.

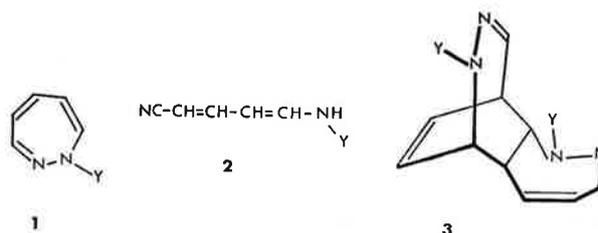


Nous avons généralisé la réaction de Diels-Alder et les hydrolyses à une série de diènes issus de cyclohexénones différemment substituées en position **3**.

(Laboratoire de chimie physique organique, Faculté des Sciences, Campus Valrose, 06034 Nice Cédex)

62. Un nouveau type de cycloadditions de Diels-Alder acido-catalysées, par Mlle B. Willig et M. J. Streith

Les diazépines-1,2 **1** conduisent par chauffage à des produits d'ouverture du type dienaminonitrile **2** qui polymérisent. La dimérisation de certaines diazépines est déclenchée par des acides de Lewis ou par l'acide formique. L'analyse structurale par R.M.N. permet d'assigner la structure *endo* **3** à ces dimères. A notre connaissance c'est là le premier exemple de réactions de Diels-Alder où le dienophile est un dérivé d'énamine. Le mécanisme de ces cycloadditions sera discuté sur des bases électroniques et quantomécaniques.



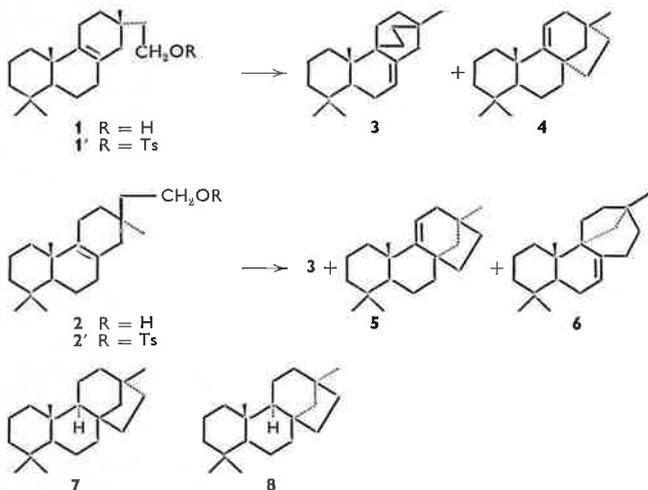
(Laboratoire de photochimie organique, L.A. 135, École Supérieure de Chimie, 68093 Mulhouse)

63. Synthèses de diterpènes tétracycliques, par MM. M. Fétizon et N. Ragoussis

L'hydroxy-16 isopimarène-8 (9) **1** et l'hydroxy-16 pimarène-8 (9) **2** sont obtenus facilement par cyclisation acidocatalysée du manool, suivie d'une hydroboration du mélange de pimaradiène-8 (9)-15 et d'isopimaradiène-8 (9)-15.

La solvolyses du tosylate **1'** dans une solution d'acétate de sodium dans l'acide acétique (0,5 M) à 100 °C conduit aux oléfines **3** et **4**. Dans les mêmes conditions le tosylate **2'** conduit aux produits **3**, **5** et **6**. La structure des oléfines **4** et **5** a été prouvée par la transformation en isohibane **7** et hibane **8** respectivement et ces derniers ont été comparés à des échantillons authentiques.

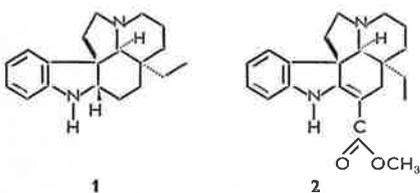
La structure des composés **3** et **6** ainsi que certains de leurs dérivés sera discutée sur la base de leurs propriétés spectrales.



(Stéréochimie, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay)

64. Alcaloïdes du groupe de l'indole. Nouvelles synthèses totales en série aspidospermidine, par M. J.-Y. Laronze, Mme J. Laronze-Fontaine, MM. J. Lévy et J. Le Men

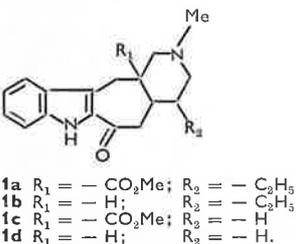
De nouvelles synthèses totales de l'aspidospermidine **1** et de la vincadifformine **2** sont présentées.



(Laboratoire de transformations et synthèse de substances naturelles, E.R.A. au C.N.R.S., n° 319, Faculté de Pharmacie, 51, rue Cognacq-Jay, 51096 Reims Cédex)

65. Synthèses totales en série ervatamine, par MM. Y. Langlois et P. Potier

Une nouvelle voie d'accès aux alcaloïdes  $\alpha$ -acyl-indoliques a été appliquée à la première synthèse totale du



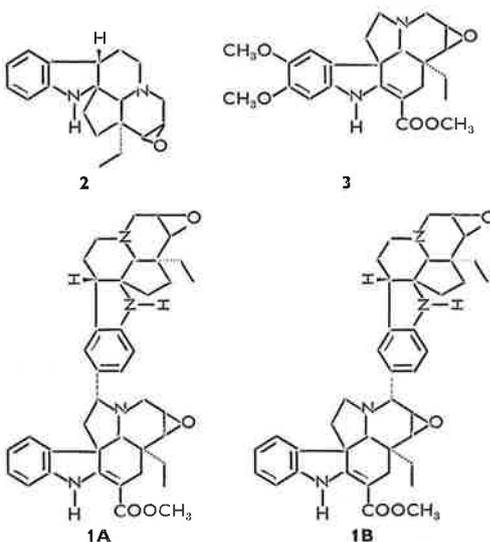
squelette de l'ervatamine **1a**, isolée récemment par Knox et Slobbe.

L'élaboration des dérivés **1b**, **1c** et **1d** sera également développée.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif-sur-Yvette)

66. Résonance magnétique nucléaire du  $^{13}C$  de produits naturels et apparentés : la structure de la criophylline, alcaloïde indolique dimère, par MM. A. Cavé \*, J. Bruneton \*, A. Ahond \*\*, A. M. Bui, H.-P. Husson \*\*, C. Kan \*\*, G. Lukacs \*\* et P. Potier \*\*

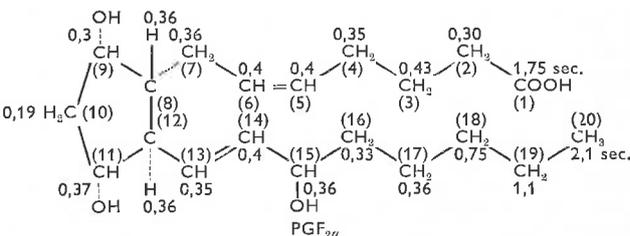
La puissance de la R.M.N. du  $^{13}C$  sera démontrée par l'établissement de la structure de la criophylline, alcaloïde indolique dimère isolé de *Criocera dipladeniiflorus*. L'examen du spectre de R.M.N. du  $^{13}C$  de l'andrangine **2** et de l'hazuntinine **3** ainsi que l'analyse de quelques substances modèles simples ont permis d'établir la stéréochimie de tous les centres asymétriques du dimère étudié. Deux hypothèses **1a** et **1b** concernant la jonction des deux monomères constituant la criophylline seront discutées.



(\* U.E.R. Chimie Thérapeutique, Centre d'Études Pharmaceutiques de Châtenay, 92290 Châtenay-Malabry et \*\* Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette)

67. Étude du temps de relaxation spin-réseau du  $^{13}C$  le long des chaînes aliphatiques substituées. Application aux prostaglandines, par MM. C. Chachaty \*, Z. W. Wolkowski \*, F. Piriou \*\*, M. Sangare \*\* et G. Lukacs \*\*

Ce travail a été entrepris dans le but d'obtenir des informations sur la variation du  $T_1$  le long des chaînes substituées par différents groupements et d'en déduire quelques principes applicables à l'interprétation des spectres de R.M.N. du carbone-13 de molécules d'importance biologique. Lorsque ces molécules possèdent des groupements terminaux associatifs, le  $T_1$  augmente à mesure que l'on s'en éloigne. En l'absence d'association (par exemple Br,  $COOCH_3$ , phényle) le  $T_1$  passe au contraire par un minimum au milieu de la



chaîne. On retrouve bien ces effets sur des molécules plus complexes telles que les prostaglandines dont l'étude des  $T_1$  doit permettre d'obtenir des informations sur leur interaction avec d'autres molécules biologiques.

(\* Service de chimie physique, B.P. n° 2, C.E.N. Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette et \*\* Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette)

68. Influence de la conformation des cétones  $\alpha$ -halogénées sur les couplages  $^1J$   $^{13}C - H$  et les déplacements chimiques en R.M.N. du carbone 13, par MM. J. Cantacuzène \*, M. Chachaty \*\*, R. Jantzen \*, M. Tordeux \* et G. de Villardi \*

Dans les cyclohexanones  $\alpha$ -bromées de conformation connue il est possible de mettre en évidence une variation assez importante des couplages  $^1J$   $^{13}C - H$  avec la conformation : quand Br est axial, le couplage C — Hég est nettement plus grand que lorsque Br est équatorial (couplage C — Hax).



Ceci va dans le sens d'un caractère  $sp^2$  du carbone halogéné plus important dans le premier cas que dans le second et permet d'étayer l'hypothèse selon laquelle la délocalisation des électrons, par recouvrement  $\sigma-\pi$ , est favorisée quand un gros halogène  $\alpha$ -cétonique est axial (*Tetrahedron*, 1972, 28, 717). De plus les valeurs comparées des déplacements chimiques des  $^{13}C$  permettent le calcul d'incrémentes qui s'avèrent additifs quand on passe en série dihalogénée (*cis* et *trans*). La non additivité observée dans certains cas correspond à une déformation du cycle que l'on peut ainsi étudier.

(\* C.N.R.S. C.E.R.C.O.A., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais et \*\* C.E.N. Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette)

69. Résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 : effets d'isotopie observés avec les méthanol deutériés, par M. E. Bengsch

Nous étudions les effets isotopiques sur les deux paramètres suivants :

1. Variation des constantes de couplage  $^nJ$ , liée à l'état d'hybridation des atomes impliqués.

2. Glissement isotopique  $^n\Phi_X (Y \rightarrow Y')$

$X$  = noyau résonant ;

$(Y \rightarrow Y')$  = substitution isotopique ;

$n$  = nombre des liaisons séparant  $X$  et  $(Y \rightarrow Y')$ .

Nous utilisons les isomères isotopiques du méthanol :  $CH_3OH$ ,  $CH_2DOH$ ,  $CHD_2OH$ ,  $CD_3OH$ ,  $CH_3OD$ ,  $CD_3OD$ .

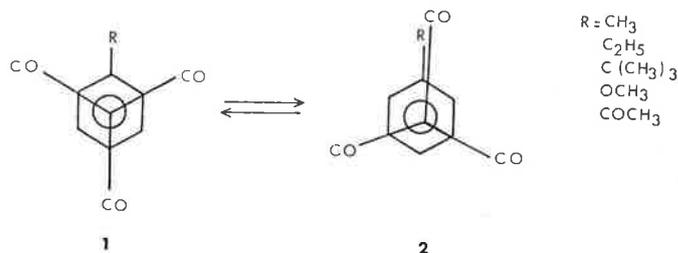
On constate que les constantes  $J$  ( $^{13}C - H$ ) et  $J$  ( $^{13}C - D$ ) diminuent en fonction de la deutériation dans le groupement méthyle. Pour  $J$  ( $^{13}C - H$ ), la première deutériation apporte l'effet maximum. Les effets ne sont pas proportionnels au nombre de substitutions.

Par contre, les glissements isotopiques dus au deutérium dans le groupement méthyle sont additifs. Nous comparons les valeurs de  $^n\Phi$  pour les combinaisons noyau-substitution isotopique suivantes :  $H$  ( $H \rightarrow D$ ),  $^{13}C$  ( $H \rightarrow D$ ),  $H$  ( $^{12}C \rightarrow ^{13}C$ ). Discussion.

(Laboratoire de chimie physique, C.N.R.S., Équipe de recherche de physicochimie isotopique, Université de Paris VI, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie)

70. Étude de la rotation du groupe  $Cr(CO)_3$  autour de la liaison Cr-arène par R.M.N.  $^{13}C$ , par Mlle C. Segard, M. B. Roques, Mme S. Combrisson \* et M. F. Wehrli \*\*

Les dérivés monosubstitués du benzènechrometricarbonyle peuvent exister sous deux formes en échange rapide :



La R.M.N.  $^{13}C$  permet une meilleure étude de cet équilibre conformationnel que la R.M.N.  $^1H$  en raison d'une meilleure séparation des signaux et de l'influence prépondérante des indices de liaison et des densités de charge sur la valeur des déplacements chimiques des  $^{13}C$ .

Une étude en variation de température a permis de classer ces dérivés en deux groupes : les uns préférant la conformation **1** à basse température (R électro attracteur) et les autres la conformation **2** (R électrodonneur et peu encombrant). D'après les résultats obtenus nous avons calculé les paramètres thermodynamiques de l'équilibre ; les valeurs de ces derniers sont discutées en termes d'effets électroniques et stériques.

La R.M.N.  $^{13}C$  permet d'autre part d'explorer de façon très précise la transmission des effets électroniques dans les liaisons C — C et C — Cr et de proposer une explication au démasquage observé en R.M.N.  $^1H$  pour les protons éclipsés par les groupements CO du trépied  $Cr(CO)_3$ .

(École Polytechnique, Département de chimie, 17, rue Descartes, 75005 Paris ; \* École de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris et \*\* Varian A.G., Steinhauserstrasse, C.H.-6300 Zug., Suisse)

71. Mise en évidence par R.M.N. d'un échange d'halogène dans les intermédiaires réactionnels de Vilsmeier-Haack,

par MM. G. J. Martin, S. Poignant, G. Ricolleau et N. Nault

Des valeurs de barrières anormalement faibles pour être attribuées à un processus de rotation empêchée dans les complexes  $(CH_3)_2NCHCl + Cl^-$ ,  $(CH_3)_2NCHCl + OPOCl_2^-$ ,  $(CH_3)_2NCHBr + OPOBr_2^-$ ,  $(CH_3)_2NC(CH_3)Cl + Cl^-$ ,  $(CH_3)_2NC(\varphi)Cl + Cl^-$ , ... nous ont conduit à envisager la possibilité d'existence d'un échange d'halogène responsable du phénomène. Un échange entre Br et Cl a pu être mis en évidence dans un mélange des complexes  $(CH_3)_2NCHCl + OPOCl_2^-$  et  $(CH_3)_2NCHBr + OPOBr_2^-$  grâce à la coalescence en R.M.N. des signaux CH différemment déplacés dans chaque espèce. Les paramètres cinétiques sont calculés et discutés.

Une variation des durées de vie  $\tau$  avec la concentration en complexe a été observée pour chaque espèce en solution dans  $CH_2Cl_2$  puis  $CH_3CN$ . De plus la différence de comportement dans un solvant chloré et un solvant non chloré nous a amené à discuter le rôle de celui-ci.

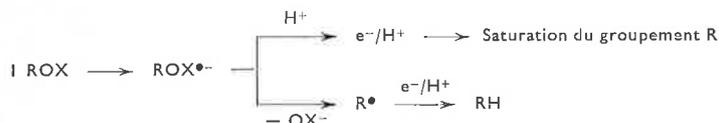
Des hypothèses sont avancées quant au mécanisme réactionnel. Parallèlement, une discussion est ouverte sur la possibilité d'existence de différentes espèces de

aires d'ions ou agrégats plus ou moins favorisés en fonction de la concentration. Ces différentes espèces ont pu être observées grâce à un appareil R.M.N. 100 MHz sur des solutions fortement diluées.

(Chimie organique physique, E.R.A. 315, Faculté des Sciences de Nantes, 38, boulevard Michelet, 44 Nantes)

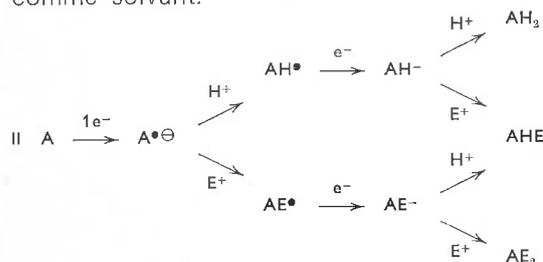
72. *Électrochimie organique : possibilités de synthèse en solvants de faible acidité,*  
par M. J. Simonet

La formation sur électrode métallique de nucléophiles organiques (radicaux anions, anions, dianions) lentement protonés, rend possible certaines réactions organiques. Au nombre de celles-ci, citons la réaction de coupure cathodique d'une liaison carbone-oxygène pour les alcools et les éthers



X = H, ou groupement alcoylé.

et aussi les réactions de substitution nucléophiles intramoléculaires (électroréduction de dérivés éthyléniques  $\alpha$ -gemdihalogénés conduisant à des cyclopropènes) ou intermoléculaires quand un électrophile  $E^+$  est utilisé, au moins partiellement, comme solvant.

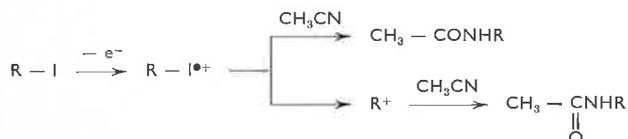


Ainsi, les mélanges D.M.F.-halogénures d'alcoyle, D.M.F.-anhydride acétique ou D.M.F.-chlorure d'acétyl rendent possible l'alcoylation ou l'acylation électrochimique d'anions dérivés de cétones, d'imines, d'hétérocycles azotés, d'halogénures de sulfonyle, etc...

(Laboratoire d'électrochimie organique, U.E.R. Sciences Exactes et Naturelles, Université de Clermont-Ferrand)

73. *Comparaison entre l'oxydation électrochimique d'iodures d'alkyle et les réactions de solvolysse,*  
par M. A. Laurent, Mme E. Laurent et M. R. Tardivel

Nous avons étudié l'oxydation électrochimique des iodures d'alkyles en solution dans l'acétonitrile



Après hydrolyse, on isole des N-alkylacétamides. Nous montrons que, selon la nature du radical-cation  $\text{R-I}^{\bullet+}$ , la réaction peut évoluer de plusieurs façons : soit par intervention directe d'un nucléophile ( $\text{CH}_3\text{CN}$  ou participation d'un groupe voisin), soit par décomposition du radical-cation en carbocation  $\text{R}^+$ .

(Laboratoire de chimie organique III, Faculté des Sciences, 69621 Villeurbanne)

74. *Oxydations d'anions benzoates par le persulfate d'ammonium : application à diverses additions oxydantes sur les oléfines,*  
par MM. M. Julia et D. Mansuy

Les radicaux benzoyloxy, formés par réduction du peroxyde de benzoyle par un sel cuivreux, donnent des réactions d'additions oxydantes sur les oléfines. Les inconvénients inhérents à la préparation et à l'utilisation des peroxydes d'acyle nous ont fait rechercher d'autres méthodes de création du radical benzoyloxy. On exposera les résultats obtenus en créant les radicaux aryloxy par oxydation des anions benzoates correspondants, en présence de diverses oléfines. L'oxydant utilisé est le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux et en présence d'une quantité catalytique de sels de cuivre.

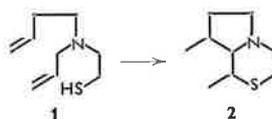
(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris)

75. *Réactivité radicalaire des aminothiols éthyléniques : synthèse de systèmes bicycliques azotés et soufrés,*  
par MM. M.-P. Crozet et J.-M. Surzur

Il a été montré précédemment (1) que les N-allyl amino-2 éthanethiols-1 conduisent, par photolyse dans le cyclohexane à l'ébullition à des thiazolidines qui sont obtenues avec des rendements élevés.

Nous montrons sur différents exemples, en étudiant l'influence des conditions expérimentales, que deux possibilités sont en réalité offertes au radical thiyle : arrachement d'hydrogène intramoléculaire menant à la formation de thiazolidines ; addition intramoléculaire sur la double liaison éthylénique conduisant aux tétrahydrothiazines-1,4 et hexahydrothiazépines-1,4.

Lorsque le substituant de l'azote est un groupement butényle **1** on peut obtenir comme produit majoritaire la tétrahydrothiazine **2** dont la formation est interprétée comme le résultat d'une réaction de bicyclisation radicalaire faisant intervenir les deux réactions précédentes.

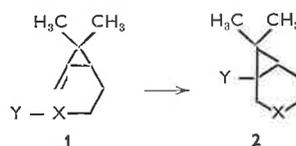


(1) J.-M. Surzur et M. P. Crozet, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1969, 268 (C), 2109.

(Structure et réactivité en série hétérocyclique, associé au C.N.R.S. Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13013 Marseille)

76. *Synthèse de composés hétéro-3 bicyclo[4.1.0]heptanes par cyclisation radicalaire,*  
par MM. J.-M. Surzur et J.-L. Stein

Les composés **1** de type méthylène cyclopropane fonctionnalisés en  $\beta$  du cyclopropane peuvent conduire, par addition intramoléculaire du radical correspondant, aux hétéro-3 bicyclo[4.1.0]heptanes **2** ( $X = \text{RN}$ ,  $Y = \text{Cl}$  et  $X = \text{S}$ ,  $Y = \text{H}$ ).



Les rendements sont élevés et on peut observer une très grande régiosélectivité vers la formation des composés **2** (cycle à 6 chaînons). Cette observation sera

discutée en fonction des résultats obtenus en série pentène-4 yle linéaire où la régiosélectivité est inverse (cycle à 5 chaînons).

(Laboratoire de chimie organique B, associé au C.N.R.S. n° 126, Université de Provence, 13013 Marseille)

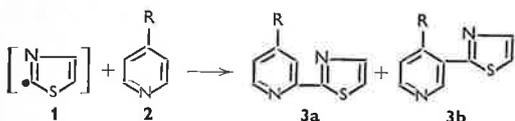
77. *Stéréochimie de réaction de substitution homolytique,*  
par MM. M. Gruselle et D. Lefort

La décarboxylation des peracides norbornane-carboxylique-2 *exo* et *endo* d'une part, apobornane-carboxylique-2 *exo* et *endo* d'autre part, conduit par un processus radicalaire en chaîne, au même mélange d'alcools stéréoisomères (norbornanols-2 et apobornanols-2). Quel que soit le peracide stéréoisomère de départ, l'entrée *exo* est toujours nettement favorisée (95/5 et 70/30 respectivement pour les composés norbornanonique et apobornanonique). La stéréosélectivité observée pour cette réaction de substitution homolytique sera discutée.

(Groupe de Recherche n° 12, C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais)

78. *Étude dans la série des radicaux hétérocycliques : action des radicaux thiazolyl-2 en série pyridinique,*  
par MM. G. Vernin, M. Lebreton, H. J. M. Dou et J. Metzger

Les radicaux thiazolyl-2 **1** libérés par décomposition thermique de l'amino-2 thiazole, en présence de nitrite d'alkyle, se substituent homolytiquement sur les substrats pyridiniques **2** pour conduire à des thiazolyl-pyridines isomères **3a** et **3b** dans des proportions sensiblement identiques à celles obtenues avec les radicaux phényle. Par contre, les réactivités relatives au benzène de ces substrats révèlent plus clairement qu'en série aromatique le caractère électrophile de ces radicaux :



Exemples :

|                            | $\frac{\text{PyrH}}{\text{PhH}}K_{\text{th-2}}^{\text{a}}$ | $\frac{\text{PyrH}}{\text{PhH}}K_{\text{th-2}}$ |
|----------------------------|--|---|
| R(-4) = Me                 | 3  | 0,68  |
| = C ≡ N                    | 8  | 0,4   |
| = COMe                     | 6  | 0,275   |
| R(-2) = R(-6) = Me         | 2,3  | 7,5   |
| R(-2) = R(-4) = R(-6) = Me | 3,15   | 6,7   |
| R(-3) = R(-5) = Me         | 11   | 5,3   |
| Méthyl-4 Pyr N → O         | 45   | 23  |

a: Ces valeurs sont dans tous les cas, supérieures à celles obtenues lorsque l'on utilise le peroxyde de benzoyle comme source de radicaux phényle.

Cette réaction constitue en outre une méthode originale de synthèse de thiazolylpyridines dont l'identification a été réalisée par couplage C.P.V./S.M. D'autre part, l'utilisation d'un milieu acide dans lequel les molécules de pyridines sont protonées, n'a pas permis d'accroître la réactivité des substrats pyridiniques, contrairement à ce que l'on observe avec d'autres sources de radicaux tels que les peroxydes. Une répulsion entre le précurseur électrophile du radical et la pyridine protonée semble en être la raison.

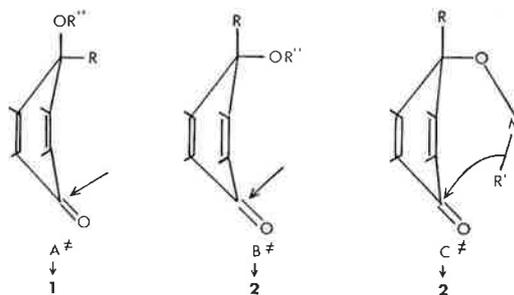
(Laboratoire de chimie organique A, associé au C.N.R.S. n° 126, Université de Provence, 13013 Marseille)

79. *Stéréochimie de l'addition des organométalliques sur l'antraquinone,*  
par Mme F. Fournier, Mlle M. Montebruno et M. J.-P. Battioni

L'addition des organométalliques et des hydrures à l'antraquinone, aux monoquinols intermédiaires et à

leurs éthers, conduit à la formation de deux types d'adduits : *cis* **1** et *trans* **2**.

Les résultats stéréochimiques sont interprétés à partir des trois états de transition A<sup>‡</sup>, B<sup>‡</sup>, C<sup>‡</sup>, impliquant une attaque axiale :



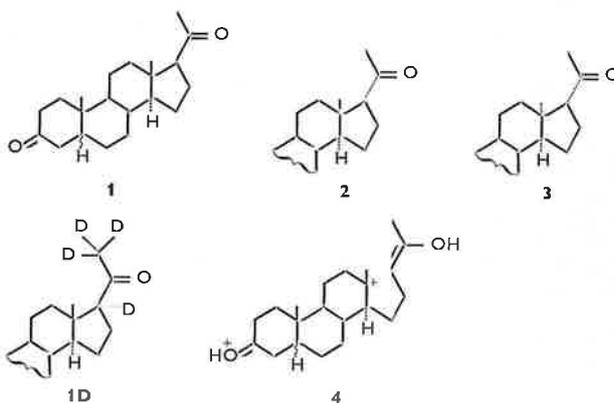
(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris)

80. *Réactions en milieux hyperacides : isomérisation de cétones par l'intermédiaire d'ions carbénium en série stéroïde,*

par M. J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy, MM. J. F. Patoiseau et S. Moreau

Le traitement de la prégnane dione-3, **20 1** par le système HF — SbF<sub>5</sub> ou HSO<sub>3</sub>F — SbF<sub>5</sub> conduit à un mélange des 3 cétones **1**, **2** et **3** en équilibre. La réaction effectuée sur **1<sub>D</sub>**, deutérié en 17 et 21, montre qu'il n'y a aucun échange avec le milieu ce qui exclut la formation intermédiaire des énols correspondants.

Le mécanisme proposé fait intervenir une rupture en β du carbonyle conduisant à l'ion ouvert **4** à partir duquel peuvent se former les 3 cétones observées.

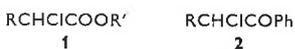


(Laboratoire de chimie XII, 40, avenue du Recteur-Pineau, U.E.R. des Sciences Fondamentales et Appliquées, 86022 Poitiers)

81. *Stéréochimie de condensation du benzaldéhyde et d'α-chloroesters ou d'α-chlorocétones en milieu basique,*

par Mlle G. Kyriakakou, Mmes M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne

L'influence de l'environnement externe sur la stéréosélectivité de la condensation du benzaldéhyde et des α-chloroesters **1** ou α-chlorocétones **2** en milieu basique dépend de la nature de **1** ou de **2**.



Avec les α-chloracétates ou chloropropionates (**1**, R = H, CH<sub>3</sub>) on n'observe ni effet de cation (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) ni effet de solvant (éther, THF, HMPT). Avec les phényl-chloracétates (**1**, R = Ph), le cation associé à la base influe sur la stéréosélectivité. Dans le cas

des  $\alpha$ -chlorophénylcétones **2**, il n'y a pas d'effet de cation dans le THF, mais on observe un effet de solvant (THF, HMPT). Une interprétation en est proposée.

(Groupe de Recherche n° 12 du C.N.R.S., 94 Thiais)

82. *Induction asymétrique et facteurs orbitales*, par M. Nguyen Trong Anh, Mme O. Eisenstein, M. J.-M. Lefour et Mme M.-E. Tran Huu Dau

Un centre asymétrique induit une dissymétrie dans son voisinage. Un carbonyle vicinal subit alors un léger changement d'hybridation et une des faces diastéréotopiques s'enrichit tandis que l'autre s'appauvrit en électrons. La réactivité envers un agent ionique n'est donc plus la même pour les 2 faces.

Admettant que : 1° un réactif nucléophile attaque de préférence la face positive, 2° le conformère ayant la plus forte dissymétrie entre les 2 faces du système  $\pi$  joue le rôle prépondérant dans l'induction asymétrique; on prédit pour les inductions asymétriques 1,2, 1,3 et 1,4 les mêmes résultats que les règles de Cram, de Cornforth et de Prelog, et ce, *en ignorant complètement les facteurs stériques*.

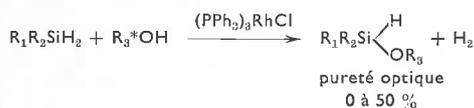
On estime que ce changement d'hybridation est du même ordre de grandeur que le phénomène d'induction asymétrique.

Ces arguments sont étayés par des calculs *ab-initio* (STO-3G).

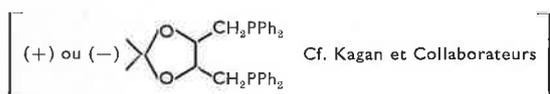
(Stéréochimie, Bâtiment 420, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay)

83. *Synthèse asymétrique d'alcooxysilanes par catalyse homogène*, par MM. R. Corriu et J. Moreau

Lors de la réaction entre un silane prochiral et un alcool asymétrique en présence de complexes du rhodium, nous observons une synthèse asymétrique au niveau du silicium :



La catalyse par un complexe du rhodium contenant une phosphine chirale



permet d'augmenter le rendement optique de la réaction.

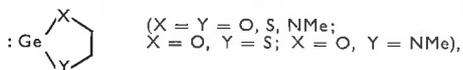
(Laboratoire des organométalliques, associé au C.N.R.S. n° 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E.-Bataillon, 34 Montpellier)

84. *Intermédiaires divalents du groupe IV B : nouveaux germylènes et leurs applications en synthèse organométallique*, par MM. P. Rivière, J. Satgé, M. Massol, G. Dousse, J. Barrau et D. Soula

Les espèces divalentes symétriques et mixtes du germanium  $R_2Ge$ ,  $RGeX$  et  $:GeX_2$  sont généralement obtenues par réaction d' $\alpha$ -élimination à partir des halométhoxygermanes  $RR'Ge(OMe)H$  ( $R, R' =$  alcoyle, phényle, halogène).

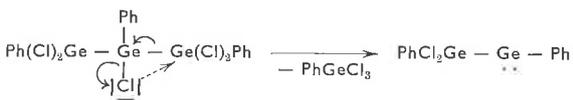
Des réactions du même type à partir de divers composés organogermaniés fonctionnels ou hétérocycliques, conduisent à divers germylènes tels que les

halométhoxygermylènes  $XGeOMe$  ( $X =$  chlore, brome, OMe), des germylènes hétérocycliques du type

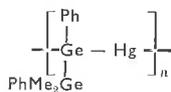


des germylènes fonctionnels  $RGe(CH_2)_3OH$ , ( $R =$  alcoyle, H, Cl).

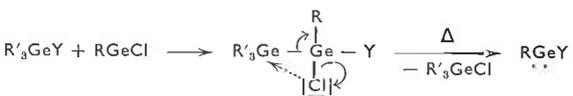
Les germylgermylènes sont isolés par  $\alpha$ -décomposition de phénylpolyhalogénotriggermanes.



Les germylgermylènes sont également caractérisés dans la photolyse de tetragermanes ramifiés  $(PhX_2Ge)_3GePh$  ( $X = Cl, Me$ ) et de polygermanes mercurés



De nouvelles réactions d'insertion de germylènes sur les liaisons  $Ge - O$ ,  $Ge - S$ ,  $Ge - N$  et  $Ge - P$  ont été observées. Les digermanes fonctionnels ainsi obtenus conduisent par  $\alpha$ -élimination à de nouveaux organogermylènes mixtes à liaisons  $Ge - O$ ,  $Ge - S$ ,  $Ge - N$ ,  $Ge - P$ .



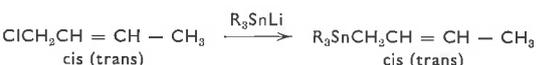
( $Y = OR'', SR'', NR''_2, PR''_2$ ), ( $R'' = Me, Et$ ).

Les applications de tous ces germylènes en synthèse organométallique, par insertion sur diverses liaisons de type  $\sigma$  ou  $\pi$ , seront décrites. Les mécanismes et la stéréochimie de ces réactions seront discutés.

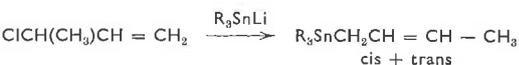
(Laboratoire de chimie des organominéraux, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex)

85. *Action du triméthyl et du triphényl stannyl lithium sur les chloro-3 butène-1 et chloro-1 butène-2*, par Mme E. Matarasso-Tchiroukhine

Le triméthyl et le triphényl stannyl lithium réagissent sur les chlorures de crotyle *cis* et *trans* respectivement avec rétention de configuration :



En revanche, une transposition allylique, pratiquement totale, est observée par action de ces mêmes lithiens sur le chloro-3 butène-1 :

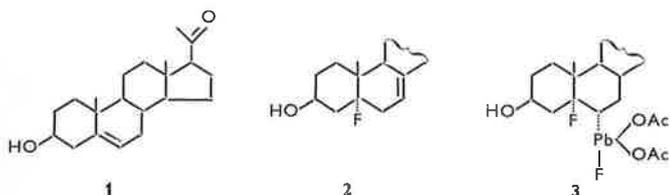


On montre que, dans les conditions expérimentales mises en jeu, l'hypothèse d'un mécanisme réactionnel procédant par échange d'halogène-lithium ne peut être retenue. Les résultats obtenus permettent de conclure à la mise en œuvre d'un mécanisme  $SN_2$  dans le cas du chlorure primaire et d'un mécanisme  $SN_2'$ , très largement prépondérant sinon unique, dans le cas du chlorure secondaire.

(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

86. *Mise en évidence d'un dérivé du plomb (IV) lors de la fluoration d'une double liaison par  $PbF_2(OAc)_2$ , par MM. M. Ephritikhine et J. Levisalles*

La réaction de  $PbF_2(OAc)_2$  ou du mélange  $Pb(OAc)_4$ , 4 HF sur la prégnénolone **1** conduit à l'alcool insaturé **2**. Lors de cette réaction, nous avons isolé le composé **3**. Nous l'avons caractérisé et fait réagir avec des électrophiles :  $H^+$ ,  $D^+$ , brome, iodure de méthyle. Le composé **3** est l'intermédiaire généralement invoqué dans le mécanisme de la réaction des sels de Pb (IV) avec les oléfines.



(Laboratoire de chimie organique, Université de Paris VI)

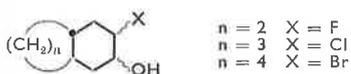
87. *Influence des porphyrines sur la déhydrosulfuration du thiophène, par M. R. Kieffer*

L'étude de la déhydrosulfuration du thiophène en présence de différents porphyrines, sur un catalyseur à base de molybdène-cobalt a été réalisée dans un microréacteur pulsé couplé à un appareil de chromatographie en phase gazeuse. Une diminution du taux de désulfuration de plus de 40 % a été observée après traitement du catalyseur par la protoporphyrine.

(Laboratoire de chimie organique appliquée, Institut de Chimie, 67000 Strasbourg)

88. *Relations structure-réactivité dans l'hydrolyse alcaline d'halohydrines cycliques, par M. A. Aumelas, Mme E. Casadevall et M. C. Largeau*

Dans ce travail nous avons étudié l'hydrolyse alcaline d'halohydrines bicycliques à jonction *trans* du type suivant :



Nous avons tout d'abord vérifié que la déformation du cyclohexane, en série octanique et nonanique, n'entraînait pas de modification au niveau du mécanisme et des produits formés. Ainsi, la réaction s'effectue suivant le processus classique avec formation rapide et équilibrée d'un ion halogéno-alcoolate intermédiaire, puis passage aux produits dans une étape lente. Pour les isomères *trans*, la participation de l'ion alcoolate au départ de  $X^-$ , conduit à la formation exclusive d'époxyde. Par contre, les isomères *cis* se transforment en cétone, avec assistance d'un hydrure  $\alpha$  au départ de  $X^-$ .

Les différences de réactivité entre ces halohydrines bicycliques seront discutées en fonction de la déformation du cyclohexane. L'influence de la nature de l'halogène sur la vitesse sera également examinée.

(Laboratoire de chimie organique physique, associé au C.N.R.S. 161, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

89. *Mécanisme d'énolisation des cétones cycliques  $\alpha$ -halogénées en milieu acide. Influence de la nature et de la configuration de l'halogène sur les deux étapes de l'énolisation,*

*par M. P. Metzger et Mme E. Casadevall*

Le mécanisme de l'énolisation des cétones en milieu acide implique deux étapes. La première est la protonation rapide et équilibrée du carbonyle, la seconde, qui détermine la vitesse, correspond à la coupure d'une liaison C — H en  $\alpha$  du C = O.

$$k_{\text{expérimental}} = K_{H^+} \times k_{\text{coupure}}$$

La présence d'un substituant en  $\alpha$  peut intervenir au niveau de chacune de ces deux étapes :

1. En modifiant la basicité de la cétone et donc la constante d'équilibre de protonation  $K_{H^+}$ .  
2. En modifiant l'acidité du proton en  $\alpha$  et par là la vitesse de coupure de la liaison  $C_{\alpha}H$  ( $k_{\text{coupure}}$ ).

Nous avons déterminé d'une part, la basicité de la décalone-2 *trans* et des halogéno-1 et halogéno-3 décalones-2 *trans* (X = Br, Cl, F axial et équatorial) et d'autre part, les constantes de vitesse expérimentales d'énolisation ( $k_{\text{expérimental}}$ ) de ces mêmes cétones. Ceci nous a permis d'accéder à l'influence de l'halogène au niveau des deux étapes de la réaction d'énolisation. Les résultats ainsi obtenus seront discutés.

(Chimie organique physique, L.A. n° 161, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

90. *Comportement comparé des acides perchlorique et fluoborique dans des mélanges d'acide et d'anhydride acétique,*

*par Mme A. M. Avedikian*

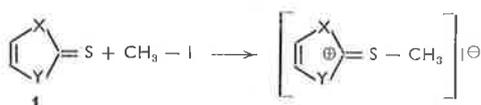
L'addition d'anhydride acétique à une solution d'un acide protonique fort dans l'acide acétique modifie l'activité catalytique de cet acide, dans le milieu. On choisit comme réaction-test, la racémisation de l'acétate d'isobornyle; cette réaction est catalysée par l'acide perchlorique,  $HClO_4$  et par l'acide fluoborique,  $HFb_4$ . A concentration en acide protonique constante, on constate que la vitesse de la réaction dépend de la quantité d'anhydride acétique ajouté au solvant. (On se limite dans cet exposé à des concentrations inférieures à 7 % en  $Ac_2O$ ).

Lorsque l'acide catalyseur est l'acide perchlorique, l'addition d'anhydride acétique augmente la vitesse de racémisation. La formation de perchlorate d'acétyle fournit une explication à ce phénomène. Si l'acide protonique utilisé est l'acide fluoborique, la vitesse de racémisation décroît tandis que la concentration en anhydride acétique augmente. Ce fait est expliqué par la décomposition équilibrée de l'acide de départ en trifluorure de bore et en acide fluorhydrique, ces deux derniers catalyseurs étant des catalyseurs moins efficaces que l'acide fluoborique dans l'acide acétique.

(Chimie organique biologique, Clermont-Ferrand)

91. *Environnement électronique et nucléophilie du groupement C = S en série hétérocyclique, par MM. M. Arbelot, R. Gallo, M. Chanon et J. Metzger*

L'incidence de l'environnement électronique sur la réactivité nucléophile du groupement thiocarbonyle se manifeste dans l'évolution des constantes cinétiques déterminées par conductimétrie pour divers hétérocycles **1** dans la réaction :



Pour la population étudiée les constantes cinétiques couvrent un domaine de trois ordres de grandeur. Les paramètres directeurs de la réactivité de cet ensemble sont dégagés.

(Laboratoire de chimie organique A, Université de Provence, Traverse de la Barasse, 13013 Marseille)

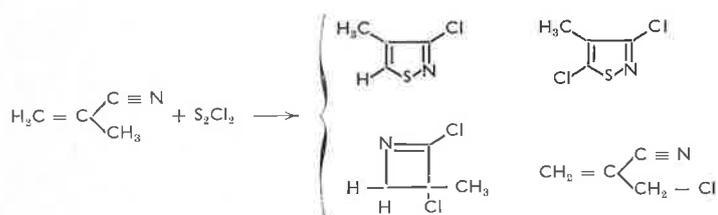
92. Réactivité des ions dithiolylium-1,2; cas particulier des dérivés disubstitués en 3 et 5, par MM. S. Coen, J.-C. Poite et J.-P. Roggero

L'action de l'ammoniac ou de l'hydrazine sur les dialkyl-3,5 dithiolylium-1,2 conduit respectivement aux dialkyl-3,5 isothiazoles ou aux dialkyl-3,5 pyrazoles. Le mécanisme de l'attaque de la base est précisé et on met en évidence des réactions secondaires dont la nature et l'importance dépendent des substituants des positions 3 et 5 du cycle dithiolylium.

(Centre Universitaire d'Avignon, Faculté des Sciences, 33, rue Louis-Pasteur, 84000 Avignon)

93. Synthèse de chloro isothiazoles à partir de nitrile  $\alpha,\beta$ -éthylénique, par M. A. Perichaud, Mmes C. Bardon\* et L. Perichaud\*, MM. J. C. Poite et R. Phan Tan Luu \*

L'action du chlorure de soufre sur le méthacrylonitrile conduit à une série de composés tels que : le chloro-3 méthyl-4 isothiazole, le dichloro-3,5 méthyl-4 isothiazole, l' $\alpha$ -(chlorométhyl) acrylonitrile et la dichloro-2,3 méthyl-3 azétine-1.



La méthode du simplex que nous exposons permet d'optimiser, en fonction des paramètres de l'expérience, la sélectivité de la réaction vers la formation de chacun des dérivés identifiés.

On établit que le dichloro-3,5 méthyl-4 isothiazole provient, au moins en partie, de l'action du chlorure de soufre sur le chloro-3 méthyl-4 isothiazole. Le rôle de la pyridine est étudié. Nous proposons un mécanisme réactionnel.

(Centre Universitaire, Faculté des Sciences, 33, rue Louis-Pasteur, 84000 Avignon, \* Centre de calcul Saint-Jérôme, Université de Provence, rue Henri-Poincaré, 13013 Marseille)

94. Polymérisation stéréosélective du *t*-butylthiirane, par MM. A. Deffieux, P. Dumas, N. Spassky et P. Sigwalt

La polymérisation du *t*-butylthiirane racémique par le système d'amorçage chiral issu de la réaction du diéthylzinc avec le diméthyl-3,3 butane diol-1,2 permet d'obtenir un polymère optiquement actif par incorporation préférentielle de l'un des énantiomères. Le monomère résiduel non consommé, d'autre part, s'enrichit en l'énantiomère de signe opposé.

Un taux de stéréosélection ( $r$ ) égal à 2,8, qui définit le choix préférentiel de l'amorceur vis-à-vis de l'un des énantiomères durant toute la polymérisation a pu être obtenu. Ce type de réaction correspond à un véritable dédoublement du monomère racémique.

Le polymère obtenu peut être séparé en deux fractions,

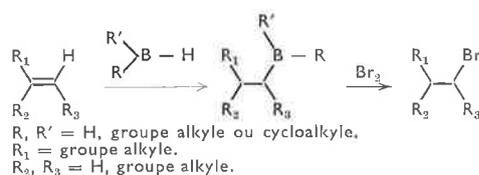
l'une correspondant à de l'homopolymère optiquement actif (poly R), l'autre constituée par du racémate (poly R + poly S). Ces deux fractions ont des propriétés physiques différentes. On peut ainsi considérer que la stéréosélection résulte d'une répartition déséquilibrée de sites stéréospécifiques du type R et du type S sur lesquels il y a homopropagation de chacun des énantiomères. La stéréospécificité des sites est confirmée par l'absence pratiquement totale d'hétéropropagation comme le montrent les spectres de R.M.N. du carbone 13.

L'emploi d'autres systèmes stéréosélectifs comme ceux dérivant de la réaction du diéthylzinc avec des alcools chiraux primaires ou secondaires confirment les résultats précédents. Toutefois les taux de stéréosélection obtenus sont plus faibles et ne dépassent pas 1,6.

(Laboratoire de chimie macromoléculaire, associé au C.N.R.S., Tour 44, 1<sup>er</sup> étage, 11, quai Saint-Bernard, 75005 Paris)

95. Étude des réactions couplées d'hydroboration et de bromation sur les microstructures polybutadiéniques et polyisopréniques, par MM. C. Pinazzi, D. Derouet et J.-C. Brosse

La bromation d'un alcène par l'intermédiaire d'une réaction d'hydroboration conduit à la formation d'un bromure d'alkyle dans lequel l'atome de brome se trouve placé en position anti-Markownikoff, selon le schéma réactionnel suivant :



Ce type de réaction couplée d'hydroboration et de bromation sur les polymères insaturés tels que les polybutadiènes-1,2 et -1,4 ou les polyisoprènes-1,4 et -3,4, peut provoquer des modifications importantes au niveau de la structure de la chaîne macromoléculaire. L'utilisation des molécules modèles des polymères précités (octène-4; éthyl-3 pentène-1; méthyl-4 octène-4; éthyl-3 méthyl-2 pentène-1) a permis de définir les différents composés susceptibles de se former par une telle réaction et de déterminer la réactivité relative de chaque microstructure. Cette étude a permis de mettre en évidence que la vitesse d'addition du brome sur les doubles liaisons carbone-carbone est plus élevée que la vitesse de rupture des liaisons carbone-bore.

(Laboratoire de chimie organique macromoléculaire, Faculté des Sciences du Mans)

96. Polymères à extrémités fonctionnelles, par MM. C. P. Pinazzi, G. Lescuyer, J. C. Rabadeux et A. Pleurdeau

Deux types de réactions de modification chimique des polymères sont envisagés : fixation de groupements fonctionnels aux extrémités de polyalcadiènes et de polystyrène d'une part, et le long de la chaîne polyalcadiénique d'autre part. La désactivation carbanionique d'un polybutadiène ou d'un polyisoprène vivant, préparé par processus anionique, par action du phosgène conduit à des polyalcadiènes  $\omega$ -mono et  $\alpha,\omega$ -dichlorure d'acide. De la même façon, la désactivation directe par l'oxyde d'éthylène suivie d'une hydrolyse donne, dans le cas du polystyrène, des polymères  $\omega$ -mono et  $\alpha,\omega$ -dihydroxylés. Ceux-ci soumis à

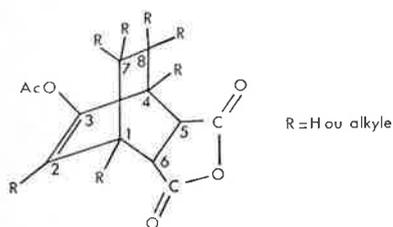
l'action d'anhydrides d'acryloyle et méthacryloyle conduisent à des polymères à extrémités acrylate et méthacrylate. Une réaction homologue, réalisée sur des polymères dont chaque motif unitaire possède une fonction hydroxyle et utilisant des chlorures d'acide insaturés comme réactifs, permet la fixation de groupements acrylate et méthacrylate le long de la chaîne macromoléculaire. Les polymères considérés dans ce dernier cas sont, soit des polyalcadiènes préalablement modifiés par une réaction couplée d'hydroboration-oxydation, soit l'alcool polyvinylique.

(Laboratoire de chimie et physicochimie organique et macromoléculaire, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Centre Universitaire du Mans, route de Laval, 72000 Le Mans)

97. Étude en spectrométrie de masse d'une série d'anhydride du type acétoxy-3 bicyclo[2.2.2]octène-2 dicarboxylique-5,6,

par MM. J. Cassan, S. Geribaidi, G. Torri et M. Azzaro

Dans toute la série de composés étudiés possédant la structure suivante



la dégradation est orientée par la fonction acétate d'énol plutôt que par la fonction anhydride d'acide. Le pic de base à  $m/e = 43$  et l'élimination de cétène sont les caractéristiques dominantes de ces spectres.

La dégradation de la fonction anhydride d'acide s'effectue soit par un mécanisme d'élimination du type retro Diels-Alder d'une molécule d'anhydride maléique, soit par perte de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ .

Si nous retrouvons pour cette série la décomposition classique des systèmes bicycliques, la présence de substituants favorise l'un ou l'autre des mécanismes de retro Diels-Alder possibles, soit l'élimination d'une oléfine (substitution en 7 et 8), soit l'élimination d'anhydride maléique (substitution en 1 et 4).

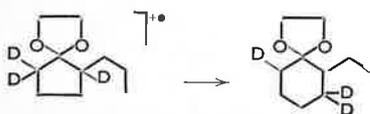
(Laboratoire de chimie physique organique, Faculté des Sciences, Campus Valrose, 06034 Nice Cédex)

98. Un exemple d'agrandissement de cycle sous impact électronique,

par MM. H. E. Audier, M. Fetizon et J. C. Tabet \*

La fragmentation des éthylène cétales de cyclopentanone et cyclohexanone est bien connue. Lorsque ces composés dérivent de cétones substituées, la formation des différents fragments peut être interprétée selon les mécanismes classiques, néanmoins l'existence de certains ions reste obscure.

Dans le but de déterminer l'origine de ces ions, des éthylène cétales ont été préparés à partir de cétones différemment deutériées. Ainsi, un nouveau mécanisme de fragmentation a été mis en évidence; en effet, l'ion moléculaire, avant de se fragmenter, se réarrange :



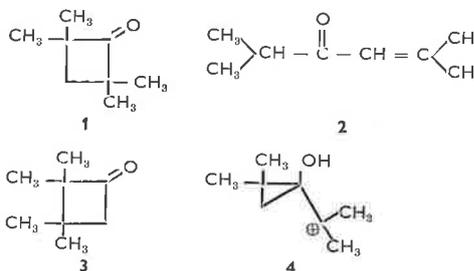
pour conduire à des ions  $m/e$  99, 100 et 129. Le réarrangement est prédominant à basse tension. Ce mécanisme permet même d'expliquer les spectres de masse d'éthylène cétales complexes (ex. dioxolane du jasmonate de méthyle). Enfin il semble plus général et s'applique aux cétones cycliques.

(Stéréochimie, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay)

99. Réactivité de cyclobutanones substituées en milieu acide fort,

par Mme F. Bourelle-Wargnier

Sous l'action prolongée de l'acide trifluoroacétique, la cyclobutanone tétrasubstituée  $\alpha, \alpha'$  **1** se transforme partiellement en cétone éthylénique **2**; cette réaction devient quantitative par addition de faibles quantités d'acide sulfurique.



La cétone dissymétrique **3**, préparée par cycloaddition directe du diméthylcétène sur l'isobutylène, et mise en présence d'acide trifluoroacétique, conduit rapidement au composé **2**.

La réaction **1**  $\rightarrow$  **2** semble pouvoir être expliquée par une suite de transpositions de Wagner-Meerwein faisant intervenir un ion intermédiaire du type cyclopropanol-1 carbénium **4**. Le comportement en milieu trifluoroacétique de cet ion **4** préparé indépendamment, constitue un argument en faveur du mécanisme proposé.

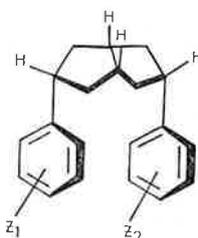
(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences de Reims)

100. Synthèse et réactivité du diphenyl-3,7 bicyclo[3.3.0]octane,

par MM. D. Gardette et J. Lhomme

De nombreux processus mettent en jeu des associations entre molécules non liées de manière covalente. Pour aborder de tels problèmes, nous avons été amenés à synthétiser des systèmes rigides permettant de fixer dans la géométrie requise les molécules capables d'interagir.

Nous décrivons la synthèse du *cis* bicyclo[3.3.0]octane réalisé en tant que système susceptible de porter deux noyaux aromatiques dans des plans parallèles à distance de contact. Nous discuterons les effets transannulaires observés dans le cas modèle le plus simple, où les substituants aromatiques sont des noyaux benzéniques.

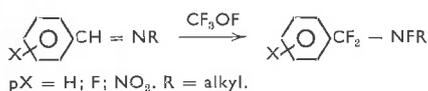


(Chimie des Substances Naturelles, Clermont-Ferrand)

101. Synthèses de N-fluoramines et de N-fluoramides à partir de CF<sub>3</sub>OF, ClO<sub>3</sub>F et F<sub>2</sub>, par MM. J. Cantacuzène \*\*, C. Michaud \*, F. Dudragne \*, J. Leroy \*\* et J.-C. Adenis \*

Les trois réactifs sont utilisés sur divers substrats afin d'obtenir des liaisons azote fluor.

1. CF<sub>3</sub>OF : Nouvelle réaction sur  $\text{>C}=\text{N}$ . Ce dérivé réagit sur les bases de Schiff pour donner des α,α-difluorofluoramines secondaires avec de bons rendements.



Les conditions de la réaction seront discutées. Une étude R.M.N. <sup>19</sup>F sera présentée. Une analyse comparative de la forme des raies conduit au ΔG<sup>+</sup> pour l'inversion de l'azote.

Des dérivés N,N-difluorés nitrés aromatiques peuvent être détectés après réaction avec CF<sub>3</sub>OF.

2. FCIO<sub>3</sub> : La synthèse de 12 dérivés N-fluorés sera présentée (9 d'entre eux sont nouveaux).

3. F<sub>2</sub> : 20 N,N-difluoramines nitrées aromatiques (10 sont nouvelles).

10 N-alkyl N-fluoramines nitrées aromatiques (nouvelle « classe » de produits) et

3 N,N-difluoro-benzamides nitrées (nouvelle « classe » de dérivés) ont été synthétisés par une méthode connue.

(\* C.E.A.-Établissement T, B.P. n° 7, 93270 Sevrans \*\* C.E.R.C.O.A., C.N.R.S., 94320 Thiais)

102. Propriétés des N-fluoramines nitrées aromatiques,

par MM. C. Michaud \*, F. Dudragne \*, J.-C. Adenis \*, G. Richoux \*, P. Batail \*\* et J. Leroy \*\*\*

Nous présentons des études R.M.N. (du proton et de <sup>19</sup>F) et RX effectués sur 30 N-fluoramines nitrées aromatiques de formule générale :



1. R.M.N. <sup>19</sup>F : quand R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>5</sub> = NO<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> = H et R<sub>6</sub> = F, le déplacement chimique de NF<sub>2</sub> n'est pas fonction de R<sub>2</sub> (avec R<sub>2</sub> = H, CH<sub>3</sub>, Cl, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>).

quand R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = NO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = H et R<sub>6</sub> = F, le déplacement chimique de NF<sub>2</sub> est fonction de R<sub>5</sub> (avec R<sub>5</sub> = H, Br, F, Cl, NO<sub>2</sub>).

quand R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>5</sub> = NO<sub>2</sub> et R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = H, nous observons une grande variation du déplacement chimique de NF<sub>2</sub>, en fonction de R<sub>6</sub>.

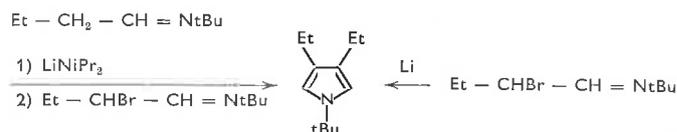
2. R.M.N. du proton : Des couplages longue distance J<sub>HCCCNF</sub><sup>β</sup> sont observés sur 15 dérivés. Les constantes sont faibles (~ 1,3 Hz). Ces couplages ont été mis en évidence par irradiation de l'azote et du fluor.

3. RX : Nous avons obtenu les dimensions de maille et le groupe d'espace de trois composés.

(\* C.E.A.-Établissement T, B.P. n° 7, 93270 Sevrans. \*\* C.E.R.C.O.A., C.N.R.S., 94320 Thiais. \*\*\* Laboratoire Pr D. Granjean, Faculté des Sciences, Rennes)

103. Action des métaux et des organométalliques sur les α-bromo-aldimines. Voie d'accès aux pyrroles, par M. P. Duhamel, Mme L. Duhamel et J.-Y. Valnot

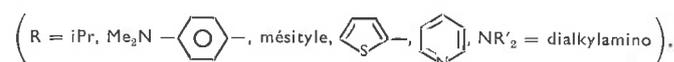
Les aldimines α-halogénées R — CHX — CH = NR', traitées par Mg, Li, RMgX conduisent à un mélange de pyrroles 1,2,4- et 1,3,4-trisubstitués, dont les proportions dépendent de la nature du métal, du solvant, et des substituants R' et X. La formation intermédiaire d'un carbanion a été envisagée. Nous avons pu vérifier que ce carbanion, par action de l'imine α-halogénée, conduisait au pyrrole.



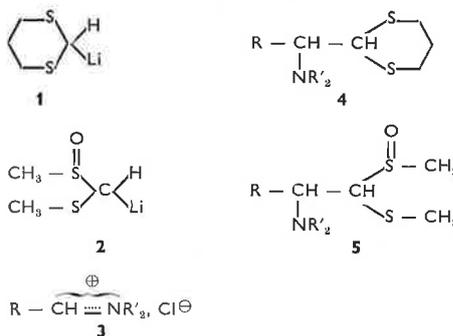
(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen, 76130 Mont-Saint-Aignan)

104. Acylation nucléophile des sels d'immoniums par le lithio-2 dithiane-1,3 et le lithio méthylthio méthylsulfoxyde méthane, par M. P. Duhamel, Mme L. Duhamel et Mlle N. Mancelle

Nous avons étudié l'action des réactifs 1 et 2 sur les sels d'immoniums 3



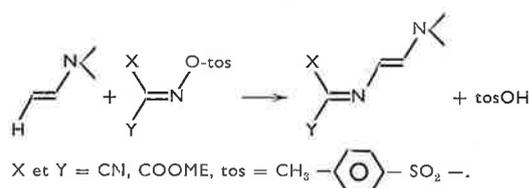
Elle conduit aux aminodithianes 4 et aux S-oxydes d'aminothioacétals 5. L'hydrolyse des composés 5 est plus aisée que celle des composés 4.



(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen, 76130 Mont-Saint-Aignan)

105. Synthèse et structure de systèmes aza-2 butadiéniques, par MM. J. P. Schoeni et J. P. Fleury

L'action des ènes-amines sur des dérivés isonitrosomaloniques p-toluènesulfonylés conduit à des systèmes aza-2 butadiéniques suivant le schéma réactionnel :



La réaction a été réalisée avec différentes ènes-amines dérivant de cétones aliphatiques ou cyclaniques, mais

également avec des diamino-1,1 éthylènes et des diènes-amines.

L'étude structurale de ces aza-2 butadiènes a montré la stabilité configurationnelle autour de la liaison azométhinique alors que l'isomérisation au niveau de la liaison éthylénique est rapide.

(École Supérieure de Chimie, Laboratoire de chimie organique générale, 3, rue A.-Werner, 68093 Mulhouse Cédex)

106. *Transferts protoniques du benzylmercaptan dans le diméthylsulfoxyde anhydre, par MM. J.-J. Delpuech et D. Nicole*

Les mécanismes de transfert suivants ont été mis en évidence :

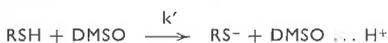
En milieu basique ( $6,8 < \text{pH} < 7,5$ ) :



(où R désigne le groupe benzyle  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2$ )

$\text{pK}_{\text{RSH}} = 14,3$  et  $k = 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

En milieu acide ( $0,4 < \text{pH} < 1$ )



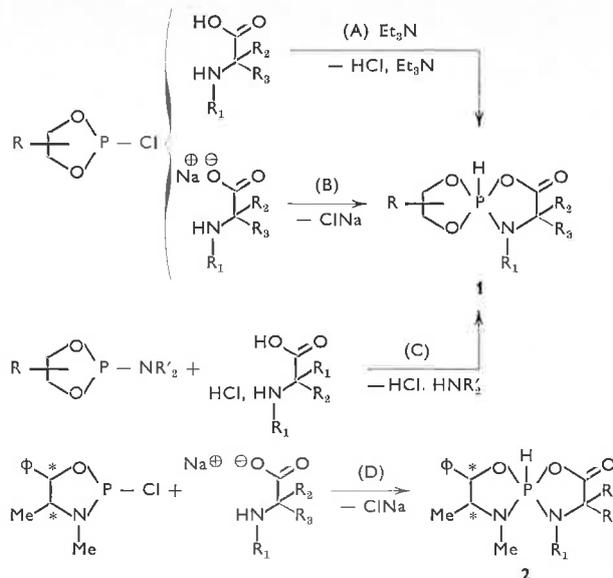
$k' = 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

L'étude se fait par R.M.N. dynamique du proton en milieu d'acidité variable et connue. Les résultats sont comparés à ceux antérieurement obtenus (J. J. Delpuech et D. Nicole, Journées de Chimie Organique 1971) dans les solvants peu dissociants : benzonitrile et nitrométhane (mécanisme différent en milieu acide; identique en milieu basique, mais 100 fois plus lent).

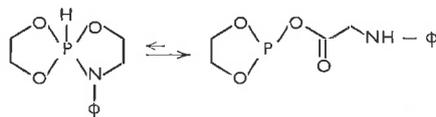
(Laboratoire de chimie physique organique, Université de Nancy I C.O. 140, 54037 Nancy Cédex)

107. *Sur quelques spirophosphoranes à liaison P — H préparés à partir d'α-aminoacides. Synthèse. Tautomérie. Étude physicochimique, par MM. A. Munoz, B. Garrigues, M. Sanchez et R. Wolf*

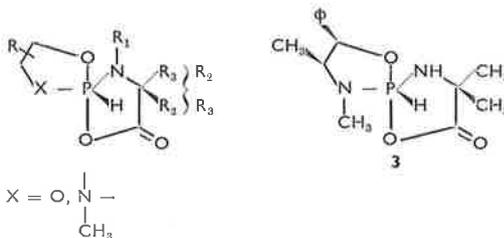
Une vingtaine de spirophosphoranes à liaison P — H de formule générale **1** et **2** ont été préparés d'après les réactions A, B, C, D dont le mécanisme sera discuté.



Dans le cas particulier  $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ , le spirophosphorane existe en équilibre avec sa forme tautomère tricoordinée :



La diastéréoisomérisation dans ces composés dont la géométrie est celle d'une bipyramide trigonale, sera discutée. Le phénomène de mutarotation, déjà mis en évidence dans le groupe pour des composés pentacoordinés du phosphore, a été retrouvé dans le spirophosphorane **3**.



(Équipe de recherche du C.N.R.S. n° 82, Laboratoire de chimie physique II, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex)

Liste des participants

(arrêtée au 1<sup>er</sup> juillet 1973)

M. Accary A.  
M. Adenis J. C.  
M. Agami C.  
M. Ahond A.  
M. Amouroux R.  
M. Angelo B.  
M. Arbelot M.  
M. Arnould J. C.  
M. Audier H. E.  
M. Aumelas A.  
Mme Avedikian A. M.  
M. Azzaro  
M. Babadjamian A.  
M. Bachelet  
M. Bacquet C.  
M. Barascut J. L.  
Mme Bardou C.  
M. Baretta A.  
M. Barnathan G.  
M. Barone R.  
M. Barrau J.  
M. Bascoul J.  
M. Bastian G.  
M. Batail P.  
M. Battioni J. P.  
M. Bauduy R.  
M. Bengsch E.

Mme Bejaud M.  
M. Bernard D.  
M. Bettahar M.  
M. Beugelmans M. R.  
M. Blic de A.  
M. Bolte J.  
M. Bouchet Ph.  
M. Bouet G.  
Mme Bourelle-Wargnier F.  
M. Bourgoïn A.  
M. Bricas E.  
Mme Brini  
M. Brosse J. C.  
M. Brown E.  
M. Brun P.  
M. Bruneton J.  
M. Burgada  
M. Cadet J.  
M. Cadiot P.  
M. Cahiez G.  
M. Calmon J.  
Mlle Capmau M. L.  
M. Cantacuzène J.  
M. Caron J. C.  
M. Carrelhas A.  
M. Carrié R.  
Mme Casadevall E.

M. Casanova J.  
M. Casara P.  
M. Cassan  
M. Castro B.  
M. Cauquis G.  
M. Cave A.  
M. Cetinkaya B.  
M. Chachatay C.  
M. Chaîneaux J.  
Mme Chaix A.  
M. Chamberland P.  
M. Chanon  
M. Chapleur Y.  
Mme Charpentier-Morize M.  
M. Chastrette M.  
M. Chebaane K.  
M. Cheminat B.  
M. Chevalier P.  
Mlle Chiron A.  
M. Chiut C.  
M. Chodkiewicz  
M. Chottard J. C.  
M. Chrétien J.  
M. Coen S.  
Mme Combrisson S.  
M. Commeyras A.  
M. Coquelet C.

Mme Coquelet  
M. Corriu R.  
M. Courtois G.  
M. Courtot P.  
M. Coutrot Ph.  
M. Crozet M. P.  
Mlle Cuvigny Th.  
Mlle Damiano J.  
M. Danion D.  
Mme Danion R.  
M. Deffieux A.  
M. Delpuech J. J.  
Mme Demuynck C.  
M. Depezay J. C.  
M. Derouet D.  
M. Descotes  
M. Deswarte S.  
M. Dhal R.  
M. Dixneuf P.  
M. Dormond A.  
M. Dormoy J. R.  
M. Dou H. J. M.  
M. Dousse G.  
M. Dreux M.  
M. Dudragne F.  
Mme Duhamel L.  
M. Duhamel P.  
M. Dumas Ph.  
M. Dusausoy Y.  
Mme Eisenstein O.  
M. Elguero J.  
M. Ephritikhine M.  
M. Fayet J. P.  
M. Felkin H.  
M. Fetizon M.  
M. Fleury J. P.  
M. Foucaud A.  
Mme Fournier F.  
M. Gallo R.  
M. Gardette D.  
M. Geneste P.  
M. Geribaldi S.  
M. Ghozland F.  
M. Giffard M.  
M. Giraud M.  
M. Godbillon J.  
M. Golfier M.  
M. Gore J.  
M. Gouin L.  
Mlle Gourmelon C.  
M. Grée R.  
Mme Grenier-Loustalot M. F.  
M. Gross B.  
M. Gruselle M.  
M. Guenot P.  
M. Guetté J. P.  
Mme Guillerez M. G.  
Mlle Guinchard Ch.  
Mme Guyot M.  
M. Hamelin J.  
M. Hatem J.  
M. Hedayatullah M.  
M. Heissler D.  
M. Huet J.  
M. Husson H. P.  
M. Huynh Dinh  
M. Igolen J.  
M. Imbach J. L.  
M. Infarnet Y.  
Mme Jacquesy R.  
M. Jacquesy J. C.  
M. Jacquier R.  
M. Jantzen R.  
M. Jorjeau R.  
M. Julia M.  
M. Julliard M.  
M. Jullien H.  
M. Kakis F.  
M. Kam B. L.  
M. Kan C.  
M. Karnojitzky V.  
M. Kergomard A.  
M. Kieffer R.  
M. Klæbe A.  
Mme Kolb A.  
M. Koudsi Y.  
Mme Kraus Cl.  
Mlle Kyriakakou G.  
M. Lablache-Combiar A.  
M. Lacrampe J.  
M. Lang M.

M. Langlois Y.  
M. Lappert F.  
M. Largeau Cl.  
M. Laronze J. Y.  
Mme Laronze-Fontaine J.  
Mlle Laroussinie A.  
Mme Laurent E.  
M. Laurent A.  
M. Laroue J.  
M. Leblanc J. C.  
M. Lebreton  
M. Lecoq J. C.  
M. Lefevre F.  
M. Lefort D.  
M. Lefour J. M.  
Mlle Legris C.  
M. Leguern D.  
M. Lematre J.  
M. Le Men J.  
Mme Le Men-Olivier  
M. Lemoigne F.  
Mlle Le Plouzenec M.  
Mlle Le Roux  
M. Leroux Y.  
M. Leroy J.  
M. Le Quang  
M. Le Saint J.  
M. Lescuyer G.  
M. Le Tutour B.  
M. Levisalles  
M. Levy J.  
M. Leyendecker  
M. Lhomme J.  
M. Lukacs G.  
Mlle Mancelle N.  
Mme Mankowski R.  
M. Mansuy D.  
M. Martin G. J.  
M. Massol M.  
Mme Matarasso-Tchiroukhine E.  
M. Mathieu J.  
M. Maumy  
M. Mauze B.  
Mme Mayrargue J.  
M. Mesli A.  
M. Metzger P.  
M. Michaud  
M. Micheau J. C.  
Mme Miginiac L.  
M. Miginiac Ph.  
M. Milcent R.  
M. Mjocque M.  
M. Mion L.  
M. Moise C.  
M. Molho D.  
Mlle Mondon M.  
Mlle Montebruno M.  
M. Moreau J.  
M. Moreau S.  
M. Morel G.  
M. Mornet R.  
M. Mouvier G.  
M. Munoz A.  
M. Muterrer F.  
M. Muzart J.  
M. Najm S.  
M. Naulet N.  
M. Nicole D.  
M. Nguyen Kim Cuong  
M. Nguyen Trong Anh  
M. Normant J. F.  
M. Olomucki M.  
Mme Ouannes C.  
Mme Paillous N.  
M. Panico R.  
M. Pancuse  
Mlle Pardo M. C.  
M. Patoiseau J. F.  
M. Perichaud A.  
Mme Perichaud L.  
M. Perlat C.  
M. Perry M.  
M. Pete J. P.  
M. Phan Tan Luu  
M. Pichon R.  
M. Pilismowski L. F.  
M. Pinazzi C.  
M. Piriou F.  
M. Pleurdeau A.  
M. Plouin D.  
M. Poignant S.

M. Poite J. C.  
M. Pernet J.  
M. Potier P.  
M. Quaegebeur J. P.  
M. Rabadeux J. C.  
M. Rabeller C.  
M. Racois A.  
M. Ragault M.  
Mme Ragoussis V.  
M. Ranjon A.  
M. Renard  
M. Reverdy G.  
M. Richoux G.  
M. Ricolleau G.  
M. Rigaudy J.  
M. Rio G.  
M. Rivière P.  
M. Robert A.  
M. Robert J. F.  
M. Rocquet F.  
M. Roggero J. P.  
M. Ronfard-Haret J. R.  
M. Roques B.  
Mme Roumestan M. L.  
M. Roussel C.  
M. Rousset A.  
M. Roussi G.  
Mme Roux-Schmitt M. C.  
M. Rumin R.  
M. Salaun J. Y.  
M. Sanchez M.  
M. Sangare  
M. Satge J.  
M. Savard J.  
M. Savignac Ph.  
M. Schoeni J. P.  
Mlle Segard C.  
M. Selve C.  
M. Sevin A.  
Mme Seyden-Penne J.  
M. Sigwalt P.  
M. Simonet J.  
Mme Simonnin M. P.  
M. Sinou D.  
M. Smolikienwich A.  
M. Soula D.  
M. Spassky N.  
M. Stein J. L.  
M. Stella L.  
M. Stephan E.  
M. Streith J.  
M. Subit M.  
M. Surzur J. M.  
M. Swierczewski G.  
Mme Szabo P.  
M. Tabet J. C.  
M. Tadayoni Rahim  
M. Taillades J.  
M. Tapiero C.  
M. Tanielian Ch.  
M. Tardivel R.  
M. Teoule R.  
M. Tirouflet J.  
M. Tonnard F.  
M. Tordeux  
M. Torri G.  
M. Touet J.  
Mme Tran Huu Dau M. E.  
M. Trost B. M.  
M. Turro N.  
M. Ugo R.  
M. Umpleby J. D.  
M. Valla A.  
M. Valnot J. J.  
M. Vaultier M.  
M. Verdier A.  
M. Vernin G.  
Mlle Vessière A.  
M. Vevet J. P.  
M. Villardi G. de  
M. Villieras J.  
Mme Vo Quang L.  
M. Vo Quang Y.  
M. Waegell B.  
M. Wakselman C.  
Mlle Willig B.  
Mme Wilson M.  
M. Wolf R.  
M. Wolkonski Z. W.  
M. Xicluna A.  
M. Zahra J. P.

## Division de chimie analytique

### Section d'Orléans

#### A. Journée du vendredi 21 septembre 1973

Cette Journée, organisée par le Groupe de radiochimie analytique et la Section d'Orléans, se tiendra à l'U.E.R. des Sciences exactes et naturelles d'Orléans-la-Source (Amphithéâtre n° 3, près du lac). Le programme est le suivant :

9 h 30, M. S. May (D.R.A./S.A.E.C.N.I. du C.E.A. et Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») et M. M. Valladon (Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique du C.N.R.S. et Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») : *Compte rendu du Troisième Symposium sur les développements récents en analyse par activation neutronique (2-4 juillet 1973 à Cambridge).*

10 heures, Discussion.

10 h 10, Mlle N. Renault (Groupe de recherches de radiochimie analytique du C.N.R.S. et Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») : *Étude de la fixation des éléments de la première série de transition sur le dioxyde d'étain en milieu hydro-organique.*

10 h 30, M. A. Kohn (Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique du C.N.R.S. et Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») : *Dosage de l'oxygène au moyen des hélions 3 de 17 MeV dans Cu, CuZn, ZnTe, Co, Ag.*

10 h 50, Mlle A. Moreau (Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique du C.N.R.S. et Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») : *Analyse d'échantillons d'argent par activation dans les protons de 11 MeV.*

11 h 10, M. P. Benaben (Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique du C.N.R.S. et Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») : *Analyse d'impuretés dans le cobalt par activation au moyen de protons de 11 MeV.*

11 h 30, M. Ph. Albert (C.N.R.S., Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue ») : *L'utilisation du cyclotron d'Orléans en analyse par activation.*

14 h 30, Visite du Laboratoire du cyclotron du C.N.R.S. d'Orléans-la-Source.

Pour les participants qui le désireraient, il sera possible de déjeuner en commun au Restaurant du C.N.R.S. Prière de s'inscrire pour le déjeuner auprès du Secrétariat du Laboratoire du cyclotron C.N.R.S. 45045 Orléans Cédex (Téléphone : 66.29.46 à Orléans) avant le 19 septembre.

Pour tous renseignements :  
Laboratoire d'analyse par activation « Pierre Sue »,  
Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Bâtiment 37,  
B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette.

#### Résumés des communications

*Étude de la fixation des éléments de la première série de transition sur le dioxyde d'étain en milieu hydro-organique,*  
par Mlle N. Renault

Nous avons étudié la modification des propriétés d'échange d'ions du dioxyde d'étain par la présence de

solvants non aqueux de faible constante diélectrique (acétone, dioxanne...). Notre étude nous a montré que les coefficients de distribution de ces éléments ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) se classaient, pour une concentration donnée en solvant et en l'absence d'ions complexants, comme les constantes d'équilibre de la réaction :



Notre conclusion confirme donc les résultats de Donaldson et Fuller et permettent d'étendre ce mode d'action du dioxyde d'étain aux milieux mixtes.

*(Groupe de recherches de radiochimie analytique, Laboratoire Pierre-Sue, C.E.N. Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette)*

*Dosage de l'oxygène au moyen des hélions 3 de 17 MeV dans Cu, CuZn, ZnTe, Co, Ag,*  
par M. A. Kohn

Par activation dans les hélions 3, l'oxygène 16 donne du fluor 18 radioactif de 110 mn de période et émetteur  $\beta^+$  pur par les réactions :



Dans la plupart des cas, le problème majeur est la séparation chimique du fluor car le dosage par spectrométrie  $\gamma$  directe n'est pas possible. Deux méthodes de séparation ont été utilisées dans les cas où cela était possible : une extraction par solvant et une fixation sur oxyde minéral. Nous montrerons les avantages et les inconvénients de ces deux méthodes et nous exposerons les résultats obtenus.

*(Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique et Laboratoire Pierre-Sue, C.E.N. Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette)*

*Analyse d'échantillons d'argent par activation dans les protons de 11 MeV,*  
par Mlle A. Moreau

L'analyse instrumentale par spectrométrie  $\gamma$  d'échantillons d'argent irradiés dans les protons de 11 MeV nous a permis de doser une quinzaine d'éléments traces et de déterminer des limites de sensibilité pour une vingtaine d'autres.

Nous avons mis au point une séparation chimique pour abaisser un certain nombre de ces limites.

Trois sortes d'échantillons ont été analysées par ces deux méthodes :

argent commercial non purifié, argent commercial ayant subi un premier affinage par électrolyse, et argent pur ayant subi deux électrolyses.

*(Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique et Laboratoire Pierre-Sue, C.E.N. Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette)*

*Analyse d'impuretés dans le cobalt par activation au moyen de protons de 11 MeV,*  
par M. P. Benaben

Les protons de 11 MeV permettent d'effectuer le dosage instrumental de traces d'impuretés dans le cobalt car ce métal s'active très peu dans ces conditions d'irradiation.

Dans un premier temps, nous envisageons donc les possibilités offertes par la spectrométrie gamma directe. Nous montrerons ensuite la nécessité d'effectuer des séparations chimiques avant la spectrométrie gamma, pour doser de nouvelles impuretés

ou améliorer les limites de détection d'impuretés déjà dosées en analyse instrumentale.

*(Groupe d'application des réactions nucléaires à l'analyse chimique et Laboratoire Pierre-Sue, C.E.N., Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette)*

### **B. Journées de chromatographie en phase liquide Paris, 18 et 19 octobre 1973.**

Les Journées de chromatographie en phase liquide de la Société Chimique de France se tiendront les 18 et 19 octobre 1973 à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (10, rue Vauquelin, 75005 Paris). Trois sujets d'actualité en chromatographie en phase liquide seront abordés. Le programme de ces journées est le suivant :

#### **Jeudi 18 octobre**

*Thème A : Chromatographie de perméation sur gels rigides et non rigides.*

9 heures, Allocution de M. F. Pellerin, Président de la Division de chimie analytique de la S.C.F.

9 h 05, A. J. de Vries (Rhône-Progil, Centre de recherches de la Croix-de-Berny) :  
*Mécanismes et pouvoir séparateur de la chromatographie d'exclusion stérique.*

9 h 45, R. Peyrouset et R. Panaris (S.N.P.A., Centre de recherches, Lacq) :  
*La chromatographie préparative de perméation sur gel.*

10 h 25 à 10 h 45, Pause.

10 h 45, D. Hertzog (Waters Associates S.A., Le Bourget) :  
*Évaluation des phases stationnaires pour la chromatographie de perméation sur gel.*

11 h 20, Mme Z. Gallot (Centre de recherches sur les macromolécules, C.N.R.S., Strasbourg) :  
*L'utilisation du détecteur viscosimétrique pour la caractérisation de polymères et de molécules de faible masse.*

15 heures, Mme M. Rinaudo (Centre de recherches sur les macromolécules végétales, C.N.R.S. Grenoble) :  
*Mise au point sur l'application de la chromatographie de perméation sur gel dans le domaine des polysaccharides.*

15 h 40, R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris) :  
*Quelques aspects de l'application de la chromatographie de perméation sur gel dans le domaine des enzymes et autres protéines, des peptides.*

16 h 10, G. Dirheimer (Faculté de Pharmacie, Strasbourg) :  
*Comparaison de la chromatographie de perméation et des autres types de chromatographie pour le fractionnement des acides ribonucléiques, des oligonucléotides et de leurs dérivés.*

16 h 50 à 17 h, Pause.

17 heures, E. Boschetti, R. Tixier et J. Uriel (Laboratoires de recherches de l'Industrie Biologique Française, Gennevilliers et Unité de chimie des protéines, Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer, Villejuif) :  
*Chromatographie de perméation sur gels d'acrylamide-agarose.*

17 h 35, J. Dupéron (Jarre-Jacquín, Paris) :  
*Filtration sur gel en couche mince.*

#### **Vendredi 19 octobre**

*Thème B : Mécanismes de séparation en chromatographie en phase liquide.*

9 heures, Mlle Y. Wormser (Laboratoire de chimie IV bis, Université Paris VI) :  
*Application de la chromatographie sur gel à l'étude d'un équilibre chimique.*

9 h 35, Mlle M. Viricel et A. Lamotte (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :  
*Recherche du solvant en chromatographie d'adsorption sur silice pour des solutés donneurs : utilisation de relations établies entre l'affinité d'adsorption du soluté, sa structure moléculaire et la nature du solvant.*

10 h 05, Démonstrations et explications particulières d'appareils dans la salle d'exposition.

11 h 25, Mlle C. Gonnet et A. Lamotte (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :  
*L'influence de la vapeur du solvant et les phénomènes de démixtion en chromatographie sur couches minces.*

15 heures, R. L. Munier, B. Faivre et A. M. Driapier (C.N.R.S., Institut Pasteur) :  
*Autochromatographie de composants des solvants mobiles.*  
*Thème C : Chromatographie en phase liquide sous haute pression.*

15 h 25, J. P. Nicolas, A. Lamotte et M. Porthault (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :  
*Transposition en colonnes sous pression de systèmes chromatographiques mis au point sur couches minces.*

15 h 50, B. Coq, M. Lemar et M. Porthault (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :  
*Analyse de dérivés nitrés phénoliques et d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires par chromatographie en phase liquide sous pression.*

16 h 15 à 16 h 30, Pause.

16 h 30, P. Lutz et A. Jardy (Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris) :  
*Dissymétrie des pics d'éluion en chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse.*

16 h 55, D. Hertzog (Waters Associates S.A., Le Bourget) :  
*Les phases pelliculaires en chromatographie en phase liquide sous haute pression.*

17 h 20, Y. Benard (Société Recomat, Paris) :  
*Évolution de l'appareillage en chromatographie en phase liquide sous haute pression.*

17 h 45, M. Leblois (Reeve Angel-France, Rungis) :  
*Les remplissages de colonnes pour la chromatographie à haute performance.*

18 h 10, H. Schrenker (Hewlett-Packard, Orsay) :  
*Nouveaux aspects sur les détecteurs en chromatographie liquide sous haute pression.*

Les résumés des communications seront publiés dans le numéro d'octobre.

Une exposition d'appareils et de produits pour chromatographie en phase liquide sous toutes ces formes (perméation sur gel, adsorption, partage, échange d'ions, sur colonnes sous faible, moyenne ou haute pression, sur feuilles, sur couches minces) aura lieu simultanément avec la participation (annoncée au 6 juillet) des Établissements : Céra-Labo, Daillet, Du Pont de Nemours-France, I.C.N.-ParisLabo, Perkin-Elmer, Quickfit S.A., Récomat-Chromatech, Reeve Angel-France, Roucaire, Sedere, Seive, Soparès, Techmation, Touzart et Matignon, Varian S.A., Waters Associates S.A. Cette exposition se déroulera pendant les deux journées (18 et 19 octobre) entre 9 et 12 heures et 14 et 18 heures. Une séance spéciale de présentation d'appareils (avec démonstrations éventuelles) aura lieu le vendredi 19 entre 10 h 5 et 11 h 25.

Le programme des Journées sera fourni, après le 20 septembre 1973, aux personnes qui auront adressé une demande écrite à l'un des animateurs du Groupe d'Étude de la Chromatographie en phase liquide de la S.C.F. (M. R. L. Munier, Institut Pasteur, 28, rue du Dr-Roux, 75015 Paris, ou Mlle C. Laroche, Laboratoire central de la préfecture de police, 39 bis, rue de Dantzig, 75015 Paris). L'inscription à ces Journées n'est pas nécessaire.

### **Division de chimie physique et chimie minérale Journées d'octobre 1973**

Ces journées auront lieu, le jeudi 18 et le vendredi 19 octobre, dans l'amphithéâtre Henri-Mineur de l'institut d'Astrophysique, 98 bis, boulevard Arago, 75005 Paris.

Diverses techniques récentes appliquées à la chimie minérale seront présentées et illustrées en vue de leur diffusion auprès de chercheurs inorganiciens qui n'en sont pas spécialistes.

Le programme de ces journées est le suivant :

#### **Lundi 8 octobre**

9 h 15, (1) MM. A. P. Chatrousse et R. Schaal :  
*Application de méthodes de cinétique rapide à la chimie inorganique en solution.*

10 h 15, (2) M. J. Amossé :  
*Introduction aux méthodes impulsives d'étude des systèmes électrochimiques rapides.*

11 h 15, (3) M. B. Nguyen :  
*Étude de quelques systèmes métalliques rapides en solution aqueuse : Cu/Cu(I), Cd/Cd(II), Pb/Pb(II).*

11 h 45, (4) M. J. Amossé :  
*Étude cinétique de la réaction  $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$  sur électrodes monocristallines et polycristallines.*

14 h 15, (5) M. B. Jouffrey :  
*Microscopie électronique à haute résolution et à haute tension*

15 h 15, (6) M. G. Schiffmacher :  
*La microscopie électronique à haute résolution : un nouveau moyen d'étude des structures cristallines.*

16 h 15, (7) MM. M. Destriau, G. Dorthe et C. Soullignac :  
*L'utilisation en cinétique de la spectroscopie à balayage rapide.*

#### **Mardi 9 octobre**

9 h 15, (8) M. R. Rosset :  
*La chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse et ses applications en chimie analytique inorganique.*

10 h 15, (9) M. M. Porthault :  
*Chromatographie liquide-liquide sous haute pression de divers cations.*

11 h 15, (10) M. J. Lemerle :  
*L'ultra centrifugation analytique et ses applications en chimie minérale.*

#### **Résumés des communications**

1. *Application de méthodes de cinétique rapide à la chimie inorganique en solution,*  
par MM. A. P. Chatrousse et R. Schaal

Au cours de ces dernières années les travaux de recherches portant sur les cinétiques de réactions rapides ont connu un développement très important. Ces études cinétiques permettent en effet une meilleure compréhension de certains phénomènes et plus particulièrement des mécanismes de réaction par la détermination de différents paramètres : constantes de vitesse et d'équilibre, énergie d'activation...

Ces méthodes de cinétique rapide uniquement utilisées à l'origine pour des études biochimiques commencent à l'être en chimie organique et inorganique. Le principe du flux stoppé, employé pour la première fois en 1934 par Roughton, et actuellement technique couramment employée, consiste à interrompre brusquement l'écoulement d'un mélange de deux réactifs et à suivre l'évolution de ce mélange spectrophotométriquement. Les plus grandes vitesses de réactions atteintes, limitées par le temps de mélange des réactifs (2 à 3 ms) sont de l'ordre de 10 millisecondes. Les réactions plus rapides peuvent être étudiées à l'aide d'une méthode de perturbation telle que celle du « saut de température » dans laquelle on étudie la mise en équilibre d'un système perturbé par une brutale élévation de la température obtenue par la décharge d'un condensateur dans la chambre d'observation d'un spectrophotomètre. On a pu ainsi étudier des réactions dont la durée est de l'ordre de la microseconde. Enfin le couplage de ces deux méthodes permet d'étendre les domaines d'utilisation aux réactions non équilibrées dont la durée est de quelques millisecondes et plus, mais possédant des réactions intermédiaires plus rapides. Divers exemples d'application de ces méthodes seront décrits.

(Laboratoire de chimie physique A, Université de Bordeaux)

6. *La microscopie électronique à haute résolution : un nouveau moyen d'étude des structures cristallines,*  
par M. G. Schiffmacher

Le pouvoir de résolution des microscopes électroniques qui était d'une vingtaine d'ångströms il y a quelques années, est maintenant de l'ordre de deux ångströms, valeur proche de la limite théorique pour des électrons de 100 kV.

Il devient donc possible d'observer des images de réseau pour des composés variés. Ces images n'étaient jusqu'à présent obtenues que pour quelques composés exceptionnels présentant de grandes distances interréticulaires.

Les images de réseau se forment par interférence entre le faisceau direct et un ou plusieurs faisceaux diffractés ; l'image peut être unidimensionnelle si les faisceaux sont diffractés par la même famille de plans réticulaires, ou

bidimensionnelle lorsque les faisceaux sont diffractés par deux familles de plans. Les conditions expérimentales sont assez sévères tant du point de vue appareillage (stabilité électrique et mécanique) que du point de vue échantillon (épaisseur, orientation). Certains cas peuvent prêter à confusion : images moirées par exemple. La visualisation directe du réseau cristallin est une technique prometteuse pour la détermination de certaines structures. On a déjà pu observer différents types de défauts au niveau du plan atomique (en particulier : défauts de Wadsley) et mettre en évidence les phénomènes d'intercroissance syntaxique.

*(Laboratoire des terres rares du C.N.R.S.)*

#### 7. L'utilisation en cinétique de la spectroscopie à balayage rapide,

par MM. M. Destriau, G. Dorthe et C. Soullignac

Avec un spectroscope dont les durées de balayage peuvent aller de 1 à 100 ms, nous avons identifié différents émetteurs dans une série de processus relativement rapides et nous en avons suivi les cinétiques.

Dans la décomposition de  $N_2O$  (<sup>1</sup>), les trois principaux émetteurs sont  $O_2(3\Sigma_u^+)$ ,  $O_2(^3\Sigma_u^-)$  et  $NO_2^*$ . Le deuxième n'apparaît qu'en régime explosif. Les émissions dues aux deux premiers précèdent celles dues au troisième.

La réaction  $H_2 - N_2O$  présente une anomalie dans la variation de sa vitesse avec la température, connue sous le nom de « coefficient négatif de température ». Or précisément, les émissions ne sont pas les mêmes dans le domaine de températures et de pressions dans lequel se produit cette anomalie.

Dans la décomposition d'explosifs primaires (azoture et styphnate de plomb), on a mis en évidence un grand nombre d'émetteurs dus, soit à la décomposition brutale du solide lui-même, soit au passage du choc produit par celle-ci dans le milieu ambiant.

De nombreux systèmes peuvent être étudiés par cette méthode. En l'utilisant, on doit pouvoir tester un très grand nombre de mécanismes cinétiques produisant, soit des chimiluminescences, soit des émissions thermiques.

*(Laboratoire de chimie physique, Faculté des Sciences, 351, Cours de la Libération, 33 Talence)*

#### 8. La chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse et ses applications à la chimie analytique inorganique,

par M. R. Rosset

La chromatographie d'échange d'ions occupe une place importante en analyse inorganique en ayant souvent permis des séparations extrêmement difficiles telles celles des terres rares ou des actinides. Toutefois pendant longtemps elle n'a pas échappé à la critique majeure que l'on faisait à la chromatographie en phase liquide en général : la lenteur des séparations, puisque les vitesses d'élution habituellement utilisées se situaient entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  cm.s<sup>-1</sup> soit quelques millilitres à quelques dizaines de ml/h.

Actuellement cette méthode connaît un renouveau par l'emploi de résines permettant d'opérer à des vitesses beaucoup plus élevées de l'ordre du cm.s<sup>-1</sup>. Il s'agit, en l'occurrence, soit de résines de très faible granulométrie et de répartition aussi homogène que possible (par exemple 10-15  $\mu$ m) soit des résines pelliculaires avec lesquelles les échanges résine-solution sont beaucoup plus rapides qu'avec les résines traditionnelles et autorisent de ce fait des débits élevés. Toutefois, l'emploi de ces fines particules à débit élevé entraîne des pertes de charge en colonne importantes d'où

la nécessité d'opérer sous haute pression (et le terme autrefois utilisé de « chromatographie sous haute pression »).

L'influence des différents facteurs : diamètre des particules, débit, température, nature de la résine, sur l'efficacité des séparations chromatographique est discutée ainsi que leurs conséquences sur la perte de charge et par voie de conséquence sur la technologie de la méthode.

On passe en revue les principales applications de la chromatographie d'échange d'ions dans le domaine de l'analyse inorganique (lanthanides, actinides, éléments de transitions, alcalins et alcalino-terreux, anions variés) en soulignant par ailleurs l'intérêt tout particulier de cette technique lors des séparations d'éléments radioactifs où la grande vitesse réduit l'exposition des résines au rayonnement et où la haute pression en augmentant la solubilité des gaz de radiolyse limite les effets désastreux habituels des bulles de gaz sur l'efficacité des colonnes chromatographiques.

*(Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris)*

#### 9. Chromatographie liquide-liquide sous haute pression de divers cations,

par M. M. Porthault

Il est tout d'abord présenté une brève comparaison entre les séparations de certains cations par échanges d'ions sous pression, par chromatographie de chélates en phase gazeuse et par chromatographie liquide-liquide à pression élevée de chélates  $\beta$ -dicétoniques.

Les auteurs exposent leurs résultats actuels dans cette troisième possibilité qui s'avère utile en particulier dans certaines applications où une extraction préalable à partir de milieux complexes est nécessaire.

Ils discutent de la mise au point du système chromatographique sur colonne en corrélation avec les résultats obtenus en chromatographie sur couches minces :

des moyens de détection photométrique d'une part, polarographique d'autre part, et des possibilités d'amélioration de telles séparations.

*(Groupe de recherches en chromatographie, Laboratoire de chimie analytique III, Université de Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69 Villeurbanne)*

#### 10. L'ultracentrifugation analytique et ses applications en chimie minérale,

par M. J. Lemerle

Le comportement d'une particule placée dans un champ de forces centrifuges est déterminé par l'intensité de ce champ, par le coefficient de frottement, par la charge et par le potentiel chimique de la particule.

L'ultracentrifugation permet donc d'obtenir des informations sur la masse des particules qui sédimentent, sur le potentiel chimique et sur les grandeurs dépendant du coefficient de frottement. L'éventail des masses molaires mesurables est très grand allant de la masse de l'hydroxoantimoniate de potassium ( $M = 262$ ) à celle de l'acide antimonique  $\beta$  ( $M_w \simeq 510^6$ ). Différentes techniques permettent de déterminer les masses molaires des espèces en solution suivant que les mesures sont faites thermodynamiquement à l'équilibre (équilibre de sédimentation) ou non (vitesse de sédimentation) ou en transition vers l'équilibre (méthode d'Archibald).

Quand les molécules dissoutes ne sont pas moléculairement homogènes il est possible, quand les conditions ne sont pas trop défavorables, de déterminer la répartition des masses molaires du soluté. L'utilisation des centrifugations isopycniques (à l'équilibre ou non)

permet d'isoler alors différents constituants d'un mélange hétéromoléculaire. Les renseignements obtenus à partir de l'ultracentrifugation analytique ne sont pas limités à la détermination des masses molaires mais permettent aussi d'obtenir des données relatives aux formes des molécules, à leurs interactions réciproques et avec le solvant et peuvent même être utilisés à la détermination de cinétique de réactions.

(Laboratoire de chimie III, associé au C.N.R.S., n° 146, 8, rue Cuvier, 75005 Paris, Université de Paris VI)

### **Section de Reims**

#### **Journée du mercredi 10 octobre 1973**

La Section de Reims, organise le 10 octobre, une *Journée de chimie minérale et de géochimie*, qui se tiendra dans l'amphithéâtre E de la Faculté des Sciences de Reims (Moulin de la Housse).

Le programme est le suivant :

10 h 30, J. Faucherre (Laboratoire de chimie minérale, Université Paris VII) :

*Les éléments « traces » en géochimie.*

14 h 15, M. Treuil (Département des sciences de la terre, Faculté des Sciences d'Orléans) :

*L'analyse par activation. Application à l'étude du comportement des éléments en traces dans les processus magmatiques.*

15 heures, R. Vie le Sage (Laboratoire de chimie minérale Université Paris VII) :

*L'analyse par spectrométrie de fluorescence X : Dosage des éléments majeurs dans les roches.*

15 h 45, G. Michard (Laboratoire de géochimie des eaux, Université Paris VII) :

*L'analyse par « Absorption atomique ». Application à des problèmes de géochimie marine.*

Pour tous renseignements, s'adresser à Mme D. Laforgue, Présidente de la Section, Laboratoire d'électrochimie, Fac. des sciences, Moulin de la Housse, B.P. 347, 51062 Reims-Cédex. Tél. (26) 47-82-61.

---

### **Communiqués S.C.F.**

#### **Division de chimie analytique**

##### **Groupe de thermodynamique expérimentale**

Comme cela a été annoncé au début de l'année, une rencontre informelle aura lieu, à Grenoble (Domaine Universitaire de Saint-Martin-d'Hères) les 11 et 12 octobre prochains, sur le thème :

*Thermodynamique des composés inorganiques à haute température.*

Le but de cette rencontre, organisée en collaboration avec la Section de Grenoble, est de permettre une mise au point sur les travaux récents concernant

1. La non stœchiométrie : oxydes, carbures, nitrures, alliages métalliques, ... (aspects expérimental et théorique).
2. Les chaleurs spécifiques de phases condensées.
3. Les grandeurs thermodynamiques des alliages liquides et solides.
4. Les corrélations grandeurs thermodynamiques-transformation de phase.

Les personnes souhaitant recevoir le programme définitif des conférences et communications voudront bien en avertir M. Jean-Claude Mathieu, E.N.S.E.E.G., Domaine Universitaire, 38401 Saint-Martin-d'Hères. Celles qui souhaitent présenter une communication lui feront parvenir le titre de leur contribution, un résumé de quelques lignes et le texte complet (frappe machine, format 21 × 29,7) avant le 20 septembre.

### **Division de chimie physique et minérale**

#### **Journée du vendredi 23 novembre**

La Division organise, conjointement avec la Commission de spectroscopie photoélectronique du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et Physicochimiques d'Analyse (G.A.M.S.), une Journée consacrée à la spectroscopie photoélectronique (E.S.C.A.). Celle-ci se tiendra le vendredi 23 novembre dans la salle des conférences du Laboratoire National d'Essai, 12, rue Gaston-Boissier, 75015 Paris.

La réunion comprendra deux conférences d'introduction à cette méthode, l'une de Mme Escard (C.N.R.S.) et l'autre de M. C. K. Jørgensen, de l'Université de Genève, ainsi que plusieurs communications issues de travaux de recherche originaux en spectroscopie photoélectronique ultraviolette et rayons X (E.S.C.A.).

#### **Journée de décembre**

La Division organisera une réunion consacrée *aux modèles reliant les propriétés microscopiques et structurales aux propriétés physiques.*

Le programme et la date en seront communiqués ultérieurement. Les personnes qui auraient des travaux de recherche originaux à y présenter sont priées de se mettre en rapport dès que possible avec le Secrétaire de la Division, M. P. Besançon, Laboratoire de chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, 75005 Paris.

### **Division de l'enseignement de la chimie**

#### **Compte rendu de l'Assemblée annuelle**

Lors de l'Assemblée générale de la Société Chimique de France (Marseille 23, 24 et 25 mai 1973) cinq communications concernant l'enseignement proprement dit de la chimie ont été présentées, qui témoignent de la poursuite de l'activité de recherche des enseignants du supérieur dans le domaine de la pédagogie. Elles s'inscrivaient bien dans la ligne de celles présentées l'an dernier à Lille.

Il apparaît de plus en plus que c'est au niveau d'équipes d'enseignants que peuvent être envisagées et menées à terme des expériences de rénovation. En effet, aussi bien leur élaboration que leur application constituent une charge qui ne peut être assurée par une seule personne, soit à cause de l'ampleur des facteurs à prendre en compte pour penser l'expérience (définition des objectifs, motivation des étudiants, stratégie, etc.), soit à cause de la multiplicité des contacts qu'il faut assurer avec les étudiants pour passer à la réalisation pratique. L'idée directrice de toutes les tentatives est qu'il faut finalement plus s'occuper des étudiants que de la perfection du système d'enseignement. Les expériences pédagogiques « coûtent » du temps ; il faut actuellement être un enseignant passionné pour les entreprendre et conduire parallèlement un travail de recherche scientifique normal. Souhaitons que cette activité qui, si elle s'éteignait conduirait à un éloignement de

l'enseignement de la chimie de certains de nos collègues, soit reconnue à sa juste valeur.

Les quatre autres communications d'information avaient pour but de faire le point sur la Commission Larrigue, l'enseignement de la chimie aux U.S.A., la prospective de l'enseignement de la chimie au niveau européen et la formation permanente. Les problèmes abordés dans ce cadre débordant l'enseignement de la chimie ont été longuement discutés.

Ces échanges de vues ont eu le mérite de porter l'accent sur des questions qui surgiront à court terme, en particulier sur le rôle de l'Université dans l'éducation permanente.

Enfin, une discussion centrée sur l'éthique et la déontologie de la thèse en chimie a clos cette réunion.

Le Président de la Division de l'enseignement de la chimie exprime encore une fois ses remerciements aux conférenciers et aux nombreux participants pour leur contribution spontanée à l'activité de la Division.

R. Collonge et R. Guillaumont

On trouvera ci-dessous le résumé de l'exposé présenté par M. H. Latreille (I.N.S.A. Chimie, Lyon).

### Tendances actuelles dans l'enseignement de la chimie aux U.S.A.

Les *techniques* employées outre-Atlantique par les professeurs de chimie sont nombreuses : travail autonome, coopération Université-Industrie, emploi des ordinateurs, magnétoscopes, films en cassettes, etc... Mais ce qui frappe le plus l'enseignant français qui va aux U.S.A., c'est le soin avec lequel chaque expérience pédagogique est soumise à *évaluation*. L'autonomie des établissements et le nombre considérable d'étudiants facilitent la comparaison systématique de groupes-cobayes et de groupes-témoins.

Cette mise en œuvre proprement scientifique fait ressortir l'importance des questions préalablement posées avec un pragmatisme typiquement américain : « quels buts visons-nous en enseignant la Chimie », ou plus brutalement encore : « est-il vraiment souhaitable d'enseigner la chimie ? » Chaque chapitre, chaque paragraphe, chaque thème de Travaux Pratiques est introduit après formulation très précise de son *objectif*, décrit en terme de comportement, par exemple : « aura atteint l'objectif n° ... l'étudiant capable de faire... » Cette réflexion initiale est extrêmement importante car tous les autres détails (programmes, horaires, méthodes...) en découlent.

Les textes cités ci-dessous sont aisément accessibles ; ils peuvent être consultés en particulier à la « Bibliothèque pédagogique pour l'enseignement de la chimie », I.N.S.A.-Chimie, Bâtiment 401, 69621 Villeurbanne. Ils sont typiques, au milieu de la masse de documents publiés outre-Atlantique, des tendances actuelles de l'enseignement de la chimie auxquelles l'orateur a été plus particulièrement attentif lors de son troisième voyage d'étude pédagogique aux U.S.A., voyage qui a pu être réalisé grâce à l'aide du Professeur R. D. Eddy, de Tufts University, et de la Division de l'Enseignement qu'il tient à remercier très vivement.

### Techniques d'enseignement

J. V. De Rose,  
Independent Study in High School Chemistry,  
*Journal of Chemical Education*, 1970, 47, 553-560.

J. V. De Rose,  
The Independent Study Science Program,  
*The Science Teacher*, 1968, p. 48-49.

Study Guide (a personalized system of instruction : Keller Plan in chemistry) for *Chemical Principles* by Dickerson, Gray and Haight; Benjamin inc., 2725 Sand Hill road, Menlo Park, Ca.94025 U.S.A.

Jay A. Young and C. H. Langford,  
Recognition of individual students in large classes,  
*J. Chem. Ed.*, 1971, 48, 795-796.

Hubert N. Alyea, Princeton University,  
*Armchair Chemistry*, 1971, 300 p., \$ 4,50 = 25,00 F  
(fascicule programmé d'expérimentation individuelle en chimie) ;

*Tops-Picture book*, 1968, 85 p., \$ 4,00 = 20,00 F  
(216 expériences de chimie à projeter et fabrication du projecteur très simple) ;

En vente chez l'auteur : Tops-Alyea, 337 Harrison St., Princeton, N.J. 08540.

Prolongement des rubriques mensuelles de cet auteur dans *J. Chem. Ed.*

J. W. Hill, L. M. Zaborowski et alt., University of Wisconsin.  
*Chemistry for changing times*, 1972, 270 p., \$ 5,50 = 30,00 F.

*Chemical Investigation for changing times* (44 non-traditional exercices), 1972, 173 p., \$ 4,25 = 25,00 F.

*Chemical problems for changing times*, 1972, 87 p., \$ 2,95 = 15,00 F.

*Chemistry for changing times transparencies* (68 slides) \$ 75 = 370,00 F.

Ces ouvrages ainsi que les Teacher's Guide (livres du maître avec explications, solutions, conseils pédagogiques et références bibliographiques complémentaires) sont édités par Burgess Publ. Co., 7108 Ohm Lane, Minneapolis, Minnesota 55435 U.S.A. (Voir l'analyse du livre dans *Unichimie*, 1972, 7, 42).

Les titres des exposés faits deux fois par an devant la Division of Chemical Education aux assemblées annuelles de l'American Chemical Society paraissent dans *J. Chem. Ed.* ; par exemple : mars 1973, p. A 169 à A 178. Les preprints sont en vente à l'American Chemical Society, Special Issues Sales, 1155 Sixteenth St., NW. Washington, DC.

### Évaluation

Examinations Committee (Theo A. Ashford Chairman),  
Division of Chemical Education,  
American Chemical Society,  
University of South Florida, Tampa, Florida 33620 U.S.A.,  
(Test Distribution Center, Marilyn L. Taylor, program director).

Voir à ce propos les échelles de correction publiées chaque année dans *J. Chem. Ed.* sous le titre « Condensed Norms », par exemple : 1970, 47, 321-322 ; 1971, 48, 487-488. Voir aussi :

Th. A. Ashford, University of South Florida,  
Contribution of the A.C.S. Examination Committee to  
Chemical Education,  
*J. Chem. Ed.*, 1965, 42, 496-501 ; lire aussi *J. Chem. Ed.*, 1972, 49, 420.

Research Foundation, The University of Toledo, Toledo,  
Ohio 43606 U.S.A.

Toledo Chemistry Placement Examination (specimen pour c 50 = 2,50 F).

Lire à ce propos :

N. W. Hovey and Albertine Krohn,

An evaluation of « The Toledo Chemistry Placement Examination »,

*J. Chem. Ed.*, 1963, 40, 370-372.

Educational Testing Service,

Princeton, New Jersey 08540 U.S.A.

Cette monumentale organisation, à but non lucratif, met au point des tests pour toutes les associations et universités qui lui en font la demande, comme par exemple le College Entrance Examination Board pour leurs fameux *Advanced Placement Chemistry, Achievement Tests, Scholastic Aptitude Test, etc...* Documentation sur demande au Publications Order Office, même adresse.

### Objectifs

Jay A. Young, Auburn University, Auburn, Alabama 36830 U.S.A.

Report of The Curriculum Committee on the proper use of performance objectives.

*J. Chem. Ed.*, 1972, 49, 485-487.

Ce bref article constitue une excellente mise au point sur ce problème majeur de l'enseignement (18 références bibliographiques) sur lequel chacun doit évidemment avoir déjà lu, à défaut de l'ouvrage fondamental de Bloom (1956), les titres suivants :

M. Chastrette,

*Unichimie*, 1971, 4, 20-24,

Précisons les objectifs de notre enseignement.

P. Arnaud et alt.,

*Unichimie*, 1972, 7, 29-34,

Une expérience de rénovation de l'enseignement de chimie en premier cycle universitaire.

R. F. Mager (édition américaine 1962),

*Comment définir les objectifs pédagogiques*,

Gauthier-Villars, Paris, 1971.

R. F. Mager (édition américaine 1968),

*Pour éveiller le désir d'apprendre*,

Gauthier-Villars, Paris, 1972.

### Réunion annuelle des Sections du sud

La réunion annuelle des Sections du Sud de la Société Chimique de France aura lieu au Palais des Congrès de Perpignan les 22, 23 et 24 novembre 1973 (du 22 novembre à 14 heures au 24 à 12 heures). Les personnes intéressées sont priées de faire parvenir une fiche d'inscription (insérée dans le numéro d'Octobre) aux organisateurs avant le 20 octobre 1973.

Cette manifestation, ouverte à tous les chimistes intéressés acceptera des communications couvrant tous les domaines de la chimie.

Pour tous renseignements complémentaires s'adresser à M. Soulier, Centre Universitaire de Perpignan.

### Nouveaux membres

Sont nommés membres de la Société Chimique de France :

MM. Banet Jean-Pierre, ingénieur (MM. de la Bretèque et Surzur).

Bassus, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Pacheco et Cronenberger).

Boullanger Paul (MM. Descotes et Martin).

Canals Christian, maître ès sciences (MM. de la Bretèque et Surzur).

Cantin Sylvain, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).

Chaabouni Réfaat, étudiant (MM. Laurent et Alvernhe).

Chapleur Yves, étudiant (MM. Castro et Gross).

Coquelet Claude, docteur de spécialité (MM. Elguero et Bouchet).

Cros Bernard, assistant (MM. Tourné et Maurin).

Devienne F. Marcel (MM. Teisseire et Luft).

Dubernat Jean, maître assistant (M. Amiel et Mme Malard).

Duflos Jack, assistant (MM. Caullet et Queguiner).

Fauduet Henri, chimiste (MM. Thuong et Zamarlik).

Gnonlonfoun Noukpo-François, maître ès sciences (MM. Belin et Canesson).

Grippi André, ingénieur chimiste (MM. de la Bretèque et Surzur).

Lafosse Michel, assistant (MM. Durand et Le Hénaff).

Lagier Jean-Pierre, maître assistant (MM. Amiel et Figlarz).

Loriers Jean (MM. Michel et Pannetier).

Lozach René, assistant agrégé (MM. Braillon et Ebel).

Mlle Madelmont Cécile (MM. Perron et Petit).

MM. Malescot Georges, ingénieur chimiste (MM. Champetier et Jasse).

Marais Marc, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).

Marfaing Alexis-François, ingénieur chimiste (MM. de la Bretèque et Surzur).

Martin-Garin Lionel, assistant (MM. Bonnier et Desré).

Mme Mayrargue Joëlle, maître assistant (MM. Miocque et Moskowitz).

MM. Melluso Jean-Jacques, maître ès sciences (MM. de la Bretèque et Surzur).

Metrot André, maître assistant (MM. Herold et Aubry).

Moisson René, ingénieur (MM. Gillonnier et Pascal).

Pankowski Marek, ingénieur (MM. Bigorgne et Samuel).

Pastor Gilbert, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Rouzaud et Giral).

Mme Philippon Anne-Marie (MM. Michel et Pannetier).

MM. Raakoulis Démètre, étudiant (MM. Amouroux et Tambot).

Richard Serge, attaché de recherches (MM. Gravelle et Hoang-van).

Sarazin Gabriel (MM. Michel et Pannetier).

Sarchet Charles, docteur 3<sup>e</sup> cycle (Mme Thomas-Davis et M. Loiseleur).

Sarfati Simon, attaché de recherche (MM. Charon et Szabo).

Mlle Schalbar Janine, docteur (MM. Begue et Charpentier).

MM. Tatibouet Franck (MM. Michel et Pannetier).

Voliotis Stravros, assistant (MM. Pinart et Faucherre).

Weil Ramon, maître ès sciences (MM. Maréchal et Collignon).

Mlle Willig Béatrice, ingénieur (M. Streith).

### Plis cachetés

La Société a enregistré les plis cachetés suivants :

MM. Cueilleron et Jean Blain, le 7 février 1973, sous le n° 1827.

M. Chabrier, le 17 février 1973, sous le n° 1828.

MM. Deswarte, Bellec et Souchay, le 21 février 1973, sous le n° 1829.

M. Debuigne, le 9 mars 1973, sous le n° 1830.  
MM. Bar, Debaert, Mizon-Capron et Garot, le 3 avril 1973, sous le n° 1831-1832.  
MM. Caubère, Mourad et Canet, le 3 avril 1973, sous le n° 1833.  
M. Caubère, le 11 mai 1973, sous le n° 1834.  
MM. Merault, Bourgeois et Duffaut, le 14 mai 1973, sous le n° 1835.  
MM. Huynh, Kolb et Igoien, le 15 mai 1973, sous le n° 1836.

MM. Julia et Duteil demandent l'ouverture du pli cacheté n° 1775, déposé à la Société Chimique de France le 1<sup>er</sup> décembre 1971. L'intitulé est : *Condensations des halogénures aromatiques avec les oléfines catalysées par le palladium.*

MM. Julia et Ward demandent l'ouverture du pli cacheté n° 1808, déposé à la Société Chimique de France le 25 juillet 1972. L'intitulé est : *Synthèses à l'aide de sulfones IV. Synthèses de l' $\alpha$ -santalène et de  $\alpha$ -santalol.*

## Demandes et offres diverses

J.F. ing. chim., 42 ans, grande expérience chimie anal. (industrie pharmaceutique), allemand courant, anglais, cherche situation. Écrire Société Chimique n° 176.

A vendre :

Spectrographe R.S.V. 3,5 m, montage Ebert, 3 réseaux sur tourelle, réception photographique et photoélectrique (3 P.M. mobiles).

Un ensemble de sources R.S.V. : étincelle moyenne tension et basse tension, arcs continu et alternatif. Une source R.S.V. étincelle haute tension.

Une source R.S.V. arcs continu et alternatif.

Un microphotomètre Jarrell-Ash avec enregistreur.

Une chambre noire automatique Durr. Écrire Société Chimique n° 177.

A vendre :

Traductions anglaises des revues soviétiques suivantes :

Chemistry of Heterocyclic Compounds, mars 1967 à juin 1968.

Journal of Applied Spectroscopy, juillet 1966 à août 1968.

Mendeleev Chemistry Journal, mai 1966 à décembre 1970.  
Moscow University Chemistry Bulletin, mai 1966 à décembre 1969.  
Moscow University Physics Bulletin, mai 1966 à décembre 1970.  
Soviet Materials Science, mars à octobre 1968.  
Soviet Physics Journal, mars 1966 à décembre 1967.  
Soviet Progress in Chemistry, juillet 1966 à décembre 1967.  
Theoretical and Experimental Chemistry, mars 1967 à novembre 1968.  
Écrire à la Société Chimique de France n° 178.

A vendre :

Un cutter quasi neuf, ayant très peu servi « Schneidmischer Kramer & Grebe » 150 litres, moteur 44/61 CV. Écrire à S.A. Castaigne, 195, route d'Espagne, 31023 Toulouse.

A vendre :

1 lot de 618 cages se décomposant comme suit :

Cages à lapins :

a) Aluminium (ref. 35012 Stigma) : 59 cages : 52,5 × 40,5 × 36 cm très bon état.

b) Galvanisées :

99 cages : 51 × 40,5 × 36,5 cm bon état.

Cages à rats :

a) Aluminium :

80 cages : 44 × 29 × 33 cm bon état.

215 cages : mêmes dimensions que ci-dessus, renovées.

b) Inox (ref. 15008 Stigma) :

94 cages : 42,5 × 28,5 × 35 cm très bon état.

71 cages : mêmes dimensions que ci-dessus, bon état.

Écrire à S.A. Castaigne, 195, route d'Espagne, 31023 Toulouse.

Doct.-Ing, 29 ans, 3 ans d'expérience synth. pharmaceutique et méthodes phys. analyse, cherche sit. labo recherches Paris ou rég. paris. Écrire Société Chimique n° 179.

Vends Bull. Soc. chim. 1935 à 1969 inclus, complet, relié marocain. Écrire Société Chimique n° 180.

A vendre Bull. Soc. Chim. 1963 à 1972. Faire offre en téléphonant à 738.67.58.

# Bulletin de la Société Chimique de France

juin 1973

## SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

### CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

|   |      |
|---|------|
| FOURNIER (J.). Calculs de conformations. Méthode de Westheimer (Mise au Point) .....  | 1954 |
| HALOT (D.). Bases organiques et extraction par paires d'ions (Mise au Point) .....  | 1947 |
| ANTONIK (S.), DELFOSSE (L.) et BAILLET (Ch.). Méthode simplifiée pour la mesure d'un indice d'octane (Note de Laboratoire) .....  | 1887 |
| BARBEY (G.), GENIES (M.), LIBERT (M.) et CAULLET (C.). Oxydation électrochimique de la benzaldéhyde diphenyl hydrazone sur électrode de platine dans l'acétonitrile ....                            | 1942 |
| BESSARD (J.) et CAUQUIS (G.). Les propriétés électrochimiques du couple $\text{ClO}_2\text{-ClO}_2^-$ dans le diméthylsulfoxyde ..  | 1936 |
| COMTAT (M.) et VALLAT (M.-F.). Cinétique de la réduction de l'ion $\text{NO}_3^-$ dans le mélange sulfate-disulfate de potassium fondu .....  | 1893 |
| FONTAINE (M.), RIVAT (C.), ROPARTZ (C.) et CAULLET (C.). Réduction électrochimique des immunoglobulines. Étude polarographique des IgG humaines, .....  | 1873 |
| HA (B.-H.) et BARTHOMEUF (D.). Adsorption de l'eau par des zéolithes de type faujasite à teneur variable en aluminium .....   | 1869 |
| KHALIL (I.) et PETIT-RAMEL (M. M.). Étude potentiométrique et polarimétrique du système cuivre-acide citrique-L-proline .....   | 1908 |
| LAVIELLE (L.), KESSLER (H.) et HATTERER (A.). Sur les interactions à l'état solide, entre oxyde alcalin $\text{M}_2\text{O}$ (M — Na, Li) et oxyde de chrome III .....                              | 1918 |
| LUMBROSO (H.), BERTIN (D. M.), MOREL (J.) et PAULMIER (C.). Sur les moments électriques de bromo- et cyano séléno-phènes .....  | 1921 |
| LUMBROSO (H.), BERTIN (D. M.), MOREL (J.) et PAULMIER (C.). Sur les conformations de dérivés hétérocycliques. I. — Dérivés du séléno-phène .....  | 1924 |
| MAGNELIRE-LACORDAIRE (M <sup>me</sup> S.), RIVET (J.), KHODADAD (P.) et FLAHAUT (J.). Le système ternaire germanium-tellure-soufre .....  | 1930 |
| MALINGREAU (A.) et DÉCHAUX (J.-C.). Nouvelle méthode de détection des radicaux libres en phase gazeuse par piégeage <i>in situ</i> : cas des radicaux alcoyle dans l'oxydation du butane .....      | 1896 |
| MASCHERPA-CORRAL (D.) et POTIER (A.). Équilibres liquide-solide dans les systèmes $\text{GaBr}_3\text{-Ga}$ et $\text{GaBr}_3\text{-KBr}$ heptabromodigallates de gallium (1) et de potassium. .... | 1912 |
| SALMON (R.), LE FLEM (G.) et HAGENMULLER (P.). Une nouvelle phase de type « bronze hexagonal de tungstène ». ....   | 1889 |
| SCHRIVER (L.). Dimérisation des ions thiocyanate. I. — Influence de la concentration des ions thiocyanate sur l'extraction de l'acide thiocyanique par la méthylisobutylcétone .....                | 1882 |
| SCHRIVER (L.). Dimérisation des ions thiocyanate. II. — Influence de l'acidité .....  | 1884 |
| TARRADELLAS (J.) et BONNETAIN (L.). Nature des réactions chimiques lors de l'action du dioxyde de soufre sur le carbonate de calcium .....  | 1903 |

## SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

### CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

|   |      |
|---|------|
| <p>VERKADE (P. E.). Sur la nomenclature de la chimie organique. IX. — Sur l'activité de la commission internationale pendant la période de 1946 à 1957 .....</p>  | 1961 |
| <p>ANDRIEUX (C. P.) et SAVÉANT (J. M.). Électrodimérisation. IX. — Réduction de l'<math>\alpha</math>-trifluoroacétophénone en milieu « aprotique » .....</p>   | 2090 |
| <p>ANDRIEUX (J.), BATTIONI (J.-P.), GIRAUD (M.) et MOLHO (D.). Nouvelle méthode de synthèse de perchlorates de pyrylium .....</p>   | 2093 |
| <p>BEINER (J. M.), LECADÉ (D.), PAQUER (D.), THUILLIER (A.) et VIALLE (J.). Composés organiques sulfurés XLII. — Réaction du diazométhane avec des composés thiocarbonylés; préparation de thiiranes. I .....</p>   | 1979 |
| <p>BEINER (J. M.), LECADÉ (D.), PAQUER (D.) et THUILLIER (A.). Composés organiques sulfurés. XLIII. — Réaction du diazométhane et du diazo-2 propane sur des composés thiocarbonylés; préparation de thiiranes (2<sup>e</sup> partie) .....</p>                           | 1983 |
| <p>BESSIERE-CHRÉTIEN (Y.) et SERNE (H.). Préparation et étude de <math>\beta</math>-céto s-triazines .....</p>  | 2039 |
| <p>BIELLMANN (J.-F.) et BRANLANT (G.). Synthèse et dichroïsme circulaire de benzoquinones substituées .....</p>   | 2086 |
| <p>BOLLA (P.) et LEGRAND (M.). Contribution à l'étude de l'hydrolyse des diénamines .....</p>   | 2143 |
| <p>BOULLANGER (P.), MARTIN (J.-C.) et DESCOTES (G.). Synthèses de composés d'addition halogénés du tri-O-acétyl-3,4,6-D-glucal .....</p>  | 2149 |
| <p>BOURGAIN (M.) et NORMANT (J.-F.). Réactivité des alcynures cuivreux vis-à-vis des chlorures d'acides .....</p>   | 2137 |
| <p>CACHIER-RIVAUULT (H.) et VIGNERON (J.-P.). Synthèse asymétrique par coordination. II. — Préparation du phényl-1 méthyl-4 éthanediol optiquement actif .....</p>  | 2077 |
| <p>CALAS (M.), CALAS (B.) et GIRAL (L.). Coupure et réduction de cétones dans les milieux basiques .....</p>  | 2079 |
| <p>CAMBON (A.) et JULIEN (R.). Études quantitatives de la réactivité. XIX. — Cinétique de l'hydrolyse alcaline de diesters cycliques .....</p>  | 2003 |
| <p>CATSOUACOS (P.). Synthèse de dérivés du dibenzo[b, f]thiazépin-1,4 one-10 dioxyde-5,5 .....</p>  | 2136 |
| <p>CAUBÈRE (P.) et PARRY (D.). Condensations d'amines sur quelques chloro-6 diamino-2,4 triazines-1,3,5 en milieu aprotique .....</p>   | 2112 |
| <p>COFFI-NKETSIA (S.) et KERGOMARD (A.). Acétolyse des éthers. IX. — Participation du solvant .....</p>   | 2115 |
| <p>COURTOT (P.) et CLÉMENT (J.-C.). Synthèse et étude de quelques propriétés chimiques de dérivés de l'octahydroas-indacène et du décahydrophénanthrène .....</p>   | 2122 |
| <p>COUSTARD (J.-M.) et JACQUESY (J.-C.). Réactions en milieu hyperacides. VII. — Isomérisation phénol-diénone en série bicyclique .....</p>   | 2098 |
| <p>DABARD (R.) et PATIN (H.). Contribution à l'étude des métallocènes. VII. — Synthèse et études physicochimiques de diacyl-1,1' ferrocènes et de dialcyl-2,1' et 3,1' alcylferrocènes. Nouveaux ferrocénophanes .....</p>  | 2158 |
| <p>DAUNIS (J.). Étude en série as-triazine. IX. — Méthylation de triazine-1,2,4 ones-5 .....</p>  | 2126 |
| <p>DUBOIS (J. E.), VIELLARD (H.) et PANAYE (A.). Système DARC. — XIV: Théorie de génération-description. V. — Description d'entités nécessitant un chromatisme secondaire: ions, radicaux, isotopes, sels, hydrates .....</p>   | 1988 |
| <p>DUBOIS (J. E.), VIELLARD (H.) et PANAYE (A.). Système DARC. — XV: Théorie de génération-description. VI. — Les structures ambiguës: description et chaînage par un graphe fictif documentaire .....</p>  | 1996 |
| <p>GELIN (R.), GELIN (S.) et DESHAYES (Ch.). Alcoylation de méthylcétones par les iodures primaires. Influence de l'agent alcoylant et de la structure de la cétone sur l'orientation en milieu HMPT .....</p>  | 2153 |
| <p>HUSSON (H.-P.), IMBERT (T.), THAL (C.) et POTIER (P.). Études en série indolique. IV. — Synthèses stéréospécifiques de la (<math>\pm</math>) deséthyléburnamone et de la (<math>\pm</math>) épi-21 deséthyléburnamone à partir d'un intermédiaire commun (1) .....</p> | 2013 |
| <p>JACQUIGNON (P.), ANDRÉ (J.) et PÉRIN (F.). Méthylation lors de la synthèse de dibenzacridines selon Ullmann-Fetvadjian .....</p>   | 2131 |
| <p>JULIA (M.) et LALLEMAND (J.-Y.). Réactions électrophiles en série indolique .....</p>  | 2046 |
| <p>JULIA (M.) et LALLEMAND (J.-Y.). Tétrahydro- et dihydro-<math>\beta</math>-carbolines dérivées du tryptophane et du méthoxy-5 tryptophane .....</p>  | 2058 |
| <p>LARUE (J.-P.), MELCHIO (J.) et GAUTRON (R.). Étude de la coloration rouge de variétés de caladium .....</p>  | 2129 |
| <p>LECLERC (G.). Diazocines-1,2. Synthèse et étude chimique de la méthyl-2 phényl-8 tétrahydro-4,5,6,7 diazocine-1,2 one-3 .....</p>  | 2029 |
| <p>LEDON (H.), LINSTRUMELLE (G.) et JULIA (S.). Réactivité des carbènes et carbénoïdes issus de la décomposition du diazomalonate de diméthyle .....</p>  | 2065 |
| <p>LEDON (H.), LINSTRUMELLE (G.) et JULIA (S.). Synthèse de butyrolactones par cyclisation de carbénoïdes issus de diazomalonates mixtes de méthyle et d'alcoyle .....</p>  | 2071 |
| <p>LUONG THI (N. T.), RIVIERE (H.) et SPASSKY (A.). Synthèse régiosélective de cétones <math>\alpha</math>-monochlorées par action des cuprates sur les chlorures d'acides <math>\alpha</math>-chlorés correspondants .....</p>   | 2102 |
| <p>MAIGNAN (J.) et VIALLE (J.). Composés organiques sulfurés. XLI. — Réduction des dithiole-1,2 ones-3 et des dithiole-1,2 thiones-3 .....</p>  | 1973 |
| <p>PERROS (P.), MORIZUR (J. P.), KOSSANYI (J.) et DUFFIELD (A. M.). Spectrométrie de masse. IX. — Fragmentations induites par impact électronique de glycols-<math>\alpha</math> en série tétraline .....</p>   | 2105 |
| <p>SADET (J.) et RUMPF (P.). Formation et réactivité de dérivés organomagnésiens d'amines aliphatiques tertiaires halogénées .....</p>  | 2016 |
| <p>SCHMITT (J.), HALLOT (A.), CORNU (P.-J.), COSTES (A.) et COMOY (P.). Action de l'acide sulfurique concentré en série stérolique. I. — Attaque d'un ester acétique en 21 ..</p>   | 2032 |
| <p>SCHMITT (J.), HALLOT (A.), CORNU (P.-J.) et COSTES (A.). Action de l'acide sulfurique concentré en série stérolique. II. — Attaque d'un hydroxyle 11<math>\alpha</math> ou d'une double liaison 9-11 .....</p>   | 2035 |
| <p>THAL (C.), IMBERT (T.), HUSSON (H.-P.) et POTIER (P.). Études en série indolique. III. — Synthèses d'indoloquinolizidines par hydrogénation-cyclisation en milieu acide d'un sel d'indolyléthylpyridinium: épi-21 deséthyléburnamone (1) .....</p>                     | 2010 |
| <p>TYRLIK (S.) et WOLOCHOWICZ (M<sup>me</sup> I.). Application des complexes de métaux de transition de bas degré d'oxydation en synthèse organique. I. — Nouvelle synthèse d'oléfines à partir de dérivés carbonylés .....</p>   | 2147 |

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

|   |      |   |      |
|---|------|---|------|
| BARASSIN (J.) et COMBOURIEU (J.). Étude cinétique des réactions entre l'oxygène atomique et les dérivés chlorés du méthane. I. — Réaction $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{O}$ .....   | 2173 | GALLARDO-HERRERO (R.), TORRI (G.), GAL (J.-F.) et AZZARO (M.). Étude du comportement de la transition $n \rightarrow \pi^*$ en fonction de la nature du solvant. II. — Effet de solvant sur le groupement carbonyle de cyclopentanones et de cyclohexanones diversement méthylées ..... | 2231 |
| BERNARD (M. A.), BOREL (M. M.) et LEDESERT (M. A.). Étude des thioacétates métalliques. I. — Préparation et stabilité thermique du thioacétate de baryum trihydraté et de deux nouveaux composés: les acétates thioacétates de calcium et de strontium hydratés .....                                     | 2194 | GOODGAME (D. M. L.) et BRUN (G.). Spectres de résonance paramagnétique électronique de complexes trigonaux bipyramidaux du cuivre (II) .....  | 2236 |
| BILLAUD (D.), CARTON (B.), MÉTROT (A.) et HÉROLD (A.). Action du potassium fondu sur le graphite. Discussion sur l'existence du composé $\text{KC}_4$ .....   | 2259 | LEGENDRE (B.) et SOULEAU (C.). Le diagramme d'équilibre de phases du système binaire or-plomb .....   | 2202 |
| CARPENTIER (J.-M.). Dérivés polycarbonés cycliques. V. — Étude cinétique d'une réaction équilibrée consécutive aux équilibres acide-base donnés par le trihydroxy-1,2,4-dione-3,5-cyclopentène-1 en milieu sulfurique .....   | 2209 | LEROUX (P.) et DEVAUD (M.). Comportement polarographique du Dit-butylchlorostannane: influence de l'encombrement stérique du radical R .....  | 2254 |
| CARPENTIER (J.-M.). Dérivés polycarbonés cycliques. VI. — Étude du produit issu de la dégradation en milieu sulfurique du trihydroxy-1,2,4 dione-3,5 cyclopentène-1 .....   | 2214 | LIÉGEOIS (C.). Sur un complexe titane-éthylène glycol en solutions chlorhydriques de pH compris entre 1,0 et 2,5 .....  | 2177 |
| COFFY (G.). Le système ternaire eau-fluorure d'ammonium-fluorure de thallium I. Étude du diagramme polythermique .....  | 2206 | MINISCLoux (C.), MARTINO (G.) et SAJUS (L.). Nouveau complexe du molybdène: $\text{Mo}_2\text{Cl}_6(\text{CH}_3\text{CN})_3$ . Synthèse et réactions de substitution .....  | 2179 |
| DELESALLE (G.) et HEUBEL (J.). Expression de la vitesse de cristallisation de l'iodure de potassium et de l'acétate de sodium dans les solvants mixtes eau-éthanol .....  | 2250 | MINISCLoux (C.), MARTINO (G.) et SAJUS (L.). Contribution à l'étude de la réduction de composés du molybdène: complexes de l'azote moléculaire .....  | 2183 |
| DURAND (M.) et LAURENT (J.-P.). Étude des propriétés moléculaires (rotation magnétique, susceptibilité magnétique et réfraction) de quelques composés chlorés de l'arsenic: $\text{Cl}_n\text{AsR}_{3-n}$ , $\text{Cl}_{3-n}\text{As}(\text{OR})_{2-n}$ , $\text{Cl}_n\text{As}(\text{NR}_2)_{3-n}$ ..... | 2169 | MORIN (M.) et SCHARFF (J.-P.). La chélation mixte des ions métalliques par les amino-acides. Chélates simples et mixtes de l'ion nickel avec la glycine, la DL- $\alpha$ -alanine et la DL-valine .....   | 2198 |
| FRANGE (B.). IV. — Hétérocycles bore-azote-carbone dérivés du dibora-2,4, diazaro-1,3 benzène et borazines correspondants .....   | 2165 | REDJEB SADOK (B.) et PASCAL (Y.-L.). Étude conformationnelle des glycérols. I. — Étude théorique du glycérol par la méthode CNDO/2 .....  | 2217 |
| FREUND (É.). Étude par spectroscopie Raman-laser des solutions aqueuses de silicates de sodium. I. — Résultats expérimentaux .....  | 2238 | REDJEB SADOK (B.) et PASCAL (Y.-L.). Étude conformationnelle des glycérols. II. — Étude théorique du pentaméthyl glycérol par la méthode CNDO/2 .....   | 2226 |
| FREUND (É.). Étude par spectroscopie Raman-laser des solutions aqueuses de silicates de sodium. II. — Interprétation des spectres .....   | 2244 | SALMON (J.-M.) et VIALLET (P.). Essai d'interprétation du spectre Raman de quelques scintillateurs en phase liquide .....   | 2189 |

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

|   |      |  |      |
|---|------|--|------|
| BASTIDE (J.), HAMELIN (J.), TEXIER (F.) et VO QUANG (Y.). Cycloaddition dipolaire-1,3 aux alcynes (Mise au Point) .....   | 2555 | BOURSON (J.). Études en série benzimidazolique. IV. — Comportement de la méthylène-2 diméthyl-1,3 benzimidazoline; (a) réactions au niveau de la double liaison .....  | 2373 |
| ACCARY (A.), INFARNET (Y.) et HUET (J.). Pyrolyse sur aluminés de phényl-4 dihydro-2,3 furannes .....   | 2424 | BRUNO (F.) et DUBOIS (J.-É.). Électrosynthèse de Kolbe en présence de diènes conjugués: adsorption et intermédiaires réactionnels .....  | 2270 |
| AUDIER (H. E.), BOTTIN (J.), FETIZON (M.), GRAMAIN (J. C.) et SOZZI (G.). Orientation de la fragmentation en spectrométrie de masse par introduction de groupements fonctionnels. XI. — Étude détaillée de la fragmentation des éthylénedioxy-3,3 stéroïdes .....   | 2408 | CHALCHAT (J.-C.), THÉRON (F.) et VESSIÈRE (R.). Réactivité nucléophile de la double liaisons carbone-carbone. IX. — Nitriles et esters $\beta$ -fluorocrotoniques et $\beta$ -iodocrotoniques. Réactions avec quelques nucléophiles oxygénés, sulfurés et azotés ..... | 2500 |
| BASCOUL (J.), NIKOLAIDIS (D.), CRASTES DE PAULET (A.) et PICHAT (L.). Synthèse partielle d'époxy-2,3 squalène [ $^{14}\text{C}$ ] de haute activité spécifique .....  | 2318 | COSSU-JOUVE (M.), SAVON (M.-C.) et UCCIANI (E.). Recherches sur les acroléines-2,3 disubstituées. I. — Synthèse par condensation des aldéhydes, catalysée par les résines anioniques .....   | 2429 |
| BASTIDE (J.), EL GHANDOUR (N.) et HENRI-ROUSSEAU (O.). Interprétation de l'orientation de la cycloaddition dipolaire 1,3: application aux alcènes .....   | 2290 | COTTIER (L.) et DESCOTES (G.). Cétols. Réactions de cyclisation. VII. — Tautométrie et déshydratation des $\alpha$ -cétols cyclaniques .....   | 2451 |
| BASTIDE (J.) et HENRI-ROUSSEAU (O.). Interprétation de l'orientation de la cycloaddition dipolaire 1,3: Application aux alcynes .....   | 2294 | CROZAT (M.) et GERMAIN (J.-E.). Amoxydation catalytique des hydrocarbures et réactions apparentées. IX. — Cinétique de l'oxydation du propène sur les oxydes mixtes d'étain et d'antimoine .....   | 2498 |
| BAUDOY (R.), GORÉ (J.) et ROUMESTANT (M.-L.). Préparation de dérivés alléniques à partir des acétates d'alcools propargyliques (III). Réaction du magnésien de $\text{ICH}_2$ sur des composés acétyléniques $\alpha, \alpha'$ -difonctionnels. Synthèse d'alcools $\alpha$ -alléniques $\alpha$ -iodés ..... | 2506 | CURÉ (J.) et GAUDEMAR (M.). Sur la réaction de Reformatsky: préparation et réactivité des complexes organozinciques issus des $\alpha$ -bromamides .....   | 2418 |
| BERTRAND (M.-P.) et SURZUR (J.-M.). Addition intramoléculaire des radicaux alkoxy. II. — Obtention de systèmes tétrahydrofuranniques par photolyse de nitrites d'alcool $\gamma$ -éthyléniques ( $\alpha$ ) .....   | 2393 | DAUNIS (J.) et PIGIÈRE (C.). Étude en série as-triazine. XI. — Réaction de Grignard sur les méthyl-mercapto-3 et méthoxy-3 as-triazines .....  | 2493 |
| DE BOTTON (M.). Action de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{MgCl}$ sur quelques cétones terpéniques saturées et insaturées $\text{R}_2\text{C} = \text{O}$ . I. — Obtention d'aldéhydes $\text{R}_2\text{CH} - \text{CHO}$ .....   | 2472 | DEMERSEMAN (P.), RENÉ (L.), PLATZER (N.) et ROYER (R.). Recherches sur le benzofuranne. LII. — Nouvelles données concernant la réactivité du sommet 4 sur le squelette benzofurannique .....   | 2349 |
| BOUCHET (P.) et ELGUERO (J.). Recherches dans la série des azoles: nouvelles voies de synthèse de la phényl-1 pyrazolone-5: étude de la réaction de la phénylhydrazine avec le propiolate de méthyle et l'acétylène dicarboxylate de méthyle .....  | 2482 |  |      |

|  |      |  |      |
|--|------|--|------|
| DUHAMEL (P.), DUHAMEL (L.) et KLEIN (J.-L.). Énamines $\beta$ -aminées : migration de la double liaison .....  | 2517 | LE BERRE (A.), ETIENNE (A.) et COQUELIN (J.). Acides $\alpha$ -sulfocarboxyliques et dérivés. III. — Sulfonylation et chlorosulfonation des acides acrylique et chloro-3 propionique .....   | 2266 |
| DUHAMEL (L.), DUHAMEL (P.) et SIRET (P.). Synthèse des $\alpha$ -aminoaldéhydes par réduction d' $\alpha$ -aminoesters et d' $\alpha$ -aminoamides .....   | 2460 | LEQUAN (R. M.) et SIMONNIN (M. P.). Étude RMN de dérivés éthyléniques du phosphore. Influence de la conformation des phosphines sur le sens de variation du couplage $^2J_{H-P}$ lors de la quaternisation du phosphore. ....        | 2365 |
| DUMONT (C.) et VIDAL (M.). Étude des voies d'accès aux acyl-1 cyclopropènes; transfert de méthylène sur les dérivés acétyléniques; réaction organométallique du cyclopropényl-lithium; photolyse des acyl-3 diméthyl-5,5 pyrazolénines .....   | 2301 | MAIGNAN (J.) et VIALLE (J.). Composés organiques sulfurés. XLV. — Sulfuration de cétones éthyléniques. Intermédiaires dans la synthèse des dithiole-1,2 thiones-3 .....  | 2388 |
| ÉTIENNE (A.), LE BERRE (A.) et GIORGETTI (J.-P.). Thiadiazine-1,2,4 dioxydes-1,1. II. — Dérivés alkoxylés et aminés en 3 .....   | 2361 | MANTIONE (R.) et NORMANT (H.). Addition de thiols sur les triples liaisons .....   | 2261 |
| EUSTATHOPOULOS (H.), RINAUDO (J.) et BONNIER (J.-M.). Phénylation des diméthyl naphthalènes symétriques. I. — Étude quantitative de la phénylation radicalaire .....   | 2377 | MARQUET (J.-P.), BISAGNI (É.) et ANDRÉ-LOUISFERT (J.). Furannes et pyrroles disubstitués en 2,3. XII. — Acylation de furannes porteurs d'un groupement électro-attracteur sur leur position 3 .....                                  | 2323 |
| EUSTATHOPOULOS (H.), RINAUDO (J.) et BONNIER (J.-M.). Phénylation des diméthyl naphthalènes symétriques. II. — Étude quantitative de la phénylation cationique .....   | 2380 | MAZALEYRAT (J.-P.). Influence de la substitution géminal sur la solvataion des amines cyclohexaniques .....  | 2313 |
| EUSTATHOPOULOS (H.), RINAUDO (J.) et BONNIER (J.-M.). Phénylation des diméthyl naphthalènes symétriques. III. — Synthèses et identifications des isomères phénylés .....   | 2384 | MENICHI (G.), HUBERT-HABART (M.) et ROYER (R.). Recherches sur le benzofuranne. LIII. — Possibilité d'accès aux furobenzoxazoles par l'intermédiaire d'aryloxybenzofurannes <i>ortho</i> hydroxylés .....                            | 2352 |
| FOUR (P.). Évolution dans le milieu réactionnel des acides phényl undécanoïques formés par action du benzène sur l'acide $\omega$ -undécylénique en présence de $AlCl_3$ ; mise en évidence de la réaction de déphénylation de ces composés (Note de Laboratoire) .....  | 2546 | METZNER (P.). Composés organiques sulfurés. XLIV. — Thiocétone $\alpha,\beta$ -éthyléniques: réaction avec les diazoalcanes .....  | 2297 |
| GAILLARD (R.), GALSOMIAS (J.) et VIELES (P.). Propriétés de quelques sels d'ammonium: chlorhydrates et sels de morpholono-2 ammonium phényl-3 substitués. V .....  | 2422 | MONJOINT (P.) et LALOI-DIARD (M.). Étude cinétique de l'hydrolyse du tosyl-1 imidazole et des chlorures de tosyl-1 méthyl-3 imidazolium et tosyl-1 diméthyl-2,3 imidazolium. Catalyse par les tampons .....                          | 2357 |
| GAYDOU (É. M.). Phosphates d'énols. IV. — Synthèses et propriétés physiques de phosphates non substitués sur le carbone 1 .....  | 2275 | MOREAU (J.-L.) et GAUDEMAR (M.). Réactivité des organométalliques issus des bromures $\alpha$ -acétyléniques vis-à-vis des bases de Schiff. I. — Synthèse d'amines $\beta$ -acétyléniques et $\alpha$ -alléniques .....              | 2549 |
| GAYDOU (É. M.), FREZE (R.) et BUONO (G.). Phosphates d'énols. V. — Synthèses et propriétés physiques de phosphates diversement substitués .....  | 2279 | NOUGUIER (R.) et SURZUR (J.-M.). Addition intramoléculaire des radicaux alkoxy. III. — Synthèse de composés oxo-bicycliques pontés par photolyse de nitrites éthyléniques .....  | 2399 |
| GAYDOU (É. M.), BUONO (G.) et FREZE (R.). Phosphates d'énols. VI. — Étude cinétique de la réaction de Perkow .....   | 2284 | OFENBERG (H.) et ARVENTIEV (B.). Contributions à la chimie du benzofuranne. XXVI. — Réaction des phényl-3 ( $\beta$ -cyanoéthyl)-3 céto-2 dihydro-2,3 benzofurannes avec l'iodure de méthylmagnésium (Note de laboratoire) .....     | 2512 |
| GERIBALDI (S.), TORRI (G.) et AZZARO (M.). Synthèses dans la série bicyclo[2.2.2]octanique: I. — Comportements de cyclohexénones diversement substitués vis-à-vis des réactions de diénisation et de Diels-Alder .....   | 2521 | PATIN (H.) et DABARD (R.). Contribution à l'étude des métallocènes. VIII. — Réduction du benzoylferrocène et des diacyl-1,1' ferrocènes selon Clemmensen. Structure des produits de duplication .....                                | 2413 |
| GERMAIN (A.), COMMEYRAS (A.) et CASADEVALL (A.). Mécanisme de la C-acylation des composés aromatiques et éthyléniques. XIII. — Structure des solutions d'acide trifluorométhane sulfonique (et fluorosulfonique) et d'anhydride acétique. Domaine d'existence et mécanisme de formation de l'ion acétylium ..... | 2527 | PAULMIER (C.), MOREL (J.), SEMARD (D.) et PASTUOR (P.). Synthèses et propriétés chimiques de thiophènes et de sélénophènes carbonylés et hydroxylés .....  | 2434 |
| GERMAIN (A.) et COMMEYRAS (A.). Mécanisme de la C-acylation des composés aromatiques et éthyléniques. XV. — Étude cinétique de la formation de l'ion acétylium dans les solutions d'anhydride acétique, dans les acides trifluorométhane sulfonique et fluorosulfonique .....                                    | 2532 | PAYARD (M.). Nouveau mode de préparation du chlorure d'acide chromone carboxylique-2 (Note de Laboratoire). ....   | 2392 |
| GERMAIN (A.), COMMEYRAS (A.) et CASADEVALL (A.). Mécanisme de la C-acylation des composés aromatiques et éthyléniques. XVI. — Étude cinétique de l'acétylation des composés aromatiques par l'anhydride acétique, en présence d'acides protoniques forts .....   | 2537 | PETINAUX (M.) et AUNE (J. P.). Synthèse économique de l'indole. I. — Sur le craquage thermique d'esters de la N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aniline .....  | 2485 |
| GOURMELON (C.) et GRAFF (Y.). Action d'anhydrides de diacides-1,4 sur des composés aromatiques <i>méta</i> substitués. VII. — Action de l'anhydride maléique sur l'acide diméthoxy-3,5 benzoïque et son ester méthylique dans le nitrobenzène .....  | 2368 | PETINAUX (M.) et AUNE (J. M.). Synthèse économique de l'indole. II. — Sur le mécanisme du craquage thermique du borate de N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)aniline .....  | 2490 |
| HEYMÈS (R.), AMIARD (G.) et NOMINÉ (G.). Accès par synthèse totale aux analogues de la céphalosporine C. I. — Nouvelle synthèse d' $\alpha$ -amino $\beta$ -lactames .....   | 2343 | PIETTE (J.-L.), TALBOT (J.-M.), GENARD (J.-C.) et RENSON (M.). Benzo(B)tellurophènes substitués en 2 .....   | 2468 |
| JASSERAND (D.), GRANGER (R.), GIRARD (J. P.), CHAPAT (J. P.) et ROSSI (J. C.). Dérivés du diméthyl-1,2 cyclohexane. I. — Stéréochimie de l'attaque des diméthyl-3,4 cyclohexanones <i>cis</i> et <i>trans</i> par les organomagnésiens .....   | 2442 | PIROËLLE (S.) et ROLLIN (P.). Autocondensation de $\beta$ -aminopropiophénones par le sodium .....   | 2543 |
| JASSERAND (D.), GRANGER (R.), GIRARD (J. P.), CHAPAT (J. P.) et ROSSI (J. C.). Dérivés du diméthyl-1,2 cyclohexane. II. — Position de l'état de transition dans une cétone se présentant en équilibre conformationnel (attaque par les organomagnésiens de la diméthyl-3,4 cyclohexanone <i>cis</i> ) .....      | 2447 | RENÉ (L.) et ROYER (R.). Recherches sur le benzofuranne. LIV. — Sur une nouvelle voie d'accès aux hydroxy benzofurannes .....  | 2355 |
| JULIA (M.), SALARD (J. M.) et CHOTTARD (J. C.). Cyclisations radicalaires. XXI. — Cyclisations décarboxylantes d'hémiesters hepténoïques .....   | 2478 | RIVIERE (M <sup>me</sup> H.) et TANG (P.-W.). Addition 1-4 de cuprates magnésiens ou lithiques sur les cétones $\alpha$ -éthyléniques. Études du mécanisme par examen de la configuration des énolates issus de l'addition 1-4 ..... | 2455 |
| LASPERAS (M.) et CASADEVALL (E.). Conformation et réactivité de systèmes [4.n.0]bicycliques à jonction <i>trans</i> . XX. — Synthèse stéréospécifique de la fluoro-9 décalone-1 <i>trans</i> .....   | 2320 | SAINT-RUF (G.), DE (A.) et PERCHE (J. C.). L'acide polyphosphorique, agent commode de la synthèse de Beyer-Combes; préparation et propriétés de quelques dérivés de la diméthyl-2,4 quinoléine .....                                 | 2514 |
| LE BERRE (A.) et DELACROIX (A.). L'addition des sels d'amines tertiaires aux composés éthyléniques électrophiles. III. — Bétaïnes et sels quaternaires à partir d'acides $\alpha,\beta$ -insaturés .....   | 2404 | SANTELLI (M.) et BERTRAND (M.). Synthèse de cétones et d'alcools alléniques .....  | 2326 |
|  |      | SANTELLI (M.) et BERTRAND (M.). Synthèse d'alcools $\beta$ -alléniques par réduction des ène-2 yne-4 ols-1. Première partie .....  | 2331 |
|  |      | SANTELLI (M.) et BERTRAND (M.). Synthèse d'alcools $\beta$ -alléniques par réduction des ène-2 yne-4 ols-1. Deuxième partie .....  | 2335 |
|  |      | SANTELLI (M.) et BERTRAND (M.). Hydrolyse d'un tosylate de vinylidénecyclopropylcarbinyne .....  | 2340 |
|  |      | WARTSKI (L.). Addition des réactifs de Grignard sur les formyl-2 arizidines. Stéréochimie et effets de solvant (Note préliminaire) .....   | 2466 |

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

## DEMANDE D'ADHÉSION

*Je demande mon admission au titre de Membre de la Société Chimique de France.*

Nom et prénom : M., M<sup>me</sup>, M<sup>lle</sup> \* (en capitales) \_\_\_\_\_

Titres ou profession : \_\_\_\_\_

Adresse : \_\_\_\_\_

A \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_ 197

*Je désire adhérer :*

- \* à la Division de chimie analytique.
- \* à la Division de chimie physique et chimie minérale.
- \* à la Division de chimie organique.
- \* à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. \_\_\_\_\_

*présentent ma candidature.*

Signature du demandeur : \_\_\_\_\_

Signature des parrains : \_\_\_\_\_

- \* Rayez la mention inutile.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Vous recevrez ensuite des documents qui vous renseigneront sur la cotisation, le service des publications de la Société et les modalités de paiement.

## CHANGEMENT D'ADRESSE BULLETIN

Remplir cette fiche uniquement si nous devons rectifier l'adresse à laquelle le Bulletin et « l'Actualité chimique » doivent vous parvenir. A renvoyer au Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue St-Jacques, 75005 Paris.

NOM \_\_\_\_\_

Prénom \_\_\_\_\_

Ancienne adresse \_\_\_\_\_

Nouvelle adresse \_\_\_\_\_

Observations \_\_\_\_\_

Nota : Seuls les changements d'adresses signalés à l'aide de cette fiche seront pris en considération.

Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 5 F.

**Partie réservée à la Société Chimique de France**  
(à ne pas remplir)

Ancienne adresse \_\_\_\_\_

Ancienne référence \_\_\_\_\_ Nouvelle référence \_\_\_\_\_

## CHIMIE ISOTOPIQUE

Solvants deutériés pour la spectroscopie de R.M.N.

Composés de référence pour spectres de R.M.N.

Chélates de terres rares (shift reagents)

Molécules enrichies en :

$^2\text{H}$   $^{13}\text{C}$

$^{15}\text{N}$   $^{18}\text{O}$

## ELECTRONIQUE

accessoires hors série

Découpleurs hétéronucléaires

Stabilisations protoniques

Température variable

Maintenance

## ACCESSOIRES POUR RMN

Tubes porte échantillons Microcellules

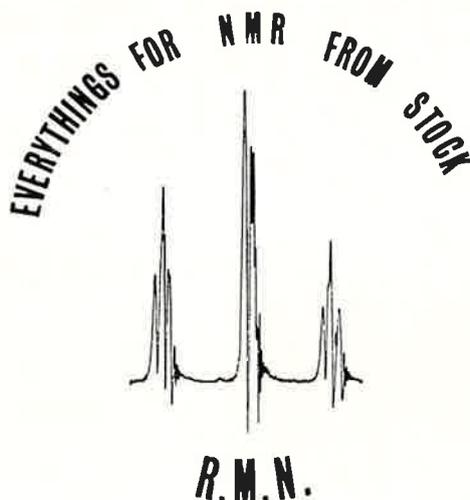
Echantillons de référence pour R.M.N.

Reliures classeurs de spectres de R.M.N.

Diagrammes pour enregistreurs

NETTOYAGE PAR

ULTRA-SONS



## AGENCEMENT &

Implantation de laboratoires de R.M.N.

Climatisation à  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Asservissement de l'eau de ville

Régulation du secteur & suppression

des transitoires

## SPECTROMETRIE SPIN ET TECHNIQUES

29, rue Etienne-Dolet - 75020 PARIS - S.A.R.L. Cap. 70 000 F Tél. : 366-62-41

### Traité de chimie organique

publié sous la direction de **V. Grignard, G. Dupont et R. Locquin**.  
Secrétaire P. Baud — *ouvrage complet en 23 tomes (18 x 25)*

### Compléments au traité de chimie organique. 7 volumes parus, dont :

Vol. VII. — **Structures et propriétés moléculaires. 1**, Hydrocarbures et fonctions univalentes, par J. Buzon et collaborateurs. 1970.

*Sous presse :*

Vol. VIII. — Structures et propriétés moléculaires. 2 — Fonctions divalentes.

Vol. IX. — Structures et propriétés moléculaires. 3 — Fonctions trivalentes.

### Séminaires de chimie de l'état solide

Textes réunis et édités par **J.P. Suchet**. 6 volumes parus, dont :

Vol. 5. **Quelques aspects de l'état solide organique**. 1972

Vol. 6. **Diagrammes de phases et stœchiométrie**. 1973

### Médicaments organiques de synthèse

série publiée sous la direction de **L. Velluz**. 6 volumes parus, dont :

Volume VI, par G. Valette et al. 1973

Extrait du catalogue  
**masson**

Pour toute documentation, adressez-vous à votre libraire, ou à :

**masson**

120, bd Saint-Germain - 75280 PARIS CEDEX 06

# Ouvrages parus dans les six derniers mois aux éditions du CNRS



|   |          |
|---|----------|
| Les Voies de la Création<br>Théâtrale - tome 3                | 64,20 F  |
| L'Aubrac - tome 3 - ethnologie                                | 74,90 F  |
| Les Intermèdes comiques<br>italiens                           | 124,20 F |
| Les bases moléculaires de la<br>Pathologie                    | 74,90 F  |
| Atlas linguistique de la<br>Gascogne - volume V : Le Verbe    | 149,80 F |
| Justice et Equité   | 32,10 F  |
| Les Figurines Gallo-Romaines                                  | 128,40 F |
| Correspondance du Père<br>Marin Mersenne - tome 12            | 88,20 F  |
| L'Industrialisation en Europe<br>au 19 <sup>e</sup> siècle    | 128,40 F |
| Thermochimie  | 171,30 F |
| L'analyse interdisciplinaire<br>de la croissance urbaine      | 53,50 F  |
| Un village Hmong vert du<br>Haut-Laos                         | 64,50 F  |
| Etude des transformations<br>cristallines à haute température | 149,80 F |
| L'Origine du Système solaire                                  | 30,00 F  |
| Copernic - Œuvres - tome 1                                    | 192,60 F |
| Trésor de la Langue Française<br>tomes 1 et 2 (prix unitaire) | 200,00 F |

Je soussigné \_\_\_\_\_  
Titre et fonction \_\_\_\_\_  
Organisme ou société \_\_\_\_\_  
Adresse \_\_\_\_\_

souhaite recevoir des informations  
sur les Editions du CNRS

- Sciences humaines  
 Sciences exactes et naturelles  
 Trésor de la langue Française  
 Revue de l'Art

Editions du CNRS  
15, quai Anatole-France. 75700 Paris

Editions du CNRS  
1500 titres disponibles  
Catalogues sur demande  
Editions du CNRS  
15, quai Anatole France - 75700 Paris

# Les Éditions du CNRS ouvrent les livres sur la recherche ...



Revue de l'Art  
XX<sup>e</sup> siècle inclus.  
Documents inédits  
4 numéros par an :

**90 F**

Abonnement chez votre libraire habituel  
ou Editions du CNRS  
15, quai Anatole-France - 75700 Paris  
C.C.P. Paris 90.61.11



Trésor de la Langue Française  
1<sup>er</sup> dictionnaire né de l'ordinateur  
2 volumes parus, 12 à paraître  
chaque volume (1000 à 1250 pages) :

**200 F**

Prix actuel de la collection complète :

**2500 F**

Souscription chez votre libraire habituel  
ou Klincksieck 11, rue de Lille - 75007 Paris

## INTRODUCTION A LA CINÉTIQUE HÉTÉROGÈNE

B. DELMON  
1 vol., relié, 18 × 24, 716 p., 231 fig., 103 tabl. .... 127 F

## L'ANALYSE CINÉTIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

J. JUNGERS ET L. SAJUS  
2 vol., reliés, 21 × 27  
Tome I : 604 p., 224 fig., 163 tabl. .... 144 F  
Tome II : 662 p., 295 fig., 146 tabl. .... 157 F

## OXYDATIONS ET COMBUSTIONS

A. VAN TIGGELEN ET COLL.  
2 vol., reliés, 18 × 24  
Tome I : 584 p., 185 fig., 55 tabl. .... 142 F  
Tome II : 488 pp., 187 fig., 69 tabl. .... 120 F

## STRUCTURES ET NOMENCLATURE DES HÉTÉROCYCLES

J. DUPAYRAT  
1 vol., broché, 18 × 24, 232 p., 281 schémas .... 58 F

## LES HAUTS POLYMÈRES THERMOSTABLES

1 vol., broché, 18 × 24, 168 p., 47 fig., 18 tabl. .... 48 F

## CHIMIE DES HYDROCARBURES

G. LEFEBVRE  
1 vol., broché, 17 × 24, 208 p., 29 fig., 15 tabl. .... 25 F

## CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE (MACROMOLÉCULES SYNTHÉTIQUES)

P. SIGWALT  
1 vol., broché, 17 × 24, 196 p., 20 fig., 7 tabl. .... 25 F

## ACTES DU DEUXIÈME CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE, PARIS, 1960

2 vol., reliés, 16 × 24, 2 872 p., 940 fig., 411 tabl. .. 345 F

## CATALYSE PAR COMPLEXE DE COORDINATION

G. LEFEBVRE, L. SAJUS, P. TEYSSIE  
1 vol., relié, 18 × 24, 164 p., 55 fig., 6 tabl. .... 57 F

## LE PÉTROLE. RAFFINAGE ET GÉNIE CHIMIQUE

P. WUITHIER  
2 vol., reliés, 18 × 24  
Tome I : 956 p., 531 fig., 208 tabl., 4 dépl. .... 240 F  
Tome II : 800 p., 430 fig., 130 tabl., 1 dépl. .... 210 F

## PROCÉDÉS DE PÉTROCHIMIE. CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES ET ÉCONOMIQUES

P. LEPRINCE, A. CHAUVEL, J. P. CATRY  
1 vol., relié, 18 × 24, 528 p., 126 fig., 147 tabl. .... 118 F

## PÉTROLE ET PÉTROCHIMIE

1 vol., broché, 18 × 24, 116 p., 8 fig., 29 tabl. .... 26 F

## L'INDUSTRIE PÉTROCHIMIQUE ET SES POSSIBILITÉS D'IMPLANTATION DANS LES PAYS EN VOIE DE DÉVELOPPEMENT

G. MERCIER  
1 vol., relié, 18 × 24, 188 p., 20 fig., 76 tabl. .... 38 F

## L'ÉVOLUTION RÉCENTE DES TECHNIQUES ET DE L'ÉCONOMIE DE L'INDUSTRIE PÉTROCHIMIQUE

1 vol., broché, 18 × 24, 228 p., 21 fig., 100 tabl. .. 51 F

## LES TRAITEMENTS DES EAUX DANS L'INDUSTRIE PÉTROLIÈRE

1 vol., broché, 18 × 24, 216 p., 50 fig., 7 photos, 13 tabl. .... 48 F

# techmation à votre service :

- analyse d'acides aminés
- analyse automatique
- analyse élémentaire
- chromatographies en phase gazeuse et en phase liquide
- couplage CPG/spectro de masse
- détection et mesure de la pollution
- enregistreurs potentiométriques
- infrarouge



115, RUE LAMARCK 75018 PARIS

AIX - 3, Bd Ferrato-Gamarra LUYNES 13100 AIX  
LYON - 60, Rue Waldeck-Rousseau 69006 LYON  
MULHOUSE - 26 A, Rue Jean-Mieg 68100 MULHOUSE  
TOULOUSE - 105, Avenue de la Gloire 31500 TOULOUSE

NOM .....

Société .....

Service .....

Adresse .....

Tél. .... Poste .....

désire recevoir

Doc. détaillée

Appel tél.

Visite

Liste prix

Concernant .....

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE  
SPECTROMÉTRIE DE MASSE  
SPECTROMÉTRIE PHOTOÉLECTRONIQUE  
SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE  
SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE  
SPECTROMÉTRIE ULTRAVIOLET VISIBLE  
POLARIMÉTRIE  
CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE  
CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE  
CHROMATOGRAPHIE PRÉPARATIVE  
ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE  
THERMOGRAVIMÉTRIE  
ANALYSE THERMOMÉCANIQUE  
SORPTOMÉTRIE  
MICRO-ANALYSE ÉLÉMENTAIRE  
INTÉGRATEURS ET CONVERTISSEURS DIGITAUX  
SPECTROFLUORIMÉTRIE  
AUTOMATES ANALYTIQUES  
ÉLÉMENTS POUR OPTIQUE SPÉCIALE  
MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE  
TRAITEMENT DE L'INFORMATION

**PERKIN-ELMER**

19, rue des Peupliers — 92270 Bois-Colombes — 782-45-95

# flammarion

# médecine sciences

20, rue de vaugirard 75006 paris tél. 033-94-10

**lehninger**

biochimie

septembre 1973

**levisalles-  
castro**

chimie organique

- généralités et fonctions simples 35,00 f
- dynamique chimique octobre 1973
- composés organiques complexes fin 1973
- synthèse organique fin 1973

*4 fascicules couvrant l'ensemble de l'enseignement de chimie organique*

**suard-praud**

chimie générale

36,00 f

**heslop**

chimie inorganique

85,00 f

**reichardt**

effets de solvant en chimie organique

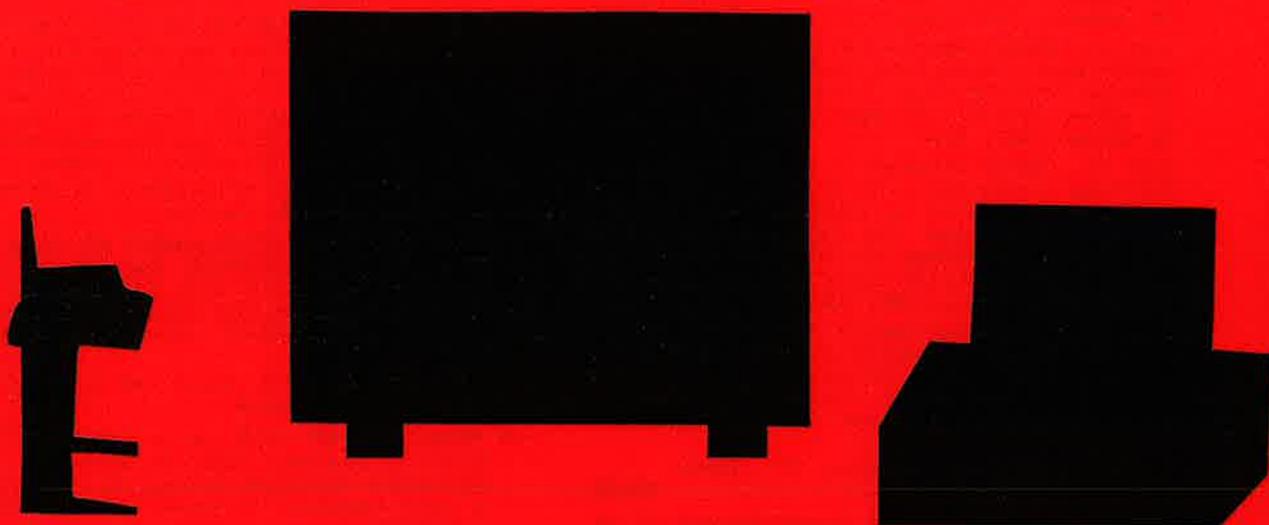
36,00 f

catalogues et notices sur demande

## Extrait du catalogue

- TRAITÉ DE CHIMIE APPLIQUÉE**, en huit volumes, par K. WINNACKER et L. KUCHLER. Traduit de l'allemand par A. ZUNDEL, ingénieur chimiste E.P.Z.
- Tome I : **Génie chimique** (épuisé).
  - Tome II : **Technologie minérale** (1<sup>re</sup> partie). Eau. Liquéfaction et séparation des gaz. Industrie de la potasse. Le bore et ses combinaisons. Sel de cuisine, soude de potasse. Chlore. Fluor. Combinaisons peroxydées. Un volume 16×25, 648 pages, 169 figures, 72 tableaux (1962). Relié ..... **111,45**
  - Tome III : **Technologie minérale** (2<sup>e</sup> partie). Le soufre et ses combinaisons minérales. Le phosphore. L'azote. Le carbure de calcium. Le cyanamide calcique et le carbure de silicium. Un volume 16×25, 472 pages, 140 figures, 29 tableaux (1964). Relié ..... **103,50**
  - Tome IV : **Technologie minérale** (3<sup>e</sup> partie). Les mortiers et les liants. Les produits céramiques. Le verre. Les combinaisons du chrome. Les combinaisons du manganèse. Les couleurs minérales. Les terres rares. La préparation et les applications des substances à grande surface. Un volume 16×25, 560 pages, 135 figures, tableaux (1965). Relié ..... **114,45**
  - Tome V : **Chimie organique** (1<sup>re</sup> partie). La transformation de la houille. La transformation du lignite et des combustibles plus jeunes. La technologie chimique du pétrole. La synthèse du méthanol et des huiles isobutyliques. La synthèse de Fischer-Tropsch. Un volume 16×25, 748 pages, 243 figures, 171 tableaux (1966). Relié ..... **149,25**
  - Tome VI : **Chimie organique** (2<sup>e</sup> partie). Le bois et sa transformation chimique. Les intermédiaires et produits chimiques aliphatiques. Les intermédiaires aromatiques. Un volume 16×25, 546 pages, 122 figures, 48 tableaux (1967). Relié ..... **111,45**
  - Tome VII : **Chimie organique** (3<sup>e</sup> partie). Les colorants organiques. L'impression et les teintures. Les corps tensio-actifs. Les terpènes. La colophane et le camphre. Les matières plastiques. Les élastomères naturels et synthétiques. Les silicones. Les fibres chimiques. Un volume 16×25, 716 pages, 125 figures, 100 tableaux, 9 photos (1968). Relié ..... **150,25**
  - Tome VIII : **Chimie organique** (4<sup>e</sup> partie). Les fibres chimiques. Les matières premières des vernis et peintures. Le cuir. Les explosifs. La fabrication des films, plaques et papiers photographiques. Denrées alimentaires et épices. Technologie des hydrates de carbone. Les médicaments. Un volume 16×25, 912 pages, 133 figures, 132 tableaux. Relié ..... **202,00**
- LES MATÉRIAUX COMPOSITES D'AUJOURD'HUI ET DE DEMAIN. Matériaux nouveaux et industries traditionnelles** (Collection de l'A.N.R.T. [Association Nationale de la Recherche Technique]), par le Groupe d'études « Matériaux composites » de l'A.N.R.T. Ouvrage en co-édition avec les Editions Gauthier-Villars. Un volume de format 16×25, 600 p., 206 fig., 1<sup>re</sup> éd. (1972). Cartonné ..... **154,00**
- LES NON-TISSÉS. Technique, économie et perspectives.** Colloque « Les non-tissés et autres matériaux nouveaux à base de fibres liées » organisé par l'A.N.R.T. à Grenoble, les 24 et 25 mars 1969. Commission « Fibres et Matériaux Fibreux » de l'A.N.R.T. (Collection de l'A.N.R.T. : Association Nationale de la Recherche Technique). Ouvrage en co-édition avec les Editions Gauthier-Villars. Un volume de format 16×25, xx-276 p., 50 fig., 72 ph. et 10 tabl., 1<sup>re</sup> éd. (1970) ..... **46,00**
- LES TEXTILES NON-TISSÉS. Matières premières. Technologie. Propriétés et applications des étoffes nappées**, par J. KOVACS, ingénieur-chimiste. Ouvrage en co-édition avec les Editions Masson et Cie. Un volume de format 15,5×24,5, 320 p., 106 fig., 1<sup>re</sup> éd. (1972) ..... **79,00**
- COMMENT VAINCRE LA CORROSION MÉTALLIQUE**, par P. ORLOWSKI, ingénieur I.E.G. et E.S.M.E., conseiller technique au Centre Français de la Corrosion. Préface de J. COURNOT, directeur du Centre d'études au C.N.A.M. Un volume de format 16×25, 160 p., 41 fig. et photos, 1<sup>re</sup> éd. (1973) ..... **55,00**
- LA PHOSPHATATION DES MÉTAUX. La constitution, la physico-chimie, les applications techniques des solutions phosphatantes**, par G. LORIN, chef de laboratoire à la Société continentale Parker. Préface de J. TALBOT, professeur à l'Université de Paris-VI, directeur-adjoint de l'Ecole nationale de chimie de Paris. Un volume de format 16×25, 248 p., 64 fig. et photos, 1<sup>re</sup> éd. (1973). Cartonné ..... **75,00**
- THÉORIE DES EAUX NATURELLES. Agressivité. Corrosivité.** Problèmes divers (Collection techniques et sciences municipales A.G.H.T.M.), par L. LEGRAND, ancien élève de l'Ecole Polytechnique et G. POIRIER, ingénieur E.T.P., membres de la Commission française pour l'étude de la corrosion des canalisations enterrées. Préface de M. NEVEUX, ingénieur général du Génie rural, des Eaux et Forêts, membre du Conseil supérieur d'Hygiène publique de France. Un volume de format 16×25, 124 p., 61 fig., 1<sup>re</sup> éd. (1972) ..... **55,00**
- LE TRAITEMENT DES EAUX DE DISTRIBUTION**, par C. GOMELLA, ingénieur conseil, correspondant national de l'Académie d'Agriculture de France et H. GUERREE, colonel honoraire du Génie, ingénieur E.T.P. Préface de M. NEVEUX, ingénieur général du Génie rural des Eaux et Forêts, membre du Conseil supérieur d'Hygiène publique de France. Un volume de format 16×25, 216 p., 58 fig., 2 graphiques, 1<sup>re</sup> éd. (1973). Cartonné ..... **54,00**
- PROTECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX ET MAITRISE DE LA POLLUTION.** Contrôle des déversements d'eaux polluées (Collection du B.C.E.O.M., « Bureau Central d'Etudes pour les Equipements d'Outre-Mer »), par J.-R. VAILLANT, ingénieur des Arts et Manufactures, expert de la Coopération technique internationale. Préface de J. FOURASTIE, membre de l'Institut. Un volume de format 16×25, 404 p., 62 photos et fig., 1<sup>re</sup> éd. (1973). Cartonné ..... **120,00**
- LES PROBLÈMES DU DESSELEMENT DE L'EAU DE MER ET DES EAUX SAUMATRES. Tour d'horizon technique et économique**, par J.-R. VAILLANT, ingénieur des Arts et Manufactures. Ouvrage édité avec le concours du Secrétariat aux Affaires étrangères (Collection du B.C.E.O.M.). Un volume de format 16×25, 344 p., 72 ill., 1<sup>re</sup> éd. (1970). Cartonné ..... **69,00**
- LA POLLUTION DE L'AIR**, par N. DOTREPPE-GRISARD, docteur en sciences, maître de conférences, première assistante à l'Université de Liège, en collaboration pour la partie concernant la France avec J.-P. DETRIE et P. CHOVIN. Ouvrage en co-édition avec les Editions Cedeboc à Liège. Un volume de format 16×25, 252 p., 150 fig., nombreux tableaux, 1<sup>re</sup> éd. (1972) ..... **82,00**
- MATÉRIAUX NOUVEAUX**, spécial annuel de « Physique et Chimie » (n° 13, 1972-1973), par l'Union amicale des élèves de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris. Sous le patronage de Georges CHAMPETIER, membre de l'Institut, directeur de l'E.S.P.C.I. Un volume de format 21×29, 256 p., 191 fig., 31 tableaux ..... **50,00**
- LE CALCUL DE LA RENTABILITÉ DE LA RECHERCHE.** Sélection des projets, par Francis MATHIEUX, ingénieur E.N.S.C.P., D.I., D.E.S.-Sciences économiques, directeur du bureau de Paris de l'Institut Battelle. Préface de Roger SCHWOB, délégué général de l'A.N.R.T. Un volume de format 16×25, 104 p., 16 fig., 1<sup>re</sup> éd. (1972) ..... **50,00**
- RECHERCHE INDUSTRIELLE ET MARKETING. Une symbiose indispensable au progrès de l'entreprise** (Collection du Centre de Perfectionnement pour la Recherche industrielle et sa gestion [C.E.P.R.I.G.]), par C. ZVIAK, ingénieur chimiste E.N.S.C.P., vice-président de l'Oréal. Préface de F.-X. ORTOLLI. Un volume de format 16×25, 136 p., 1<sup>re</sup> éd. (1973) ..... **40,00**

**Celui qui croit encore  
qu'un Spectromètre de RMN  
par Transformation de Fourier  
est un luxe coûteux,  
ne connaît sûrement pas le ...**



**WP 60**



WP 60 ... La RMN Haute Résolution par transformée de Fourier au plus bas prix.