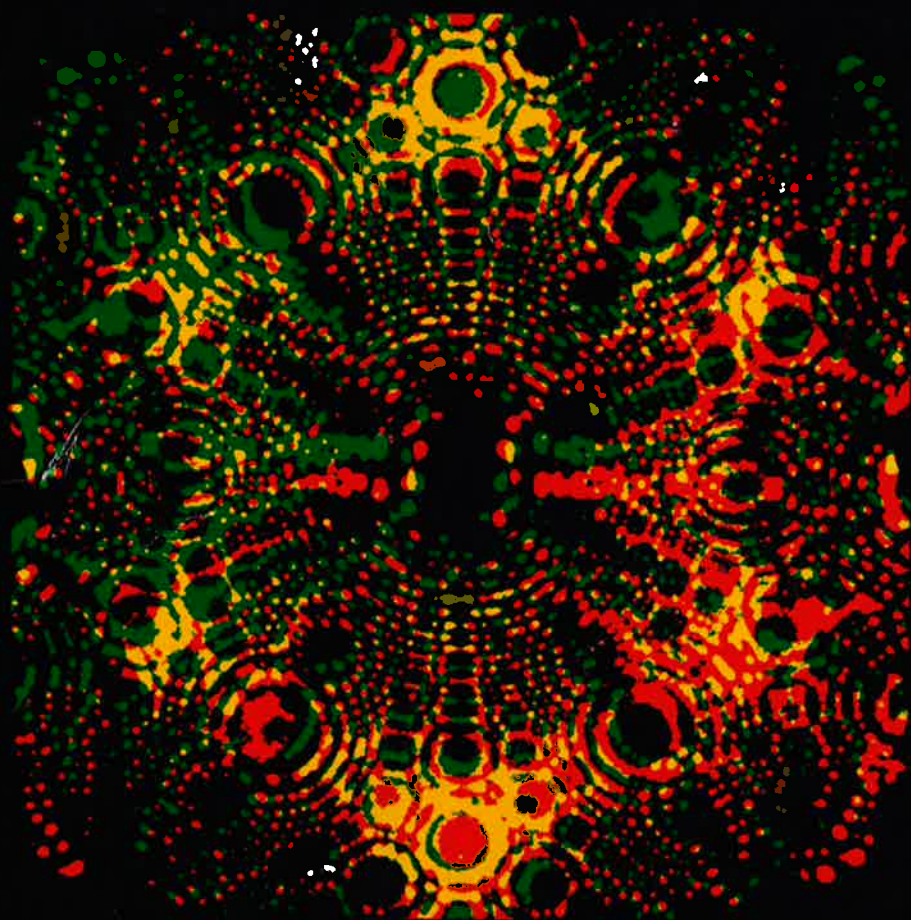
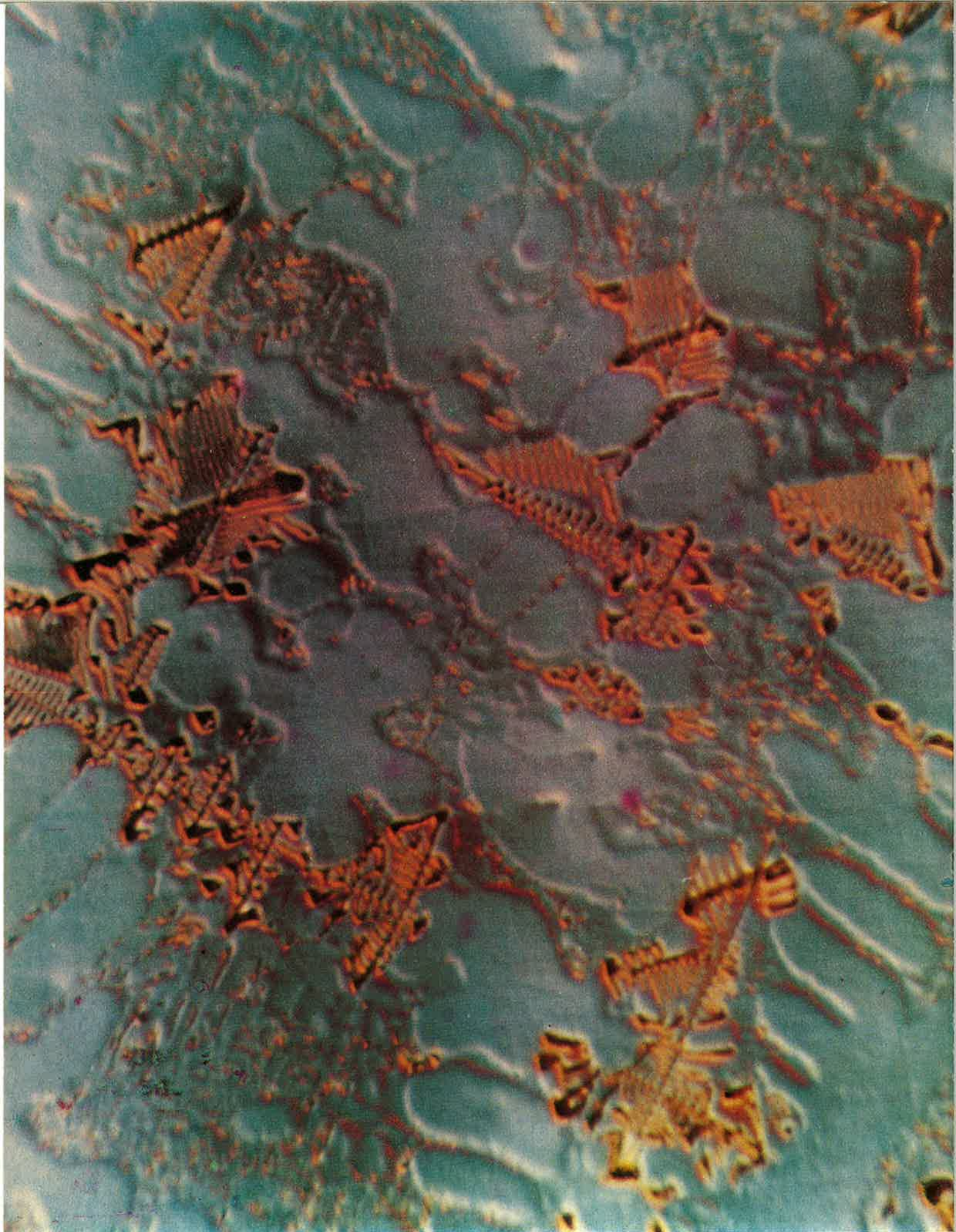


L'actualité
chimique

publiée
par la
Société
Chimique
de France

mars 1974
n° 3





C.E.N. Saclay. Service S.E.P.C.P. Vue en contraste interférentiel à polarisation de Nomarski de la structure d'un alliage Cuivre-Uranium hypereutectique.

On observe de grosses dendrites de cuivre pur hypereutectique (en bleu); l'eutectique Cu-U à grains très fins (bleu foncé); des inclusions dendritiques (en arêtes de poisson) du constituant Fe-U (en jaune orangé).
(Photo Hasson).

Sommaire

- 3 Faisons le point**
Photochimie III. Composés carbonylés (2^e partie)
par Jean Kossanyi et Bernard Furth
- 28 Méthodes et techniques**
L'ultracentrifugation analytique et ses applications en chimie minérale
par Jean Lemerle
- 36 Enseignement**
L'enseignement supérieur à l'heure de l'Europe. La chimie au niveau du 1^{er} cycle en Allemagne Fédérale
par Jean-Charles Pariaud
- 40 Économie**
Évolution récente de l'industrie chimique française (3^e partie)
par François Guinot
- 48 Les livres**
Analyses des livres reçus
- 56 Page d'histoire**
Liebig
par Chemicus
- 59 Communiqués et informations**
- 64 Informations S.C.F.**
Réunions
Assemblée générale
Communiqués S.C.F.
Nouveaux Membres
Compte rendu des séances des Sections régionales
Demandes et offres diverses
Sommaires des fascicules de Janvier-Février 1974 du B.S.C.F.
Fiche d'inscription à l'Assemblée annuelle

Administration - Rédaction Publicité

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

Lucien Ducret
Rédacteur en Chef

Comité de patronage

Jacques Bénard
Ancien Président de l'I.U.P.A.C.
Georges Champetier
Membre de l'Institut
Gaston Charlot
Membre de l'Institut
Georges Chaudron
Membre de l'Institut
Raymond Cornubert
Correspondant de l'Institut
Jacques Duclaux
Membre de l'Institut
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.

Photochimie. III. Composés carbonylés (2^e partie)

par Jean Kossanyi et Bernard Furth

(Laboratoire de chimie organique structurale,
Bâtiment F, Université de Paris VI, 4, place Jussieu,
75230 Paris Cedex 05)

IV. Cétones éthyléniques conjuguées

La présence des deux chromophores conjugués augmente les possibilités de réactions puisque peuvent s'ajouter celles des doubles liaisons (photodimérisation, photoisomérisation) aux réactions du carbonyle. La position du maximum d'absorption de la bande $\pi^* \leftarrow \pi$ des cétones éthyléniques peut être calculée simplement à l'aide des règles bien connues de Woodward et de Fieser.

Le premier effet de la conjugaison est d'avoir des états excités dans lesquels le carbonyle ne fait plus un angle de 20-27° avec le plan de la molécule à l'état fondamental (ainsi qu'il en était du formaldéhyde), mais au plus un angle de 4° (126); le second est que l'excitation n'est plus confinée au seul groupement carbonyle; dans l'état excité la longueur de la double liaison C = C augmente d'au moins 0,04 Å tandis que celle de la liaison σ , qui relie les deux chromophores, diminue de plus de 0,03 Å (127).

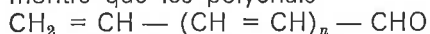
IV. 1. Emission de fluorescence et de phosphorescence

L'émission des aldéhydes et des cétones éthyléniques est faible. A 77° K, la fluorescence de l'acroléine ($\Phi_f \sim 0,007$) est légèrement structurée avec un maximum vers 413 nm, tandis que la phosphorescence ($\Phi_{ph} \sim 4 \cdot 10^{-5}$) est large avec un maximum vers 505 nm (128). L'émission du singulet est attribuable à la transition $\pi^* \rightarrow n$, tandis que celle du triplet l'est à une transition $\pi^* \rightarrow \pi$; ce qui traduit le fait que le plus bas niveau singulet est de nature n, π^* et le plus bas niveau triplet de nature π, π^* . L'une des causes de la faible valeur du rendement quantique de phosphorescence est l'isomérisation de la double liaison C = C, qui aurait pour origine l'état triplet. Les calculs théoriques prévoient, d'ailleurs, que l'état $^3(\pi, \pi^*)$ des énones conjuguées aliphatiques est stabilisé par rotation autour de la double liaison C = C, mais déstabilisé par rotation autour de la liaison σ séparant les deux chromophores (128, 129). Comme l'énergie de l'état triplet $^3(n, \pi^*)$ augmente, alors que celle de l'état $^3(\pi, \pi^*)$ diminue, à mesure que la double liaison est tordue (130), on doit pouvoir attribuer la phosphorescence à un état de configuration mixte.

En revanche, aucune fluorescence notable n'a été relevée pour l'oxyde de mésityle (131).

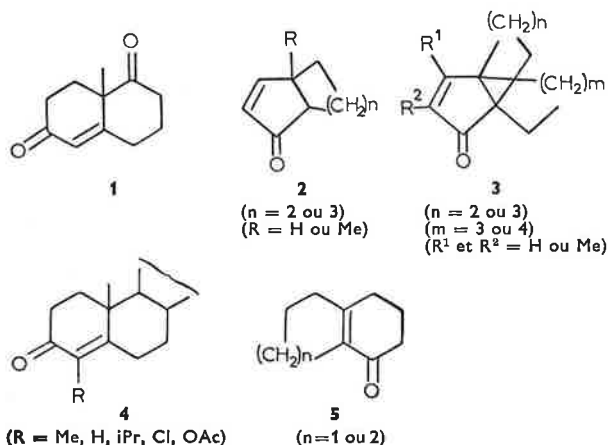
La nature n, π^* ou π, π^* du plus bas niveau triplet des cétones éthyléniques a été longtemps controversée. Deux critères peuvent être utilisés, reposant tous deux sur l'émission de phosphorescence, pour accéder au résultat. Le premier est le temps de vie de phosphorescence, à 77 °K, dont la valeur doit être de l'ordre de la milliseconde pour un état $^3(n, \pi^*)$ et largement supérieur (20 à 100 ms) pour un état $^3(\pi, \pi^*)$. Le second est la polarisation de l'émission; connaissant la nature n, π^* ou π, π^* de l'absorption, on déduit celle de l'émission par la détermination du plan de polarisation de cette émission puisque les plans de polarisation des transitions n, π^* et π, π^* sont orthogonaux.

Un calcul des orbitales moléculaires utilisant la méthode NNDO de l'électron π (sans interaction de configuration) montre que les polyénals



ont un état $^3(\pi, \pi^*)$ plan de plus faible énergie que l'état $^3(n, \pi^*)$ à partir de l'acroléine (132); si l'état triplet est tordu, la différence d'énergie entre les deux états croît. Un calcul *ab initio* (133) donne déjà un plus bas niveau $^3(\pi, \pi^*)$ pour le formaldéhyde.

Si la cyclopenténone et la cyclohexénone ne sont pas luminescentes, de nombreuses cyclénones bicycliques ou stéroïdes présentent une émission de phosphorescence qui a retenu l'attention de nombreux auteurs (134). De l'ensemble de leurs travaux, il peut être noté que les temps de vie de phosphorescence, pris à 77 °K, sont courts (~ 1 ms) pour les composés 2 et 3 ($R^1 = R^2 = \text{H}$), longs (25 à 80 ms) pour les composés 3 ($R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{H}$),



4 et 5, ou intermédiaires (10-15 ms) pour les composés 1 et 3 ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$). Les faibles temps de vie de phosphorescence sont attribuables à des plus bas niveaux triplets de configuration $^3(n, \pi^*)$ et les temps de vie longs à des plus bas niveaux triplets de nature $^3(\pi, \pi^*)$.

En général, lorsque le temps de vie de phosphorescence est relativement long, l'ordre des énergies des états excités est $^1(n, \pi^*) > ^3(n, \pi^*) \geq ^3(\pi, \pi^*)$; des mesures de polarisation et des considérations du principe de Franck-Condon indiquent (135) que la géométrie de l'état $^3(\pi, \pi^*)$ est peu différente de celle de l'état fondamental. Il existe également une interaction vibronique importante entre les états $^3(\pi, \pi^*)$ et $^3(n, \pi^*)$; ce qui traduit une *quasi*-dégénérescence de ces états, l'atome d'oxygène introduisant un important couplage spin-orbite entre eux. Un couplage direct spin-orbite se produit entre les états $^1(n, \pi^*)$ et $^3(\pi, \pi^*)$.

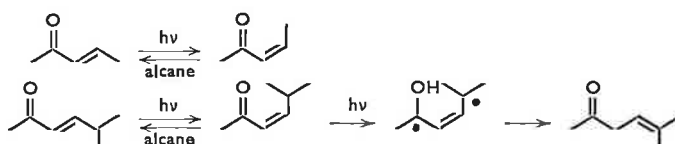
Le couplage entre les états $^3(n, \pi^*)$ et $^3(\pi, \pi^*)$ contribue, de façon importante, à l'espacement des sous-niveaux de spin des triplets, non seulement par le fait que l'état $^3(\pi, \pi^*)$ prend un caractère partiel d'état $^3(n, \pi^*)$, mais aussi parce que le couplage spin-orbite avec l'état $^3(n, \pi^*)$ abaisse

sélectivement deux des sous-niveaux de spin par rapport au troisième (136).

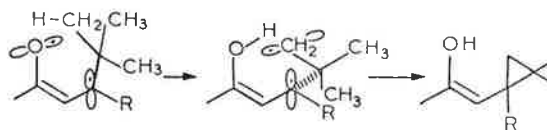
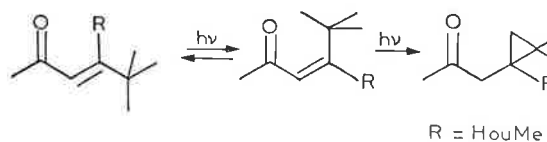
Signalons, enfin, qu'une corrélation entre l'énergie du plus bas niveau triplet $^3(\pi, \pi^*)$ des énonés conjugués et leur potentiel d'électroréduction $E_{1/2}$ a été montrée récemment (137).

IV. 2. Réactivité des énonés conjugués aliphatiques

Le fait que les états $^1(n, \pi^*)$, $^3(n, \pi^*)$ et $^3(\pi, \pi^*)$ aient des énergies très voisines et présentent des interactions importantes entre eux, fait présumer que les énonés conjugués auront des réactivités qui se rattachent aussi bien au carbonyle qu'à la double liaison oléfinique. Dans un solvant inerte (benzène, alcane), les énonés conjugués acycliques ne montrent pas une importante photoréactivité, si ce n'est l'isomérisation E — Z de la double liaison suivie, lorsque le cas le permet, d'une déconjugaison (138) :



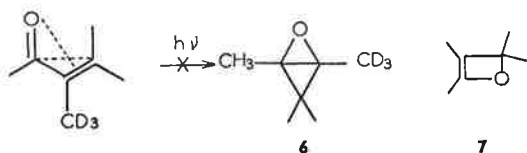
L'oxyde de mésityle, en revanche, a longtemps été réputé inerte photochimiquement (l'isomérisation au niveau de la double liaison C = C n'entraîne aucune modification apparente de la molécule). Ceci peut être attribué à une relaxation rapide à un état triplet tordu; il a été suggéré (139) que la substitution au niveau de la double liaison stabilise l'état triplet $^3(\pi, \pi^*)$ et empêche le transfert intramoléculaire d'hydrogène nécessaire à l'étape d'énolisation. Il a été montré, récemment, que cette énolisation se produit à partir des états singulets $^1(n, \pi^*)$ et $^1(\pi, \pi^*)$ et mène à l'oxyde d'isomésityle (131) avec un rendement quantique faible, qui varie de 0,007 à 0,10 lorsque le pH du milieu passe de 2,5 à 12. Bonnet et Lemaire pensent que l'énolisation est importante mais que l'énol formé retourne plus volontiers à l'oxyde de mésityle qu'à l'oxyde d'isomésityle. La substitution de l'un des méthyles de la double liaison par un groupement tertbutyle n'empêche pas l'isomérisation photochimique E — Z mais ne permet plus la photoénolisation; on observe, alors, la capture d'un hydrogène sur le carbone en δ , par un état de transition à sept chaînons et la formation d'une cétone β -cyclopropanique :



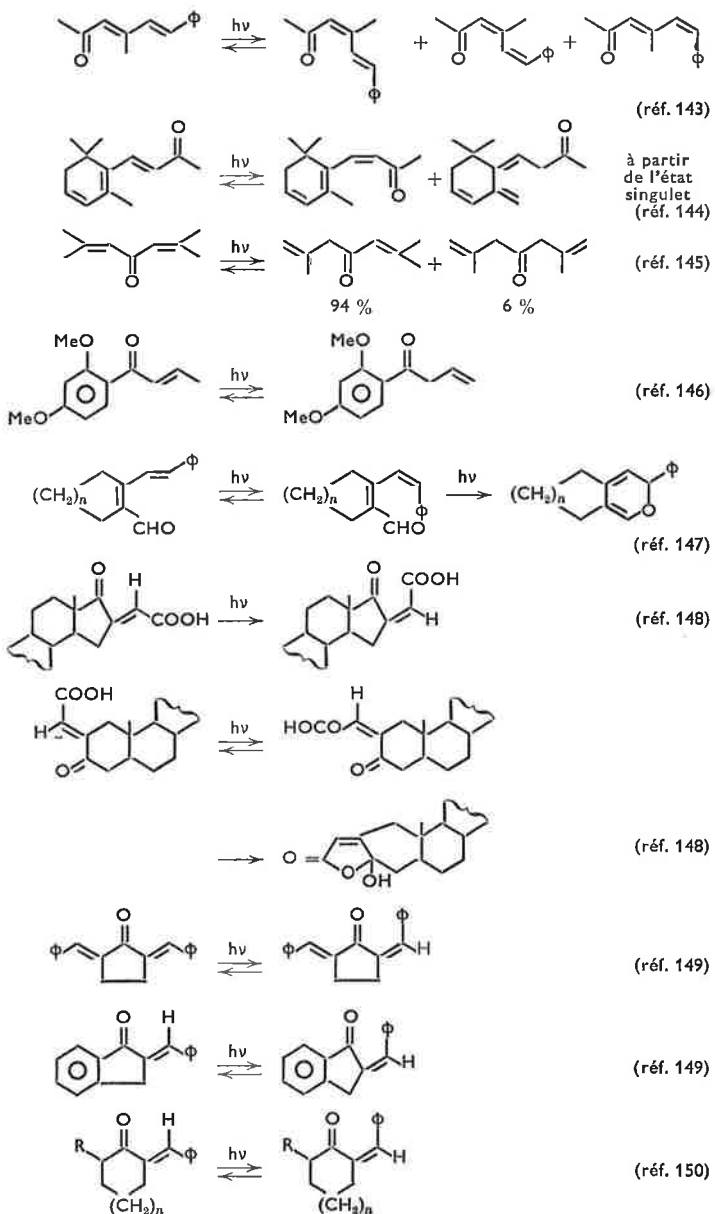
La relaxation de ces énonés à des états excités non-réactifs est particulièrement bien illustrée avec la méthyl-2 octène-2 one-4 qui est pratiquement inerte sous irradiation ultraviolette (140); en effet, dans cette molécule, le groupement butyle est toujours accessible pour le carbonyle excité quelle que soit la rotation autour du système énone; l'absence de transfert d'hydrogène (pour donner la réaction du type II de Norrish sur la chaîne saturée) indique que tout état n, π^* formé se relaxe rapidement jusqu'à un état peu réactif qui a été présumé être le plus bas niveau triplet π, π^* .

Il a été montré (140), à l'aide de la deutération, qu'un

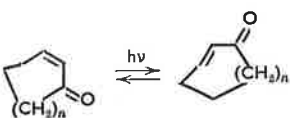
oxabicyclobutane **6** n'est pas un intermédiaire instable de la réaction photochimique des énones conjugués aliphatiques ; cet intermédiaire aurait permis d'expliquer l'inertie apparente de ces énones aliphatiques [comme c'est le cas des diènes conjugués qui donnent un bicyclo(1.1.0)butane à partir de leur état singulet (141)]. En revanche, cette irradiation mène à l'oxétène instable **7** (142).



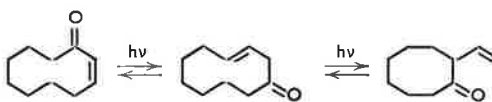
L'isomérisation au niveau de la double liaison et la déconjugaison ne sont pas limitées aux énones aliphatiques mais se produisent également (dans un solvant inerte) pour les diénones conjugués aliphatiques [dont le plus bas niveau triplet est de nature π, π^* (132)], les diénones aliphatiques croisées et les cyclanones possédant une double liaison exocyclique en α du carbonyle :



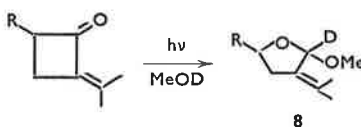
Ce type de réaction se produit également avec les cyclénonnes conjuguées lorsque la taille du cycle permet une double liaison *trans* :



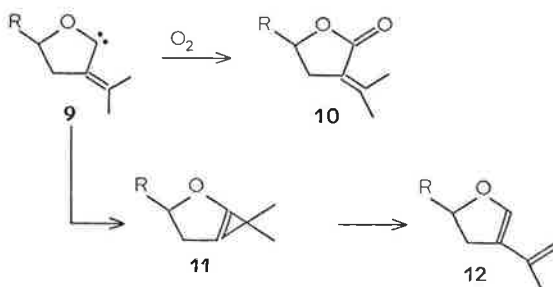
Pour $n = 1$, la tension apportée par la double liaison *trans* ne permet pas d'isoler le produit, mais il a été postulé par Eaton (151). Pour les termes supérieurs, en revanche, la photoisomérisation a été facilement caractérisée : $n = 2$ (152), 3 (153), 4 (154), 5 (155) et 7 (156). Les trois derniers, $n = 4, 5$ et 7, donnent également la déconjugaison en cétones β, γ -éthyléniques. Pour $n = 5$, il se produit, en plus, un réarrangement qui relève davantage des transpositions de cétones β, γ -insaturées (*vide infra*) :



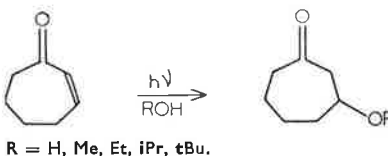
Les cyclobutanones qui possèdent une double liaison exocyclique en α du carbonyle montrent une réactivité différente (qui n'exclut pas la possibilité d'isomérisation au niveau de la double liaison mais aucun exemple de double liaison monosubstituée n'a été étudié) ; les composés irradiés en présence d'un alcool ROH mènent (157) aux produits attendus pour une cyclobutanone saturée (*vide supra*) :



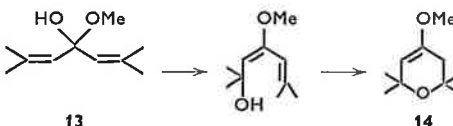
On passe, ici, par le carbène **9** qui forme **8** et, en présence d'oxygène, la lactone **10** ; **9** a également été présumé se transformer en **11** pour expliquer le dihydrofuranne **12** isolé dans la réaction photochimique.



Des transformations analogues ont été observées récemment (158) avec des diphenylméthylène-cyclobutanones. L'intervention du solvant est générale lorsqu'il est protique ; il s'additionne alors aux énones conjugués ; ainsi, la cyclohepténone-2 forme quantitativement un β -cétéoéther par irradiation dans un alcool (159) :



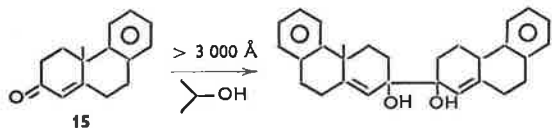
De même, la phorone irradiée en présence de méthanol mène, outre aux isomérisations vues plus haut, à un produit résultant d'une monoaddition ; il se formerait simultanément un hémiacétal **13** dont la transposition allylique puis la cyclisation permet d'expliquer (160) l'obtention de **14** en quantités importantes :



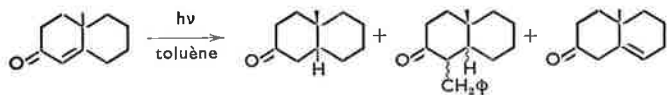
L'addition des alcools à la double liaison fait intervenir l'état triplet de l'énone ; en effet, l'isopropanol s'ajoute à la cyclopenténone dans une réaction sensibilisée par la

benzophénone (161), bien que cette dernière ait une énergie de triplet trop faible pour induire la cycloaddition de la cyclopenténone sur elle-même (162). En se basant sur le fait que la photoréduction de la benzophénone par l'isopropanol est désactivée par la cyclopenténone, on est amené à penser que cette désactivation est radicalaire et implique le transfert d'un hydrogène du radical diphenylhydroxyméthyl à la cyclopenténone (le rendement quantique de disparition de la cyclopenténone est égal à 1,9 ce qui indique sans doute une réaction en chaîne).

La photoréduction de la cétone **15** donne (163) un pinacol, ainsi qu'un produit de réarrangement (suivant un mécanisme développé plus loin). Les deux produits de réaction sont issus du même état triplet (ou d'états qui s'équilibrent rapidement entre eux) comme l'indique la désactivation par transfert d'énergie au naphthalène; en revanche, l'acétate de testostérone et la $\Delta^{1,9}$ méthyl-10



octalone-2 subissent, par irradiation en présence de toluène, un réarrangement, une réduction, une addition de toluène et une migration de la double liaison (164). Tous ces processus peuvent être désactivés aussi bien par le naphthalène que par le diméthyl-2,5 hexadiène-2,4, et font donc intervenir un état triplet. Cependant, les courbes de



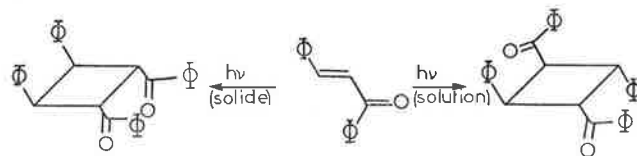
Stern-Volmer indiquent que la migration de la double liaison implique un état triplet [présumé $^3(n, \pi^*)$] différent de celui, $^3(\pi, \pi^*)$, postulé pour les trois autres processus; aucun pinacol n'est décelé ici.

La diméthyl-4,4 cyclohexénone donne lieu à réarrangement et à la réduction de la double liaison C = C, lorsqu'elle est irradiée dans l'alcool isopropylique; les deux processus photochimiques peuvent être sensibilisés et tous deux donnent, par irradiation directe, des droites de Stern-Volmer mais de pentes différentes, ce qui implique donc deux états triplets différents (165) dont les temps de vie ont été estimés à 1 et $2,4 \cdot 10^{-8}$ s; par analogie avec les résultats déjà connus, le réarrangement pourrait être issu de l'état $^3(\pi, \pi^*)$ et la photoréduction de l'état $^3(n, \pi^*)$. Sachant qu'il existe une interaction forte entre les configurations des triplets n, π^* et π, π^* , et, par suite, qu'ils ne peuvent avoir chacun une réactivité d'état indépendant, il est permis de s'étonner d'une telle spécificité; en revanche, ces interactions permettent de comprendre pourquoi la photoréduction a été attribuée à un triplet tantôt $^3(n, \pi^*)$, tantôt $^3(\pi, \pi^*)$. Il apparaît que ce type de composés nécessite des études plus poussées tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental pour que puissent être dégagés les différents facteurs affectant l'évolution des énonés électroniquement excités. Curieusement, la photodimérisation, qui devrait être le propre des composés possédant un plus bas niveau triplet $^3(\pi, \pi^*)$, comme pour les oléfines et les diènes, s'observe peu dans le cas des exemples décrits plus haut. Pourtant, cette réaction représente la photoréactivité principale d'un certain nombre d'énonés.

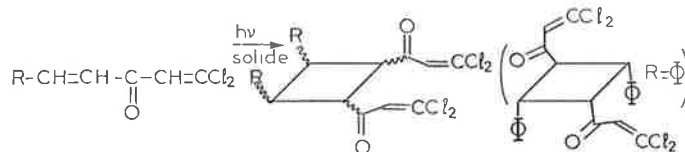
IV. 3. Photodimérisation

Les cétones α,β -éthyléniques acycliques ne subissent généralement pas de photodimérisation (en dérivés

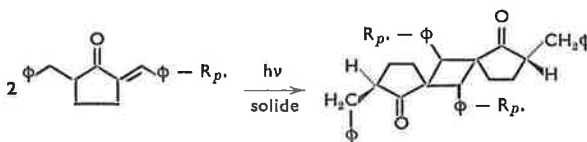
cyclobutaniques) excepté lorsqu'elles possèdent un groupement phényle au niveau de la double liaison; dans ce cas, différents isomères sont obtenus suivant la phase (solide ou en solution) utilisée (166) :



De même (167) :

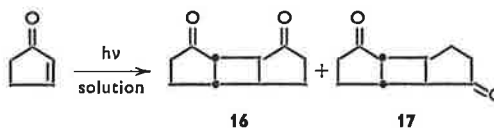


La photodimérisation à l'état solide a reçu une attention particulière dans le cas d' α -benzyl α' -benzylidène cyclanones qui, en solution, donnent uniquement l'isomérisation E — Z de la double liaison exocyclique (150). A l'état solide, les benzylidène-2 et *parabromobenzylidène-2* benzyl-5 cyclopentanones forment un seul photodimère dont la structure est (168) :



La photodimérisation à l'état solide constitue une voie en développement. Le fait que les mouvements moléculaires soient faibles dans l'état solide, implique obligatoirement que la stéréochimie du photodimère soit déterminée par l'empilement des unités monomères dans le cristal. Par suite, il ne se produit pas d'isomérisation durant la photodimérisation et cette dernière pourra avoir lieu si les doubles liaisons de deux monomères sont à des distances de l'ordre des longueurs des liaisons et dans un alignement approprié. Dans de nombreux cas, la réaction se produit initialement aux dislocations du réseau cristallin.

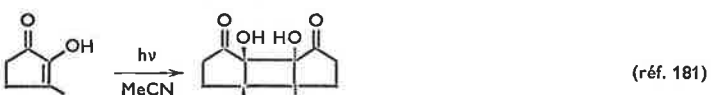
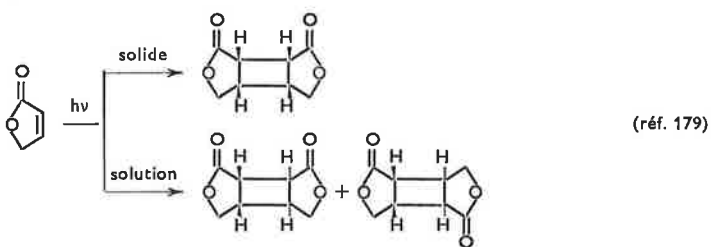
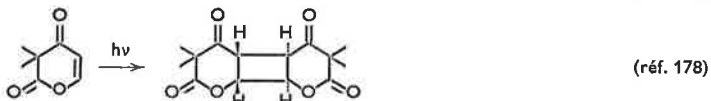
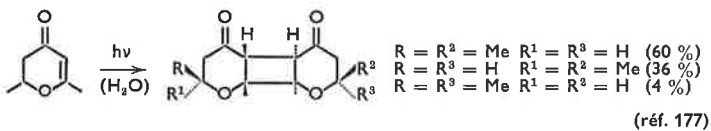
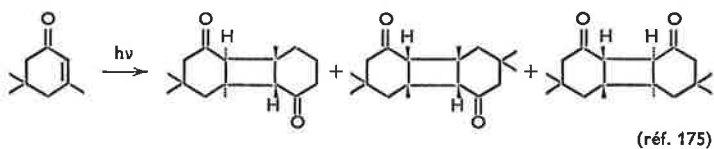
Les énonés monocycliques à 5 et à 6 chaînons subissent une photodimérisation aisée (169). La photodimérisation peut être considérée comme un cas particulier des photocycloadditions qui sont traitées plus loin. Les produits de la réaction résultent de l'interaction entre un ou plusieurs états triplets d'une cyclonone avec une autre molécule à l'état fondamental. La nature de l'espèce intermédiaire qui mène aux photodimères est encore hypothétique. Certains auteurs (170) pensent, sur la base de résultats cinétiques, que l'intermédiaire peut se désactiver en partie et reformer les motifs monomères à l'état fondamental. Cet intermédiaire, qui pourrait être un *excimère* (dimère excité) doit, alors, avoir un temps de vie et une énergie proches de ceux du triplet lui-même. Dans la photodimérisation, l'approche des deux molécules, l'une dans son état triplet et l'autre dans son état fondamental, peut se faire suivant deux orientations, l'une conduisant à un dimère tête à tête (T — T) **16**, l'autre à un dimère tête-bêche (T — B) **17** :



Le rapport (T — T)/(T — B) dépend du solvant et les dimères T — T sont favorisés par les solvants fortement

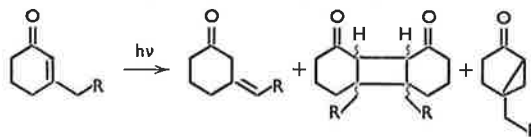
polaires ou par irradiation directe de la cyclonone pure (ce qui revient à considérer qu'elle est environnée par des molécules polaires). Ceci a été vérifié pour la cyclopenténone (171), la pipéritone (172), la cyclohexénone (173) et l'isophorone (174). Dans ce dernier cas, on trouve que le moment dipolaire de l'isophorone est de 3,99 D, celui du dimère T—T est de 5,08 D, alors que celui des dimères T—B n'est qu'environ 1,05 D. On comprend, alors, que les solvants polaires favorisent la formation du produit à moment dipolaire élevé. Il est particulièrement intéressant, d'ailleurs, de relever que la désactivation (par l'isoprène) donne la même droite de Stern-Volmer pour les deux types de dimères (T—T et T—B) ce qui pourrait être l'indication d'un seul complexe intermédiaire dans la photodimérisation par irradiation directe. Par ailleurs, le tracé de la courbe de l'inverse du rendement quantique de dimérisation en fonction de l'inverse de la concentration en isophorone, $f(1/\phi) = f(1/[I])$ donne deux droites de pentes et d'ordonnées à l'origine différentes. Ceci met donc en défaut l'hypothèse d'un seul complexe intermédiaire.

De nombreux exemples de photodimérisations ont été publiés, quelquefois sans même caractériser la stéréochimie des photoproduits et sans apport conséquent sur le plan du mécanisme de la réaction. Ont pu être caractérisés, outre 16 et 17 :



Si la cycloheptène-2-one et la cyclooctène-2(z)-one subissent une photoisomérisation qui introduit une double liaison E dans le cycle (*vide supra*) les isomères formés se dimérisent spontanément à l'obscurité (152, 153). Le même phénomène a été décrit récemment se produire à partir de l'état singulet de la cyclooctadiène-2,4-one (182). Dans une étude détaillée sur les alcoyl-3, et d'autres, cyclohexène-2-ones-1, Dauben, Schaffer et Vietmeyer (183) ont montré que la réaction photochimique pouvait

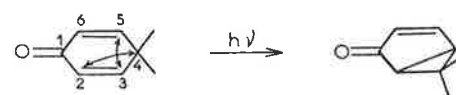
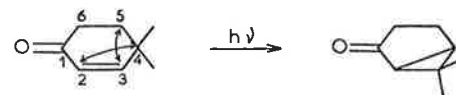
donner lieu à déconjugaison, dimérisation et réarrangement.



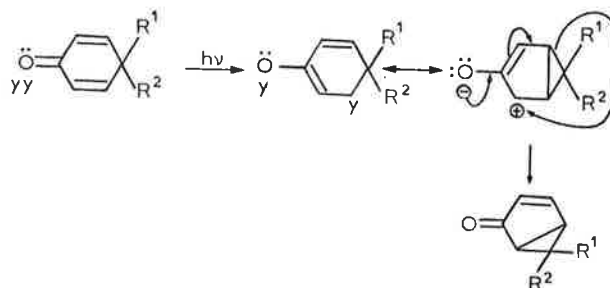
C'est ce réarrangement, dont il a déjà été fait mention précédemment qui sera développé ci-dessous.

IV. 4. Réarrangement des énones et des diénones croisées cycliques

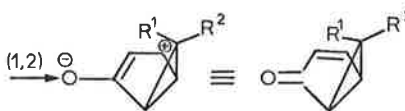
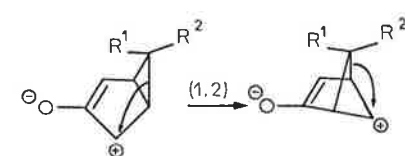
Ces réarrangements sont du type :



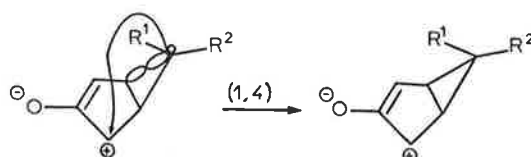
et Woodward et Hoffmann (184) les ont considérées comme des cycloadditions [2 + 2]. Elles seraient donc, soit ($\sigma 2a + \pi 2a$) soit ($\sigma 2s + \pi 2s$). La participation suprafaciale de la double liaison 2,3 est impossible puisqu'elle conduirait à une jonction *trans* du système bicyclic; par suite, ces réactions seraient du type ($\sigma 2a + \pi 2a$) et impliqueraient une addition antarafaciale à la double liaison 2,3 ainsi qu'une inversion de configuration au niveau du carbone 4. Une interprétation différente est proposée par Zimmerman dans le cas des cyclohexadiénones croisées (185) :



La dernière étape peut correspondre : soit à un double transfert sigmatropique (1,2) qui se fait avec rétention de configuration au niveau du carbone qui migre

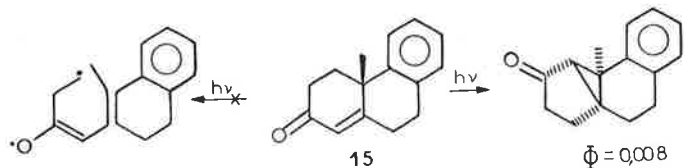


soit à un transfert sigmatropique (1,4) qui, du fait qu'il est obligatoirement suprafacial, se fait avec inversion de configuration au niveau du carbone qui migre :

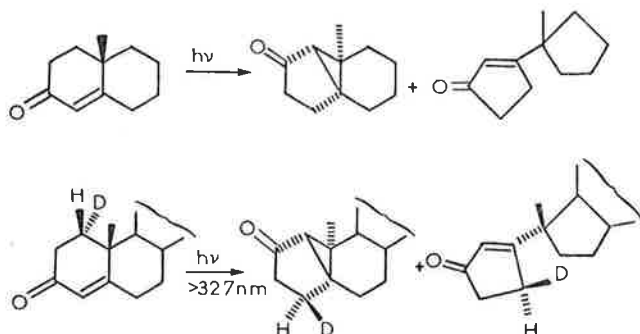


Les deux alternatives sont donc indiscernables par la stéréochimie du produit final. Aucun des deux mécanismes, concerté ou par étapes, ne peut être exclu sur la base de ces seuls résultats.

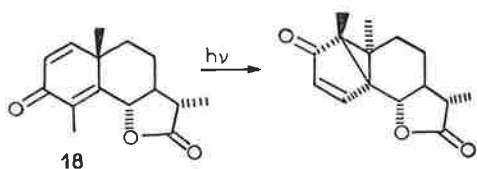
Nous avons vu précédemment que la cétone **15** forme un pinacol et un produit de réarrangement. Une étude, portant sur chacun des antipodes optiques de **15** a montré (186) que la réaction se fait avec 95 % de rétention d'activité optique; elle est donc stéréospécifique et exclut, en particulier, un intermédiaire biradicalaire :



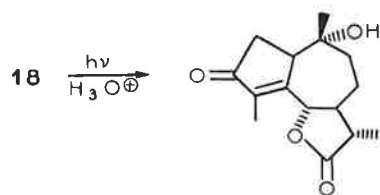
De la même manière, il a été trouvé (156) une spécificité des deux réactions suivantes :



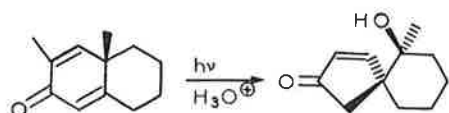
Généralement, le rendement quantique de ces réarrangements est faible (10^{-2} à 10^{-3}) pour les cyclohexénones; en revanche, il est beaucoup plus élevé pour les cyclohexadiénones croisées pour lesquelles il atteint presque l'unité (0,2 à 0,9), en particulier pour la transformation de la santonine **18** en lumisantonine (187) :



Ce réarrangement résulte de l'état triplet. En milieu acide, la lactone photosantonique se forme à côté de la lumisantonine (188a) :

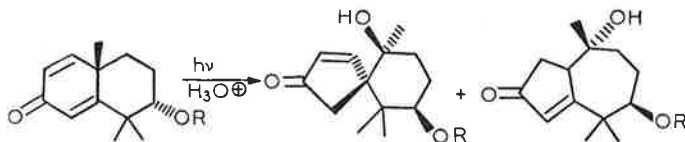


La présence du méthyle en 4 semble indispensable pour la formation de ce composé; en effet, une diénone croisée analogue mais portant un méthyle en 2 donne, dans le même milieu, un produit spirannique (188b) :

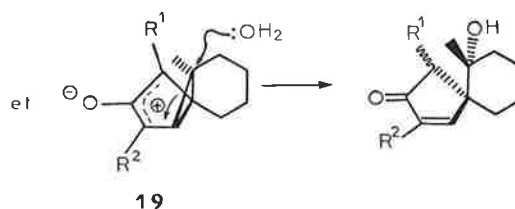
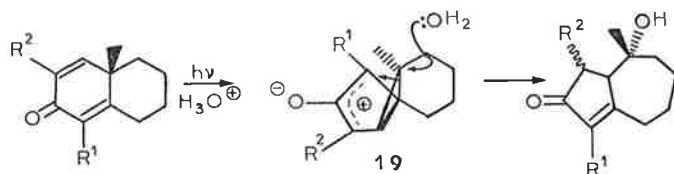


tandis que l'absence de substituant en 2 et en 4 conduit à

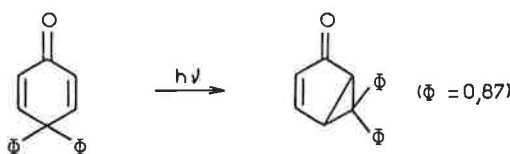
un mélange des deux types de composés :



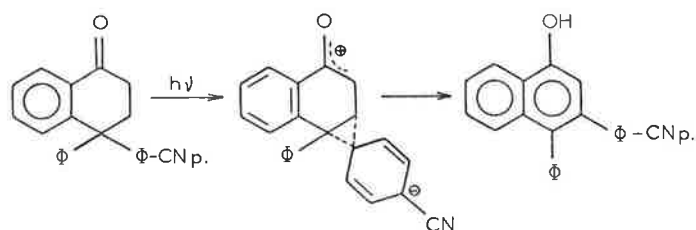
Par irradiation dans le dioxanne, ces deux dernières diénones forment les lumiproduits cyclopropaniques. Le mécanisme proposé pour expliquer les réarrangements en milieu acide fait intervenir le zwitterion intermédiaire de Zimmerman :



On peut présumer que le zwitterion intermédiaire, et peut-être aussi l'état excité impliqué, est protoné en milieu acide, ce qui a pour effet de modifier le cours de la réaction; si l'état excité est protoné il doit être stabilisé et son temps de vie doit augmenter; or le photoréarrangement de l' α -santonine en lumisantonine implique (189) un état triplet de très courte durée de vie (10^{-10} s). Le réarrangement de la diphenyl-4,4 cyclohexadiénone semble aussi faire intervenir un état triplet (60); les



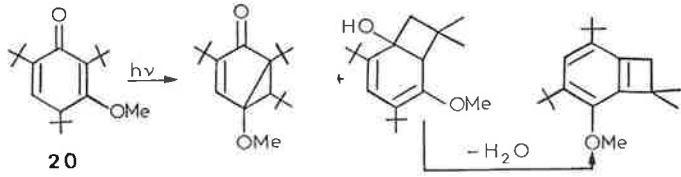
différentes étapes qui désactivent cet état pour mener au zwitterion sont discutées en détail dans (190). L'intermédiaire **19** est en accord avec la migration d'un aryle dans la réaction photochimique suivante :



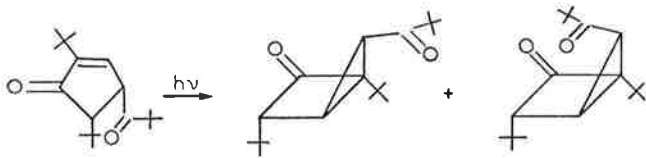
La migration du groupement paracyanophényl, de préférence à celle du phényl non-substitué, suggère que l'intermédiaire n'a pas de déficience en électrons sur le carbone 3; ce résultat ferait présager, également, que le réarrangement implique un état n, π^* plutôt que π, π^* . D'après leurs spectres de phosphorescence (pris à 77° K) les diénones croisées auraient un état triplet radiatif de nature (n, π^*) et d'énergie voisine de 68 kC/M (191). Le fait que la cétone de Mischler ($E_T = 61$ kC/M) ne sensibilise pas la réaction de réarrangement de la santonine implique que l'état réactif est d'énergie plus élevée que 61 kC/M. Comme le plus bas niveau triplet des diénones croisées est

de configuration π, π^* (132) et d'énergie voisine de 60 kC/M, l'état réactif de ces diénonnes serait donc T_2 de nature $^3(n, \pi^*)$. Les réactions sont effectivement sensibilisées par la benzophénone ($E_T = 69$ kC/M) et désactivées par le naphthalène ($E_T = 61$ kC/M); les produits obtenus ont la même distribution, que la réaction soit faite par irradiation directe ou par sensibilisation.

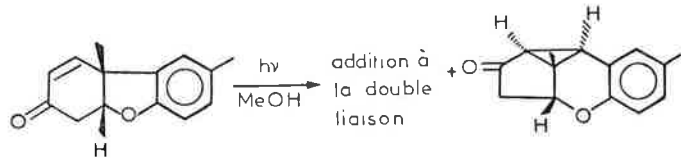
En fait, différencier formellement les états n, π^* des états π, π^* est, ici aussi, quelque peu illusoire puisqu'il doit exister des interactions fortes entre eux. Plus rationnels apparaissent les résultats de la cétone **20** qui forme deux composés, l'un de réarrangement et l'autre de capture d'hydrogène :



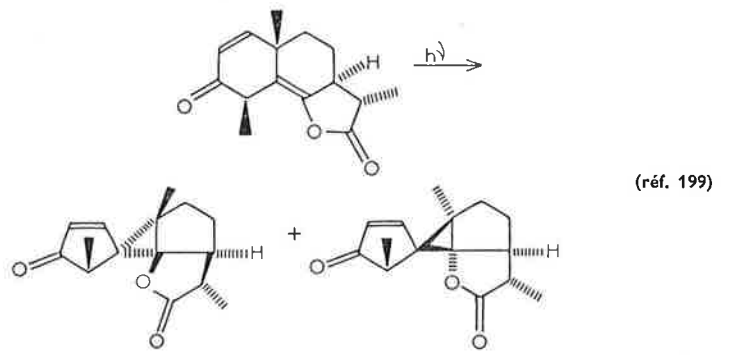
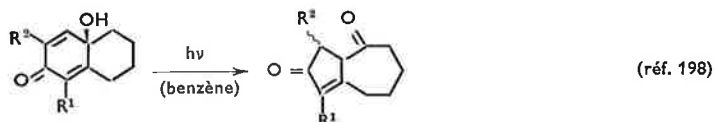
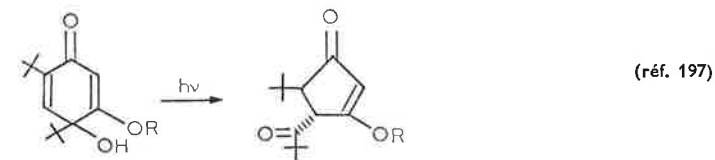
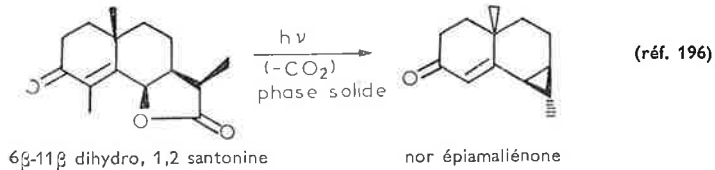
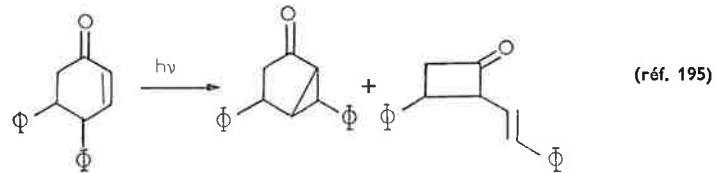
Lorsque l'énergie associée à la radiation électromagnétique croît (de 350 à 250 nm), le rapport du produit de capture d'hydrogène sur celui de réarrangement augmente; ce qui est compatible avec un état de caractère n, π^* plus marqué pour des longueurs d'onde plus courtes (192). De nombreux exemples du même type sont connus; en particulier pour une cyclopenténone (193) :



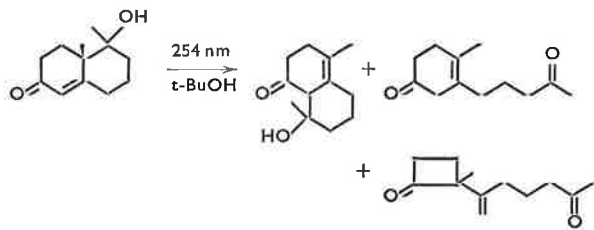
et pour la cétone de Pummerer (194) :



Suivant la substitution, les photoproduits résulteront d'une évolution différente du zwitterion intermédiaire; ainsi :

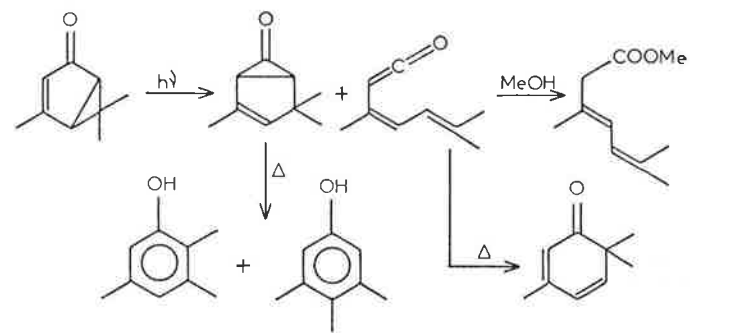
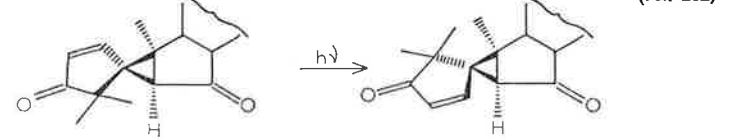
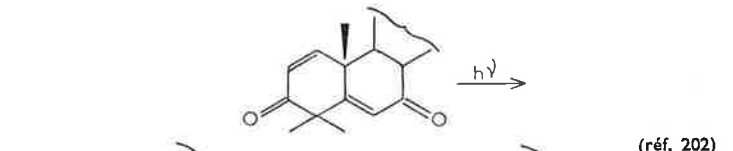
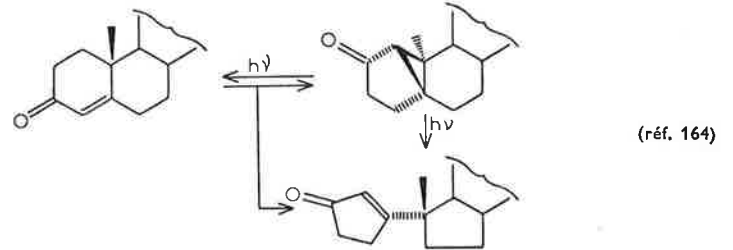
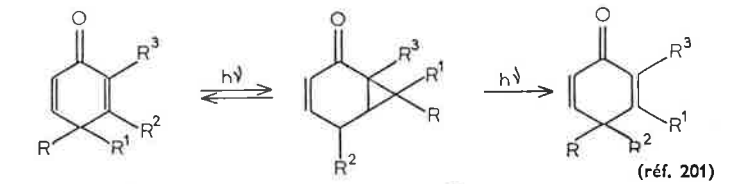


Un cas se distingue des précédents en faisant intervenir une rupture de la liaison allylique $C_1 - C_{10}$ suivie soit d'une refermeture en C_4 soit d'un transfert d'hydrogène (200) :

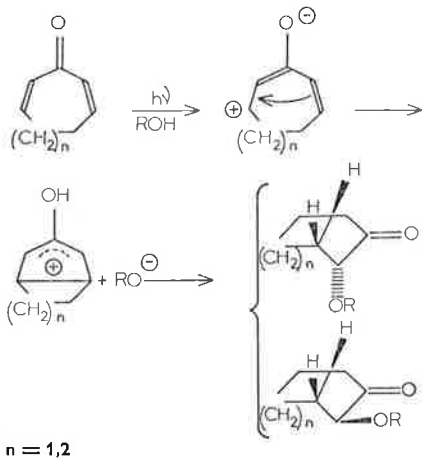


La cyclobutanone formée dans cette réaction provient d'un réarrangement photochimique caractéristique des cétones β - γ -éthyléniques (*vide infra*).

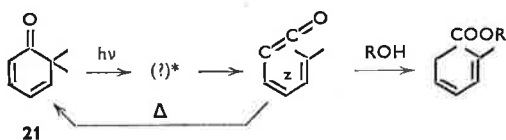
Les photoproduits obtenus sont eux-mêmes sensibles à la lumière et ils peuvent donner d'autres réactions; en particulier le retour à la diénone de départ. Ainsi,



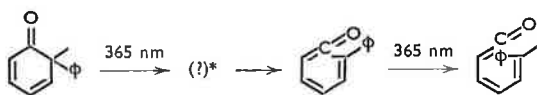
Lorsque le système diénone croisée est incorporé dans un cycle à 7 ou à 8 chaînons, on observe la photodimérisation, la photoaddition de ROH lorsque ce dernier est présent, et un photoréarrangement qui est analogue à celui des cyclohexadiénones mais avec incorporation de l'alcool (204) :



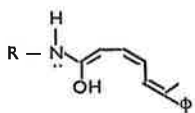
Les cyclohexadiénones conjuguées donnent deux types de réactions : ouverture et formation d'un cétène, réarrangement avec migration d'un substituant. Examinons en premier lieu la formation de cétène; la réaction peut schématiquement s'écrire :



En l'absence de composé donneur de proton, le cétène retourne à la cyclohexadiénone conjuguée de départ par réaction thermique ($> 25^\circ\text{C}$). A -15° le cétène a un temps de vie supérieur à 10 minutes; il peut donc être caractérisé sans ambiguïté. Les diénone conjuguées cycliques excitées n'émettent aucune lumière à 25° ni à 77°K . La nature de l'état excité responsable de la réaction n'est pas connue rigoureusement. Le rendement quantique de la formation du cétène à partir de **21** est de 0,6 à la température ambiante (excitation à 313 ou à 365 nm). Le remplacement de l'un des méthyles de **21** par un phényle donne un cétène (avec un rendement quantique de 0,55) dont la durée de vie est 95 minutes à -15° ; ce cétène s'isomérise, sous l'effet de la lumière, au niveau de la double liaison portant le groupement phényle :

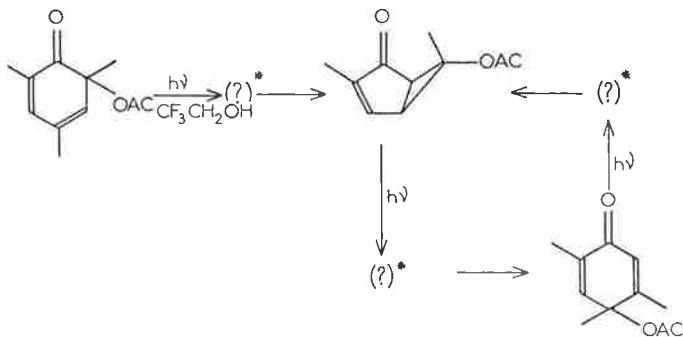


Si la réaction est conduite en présence d'une amine, un transient (intermédiaire instable) peut être détecté par la technique de la photolyse éclair; ce transient aurait la structure :



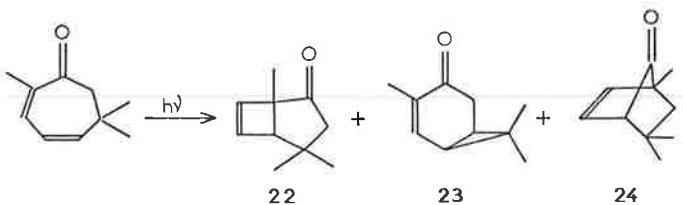
Le remplacement du phényle par un acétoxy donne un transient de courte durée de vie (< 1 minute à -75°) et dont le rendement quantique de formation est limité à 0,42 (à condition d'opérer en présence d'un très large excès d'amine pour piéger le cétène.) Outre les produits analogues à ceux que donne le produit précédent, il se forme un produit qui serait le résultat d'un intermédiaire instable analogue

aux composés formés avec les cyclohexadiénones croisées :

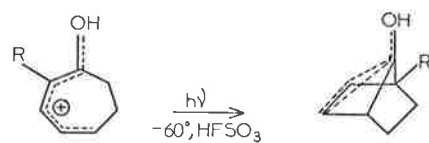


Un état excité de nature $\pi\pi^*$ a été postulé pour ce réarrangement (205).

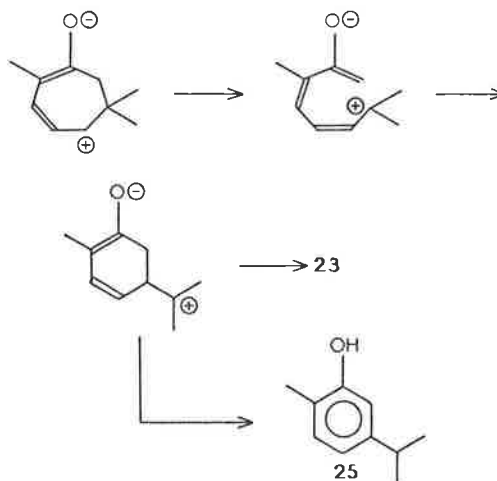
Les cycloheptadiènes 2,4 ones présentent un comportement photochimique qui traduit deux mécanismes primaires :



La formation de **22** se fait avec des rendements quantiques faibles ($\sim 0,002$) et fait intervenir les états $^1(n, \pi^*)$ et $^3(n, \pi^*)$ (206). D'autres réarrangements de ce type, qui peut être considéré comme une cyclisation disrotatoire permise par la symétrie des orbitales, sont connus (207). La formation de **23** et **24** implique un état $^3(\pi, \pi^*)$ du fait qu'elle n'est désactivée ni par le pipérylène ni par le cyclohexadiène-1,3 (208). **24** ne se forme, en faible quantité à côté de **23**, que dans le cas où l'irradiation est menée en milieu acide dilué (208, 209) : en revanche, c'est le seul produit obtenu, par irradiation à -60° en milieu acide très fort (HFSO_3), à partir de la cycloheptadiène 2,4-one et de son homologue méthylé en 2 (207c) :

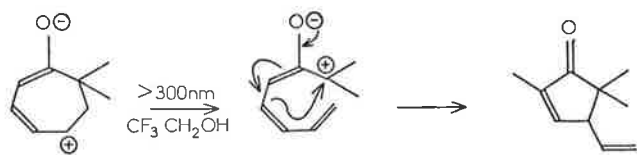


Sur le plan du mécanisme, un intermédiaire dipolaire est plus rationnel qu'une réaction concertée de type $(\sigma 2a + \pi 2a)$ par le fait que la formation de **23** et **24** est favorisée par les solvants polaires :



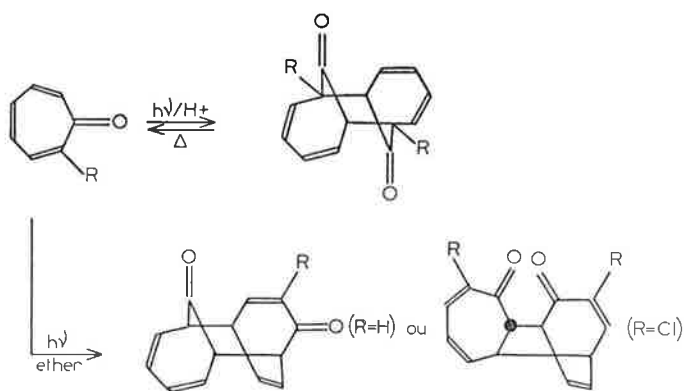
Le fait que le phénol **25** ait été observé (209a) permet de créditer le mécanisme ci-dessus.

Un intermédiaire analogue permet d'expliquer l'évolution photochimique de la triméthyl-2,7,7 cycloheptadiène-2,4-one (210) :



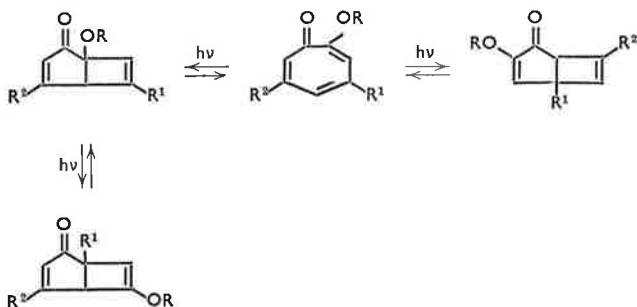
et la différence de position du carbocation provient de la nouvelle stabilisation par le gem-diméthyle.

Il a été montré récemment que les cycloheptadiène-2,4-ones donnent une photoisomérisation de la double liaison $C_2 = C_3$; le produit instable à double liaison *trans* (E) se dimérisant au niveau de cette liaison; elle donne également des réactions de Diels-Alder avec les diènes (182). Les tropones donnent lieu à photodimérisation en milieu acide (cycloaddition de type 6 + 6) ou en milieu neutre (cycloaddition 6 + 4) (211) :

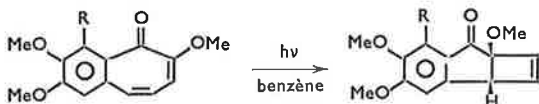


la seconde viole les règles de symétrie si la réaction est concertée; en fait, elle résulte de l'état triplet de la troponone car elle est sensibilisée par la fluorénone (53 kC/M) et désactivée par l'antracène (42 kC/M).

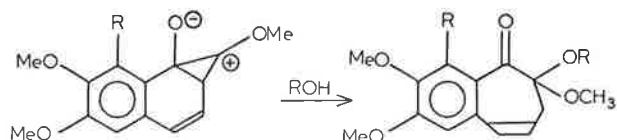
Les tropones ($R = OH$ ou $R = OCH_3$), pour leur part, donnent lieu à cycloaddition intramoléculaire (212) :



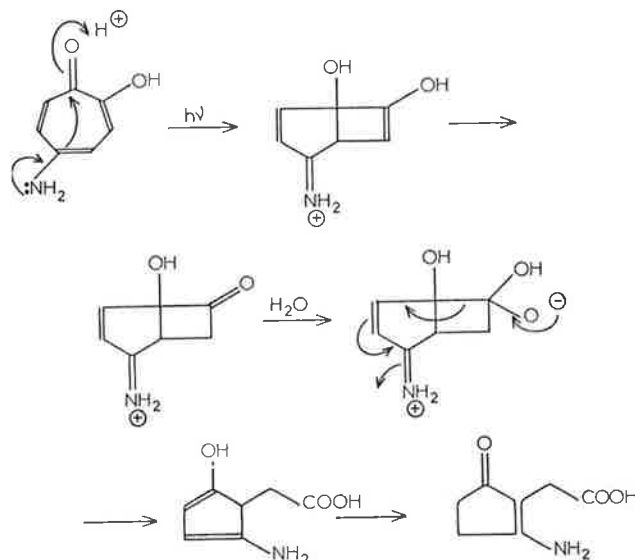
tout comme les benzotropolones (213) :



qui, en présence d'un alcool, donnent une addition à la double liaison au niveau du méthoxy; l'intermédiaire invoqué (214) étant le zwitterion :

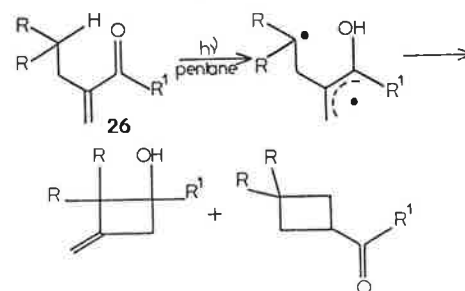


L' amino-5 troponone se comporte de manière analogue en milieu acide mais évolue dans le milieu réactionnel par suite de la présence du groupement amine (215) :

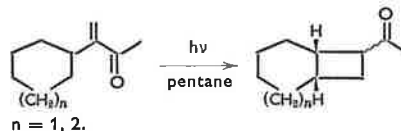


IV. 5. Cas particuliers et capture d'hydrogène par la double liaison

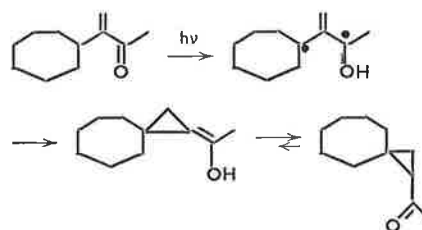
Un certain nombre d'énones conjuguées montrent une réactivité différente de celles qui ont été décrites plus haut; leur étude a été abordée par Agosta. Le premier exemple est celui des cétones **26** (216) qui donnent lieu à capture d'hydrogène par l'énone excitée; la déconjugaison étant impossible, l'intermédiaire biradicalaire se cyclise pour former un cyclobutanol (peu) et un cyclobutane (surtout) :



Lorsque R^1 est un groupement isobutyle, il n'est observé aucune capture d'hydrogène sur ce groupement. La réaction est utilisable pour accéder aux acyl bicyclo[4.2.0]octanes et bicyclo[5.2.0]nonanes :



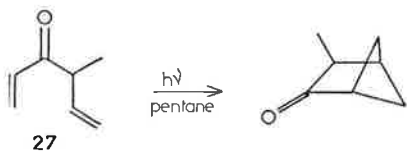
Pour $n = 2$, les rendements (chimiques) en produits sont relativement faibles en raison d'une réaction concurrente qui résulte de la capture d'un hydrogène en β (la position allylique du radical intermédiaire pourrait être une explication d'une telle capture; nous avons déjà rencontré un exemple analogue avec les cétones aromatiques) :



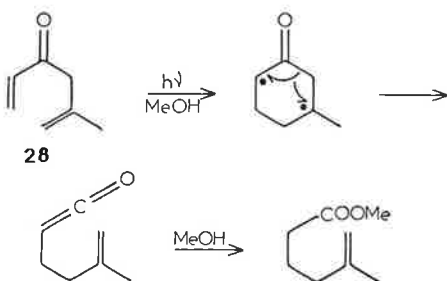
des résultats analogues sont observés pour les deux cétones suivantes (217) :



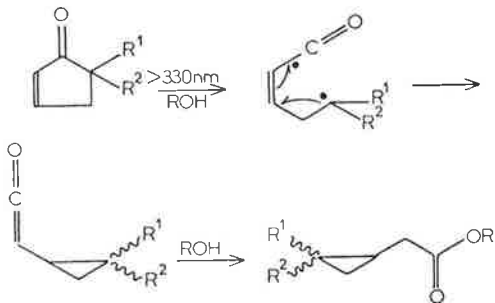
La diénone **27** irradiée dans le pentane forme une bicyclo[2.1.1]hexanone par cycloaddition croisée des deux



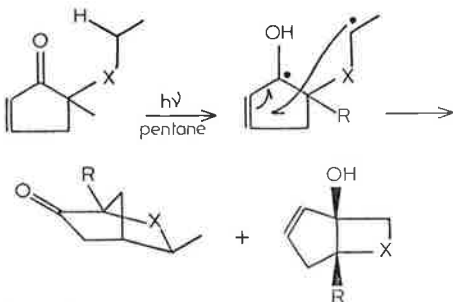
doubles liaisons. L'influence des substituants semble importante pour stabiliser le biradical intermédiaire puisque **28** ne forme plus de produit bicyclique (218). L'attaque initiale se produirait maintenant au niveau du carbone non-substitué et, lorsque la réaction est menée en présence d'un alcool, le cétène intermédiaire formé peut être piégé :



Les cyclopenténones substituées en position 5 donnent (à de faibles concentrations pour éviter la dimérisation) la réaction du type I de Norrish qui est suivie d'un réarrangement en cétène cyclopropanique (219) :



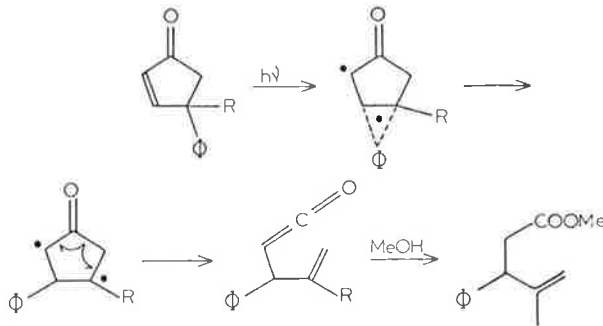
Lorsque l'un des substituants R est suffisamment long pour donner lieu à la réaction du type II (nous avons vu au chapitre des cyclanones que cette réaction ne se produisait pas pour un cycle à cinq chaînons), deux nouveaux composés sont obtenus, le cyclobutanol et un composé qui résulte d'une addition au niveau de la double liaison :



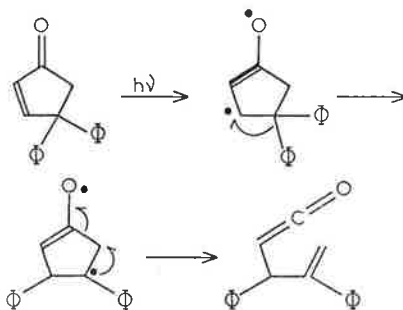
X = CH₂ ou O.

La propyl-6 cyclohexène-2 one donne la même réaction mais avec une efficacité beaucoup plus faible. La disubstitution en 4 des cyclopenténones mène efficacement à un cétène ($\Phi = 0,31$ par irradiation directe

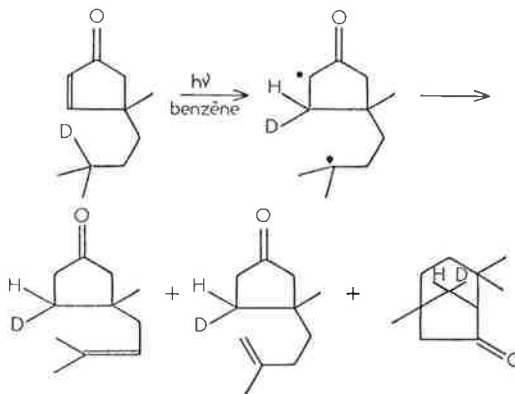
et $\Phi = 0,30$ par réaction sensibilisée) par migration d'un substituant lorsque c'est un phényle (220a) :



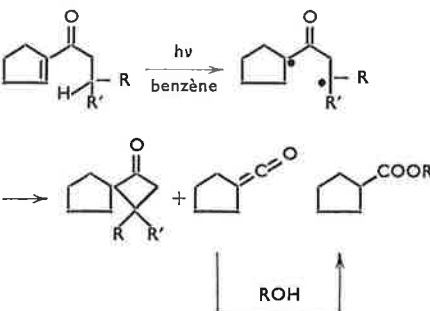
cette réaction peut être sensibilisée par Φ COCH₃, et désactivée par un diène, ce qui suggère un état triplet réactif. Ce résultat est discuté, néanmoins, du fait que l'état singulet n'est séparé de l'état triplet que par 1 à 2 kC/M (219) et, donc, qu'il existe de fortes interactions entre eux. Un mécanisme légèrement différent a été suggéré pour cette réaction (220b) à l'appui des résultats déjà connus pour les cyclohexénones et les cyclohexadiénones (*vide supra*) :



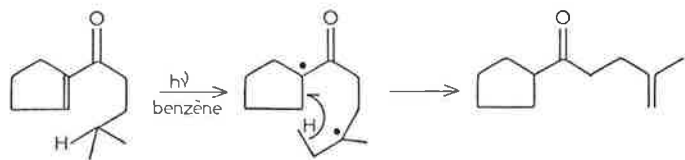
Des transferts d'hydrogène qui se produisent au niveau d'un carbone oléfinique (et non plus de l'oxygène) d'une énone, ont été observés récemment. Ce type de réaction, qui pourrait avoir comme origine (?) un état $^3(\pi, \pi^*)$, est typique des cyclopenténones (221a) et aucune réactivité analogue n'a été observée en série à six chaînons.



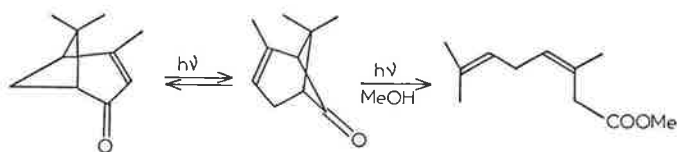
Les acyl-1 cyclopentènes donnent une réaction identique qui conduit à des cétones spiranniques (221b).



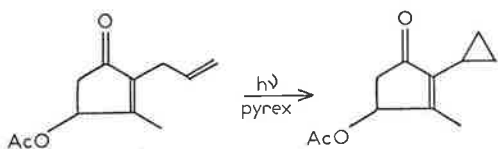
Un transfert, faisant intervenir un état de transition à 7 chaînons, est possible lorsque l'hydrogène qui migre est tertiaire; outre des produits analogues à ceux de la réaction précédente, la réaction donne :



La verbénone s'isomérise en chrysanthénone par irradiation directe ou par réaction sensibilisée (la réaction ferait donc intervenir un état triplet; elle est d'ailleurs désactivée par les diènes); en présence d'un alcool, il se forme également un ester insaturé (222) :



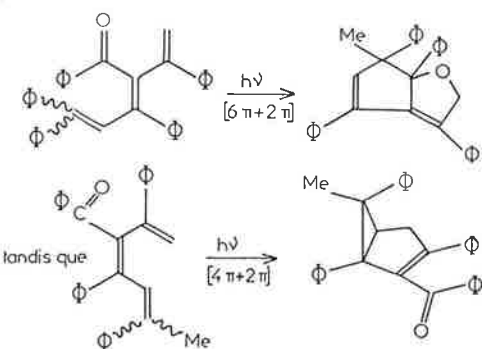
La propényl-2 acétoxy-4 méthyl-3 cyclopentène-2 one réagit (223a) non plus comme une cétone éthylénique mais comme un diène non-conjugué [réarrangement de type di- π -méthane; voir la référence (224)] :



L'analogue (pentène-2-yl)-2, en revanche, ne donne que l'isomérisation E — Z de la double liaison de ce substituant en 2. Les deux réactions (di- π -méthane pour le premier composé et isomérisation pour le second) sont désactivées par les diènes et sensibilisées par l'acétophénone.

L'efficacité de la première est faible, l'énergie de triplet se dissipant en majeure partie par effet de rotor libre de la double liaison du substituant propényle. Un réarrangement di- π -méthane analogue a été observé récemment pour la bio-allethrine 29 (223b).

Signalons, enfin, la photoaddition [$6\pi + 2\pi$] des cétones triéniques (225) :



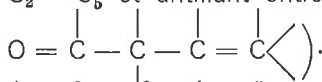
V. Cétones β,γ -éthyléniques

Les cétones β,γ -éthyléniques montrent, à l'état fondamental, une interaction entre les deux chromophores qui, par rapport à une cétone saturée, se traduit par une valeur plus élevée ($\sim 100 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) du coefficient ϵ d'absorption moléculaire de la bande correspondant à la transition $\pi^* \leftarrow n$; l'exaltation du coefficient ϵ est maximum lorsque les plans du carbonyle et de la double liaison sont pratiquement orthogonaux. Cette interaction se reflète également sur la bande de transfert de charge $\pi^* \leftarrow \pi$ qui est déplacée

à 202-225 nm ($\epsilon \sim 1\,500$ à $3\,000 \text{ l.moles}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (226, 227).

Des calculs CNDO-MO portant sur l'hexène-4 one-2, présumé plan, indiquent que le plus bas niveau singulet est constitué, principalement, d'un mélange des configurations n,π^* et de transfert de charge entre la double liaison et le carbonyle; son énergie serait de 75 kC/M. Le plus bas niveau triplet, calculé par cette méthode, serait à prédominance (76 %) π,π^* et d'énergie égale à 50 kC/M (228). Cette valeur semble un peu faible comparée aux valeurs obtenues par phosphorescence : 61 à 70 kC/M suivant la géométrie de la molécule. Néanmoins, les temps de vie de phosphorescence (77°K; excitation de la transition $\pi^* \leftarrow n$) compris entre 50 et 210 ms, semblent bien caractéristiques d'un triplet de nature π,π^* (229).

La variation des caractéristiques des liaisons entre l'état fondamental et les états excités (230) permettent de prévoir les modifications apportées aux liaisons dans l'état excité. Un état excité singulet supposé de nature n,π^* implique l'enlèvement d'un électron d'une orbitale α (C_2-C_3) fortement liante, et la population d'une orbitale qui a un caractère faiblement liant entre C_2-C_5 et antiliant entre C_2 et C_4 (pour un système



Par suite, la rupture en α du carbonyle et la formation d'une liaison entre C_2 et C_5 , qui mène formellement à un transfert [1, 3] de l'acyle, sera favorisée dans cet état excité (la même réactivité doit être attendue pour l'état triplet n,π^*). En revanche, le plus bas niveau triplet, s'il est supposé de nature π,π^* induit un léger affaiblissement de la liaison en α du carbonyle, et la population par un électron d'une orbitale qui a un caractère liant entre C_2 et C_4 et antiliant entre C_2 et C_5 ainsi qu'entre C_4 et C_5 . En plus, l'état π,π^* a pour conséquence l'affaiblissement de la liaison π entre C_4 et C_5 . On doit donc s'attendre, maintenant, à une isomérisation E — Z de la liaison éthylénique ainsi qu'à un transfert [1, 2] de l'acyle (228).

Une autre interprétation a été donnée par Fukui (231) : la différence de réactivité entre un état singulet et un état triplet de carbonyle β,γ -éthylénique provient de ce que l'état triplet (mais pas nécessairement l'état singulet) a tendance à se lier de telle manière que les intermédiaires formés aient leurs électrons non appariés séparés le plus possible l'un de l'autre; l'interaction favorable des orbitales serait, alors, la suivante (schéma 5) :

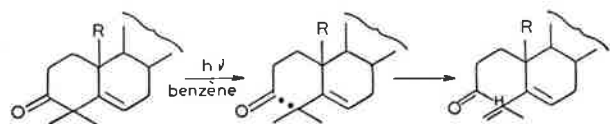


état singulet
B.V. plus basse orbitale moléculaire vacante.
O.S. orbitale moléculaire occupée par un seul électron.

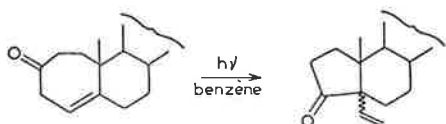
Schéma 5.

Le résultat est donc analogue à celui de la discussion précédente. Sur le plan de la réactivité photochimique, les cétones β,γ -éthyléniques doivent pouvoir donner lieu à la réaction du type I de Norrish et, si un substituant est judicieusement placé, à la formation de cyclobutanol.

La réaction du type I a été observée dans quelques cas seulement :

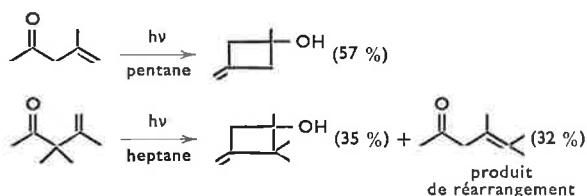


(réf. 232)

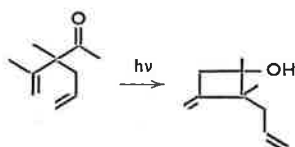


(réf. 233)

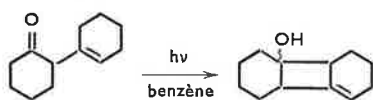
La capture d'hydrogène en γ est, en revanche, plus courante et conduit à un cyclobutanol; ainsi pour l'oxyde d'isomésityle (234) et la triméthyl-3,3,4 pentène-4 one-2 (235) :



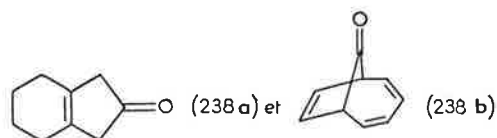
de même (236) :



et (237) :

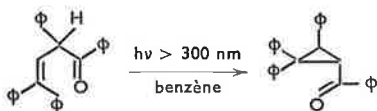


Dans certains cas particuliers, il y a décarbonylation et photoréduction; ainsi pour



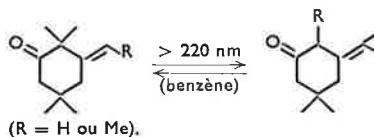
La méthylène-3 cyclobutanone irradiée à -196° donne le biradical correspondant par décarbonylation (239).

Les deux réactions les plus importantes de cette série de cétones β,γ -éthyléniques sont les transferts sigmatropiques [1, 2] et [1, 3] du groupement acyle, tels qu'ils sont représentés sur le schéma 5. L'un des tous premiers exemples de ce type de réaction a été obtenu pour la tétraphényl-1,2,4,4 butène-3 one-1 qui donne (7 % seulement) le triphényl-2,2,3 benzoyl-1 cyclopropane (240) :



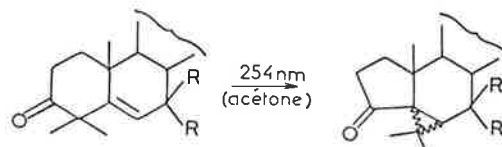
D'autres exemples analogues sont observés en série aliphatique (241), mais c'est en série cyclanique que la réaction a reçu une attention considérable. Comme le laissent prévoir les explications de Fukui (231) et de Houk (228), la réaction doit avoir une évolution différente suivant la multiplicité de spin de l'état excité impliqué.

Si des résultats fragmentaires ont été obtenus en série monocyclique (242) :



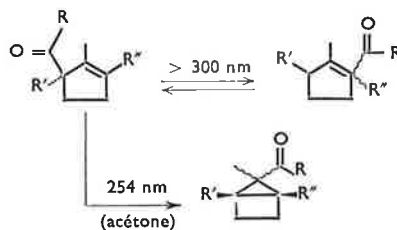
(R = H ou Me).

en revanche, les composés bicycliques et les stérols ont été particulièrement bien étudiés :

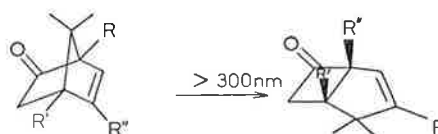


(réf. 245)

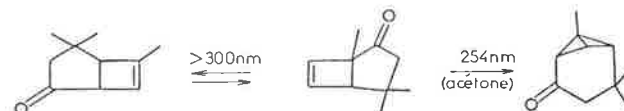
(R, R = H, H ou = O)



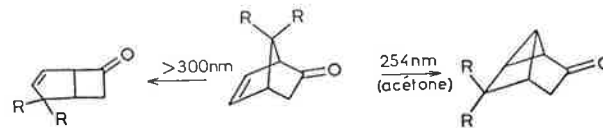
(réf. 244)



(réf. 227b)



(réf. 241b et 246)



(réf. 247)

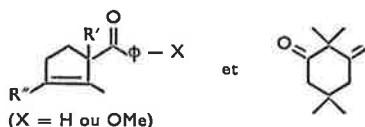
(Pour d'autres exemples de réactions de ce type, par irradiation directe ou par photosensibilisation, voir les réf. 232 et 248).

On peut remarquer, à partir des trois derniers exemples, que, suivant les conditions d'irradiation, la réaction évolue vers un transfert sigmatropique [1, 2] ou [1, 3] du groupement acyle. Le transfert [1, 2] a été désigné par oxa-di- π -méthane (241a), par analogie avec la réaction des diènes-1,4, mais à partir de l'état singulet (224).

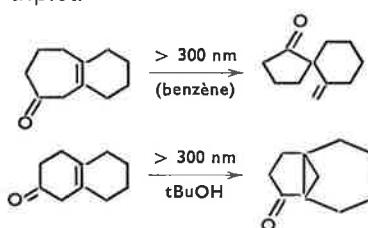
Dans le cas présent, le transfert [1, 2] est obtenu par réaction photosensibilisée ce qui a été considéré comme l'indication d'un état intermédiaire triplet. La possibilité de désactiver la réaction par le naphthalène, ou par le pipérylène, apporte un argument supplémentaire à cette hypothèse.

Le fait que l'irradiation directe donne un transfert [1, 3], non désactivé par les diènes, correspond bien à une réaction d'état singulet. Cependant une telle sélectivité de l'état singulet fait présumer un rendement quantique élevé de la réaction et un croisement intersystème S—T particulièrement inefficace. Or, les quelques rares rendements quantiques mesurés, pour ce transfert sigmatropique [1, 3] de l'acyle, sont de l'ordre de 0,1 à 0,3 tant dans un sens que dans l'autre (puisque la réaction est réversible). Il ne semble pas que l'efficacité du croisement intersystème ait été

déterminée pour les nombreux exemples connus. Aussi faut-il rester circonspect quant au caractère définitif d'une telle distinction. D'ailleurs, certains résultats viennent infirmer en partie cette sélectivité de réactivité des états excités. Ainsi,

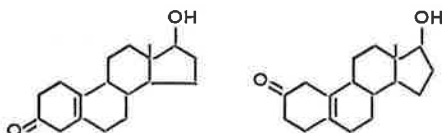


ne donnent pas de réarrangement oxa-di- π -méthane par leur état triplet, bien que le second désactive la phosphorescence et la photoréduction de l'acétophénone. Par ailleurs, si la bicyclo[5.4.0]undécène-1(7)-one-3 donne bien le transfert sigmatropique [1, 3] par l'état singulet (249), elle semble inerte dans une réaction sensibilisée. En revanche, l'irradiation directe de la bicyclo[4.4.0]décène-1(6)-one-3 forme efficacement le produit résultant d'une réaction oxa-di- π -méthane (243), c'est-à-dire ce que l'on attend d'une réaction par état triplet.



Ce dernier cas serait donc l'indication soit que le photoproduit se forme à partir de l'état singulet, soit que le croisement intersystème est suffisamment efficace pour ne pas permettre la réaction attendue de l'état singulet.

Le céto-3 stérol ci-dessous donne aussi, par irradiation directe, un produit issu d'un transfert sigmatropique [1, 2], ce qui n'est pas le cas de son isomère céto-2 (249).



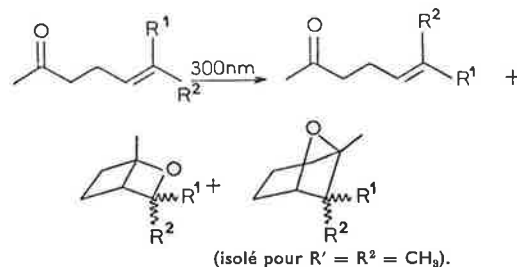
Le fait que les deux réactions aient été conduites dans des solvants différents (terbutanol pour l'un et benzène pour l'autre) pourrait constituer une explication à cette différence de réactivité; si l'on admet, ici, ce qui a été avancé pour les autres cas, que la réaction de type oxa-di- π -méthane procède par un état à caractère π, π^* marqué et que le transfert sigmatropique [1, 3] résulte d'un état de configuration préférentielle n, π^* , les remarques suivantes peuvent être faites : l'émission de phosphorescence des cétones β, γ -éthyléniques (229) semble provenir d'une configuration $^3(\pi, \pi^*)$ mais, lorsque les niveaux $^3(n, \pi^*)$ et $^3(\pi, \pi^*)$ sont suffisamment voisins en énergie, l'état qui émet n'est pas forcément celui qui donne lieu à la réaction. L'effet du solvant serait, alors, d'inverser les niveaux; ceci conduirait à admettre (250) qu'un solvant polaire amène au plus bas niveau triplet une configuration à caractère n, π^* , un solvant non polaire maintenant une configuration à dominante π, π^* pour ce plus bas niveau triplet. Il est à noter que l'effet serait l'inverse de ce qui généralement admis pour les composés carbonylés α, β -éthyléniques. Il se dégage donc, qu'en dépit du nombre et de la qualité des travaux publiés pour ce type de composés, il reste à rationaliser ces réactions et à expliquer les cas divergents.

VI. Cétones γ, δ - et δ, ϵ -éthyléniques. Cycloadditions intramoléculaires

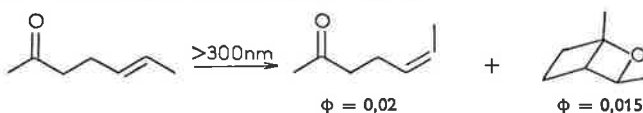
En phase vapeur, le pentène-4-al donne la réaction usuelle (décarbonylation) des aldéhydes saturés sans formation d'oxétanne par cycloaddition intramoléculaire (251).

Le méthyl-6 heptène-4(E)al, en solution dans le benzène, ne donne pas d'autre produit que son isomère 4(Z); les acétals de ces deux aldéhydes se forment également lorsque la réaction photochimique est menée en présence d'éthanol (252).

Les cétones γ, δ -éthyléniques, pour leur part, peuvent donner une isomérisation E — Z de la double liaison et une cycloaddition intramoléculaire lorsqu'elles sont excitées, en solution, à leur état n, π^* (253) :

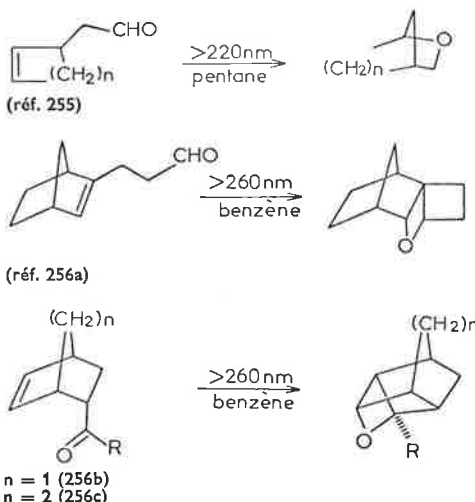


Une étude plus récente (254) de la réaction a mis en évidence la participation du seul état singulet $^1(n, \pi^*)$ du carbonyle; l'inefficacité de la



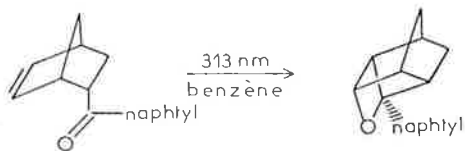
réaction ne peut s'expliquer par une plus grande réactivité de l'isomère Z formé car ce dernier ne donne lieu qu'à isomérisation Z \rightarrow E avec une efficacité faible (0,015); dans les deux cas l'isomérisation résulte de l'état singulet et, donc, ne correspond pas à un transfert efficace de l'énergie de triplet du carbonyle à la double liaison à l'état fondamental. Comme ni fluorescence ni croisement intersystème S — T n'ont été détectés, c'est que l'état singulet subit une désactivation importante sans modification apparente de la molécule initiale. Un exciplexe lâche entre le carbonyle excité et la double liaison a été avancé comme explication; exciplexe qui redonnerait la cétone initiale avec une constante de vitesse suffisamment élevée ($> 10^9 \text{ s}^{-1}$) pour annihiler en majeure partie les autres processus photochimiques.

D'autres exemples de composés carbonylés γ, δ -éthyléniques, subissant la photocycloaddition interne, sont connus :



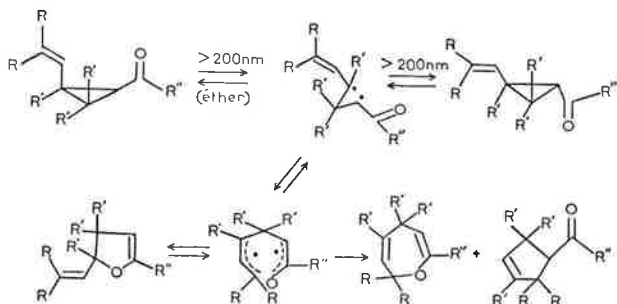
Il peut être noté, sur ces quelques exemples, que la tension de cycle de la molécule formée ne constitue pas un empêchement majeur à la réaction photochimique. Aucune donnée, concernant la nature de l'état excité réactif et les rendements quantiques, n'est rapportée pour ces réactions.

Dans l'exemple ci-dessous (256d), la formation de l'oxétanne est désactivée en partie par les diènes; deux états réactifs, dont l'un a été présumé de configuration $^3(\pi, \pi^*)$, participent donc à la réaction :

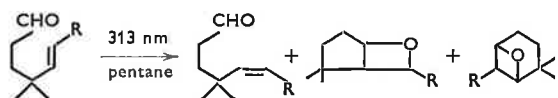


α -naphthyl : $\Phi_{ci} = 0,16$ $\Phi_{oxetanne} = 0,135$ $\tau_T = 2,5 \cdot 10^{-8}$ s
 β -naphthyl : $\Phi_{ci} = 0,13$ $\Phi_{oxetanne} = 0,175$ $\tau_T = 4,8 \cdot 10^{-8}$ s.

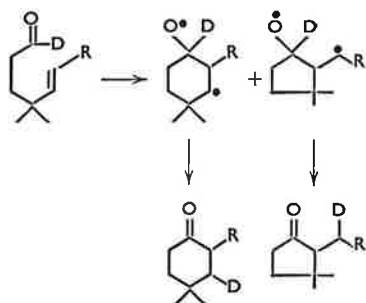
La présence d'un cyclopropane entre le carbonyle et la double liaison empêche la formation d'un oxétanne et mène, à côté de l'isomérisation *cis-trans* sur le cyclopropane, à un dihydrofuranne et un acyl-4 cyclopentène (257), par une réaction analogue à celle, réversible, des acyl-1 cyclopropanes substitués en 2 (258) :



Les aldéhydes δ, ϵ -éthyléniques ne donnent que de faibles quantités d'oxétannes, en raison de l'efficacité de la réaction de capture de l'hydrogène allylique du carbone en γ du carbonyle; par réaction photosensibilisée (259a), il se forme de la cyclohexanone et de la méthyl-2 cyclopentanone. L'hexène-5-al n'a pas d'émission de fluorescence et le temps de vie du singulet $^1(n, \pi^*)$ est trouvé inférieur à 10^{-10} s (53). Lorsque les aldéhydes δ, ϵ -éthyléniques sont gem-diméthylés en 4, pour supprimer la réaction de type II et la formation de cyclobutanols, leur évolution photochimique rejoint, en partie, celle des aldéhydes γ, δ -éthyléniques. Outre l'isomérisation E-Z de la double liaison et la formation d'oxétannes par cycloaddition intramoléculaire :

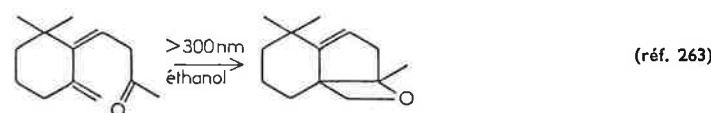
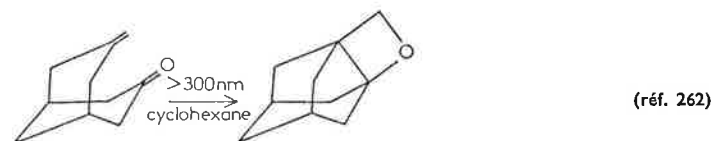
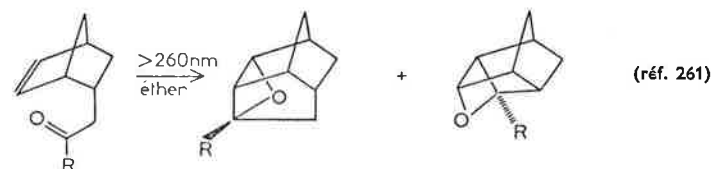
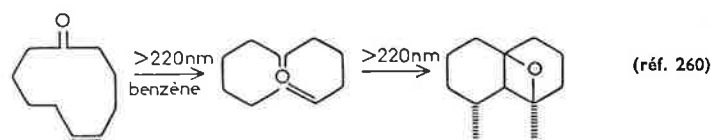


on observe la formation concurrente de cyclanones :

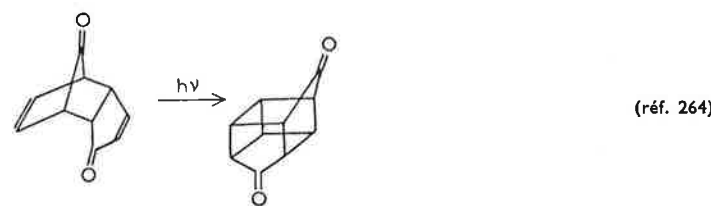


Pour R = H, seul est obtenu l'oxétanne non ponté à partir de l'état singulet; les deux cyclanones proviennent pour 20 % de cet état et pour 80 % de l'état triplet; les rendements quantiques sont faibles ($\Phi_f = 10^{-3}$; $\Phi_{oxet.} = 0,04$; $\Phi_{cyclanones} = 0,003$; $\Phi_{ci} = 0,22$). Pour R = isoPr, les deux oxétannes et les cyclanones ont été caractérisés et trouvés être issus de l'état singulet; l'isomérisation E-Z de la double liaison résulte du seul état triplet. Ici aussi, les rendements quantiques sont faibles ($\Phi_{E \rightarrow Z} \sim 0,013$; $\Phi_{Z \rightarrow E} \sim 0,025$; $\Phi_{cyclohexanone} \sim 0,01$; $\Phi_{cyclopentanone} \sim 0,007$; $\Phi_{ci} = 0,54$ pour l'isomère E et 0,40 pour l'isomère Z). Une régiosélectivité intéressante est observée : l'isomère E mène surtout à l'oxétanne non croisé ($\Phi \sim 0,02$) tandis que l'isomère Z forme surtout l'oxétanne croisé ($\Phi \sim 0,006$). Les temps de vie des états triplets sont du même ordre de grandeur (1 à 2 ns) que ceux des états singlets (259b).

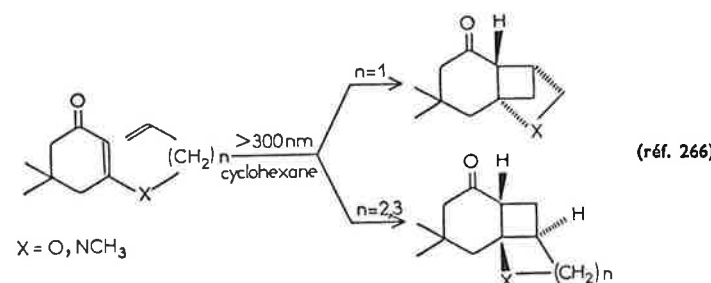
D'autres exemples de cycloadditions intramoléculaires photoinduites peuvent être cités :

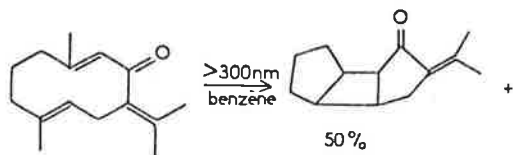


Certaines photoadditions intramoléculaires font intervenir deux doubles liaisons, dont l'une est, en général, conjuguée à un groupement carbonyle :

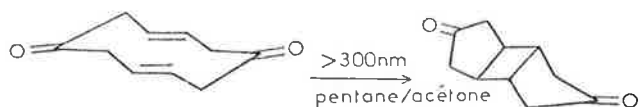
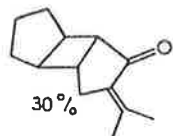


[rappelons que la photolyse du dimère de la bromo-2 cyclopentadiénone a permis à Eaton et Cole d'accéder au cubane en plusieurs étapes (265)].

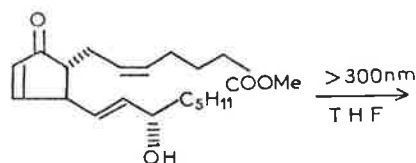




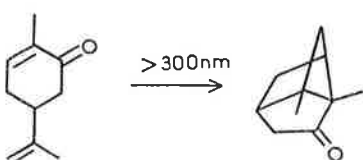
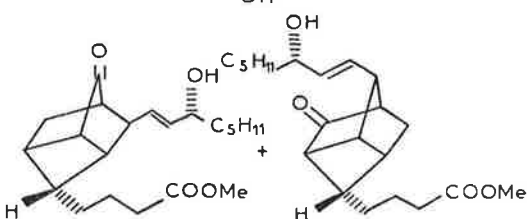
(réf. 267)



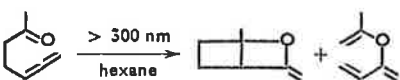
(réf. 269)



(réf. 270)

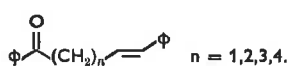


(réf. 271)



(réf. 272)

Une étude de transfert d'énergie entre carbonyle $^3(n, \pi^*)$ et liaison éthylénique à l'état fondamental a été réalisée pour les arylcétone suivantes (273) :



L'énergie de triplet de la double liaison ($E_T \sim 60$ kC/M) étant inférieure à celle du carbonyle ($E_T \sim 74$ kC/M), un transfert efficace se produit et mène à l'isomérisation E—Z de la double liaison éthylénique avec un rendement quantique $\Phi_{E \rightarrow Z}$ voisin de 0,5; comme le croisement intersystème S—T des arylcétone a une efficacité égale à l'unité, pour $^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(n, \pi^*)$, et que la double liaison excitée à son état triplet doit conduire à un mélange des isomères E et Z, l'efficacité du transfert d'énergie est voisine de l'unité; d'ailleurs les constantes de vitesse de ce transfert ont été estimées à $7,2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ pour $n = 2$; 10^{10} s^{-1} pour $n = 3$ et $3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ pour $n = 4$.

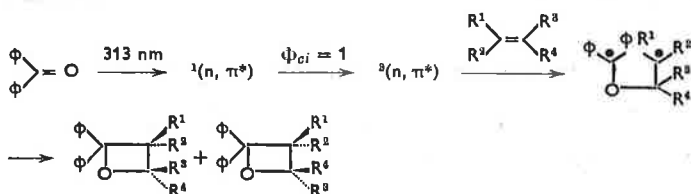
Un transfert du même type a été observé (274) pour la diméthyl-2,2 phényl-1 hexadiène-3,5 one-1 dont le chromophore diénique a une énergie voisine de 57 kC/M. L'irradiation à 3 130 Å (donc dans la bande d'absorption du carbonyle) de l'isomère E peuple d'une façon efficace le diène à son état triplet; le rendement quantique d'isomérisation et la composition du mélange E—Z à l'état photostationnaire ne sont affectés

ni l'un ni l'autre par des désactivateurs de faible énergie (azulène : 34 kC/M); ceci implique, d'une part que la constante de vitesse de transfert d'énergie de triplet est très largement supérieure à la constante de diffusion du désactivateur dans la solution et, d'autre part, que le diène à l'état triplet possède un temps de vie inférieur à 10^{-10} s.

VII. Cycloadditions intermoléculaires

L'interaction entre un groupement carbonyle excité et une double liaison à l'état fondamental dépend, en principe, des énergies relatives des états excités des deux chromophores. Si l'énergie de triplet du carbonyle est supérieure à celle de l'oléfine (cas exceptionnel) ou d'un diène (cas général), il est admis qu'il se produit un transfert efficace de l'énergie de triplet du carbonyle excité au diène à l'état fondamental (275); en revanche, si les énergies relatives de triplet sont inversées, il y a réaction de cycloaddition et formation d'un oxétanne (276). Les exemples du chapitre VI montrent qu'une distinction aussi nette n'est pas généralisable.

De nombreux exemples de photoadditions de cétones aromatiques aux oléfines sont connus (pour une bibliographie intensive voir la réf. 276). La photoaddition procède par l'état triplet du carbonyle de la cétone aromatique (le croisement intersystème étant particulièrement efficace pour ce type de composés) et la réaction passe par un biradical intermédiaire qui ne conserve donc pas la stéréochimie initiale de l'oléfine :

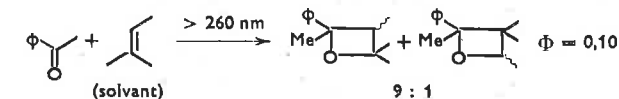


Le rendement quantique de formation des oxétannes peut atteindre la valeur 0,5 tant que le plus bas triplet est de nature $^3(n, \pi^*)$. Il est inférieur à 0,05 lorsque le plus bas triplet est de caractère $^3(\pi, \pi^*)$.

Deux études théoriques de l'addition des composés carbonylés aux oléfines ont été abordées (277). Il ressort de l'une d'elles (277a) que la cycloaddition se fera préférentiellement par un mécanisme concerté ($2\pi + 2\pi$) lorsque la double liaison éthylénique est substituée par des attracteurs d'électrons et le groupement carbonyle par des donneurs d'électrons. La substitution opposée, en revanche, favorisera la formation d'un intermédiaire biradicalaire faisant intervenir une attaque par l'orbitale n semi-vacante du carbonyle sur le carbone le plus électronégatif de la double liaison à l'état fondamental. Ainsi :

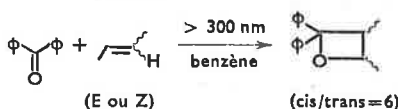


(réf. 278)



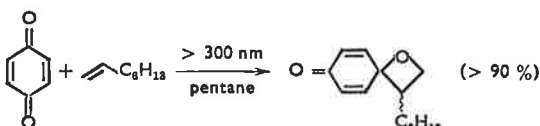
$\Phi = 0,10$

9 : 1



(réf. 279)

(cis/trans=6)



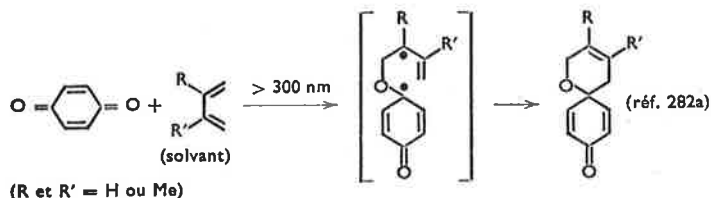
(réf. 280)

Epiotis a montré (277b) que les règles de Woodward-Hoffmann (184) ne s'appliquent pas, en général, aux cycloadditions (2 + 2) qui mettent en jeu un groupement carbonyle et une double liaison. L'analyse stéréochimique de la réaction permet de postuler un état de transition auquel contribue, pour une part plus ou moins élevée, une structure de transfert de charge; contribution qui avait été totalement négligée par Herndon (277a).

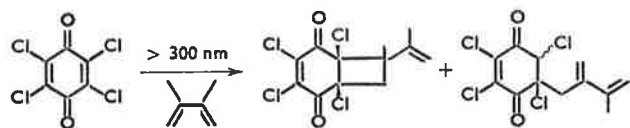
Si la photocycloaddition se fait par une interaction $n - \pi$, elle sera non stéréospécifique et l'état de transition aura un caractère radicalaire marqué; elle se fera de manière concertée si elle fait intervenir une interaction $\pi - \pi$, qui est beaucoup plus forte que l'interaction $n - \pi$.

Sur le plan expérimental, le résultat sera sensiblement le même, mais il limite davantage la réaction; en particulier, dans le cas des cycloadditions qui font intervenir l'état $^1(n, \pi^*)$ du carbonyle (composés carbonylés aliphatiques ou alicycliques).

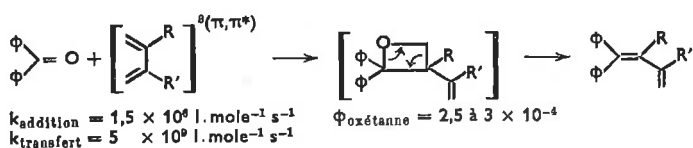
L'addition des composés carbonylés aux diènes se fait aisément lorsque l'énergie de triplet de ces derniers (~ 57 kC/M) est supérieure à celle du carbonyle, ce qui est le cas de la benzoquinone ($E_T \sim 50$ kC/M) (281); ainsi :



Le cours de cette réaction est influencé par la substitution sur la quinone; la tétrachlorobenzoquinone ne donne plus l'attaque par le carbonyle mais la photoaddition par la double liaison (282b) :



Une extension intéressante de cette réaction a été obtenue par irradiation du diène dans un large excès de la cétone. Le produit d'addition au carbonyle a été présumé, dans ce cas, faire intervenir le triplet π, π^* du diène (formé par transfert de l'énergie de triplet n, π^* de la cétone) qui réagit avec une molécule de cétone à l'état fondamental (283) :



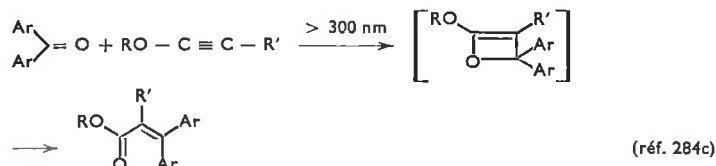
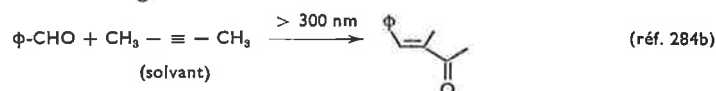
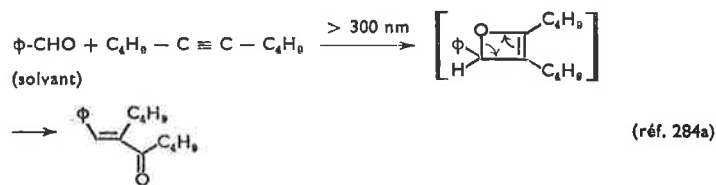
En même temps que la formation fugace de l'oxétanne, il y a dimérisation du diène.

Une addition du même type, faisant intervenir une double liaison excitée et un carbonyle à l'état fondamental a été postulée (284) dans le cas suivant :

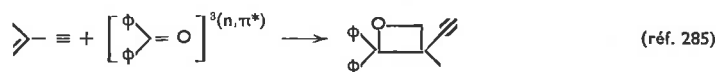


Des intermédiaires instables, analogues à celui de la référence (283), interviennent dans le cas de la

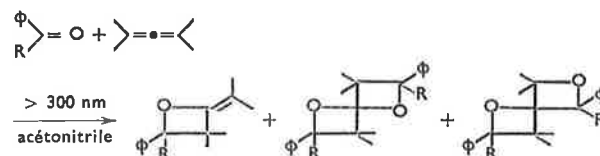
photoaddition des composés carbonylés aux alcynes :



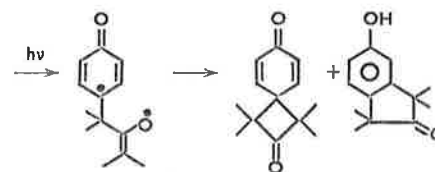
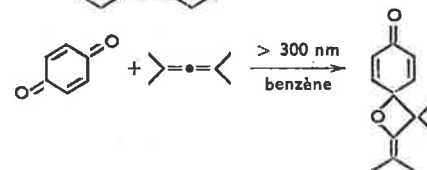
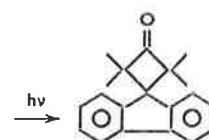
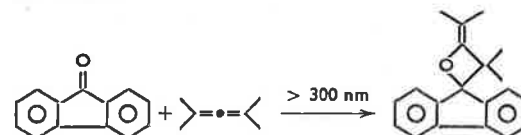
Lorsqu'il y a possibilité de compétition entre addition sur une double liaison ou une triple liaison, la réaction se produit au niveau de la partie oléfinique :



Les allènes, pour leur part, réagissent normalement avec les composés carbonylés excités pour donner les alkylidène-oxétannes et les bis-oxétannes (286) :



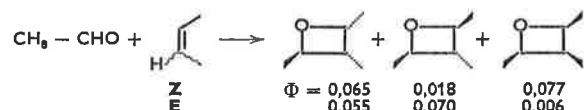
L'oxétanne résultant de l'addition des allènes à la fluorénone (286 c) et à la benzoquinone (287) évolue lui-même :



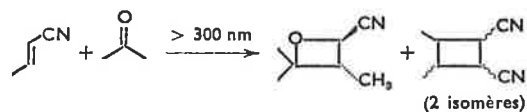
L'addition des composés carbonylés aliphatiques aux oléfines est beaucoup plus complexe car elle est fortement sensible aux effets inductifs des substituants. L'addition procède, maintenant, par l'état singulet $^1(n, \pi^*)$ du carbonyle (288). Étant donnée la faible efficacité de la réaction de photoaddition ($\Phi < 0,1$), il a été

postulé l'intervention d'un exciplexe, issu de l'interaction entre l'oléfine à l'état fondamental et le carbonyle $^1(n,\pi^*)$ déficient en électron sur l'oxygène (288b et 289). Pour être en accord avec l'étude théorique d'Epitotis (277b), l'exciplexe peut être considéré comme un complexe de transfert de charge particulièrement lâche. La formation de l'exciplexe à partir de l'état singulet serait indicative de l'absence d'isomérisation de l'oléfine. Ainsi, si l'acétone s'additionne au cyclooctène à partir de son état triplet avec une efficacité de 0,11 et au cyclooctadiène-1,3 à partir de son état singulet avec un rendement quantique de 0,03 (290), l'acétophénone (dont le temps de vie de singulet est voisin de 10^{-10} s) ne forme pas d'oxétanne avec le cyclohexadiène mais transfère son énergie au diène.

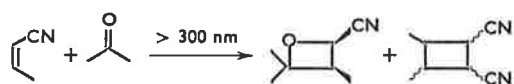
L'addition de l'éthanal au butène-2 se fait, à partir de l'état singulet, avec une stéréosélectivité et une stéréospécificité faibles (291), par l'intermédiaire d'un biradical singulet de temps de vie relativement élevé :



L'introduction d'un substituant accepteur d'électrons sur l'oléfine, conduit à une photoaddition stéréospécifique du carbonyle (acétone, butanone-2, pentanone-3, cyclopentanone) excité dans son état $^1(n,\pi^*)$; l'état triplet transfère son énergie à l'oléfine qui subit, alors, une photodimérisation sensibilisée (292); les rendements quantiques de formation des oxétannes sont de l'ordre de 0,05. L'irradiation du crotonitrile E dans l'acétone, forme 98 % de l'oxétanne ayant les substituants CH_3 et CN en *trans* l'un par rapport à l'autre.

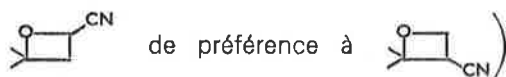


A partir du crotonitrile Z, ces deux substituants sont pour plus de 98 % en *cis* sur le cycle. Les constantes de vitesse de formation des oxétannes à partir de l'état

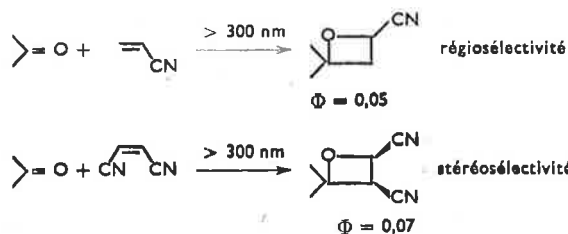


singulet sont dix fois plus faibles que celle de la désactivation de la fluorescence de la cétone par la même oléfine; donc, 10 % seulement de l'exciplexe formé évolue vers les oxétannes.

L'interaction entre le carbonyle excité $^1(n,\pi^*)$ et la molécule nucléophile du cyanoéthylène sera favorable lorsque l'orbitale π^* du carbonyle peut recouvrir l'orbitale vacante de plus basse énergie du cyanoéthylène; la réaction sera, alors, stéréospécifique (293). La régiosélectivité (formation de

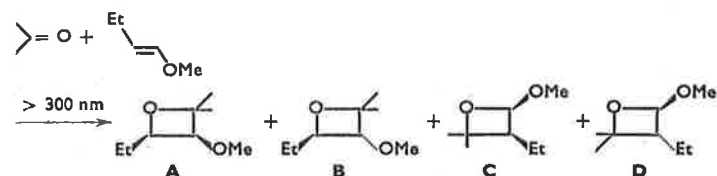


résulte du caractère coulombien négatif au voisinage du carbone et positif au voisinage de l'oxygène de l'état excité $^1(n,\pi^*)$ du carbonyle. Comme l'énergie de l'orbitale vacante la plus basse est supérieure pour l'acrylonitrile que pour le dicyano-1,2 éthylène, la constante de désactivation de l'état $^1(n,\pi^*)$ du carbonyle est plus efficace par le second que par le premier, en dépit de l'empêchement stérique plus élevé.



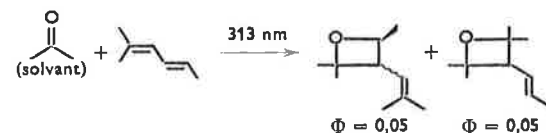
L'efficacité de la réaction est faible, également, avec le dicyanoéthylène et il a été supposé un exciplexe transitoire qui se dissocie, pour la plus grande partie, en cétone et dicyanoéthylène à l'état fondamental, sans isomérisation (294). Il peut être noté, cependant, qu'il n'a encore été observé d'émission de fluorescence des exciplexes présumés.

Avec une oléfine substituée par un donneur d'électrons, la photoaddition se produit à partir des états $^1(n,\pi^*)$ et $^3(n,\pi^*)$ du carbonyle excité; il n'est plus observé de régiosélectivité ni de stéréosélectivité dans les deux cas (295) :



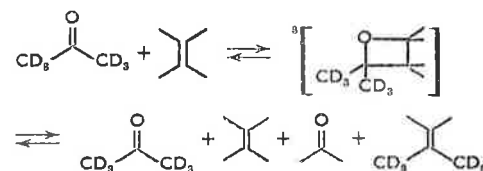
Le rendement quantique global de formation des oxétannes est de 0,04 à partir du singulet et 0,08 à partir du triplet lorsqu'on part de l'isomère Z. Simultanément on observe l'isomérisation de l'oléfine ($\Phi_{Z \rightarrow E} = 0,08$) par transfert d'énergie de triplet; les rapports A/B et C/D sont respectivement de 1,3 et 0,9 sans désactivateur de triplet contre 4,5 et 2,2 en présence de pentadiène-1,3. En partant de l'oléfine E les rendements quantiques sont de 0,01 pour le singulet, 0,02 pour le triplet et 0,06 pour l'isomérisation E \rightarrow Z; le rapport A/B est alors de 0,8 sans désactivateur de triplet contre 0,3 en présence de pentadiène-1,3. Il a été suggéré, pour cette cycloaddition, que l'oxygène de l'état $^1(n,\pi^*)$ attaque l'orbitale occupée de plus haute énergie de l'oléfine pour former une paire radical-anion radical-cation.

Les cétones aliphatiques peuvent s'additionner aux diènes conjugués par une réaction qui fait intervenir l'état singulet $^1(n,\pi^*)$ du carbonyle (27, 296). La cycloaddition est alors stéréospécifique (mais non régiospécifique) lorsque la concentration en diène est élevée (4 M) :



Signalons, enfin, une étude de l'interaction entre l'acétone hexadeutériée et le tétraméthyléthylène (297); trois processus ont été mis en évidence pour l'état $^3(n,\pi^*)$ du carbonyle :

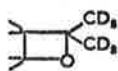
transfert inefficace d'énergie à l'oléfine
échange du méthylène entre le carbonyle et l'oléfine :



formation faible d'oxétanne à partir d'un état fondamental vibrationnellement excité.

Il est suggéré que l'intermédiaire est un oxétanne excité $^3(n,\sigma^*)$.

Cependant, l'irradiation directe de l'oxétanne



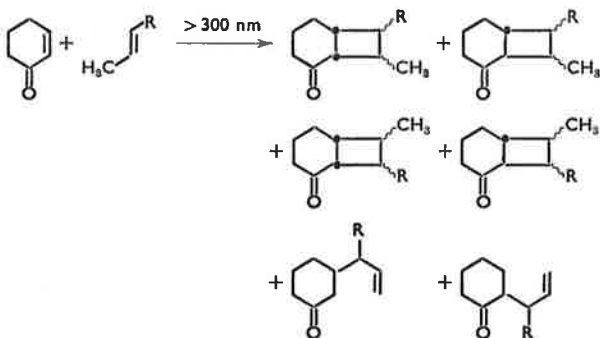
n'a pas permis d'obtenir le mélange d'acétone deutériée et non deutériée (298).

VIII. Photoannélation

Cette réaction est une généralisation des photodimérisations déjà traitées; elle concerne, en grande partie, l'addition d'une molécule comportant une double liaison à une énone conjuguée. Elle se distingue du chapitre précédent par le fait que l'addition a lieu au niveau de la double liaison de l'énone et non pas à celui du carbonyle. Les exemples donnés à la fin du chapitre VI sur les cycloadditions intramoléculaires en constituent également une application.

Une revue détaillée de la réaction avait déjà été faite par Eaton (151); aussi n'en dégagerons-nous que les lignes principales pour discuter les résultats postérieurs à cette revue.

La photoaddition des oléfines aux cyclénones peut être schématisée comme suit :

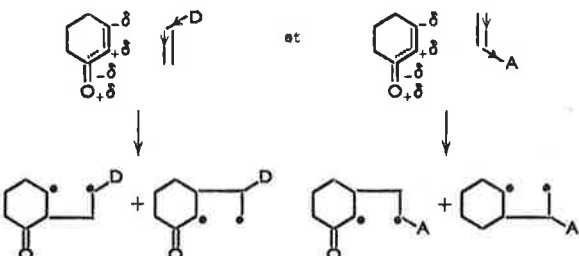


La réaction se produit à partir d'un état triplet de l'énone et, vue la stéréochimie des produits d'arrivée, elle fait intervenir deux biradicaux intermédiaires (ou 4 si R est différent de CH_3 dans l'exemple donné).

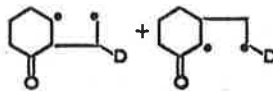
Ces deux biradicaux sont (pour $\text{R} = \text{CH}_3$) :



Le sens de l'addition sera fonction des effets induits par les substituants de l'oléfine. En première approximation si, par exemple, R est fortement électrodonneur, l'annélation résultera des interactions qui compensent la variation de densité électronique apportée sur l'oléfine par le substituant; la répartition schématisée de l'énone excitée peut être considérée comme le résultat d'un appauvrissement en électrons sur l'oxygène du carbonyle, et lui fait donc apparaître une charge positive. Ainsi avec un électrodonneur D ou un électroaccepteur A sur la molécule oléfinique, l'interaction principale sera la suivante :



L'autre couple de diradicaux



par exemple, aura une existence qui dépendra du caractère électrodonneur de D et du solvant; en effet, un solvant polaire favorisera la formation des molécules à fort moment dipolaire.

Le problème de la photocycloaddition a été abordé sur le plan théorique par Epiotis (277b). Les différences de configuration électronique, de distribution des électrons dans les orbitales moléculaires et de géométrie qui existent entre les molécules à l'état fondamental et à l'état excité y sont particulièrement soulignés. Si la cycloaddition peut être concertée, le recouvrement des orbitales qui déterminera la préférence entre une cycloaddition ($2s + 2s$) et ($2s + 2a$) est, en général, moins important pour la réaction photochimique qu'elle ne l'est dans le cas d'une réaction thermique. La nature des diagrammes représentatifs de l'interaction dépendra de la configuration n,π^* ou π,π^* de l'excitation, voire d'un intermédiaire de type transfert de charge.

Pour Epiotis, les règles de Woodward-Hoffmann sont applicables dans de nombreux cas et les mécanismes biradicaux représentés, souvent, pour rendre compte des résultats obtenus, pourraient être remplacés par des mécanismes concertés; ainsi, une oléfine, à l'état excité, peut mener à un même mélange de photoproduits, qu'elle soit E ou Z au départ; tout dépendra des énergies relatives des états de transition ($2s + 2s$) et ($2s + 2a$).

Dans le cas qui nous préoccupe, ici, il est connu que la réaction met en jeu l'état triplet des énonés ($E_T \sim 70 \text{ kC/M}$) et que la constante de vitesse de désactivation unimoléculaire de cet état est voisine de 10^8 s^{-1} . Le fait que les états triplets $^3(n,\pi^*)$ et $^3(\pi,\pi^*)$ sont d'énergies très voisines rend difficile une généralisation systématique et une application de l'aspect théorique d'Epiotis, tant que la configuration exacte des états excités réactifs (qui peut être différente de celle de l'état radiatif) n'est pas connue rigoureusement.

Les points importants qui doivent être pris en considération pour les réactions de cycloadditions sont les suivants, selon Devaquet et Salem (299) :

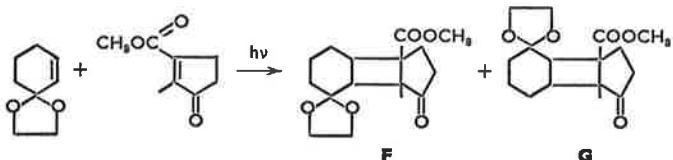
- la *cis*-addition peut se faire à partir de l'un ou l'autre des états plans, vibrationnellement relaxés, n,π^* ou π,π^* d'énergies respectives de 49 et 59 kC/M;
- la *trans*-addition peut être obtenue à partir d'un état triplet tordu, vibrationnellement relaxé, d'énergie voisine de 40 kC/M; cet état est dégénéré avec l'état fondamental, ce qui conduit à une conversion $T_1 \rightarrow S_0$ extrêmement rapide;
- la *trans*-addition peut aussi avoir lieu à partir d'un état triplet, non relaxé, d'énergie égale à 48 kC/M.

Ces points importants, dégagés dans le cas de l'acroléine, montrent la complexité des photoadditions aux énonés conjugués du fait de la multiplicité des chemins énergétiques possibles. On a d'ailleurs constaté (chapitre IV) que la distorsion du système énonique, par rotation de liaison à l'état excité, constituait un des modes de désactivation les plus efficaces de ces systèmes; c'est ce qui se passe pour les énonés aliphatiques et pour les cyclénones ayant au moins sept chaînons.

Actuellement, on admet que la cétone à l'état excité ne réagit pas directement avec le réactif antagoniste et que la réaction photochimique fait intervenir un état intermédiaire de type exciplexe qui se transforme, plus

ou moins efficacement, en système biradicalaire; ce dernier mène ensuite aux photoproduits (300). Du fait qu'il peut exister plusieurs conformations de l'état excité, les proportions de la participation de chacune d'elles à la réaction photochimique doivent varier avec les paramètres suivants : taille du cycle, substituants, solvant éventuellement.

Les interactions dipôle-dipôle et les effets de substituants, qui ont été avancés schématiquement au début de ce chapitre, ont été mis en défaut dans l'exemple suivant (301) :

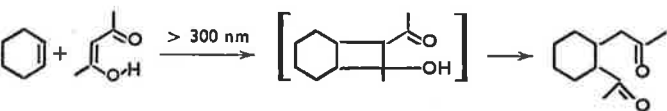


On devrait s'attendre à ce qu'il n'y ait aucun effet directeur des substituants; or l'isomère F prédomine dans les solvants hydrocarbonés alors que F et G se forment en quantités égales dans les solvants polaires (302).

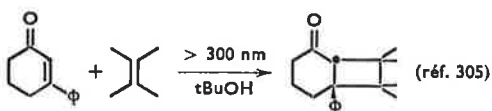
La présomption que la liaison initiale qui s'établit, pour donner un biradical, intervient au niveau du carbone en β du carbonyle plutôt qu'en α , a été fortement mise en doute (303) par l'étude de la photoaddition d'éthylènes chlorés sur la cyclopenténone; ce même travail conclut, en outre, que la relaxation de spin n'intervient pas sur le cours stéréochimique de la réaction d'addition.

La détermination de la nature singulet ou triplet de l'état réactif, par la méthode usuelle de désactivation par les diènes, présente quelquefois des difficultés car il a été observé que les diènes s'ajoutent aux cyclénones ce qui fausse, bien entendu, les résultats (300 et références citées).

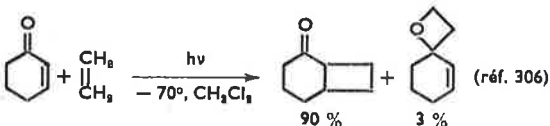
La réaction de photoannélation peut présenter des avantages sur le plan synthétique (304) :



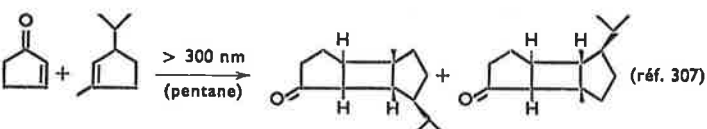
Ces réactions ont donné lieu à de nombreux travaux, parmi lesquels nous citerons :



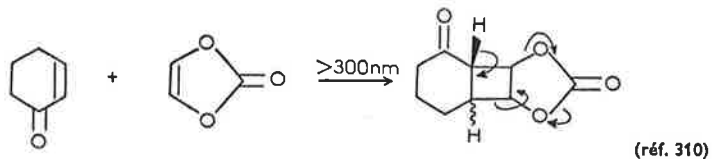
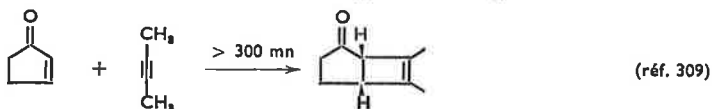
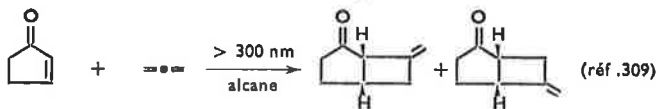
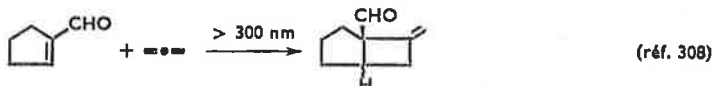
Cet exemple présente deux particularités : la jonction de cycle est exclusivement *cis*, contrairement aux exemples usuels où la jonction *trans* est toujours prépondérante; d'autre part, le tracé de la courbe de l'inverse du rendement quantique en fonction de la concentration en oléfine donne deux pentes qui correspondent donc à deux états réactifs.



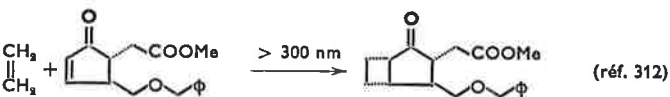
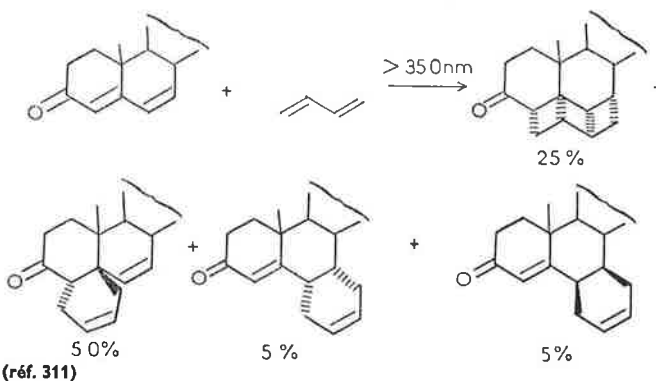
(aucune addition n'est observée, en revanche, avec l'acétylène).



Cette photoaddition a servi à la synthèse de deux bourbonènes.



Cette réaction constitue une nouvelle méthode de synthèse de composés dicarbonylés-1,4.



On remarque, dans la plupart des exemples donnés ci-dessus, que la photoannélation s'est faite avec une jonction *cis*. En réalité, si c'est valable mais non exclusif pour la formation des composés bicyclo[3.2.0]heptaniques, les cycloadditions qui font intervenir une cyclohexénone mènent davantage à une jonction *trans* qu'à une jonction *cis*; sauf dans le cas où l'oléfine comporte un groupement attracteur d'électrons. Une des explications possibles serait que lorsque la cyclénone peut s'isomériser en un intermédiaire fugace dans lequel la double liaison est *trans*, l'addition conduirait bien à une jonction *trans*. Ceci a d'ailleurs été postulé pour la dimérisation de l'acétylecyclohexène (151). Cependant, la *trans*-cyclohepténone ne réagit pas avec les oléfines bien qu'elle se dimérise; en revanche la *trans*-octénone donne la photoannélation (153). De ce fait, il semble hasardeux de donner une règle générale qui excluerait tout cas particulier. En ce sens, les approches théoriques (277 et 299) sont pleines de promesses et devrait conduire à une étude approfondie des états de transition.

Conclusions

La photoréactivité du groupement carbonyle prête à de nombreuses réactions fondamentalement différentes. Certains points ont été laissés de côté sciemment tout

comme l'ont été les dérivés du type acides, esters, amides par exemple. Si de nombreux travaux ont été effectués (la bibliographie donnée ne couvre pas leur totalité, loin s'en faut) dans ce domaine, les résultats ont quelquefois été mal précisés par les auteurs; surtout sur le plan photochimique qui était délaissé pour la partie purement chimique des photoproduits.

Il apparaît souhaitable que les efforts soient axés sur l'aspect mécanistique pour une plus grande compréhension des phénomènes mis en jeu (processus photophysiques primaires) afin de mieux prédire l'évolution d'une réaction lorsqu'elle a une fin synthétique.

De toute manière, le temps de vie des hypothèses concernant les réactions photochimiques est suffisamment court pour admettre que le contenu de la présente mise au point se révélera faux en grande partie d'ici quelques années.

Bibliographie

- (1) a) C. H. Dieckmann et G. B. Kistiakowsky, *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 4; b) J. C. D. Brandt, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 858; c) J. A. Pople et J. Sidman, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 1270.
- (2) Voir, par exemple P. G. Wilkinson, *J. Molec. Spectroscopy*, 1958, **2**, 387.
- (3) H. Ito, Y. Nogata, S. Matsuzaki et A. Kuboyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1969, **42**, 2453.
- (4) J. E. Dubois, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1058; A. Cossé-Barbi, Thèse d'état, Paris, 1971.
- (5) W. D. Chandler et L. Goodman, *J. Molec. Spectroscopy*, 1970, **36**, 141.
- (6) A. Meyer, B. Muel et M. Kasha, *Chem. Com.*, 1972, p. 401 et *J. Molec. Spectroscopy*, 1972, **43**, 262. Voir également pour l'absorption $\pi^* \leftarrow n$: J. P. Pete, *Bull. Soc. Chim.*, 1967, p. 357.
- (7) J. Tanaka, S. Nagakura et M. Kobayashi, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 311.
- (8) L. A. Yanovskaya et coll., *Tetrahedron*, 1973, **29**, 2053.
- (9) R. C. Cookson, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 282; N. L. Allinger, J. Chow Tai et M. A. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4495.
- (10) A. Cossé-Barbi et J. E. Dubois, *Spectrochimica Acta*, 1972, **28 A**, 561.
- (11) J. E. Dubois, E. Goetz et A. Bienvenue, *Spectrochimica Acta*, 1964, **20**, 1815; J. E. Dubois et A. Barbi, *J. Chimie Phys.*, 1968, **65**, 376.
- (12) J. E. Dubois, A. Bienvenue et M. Chastrette, *Chem. Com.*, 1968, p. 439.
- (13) A. Cossé-Barbi, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 3321.
- (14) C. Reichardt, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 1965, **4**, 29; R. Lewis et J. J. Freeman, *J. Molec. Spectroscopy*, 1969, **32**, 24; M. Lamotte, G. A. Gerhold et J. Joussot-Dubien, *J. Chimie Phys.*, 1970, **67**, 2006; E. Malawer et C. Marzacco, *J. Molec. Spectroscopy*, 1973, **46**, 341; R. Gallardo-Herrero, G. Torri, G. F. Gal et M. Azzaro, *Bull. Soc. Chim.*, 1973, pp. 881 et 2231.
- (15) R. Gallardo-Herrero, G. Torri, J. F. Gal et M. Azzaro, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 4553.
- (16) Pour la définition des différentes constantes et pour les relations qui existent entre elles, se rapporter à J. Kossanyi, *L'Actualité chimique*, 1973, **5**, 14.
- (17) A. M. Halpern et W. R. Ware, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 1271.
- (18) A. Archer, R. B. Cundall et T. F. Palmer, 6^e Conférence Internationale de Photochimie, commun. n° 45, Bordeaux, sept. 1971. J. Kossanyi, B. Guiard et B. Furth, *idem*, commun. n° 84.
- (19) G. W. Robinson et W. E. Digiorgio, *Can. J. Chem.*, 1958, **36**, 31.
- (20) M. O'Sullivan et A. C. Testa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5842.
- (21) J. C. Dalton et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3569.
- (22) B. Furth et J. Kossanyi, travaux inédits.
- (23) W. D. Chandler et L. Goodman, *J. Molec. Spectroscopy*, 1970, **35**, 232; C. A. Emeis et L. J. Oosterhoff, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 4809.
- (24) J. C. Dalton, D. M. Pond, D. S. Weiss, F. D. Lewis et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2564; B. Furth, 4^e symposium de photochimie de l'I.U.P.A.C., commun. n° 19, Baden-Baden, juillet 1972.
- (25) R. R. Hautala et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5595.
- (26) N. C. Yang, M. H. Hui et S. A. Bellard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4056.
- (27) J. A. Barltrop et H. A. Carless, *Chem. Com.*, 1970, p. 1637.
- (28) E. H. Gilmore, G. E. Gibson et D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 829 et 1955, **23**, 399; M. O'Sullivan et A. C. Testa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 258.
- (29) M. O'Sullivan et A. C. Testa, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 1830.
- (30) R. F. Borkman et D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 945.
- (31) R. G. Shortridge, C. F. Rusbult et E. K. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1863.
- (32) C. H. Bamford et R. G. W. Norrish, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1504.
- (33) P. J. Wagner et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1245.
- (34) J. D. Coyle, *J. Chem. Soc.*, série B, 1971, p. 2254.
- (35) D. L. Garin, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 2830.
- (36) C. H. Nicol et J. G. Calvert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 1790.
- (37) N. C. Yang et E. D. Feit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 504.
- (38) a) J. C. Dalton et N. J. Turro, *Ann. Rev. of Physical Chem.*, 1970, **21**, 499. b) P. J. Wagner, *Accounts of Chem. Research*, 1971, **4**, 168.
- (39) P. J. Wagner et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4009; T. J. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4111; D. R. Coulson et N. C. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4511.
- (40) N. C. Yang, A. Morduchowitz et D. H. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 1017.
- (41) K. H. Schulte-Elte et G. Ohloff, *Tetrah. Letters*, 1964, p. 1143.
- (42) N. C. Yang et S. P. Elliot, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7550; N. C. Yang, S. P. Elliot et B. Kim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7551.
- (43) L. M. Stephenson, R. P. Cavigli et J. L. Parlett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1984.
- (44) P. J. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **89**, 5898.
- (45) G. S. Hammond, *Advances in Photochemistry*, 1969, **7**, 373; A. Heller, *Molecular Photochem.*, 1969, **1**, 257.
- (46) L. Salem, W. G. Dauben et N. J. Turro, *J. Chimie Phys.*, 1973, **70**, 694.
- (47) F. J. Golemba et J. E. Guillet, *Macromolecules*, 1972, **5**, 63.
- (48) a) J. A. Den Hollander, R. Kaptein et P. A. Braud, *Chem. Phys. Letters*, 1971, **10**, 430; b) G. L. Closs et C. E. Dobleday, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 9248.
- (49) a) C. Djerassi et B. Zeek, *Chem. and Ind.*, 1967, p. 358; b) R. B. Gagosian, J. C. Dalton et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4752; c) R. R. Sauers, M. Gordetsky, J. A. Whittle et C. K. Hu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5520.
- (50) L. M. Stephenson et J. L. Parlett, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 1093.

- (51) Voir en particulier les articles généraux suivants : O. L. Chapman et D. S. Weiss, *Organic Photochemistry*, M. Dekker publish., New York, 1972, vol. 3, p. 197. J. C. Dalton, K. Dawes, N. J. Turro, D. S. Weiss, J. A. Barltrop et J. D. Coyle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7213.
- (52) T. Matsui, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 3761; P. J. Nelson, D. Ostrem, J. D. Lassila et O. L. Chapman, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 811.
- (53) B. Guiard, J. Kossanyi et B. Furth, travaux inédits.
- (54) G. Quinkert, E. Blanke et F. Homburg, *Berichte*, 1964, **97**, 1799.
- (55) J. D. Coyle, *J. Chem. Soc.*, série B, 1971, p. 1736 et *Perkin I*, 1972, p. 683.
- (56) C. D. Gutsche et C. W. Armbruster, *Tetrah. Letters*, 1962, p. 1297; C. D. Gutsche et J. W. Baum, *Tetrah. Letters*, 1965, p. 2301 et *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5862.
- (57) J. Meinwald, R. A. Schneider et A. F. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 70.
- (58) J. M. Beard et R. H. Eastman, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 3029.
- (59) N. C. Yang et R. H. Chen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 530.
- (60) N. J. Turro et D. S. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2185.
- (61) J. A. Barltrop et J. D. Coyle, *Chem. Com.*, 1969, p. 1081.
- (62) P. Ausloos, *Canad. J. Chem.*, 1958, **36**, 400.
- (63) a) H. V. Hochstetler, *Tetrah. Letters*, 1965, p. 1941; b) R. C. Cookson, B. V. Brake, J. Hudek et A. Morrisson, *Chem. Com.*, 1966, p. 15; c) A. P. Krapcho et F. J. Waller, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 3521; d) D. R. Morton, E. Lee-Ruff, R. M. Southam et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4349.
- (64) R. C. Cookson, J. Hudek, A. Szabo et G. E. Usher, *Tetrahedron*, 1968, **24**, 4353.
- (65) R. C. Cookson et N. R. Rogers, *Chem. Com.*, 1972, p. 809.
- (66) A. Feigenbaum et J. P. Pete, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 2767.
- (67) K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm, A. F. Thomas, M. Stoll et G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta*, 1971, **54**, 1759; K. Matsui, T. Mori et H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, **44**, 3440.
- (68) N. J. Turro et D. S. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2185.
- (69) N. J. Turro et D. R. Morton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2569.
- (70) P. Yates, *Pure and Appl. Chem.*, 1968, **16**, 93; P. Yates et G. Hagens, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 3623; P. Yates, travaux inédits.
- (71) A. G. Brook, H. W. Kucera et R. Pearce, *Canad. J. Chem.*, 1971, **49**, 1618 et 1622.
- (72) J. C. Micheau, N. Paillous et A. Lattes, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 640.
- (73) R. Simonaitis, G. N. Cowell et J. N. Pitts, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 3751.
- (74) W. G. Dauben, G. W. Shaffer et E. J. Deviny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6273.
- (75) L. A. Singer, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 923.
- (76) M. El Sayed, *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 2834.
- (77) P. J. Wagner et G. S. Hammond, *Adv. in Photochem.*, 1967, vol. 5, p. 101.
- (78) R. Rusakowicz, G. W. Byers et D. A. Leermakers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3263.
- (79) E. J. O'Connell, *Chem. Com.*, 1969, p. 571.
- (80) S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice-Hall, 1966, p. 244.
- (81) a) M. E. Long, Y. H. Li et E. C. Lim, *Molec. Photochem.*, 1971, **3**, 221; b) P. J. Wagner, M. May et A. Hanz, *Chem. Phys. Letters*, 1972, **13**, 545; c) N. Y. Chu et D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2619.
- (82) D. A. Warwick et C. H. Wells, *Spectrochim. Acta*, 1968, **24 A**, 589.
- (83) J. Amsted et M. A. El Sayed, *J. Molec. Spectroscopy*, 1971, **40**, 71.
- (84) M. Mossé et C. Balny, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, **270 C**, 2035.
- (85) W. Klopffer, *Chem. Phys. Letters*, 1971, **11**, 482.
- (86) J. A. Bell et H. Linschitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 528.
- (87) W. D. Clark, A. D. Litt et C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 5413.
- (88) P. F. Jones et A. R. Calloway, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4997.
- (89) T. Matura et Y. Kitauro, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 5353.
- (90) E. M. Kosower, *Progress in Phys. Organic Chem.*, 1965, **3**, 81.
- (91) P. J. Wagner et A. E. Kemppainen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3085.
- (92) L. A. Singer, G. A. Davis et V. P. Muralidharan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 897; J. B. Guttenplan et S. G. Cohen, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 2125.
- (93) S. G. Cohen, G. A. Davis et W. O. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 869.
- (94) H. J. Roth et M. H. El Raie, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 2445.
- (95) T. Matsuura et Y. Kitauro, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 3309.
- (96) H. G. Heine, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 3411.
- (97) P. J. Wagner et J. Kochevar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2232.
- (98) J. N. Pitts, D. R. Burley, J. C. Mani et A. D. Broadbent, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5900.
- (99) F. D. Lewis et T. A. Hilliard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6672; P. Wagner, A. E. Kemppainen et J. McGrath, travaux inédits.
- (100) a) P. J. Wagner et A. E. Kemppainen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5896; b) N. J. Turro et F. D. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 311.
- (101) P. J. Wagner et R. G. Zepp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4958.
- (102) R. A. Clasen et S. Sealer, *Chem. Com.*, 1966, p. 289.
- (103) H. J. Roth et W. Kuhn, *Arch. Pharm.*, 1971, **204**, 787.
- (104) H. J. Roth et M. H. El Raie, *Arch. Pharm.*, 1972, **205**, 229.
- (105) P. J. Wagner et T. Jellinek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7328.
- (106) N. C. Yang et R. L. Dusenbery, *Molec. Photochem.*, 1969, **1**, 159.
- (107) P. J. Wagner et G. Capen, *Molec. Photochem.*, 1969, **1**, 173.
- (108) A. A. Lamola, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 4810; voir également la réf. (84).
- (109) N. C. Yang et R. L. Dusenbery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5899.
- (110) a) A. Padwa, E. Alexander et M. Niemczyk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 456; b) A. Padwa et O. Eastman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 462.
- (111) F. D. Lewis et R. A. Ruben, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 715.
- (112) A. Padwa, *Accounts Chem. Research*, 1971, **4**, 48.
- (113) Nous remercions M. M. Pfau de nous avoir éclairé de ses compétences pour la rédaction de cette partie.
- (114) G. Porter et M. F. Tchir, *J. Chem. Soc.*, série A, 1971, p. 3772.
- (115) N. D. Heindel, E. W. Sarver et M. Pfau, a) *Tetrah. Letters*, 1968, p. 3579; b) *Bull. Soc. Chim.*, 1973, p. 183; c) *C.R. Acad. Sci.*, 1969, **268 C**, 1167.

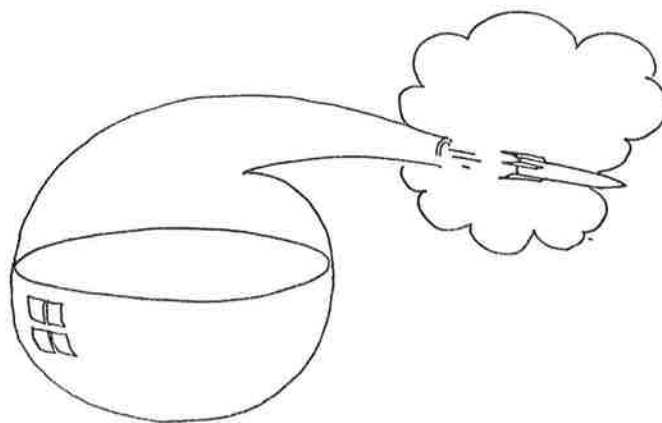
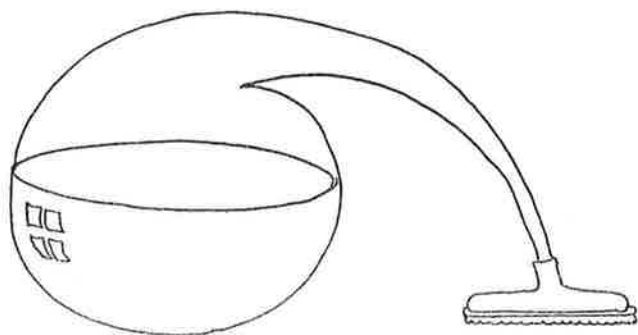
- (116) N. C. Yang et C. Rivas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 2213.
- (117) T. Matsuura et Y. Kitaura, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 3309; *Tetrahedron*, 1969, **25**, 4487 et 1971, **27**, 1597.
- (118) M. Pfau, N. D. Heindel et T. F. Lemke, *C.R. Acad. Sci.*, 1965, **261**, 1017.
- (119) a) F. Nerdel et W. Brodowski, *Berichte*, 1968, **101**, 1398; b) K. F. Cohen, J. T. Pinhey et R. J. Smith, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 4729.
- (120) P. Yates, A. C. Mackay et F. X. Garneau, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 5389; H. G. Heine, *Annalen*, 1970, **732**, 165.
- (121) J. Kagan, *Tetrah. Letters*, 1966, p. 6097; S. P. Pappas et J. E. Blackwell, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 3337.
- (122) N. D. Heindel, J. Molnar et M. Pfau, *Chem. Com.*, 1970, p. 1373.
- (123) S. P. Pappas et J. E. Blackwell, *Tetrah. Letters*, 1966, p. 1171; G. R. Lappin et J. S. Zannucci, *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 1808.
- (124) W. R. Bergmark, B. Beckman et W. Lindenberger, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 2259.
- (125) A. G. Schultz, C. D. de Boer, W. G. Herkstroeter et R. H. Schlessinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1992, 6086.
- (126) S. I. Chan, J. Zinn et W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1319.
- (127) J. C. D. Brand et D. G. Williamson, *Discuss. Faraday Soc.*, 1963, **35**, 184; C. A. Coulson, *Discuss. Faraday Soc.*, 1963, **35**, 232.
- (128) R. S. Becker, K. Inuzuka et J. King, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 5164.
- (129) N. C. Baird et R. M. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4427; A. Devaquet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 5160.
- (130) J. McCullough, H. Ohorodnyk et D. Santry, *Chem. Com.*, 1969, p. 570.
- (131) F. Bonnet et J. Lemaire, *Bull. Soc. Chim.*, 1973, p. 1185.
- (132) N. C. Baird et R. M. West, *Molec. Photochem.*, 1973, **5**, 209.
- (133) R. Ditchfield, J. Del Bene et J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4806.
- (134) D. R. Kearns, G. Marsh et K. Schaffner, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 3316 et *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3129; W. A. Rothman, W. A. Case et D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 1067; R. F. Borkman et D. R. Kearns, *Chem. Com.*, 1966, p. 466; R. L. Cargill, A. C. Miller, D. M. Pond, P. de Mayo, M. T. Tchir, K. R. Neuberger et J. Saltiel, *Molec. Photochem.*, 1969, **1**, 301; R. L. Cargill, W. A. Bundy, D. M. Pond, A. B. Sears, J. Saltiel et J. Winterle, *Molec. Photochem.*, 1971, **3**, 123.
- (135) C. R. Jones, D. R. Kearns et R. M. Wing, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 1370.
- (136) M. Batley et R. Bramley, *Chem. Phys. Letters*, 1972, **15**, 337; C. R. Jones, A. H. Maki et D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 873.
- (137) R. O. Loutfy et R. O. Loutfy, *Can. J. Chem.*, 1972, **50**, 4050.
- (138) N. C. Yang et M. J. Jorgenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 1698 et *Tetrah. Letters*, 1964, p. 1203.
- (139) P. J. Wagner et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1245.
- (140) L. E. Friedrich et G. B. Schuster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1193.
- (141) R. Srinivasan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 4045.
- (142) L. E. Friedrich et G. B. Schuster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7204.
- (143) P. Schiess, *Helv. Chim. Acta*, 1972, **55**, 2365.
- (144) V. Ramamurthy et R. S. Liu, *Tetrah. Letters*, 1973, p. 441.
- (145) K. J. Crowley, R. A. Schneider et J. Meinwald, *J. Chem. Soc.*, série C, 1966, p. 571.
- (146) H. D. Munro et O. C. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, série C, 1967, p. 702.
- (147) P. Schiess et C. Suter, *Helv. Chim. Acta*, 1971, **54**, 2636.
- (148) M. Debono et R. M. Molloy, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 483.
- (149) H. George et H. J. Roth, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 4057.
- (150) B. Furth, J. P. Morizur et J. Kossanyi, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, **271 C**, 691.
- (151) P. E. Eaton, *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 50.
- (152) P. E. Eaton et K. Lin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2087 et 1965, **87**, 2052.
- (153) E. J. Corey, M. Tada, R. Le Mahieu et L. Libit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 2051.
- (154) R. G. Carlson et J. H. Batman, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 451.
- (155) H. Nozaki, T. Mori et R. Noyori, *Tetrahedron*, 1966, **22**, 1207.
- (156) A. Marchesini, G. Pagani et U. M. Pagnoni, *Tetrah. Letters*, 1973, p. 1041.
- (157) N. J. Turro, E. Lee Ruff, D. R. Morton et J. M. Conia, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 2991.
- (158) F. Toda, H. Nakaoka, K. Yuwane et E. Todo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, **46**, 1737.
- (159) H. Nozaki, M. Kurita et R. Noyori, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 2025.
- (160) P. J. Kropp et T. Gibson, *J. Chem. Soc.*, série C, 1967, p. 143.
- (161) M. Pfau, R. Dulou et M. Vilkas, *C.R. Acad. Sci.*, 1962, **254**, 1817.
- (162) P. de Mayo, J. P. Pete et M. Tchir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5712 et *Canad. J. Chem.*, 1968, **46**, 2535.
- (163) H. E. Zimmerman, R. G. Lewis, L. J. McCullough, A. Padwa, S. W. Staley et M. Semmelhack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 159 et 1965.
- (164) D. Bellus, D. R. Kearns et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, 1969, **52**, 971.
- (165) O. L. Chapman, T. H. Koch et G. Nampfler, travaux inédits.
- (166) N. Sugayama, K. Yamada, Y. Watari et T. Koyama, *Nippon Kagaku Zasshi*, 1966, **87**, 737; J. Dekker et T. G. Dekker, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 2604.
- (167) F. Pochat et E. Levas, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 4197.
- (168) G. C. Forward et D. A. Whiting, *J. Chem. Soc.*, série C, 1969, p. 1868; D. A. Whiting, *Chem. and Ind.*, 1970, p. 1411 et *J. Chem. Soc.*, série C, 1971, p. 3396.
- (169) Pour une revue détaillée voir la référence (26).
- (170) P. de Mayo, A. A. Nicholson et M. F. Tchir, *Canad. J. Chem.*, 1969, **47**, 711; P. J. Wagner et D. D. Buchek, *Canad. J. Chem.*, 1969, **47**, 713.
- (171) P. E. Eaton et N. S. Hurt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5038; J. L. Ruhlen et P. A. Leermakers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5671 et 1967, **89**, 4944.
- (172) H. Ziffer, N. E. Sharpless et R. O. Kan, *Tetrahedron*, 1966, **22**, 3011.
- (173) E. Y. Y. Lam, D. Valentine et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3482.
- (174) O. L. Chapman, P. J. Nelson, R. W. King, D. J. Trecker et A. A. Griswold, *Record of Chem. Progress*, 1967, **28**, 167.
- (175) R. E. Koning, G. Visser et A. Vos, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1970, **89**, 920.
- (176) P. Yates, S. N. Égé, G. Buchi et D. Knutsen, *Canad. J. Chem.*, 1967, **45**, 2927.
- (177) P. Yates et D. J. McGregor, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 453.
- (178) P. Margaretha, *Tetrahedron*, 1971, **27**, 6209.
- (179) K. Ohga et T. Matsuo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, **43**, 3505.
- (180) M. Magnifico et E. J. O'Connell, *Chem. Com.*, 1972, p. 1095.

- (181) G. Mark, F. Mark, P. Margaretha et O. E. Polansky, *Tetrah. Letters*, 1973, p. 237.
- (182) G. Lange et E. Neidert, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 1352 et *Canad. J. Chem.*, 1973, **51**, 2207 et 2215.
- (183) W. G. Dauben, G. W. Shaffer et N. D. Vietmeyer, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 4061.
- (184) R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, 1970, p. 89.
- (185) H. E. Zimmerman et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 4036; 1965, **87**, 1138; 1966, **88**, 1965 et 4905; 1967, **89**, 2033 et 5163; 1968, **90**, 954; 1969, **91**, 879 et 887.
- (186) O. L. Chapman, J. B. Sieja et W. J. Welstead, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 161.
- (187) M. H. Fisch et J. H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3029.
- (188) a) P. J. Kropp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3779; b) 1964, **86**, 4053.
- (189) D. I. Schuster et A. C. Fabian, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 1301.
- (190) H. Zimmerman, *Angew. Chem., Intern. Ed.*, 1969, p. 1.
- (191) H. E. Zimmerman et J. J. Swenton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 1436.
- (192) K. Ogura et T. Matsuura, *Tetrahedron*, 1970, **26**, 445.
- (193) D. A. Plank et J. C. Floyd, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 4811.
- (194) T. Matsuura et K. Ogura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2603.
- (195) H. Zimmerman et D. J. Sam, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4114.
- (196) G. W. Perold et G. Ourisson, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 3871.
- (197) K. Ogura et T. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, **43**, 3187.
- (198) G. F. Burkinshaw, B. R. Davis et P. D. Woodgate, *J. Chem. Soc., série C*, 1970, p. 1607.
- (199) K. Ishikawa et T. B. McMurry, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, p. 914.
- (200) D. Gravel et J. Gauthier, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 5489.
- (201) L. Lorenc, M. Miljkovic, K. Schaffner et O. Jeger, *Helv. Chim. Acta*, 1966, **49**, 1183.
- (202) S. Domb et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, 1970, **53**, 1765.
- (203) H. E. Zimmerman, P. Keese, J. Nasielski et J. S. Swenton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4895; L. L. Barber, O. L. Chapman et J. L. Lassila, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3664.
- (204) H. Nozaki, M. Kurita et R. Noyori, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 3635; R. Noyori et M. Kato, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 5075.
- (205) Pour une discussion de ce type de réarrangement, voir G. Quinkert, M. Hintzmann, P. Michaelis et P. Jürges, *Angew. Chem.*, 1970, **82**, 219 et *Conférences du 4^e symposium international sur la photochimie*, I.U.P.A.C., Butterworths, Londres, 1973, p. 285.
- (206) G. Büchi et E. M. Burgess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 433; D. I. Schuster et D. H. Sussman, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 1657; K. Hine et R. F. Childs, *Chem. Com.*, 1972, p. 144 et 145. O. L. Chapman et G. W. Borden, *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 4185.
- (207) a) O. L. Chapman, D. J. Pasto, G. W. Borden et A. A. Griswold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 1220; b) L. A. Paquette et O. Cox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5633; c) K. Hine et R. Childs, *Chem. Com.*, 1972, p. 145.
- (208) H. Hart et T. Takino, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 720.
- (209) a) K. E. Hine et R. F. Childs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2323; b) J. J. Hurst et G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 710; c) D. I. Schuster, M. J. Nash et M. L. Kantor, *Tetrah. Letters*, 1964, p. 1375.
- (210) H. Hart et A. F. Naples, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 3256.
- (211) T. Mukai, T. Tezuka et Y. Akasaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5025 et *Tetrah. Letters*, 1967, p. 1397; 1968, p. 4065; A. S. Kende, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5026; A. S. Kende et J. E. Lancaster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5283.
- (212) T. Mukai et T. Miyashi, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 1613; T. Mukai et T. Shishido, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 2744.
- (213) E. J. Forbes et J. Griffiths, *J. Chem. Soc., série C*, 1966, p. 2072 et 1968, p. 1149.
- (214) O. L. Chapman et T. J. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3476.
- (215) S. Seto, H. Sugiyama, S. Takenaka et H. Watanabe, *J. Chem. Soc., série C*, 1969, p. 1625.
- (216) W. L. Schreiber et W. C. Agosta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6292.
- (217) R. A. Cormier, W. L. Schreiber et W. C. Agosta, *Chem. Com.*, 1972, p. 729.
- (218) T. W. Gibson et W. F. Erman, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 1148.
- (219) W. C. Agosta et A. B. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5513 et *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 1259.
- (220) a) S. Wolff et W. C. Agosta, *Chem. Com.*, 1972, p. 226; b) H. Zimmerman et D. Little, *Chem. Com.*, 1972, p. 698.
- (221) S. Wolff, W. L. Schreiber, A. B. Smith et W. C. Agosta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 7797; A. B. Smith et W. C. Agosta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1961.
- (222) D. I. Schuster et D. Widman, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 3571.
- (223) M. J. Bullivant et G. Pattenden, a) *Chem. Com.*, 1972, p. 864; b) *Tetrah. Letters*, 1973, p. 3679.
- (224) S. S. Hixson, P. S. Mariano et H. E. Zimmerman, *Chem. Rev.*, 1973, **73**, 531.
- (225) P. Courtot et R. Pichon, *Chem. Com.*, 1972, p. 1103.
- (226) H. Labhart et G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta*, 1959, **42**, 2219.
- (227) a) D. E. Bays, R. C. Cookson et S. Mac Kenzie, *J. Chem. Soc., série B*, 1967, p. 215; b) D. E. Bays et R. C. Cookson, *J. Chem. Soc., série B*, 1967, p. 226.
- (228) K. N. Houk, D. J. Northington et R. E. Duke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 6235.
- (229) K. G. Hancock et R. O. Grider, *Chem. Com.*, 1972, p. 580.
- (230) J. P. Malrieu, *Photochem. Photobio.*, 1966, **5**, 291 et 301; R. Daudel, *Advan. Quantum Chem.*, 1967, **3**, 161 et 1970, **5**, 1.
- (231) K. Fukui, *Accounts Chem. Res.*, 1971, **4**, 57.
- (232) K. Kojima, K. Sakai et K. Tanabe, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 3399.
- (233) M. Fischer et B. Zeeh, *Berichte*, 1968, **101**, 2360.
- (234) N. C. Yang et D. Thap, *Tetrah. Letters*, 1966, p. 3671.
- (235) E. F. Kiefer et D. A. Carlson, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 1617.
- (236) J. M. Conia et M. Bertolussi, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 3402.
- (237) B. Furth, J. P. Morizur et J. Kossanyi, 6^e Conférence Internationale de Photochimie, commun. n° 81, Bordeaux, sept. 1971; R. C. Cookson et N. R. Rogers, *Chem. Com.*, 1972, p. 809.
- (238) a) P. S. Engel et H. Ziffer, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 5181; b) K. Kurabayashi et T. Mukai, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 1049.
- (239) P. Dowd et K. Sachdev, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 715.

- (240) L. P. Tenney, D. W. Boykin et R. E. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1835.
- (241) a) W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman et W. A. Spitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1786; b) J. Ipaktschi, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 3179 et références citées.
- (242) K. G. Hancock et R. O. Grider, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 4281 et 1972, p. 1367.
- (243) J. R. Williams et H. Ziffer, *Chem. Com.*, 1967, p. 194 et 469; *Tetrahedron*, 1968, **24**, 6725.
- (244) a) E. Baggolini, K. Schaffner et O. Jeger, *Chem. Com.*, 1969, p. 1103; b) K. Schaffner, *Pure and Appl. Chem.*, 1973, **33**, 329; c) H. U. Gonzenbach, K. Schaffner, B. Blank et H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, 1973, **56**, 1741.
- (245) S. Domb, G. Bozzato, J. A. Saboz et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, 1969, **52**, 2436.
- (246) J. Ipaktschi, *Berichte*, 1972, **105**, 1996.
- (247) a) D. I. Schuster, M. Axelrod et J. Auerbach, *Tetrah. Letters*, 1963, p. 1911; b) G. O. Schenk et R. Steinmetz, *Berichte*, 1963, **96**, 520; c) J. Ipaktschi, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 2153 et *Berichte*, 1972, **105**, 1840.
- (248) G. Buchi et E. M. Burgess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 4333; W. F. Erman et H. C. Kretschmar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3842; N. Furutachi, Y. Nakadaira et K. Nakanishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1028; L. A. Paquette, G. V. Mehan et R. F. Eizember, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 995; L. A. Paquette et G. V. Mehan, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 450; H. Hart, R. K. Murray et G. D. Appleyard, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 2448 et *Tetrah. Letters*, 1969, p. 4785; R. J. Chambers et B. A. Marples, *Tetrah. Letters*, 1971, pp. 3747 et 3751; H. O. Scharf et W. Kürster, *Berichte*, 1971, **104**, 3016; H. Sato, N. Furutachi et K. Nakanishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2150; N. Furutachi, J. Hayashi, H. Sato et K. Nakanishi, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 1061; R. L. Cargill et A. B. Sears, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 3555; H. Sato, N. Furutachi et K. Nakanishi, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 275; R. G. Carlson, R. L. Coffin, W. W. Cox et R. S. Givens, *Chem. Com.*, 1973, p. 501.
- (249) J. R. Williams et G. M. Sarkisian, *Chem. Com.*, 1971, p. 1564.
- (250) K. N. Houk et D. J. Northington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1387.
- (251) E. K. C. Lee et N. W. Lee, *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 1167.
- (252) J. P. Morizur, B. Furth et J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim.*, 1970, p. 1959.
- (253) H. Morrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 932; N. C. Yang, M. Nussim et D. R. Coulson, *Tetrah. Letters*, 1965, p. 1525.
- (254) S. R. Kurowski et H. Morrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 507.
- (255) J. Meinwald et R. A. Chapman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3218; J. Meinwald et A. T. Hammer, *Chem. Com.*, 1969, p. 1302.
- (256) a) R. Sauers et A. Shurpik, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 3120; b) R. Sauers, W. Schinski et M. Mason, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 79; c) R. Sauers et J. A. Whittle, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 3579; d) R. Sauers et A. D. Rousseau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1776.
- (257) W. G. Dauben et G. W. Shaffer, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 2301; P. Scribe, C. Nouet et J. Wiemann, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 4375; Y. Bahurel, F. Pautet et G. Descotes, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 2222.
- (258) P. Scribe, D. Hourdin et J. Wiemann, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, **268**, 178; et pour la réaction inverse : P. Scribe et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 2268.
- (259) a) W. C. Agosta, D. K. Héron et W. Lowrance, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 4521; b) J. Kossanyi, B. Guiard et B. Furth, *Bull. Soc. Chim.*, 1974, p. 305.
- (260) G. L. Lange et M. Bosch, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 315.
- (261) R. Sauers et K. W. Kelly, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 499.
- (262) T. Mori, K. H. Yang, K. Kimoto et H. Nozaki, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 2419.
- (263) A. Van Wageningen et H. Cerfontain, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 3679.
- (264) E. Baggioli, E. C. Herzog, S. Iwasaki, R. Schorta et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, 1967, **50**, 297; V. Klinsmann, J. Gauthier, K. Schaffner, M. Pasternak et B. Fuchs, *Helv. Chim. Acta*, 1972, **55**, 2643.
- (265) P. E. Eaton et T. W. Cole, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3157.
- (266) Y. Tamura, Y. Kita, H. Ishibashi et M. Ikeda, *Chem. Com.*, 1971, p. 1167; *Tetrah. Letters*, 1972, p. 1977 et 1973, p. 101.
- (267) J. R. Scheffer et B. A. Boire, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 4005; voir également J. R. Scheffer et M. L. Lungle, *Tetrah. Letters*, 1969, p. 845 et C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 234.
- (268) J. R. Scheffer, K. Bhandari, R. E. Gayler et R. H. Wiekenkamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 285; J. R. Scheffer, J. Trotter, R. E. Gayler et C. A. Bear, *Tetrah. Letters*, 1973, p. 2871.
- (269) A. Shani, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 569.
- (270) P. Crabbé, G. Garcia et E. Velarde, *Chem. Com.*, 1973, p. 480.
- (271) J. Meinwald et R. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 5218.
- (272) J. K. Crandall et C. F. Mayer, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 2815.
- (273) D. O. Cowan et A. A. Baum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2153.
- (274) P. A. Leermakers, J. P. Montillier et R. D. Rauh, *Molecular Photochem.*, 1969, **1**, 57.
- (275) A. A. Lamola et G. S. Hammond, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 2129.
- (276) D. R. Arnold, *Advances in Photochem.*, 1968, vol. 6, p. 301.
- (277) a) W. C. Herndon et W. B. Giles, *Molecular Photochem.*, 1970, **2**, 277; b) N. H. Epiotis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **94**, 1946.
- (278) N. C. Yang, M. Nussim, M. J. Jorgenson et S. Murov, *Tetrah. Letters*, 1964, p. 3657; N. C. Yang, R. Loesch et D. Mitchell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5465.
- (279) D. R. Arnold, R. L. Hinman et A. H. Glick, *Tetrah. Letters*, 1964, p. 1425.
- (280) D. Bryce-Smith, A. Gilbert et M. G. Johnson, *J. Chem. Soc.*, série C, 1967, p. 383.
- (281) W. Herre et P. Weis, *Spectrochim. Acta*, 1973, **29 A**, 203.
- (282) a) J. A. Barltrop et B. Hesp, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5182; b) 1967, série C, p. 1625.
- (283) J. Saltiel, R. M. Coates et W. G. Dauben, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2745; J. A. Barltrop et H. A. Carless, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4794.
- (284) a) G. Buchi, J. T. Kofron, E. Koller et D. Rosenthal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 876; H. Kristinsson et G. W. Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1579; H. Polman, J. S. Boleij et A. J. Bos, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1972, **91**, 1088.
- (285) H. A. Carless, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 2265.
- (286) a) D. R. Arnold et A. H. Glick, *Chem. Com.*, 1966, p. 813; b) H. Hogeveen et P. J. Smit, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1966, **85**, 1188; c) H. Gotthardt, H. Steinmetz et G. S. Hammond, *Chem. Com.*, 1967, p. 480.
- (287) N. Ishibe et I. Tanigushi, *Tetrahedron*, 1971, **27**, 4883.
- (288) a) N. J. Turro et P. A. Wriede, *J. Org. Chem.*

- 1969, **34**, 3562; b) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1318.
 (289) N. C. Yang, *Photochem. Photobio.*, 1968, **7**, 767;
 N. J. Turro, *Photochem. Photobio.*, 1969, **9**, 555.
 (290) K. Shima, Y. Sakai et H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, **44**, 215.
 (291) N. C. Yang et W. Eisenhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1277.
 (292) J. A. Barltrop et H. A. Carless, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1951.
 (293) N. Turro, J. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk et N. Schore, *Accounts Chem. Research*, 1972, **5**, 92.
 (294) N. J. Turro, P. A. Wriede et J. C. Dalton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3274.
 (295) N. J. Turro et P. A. Wriede, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 320.
 (296) R. H. Hautala, K. Dawes et N. J. Turro, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 1229.
 (297) S. M. Jaspar, J. A. Davidson et E. W. Abrahamson, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 478.
 (298) H. A. Carless, *Chem. Com.*, 1973, p. 316.
 (299) A. Devaquet et L. Salem, *Canad. J. Chem.*, 1971, **49**, 977.
 (300) P. de Mayo, *Accounts Chem. Research*, 1971, **4**, 41.
 (301) J. A. Berson, Z. Hamlet et W. A. Mueller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 297.
 (302) B. D. Challand et P. de Mayo, *Chem. Com.*, 1968, p. 982.
 (303) R. O. Loutfy et P. de Mayo, *Canad. J. Chem.*, 1972, **50**, 3465.
 (304) P. de Mayo, H. Takeshita et A. B. Sattar, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 119; P. de Mayo et H. Takeshita, *Canad. J. Chem.*, 1963, **41**, 440.
 (305) a) J. J. McCullough et B. R. Ramachandran, *Chem. Com.*, 1971, p. 1180; b) P. Singh, *Tetrah. Letters*, 1970, p. 4089.
 (306) D. C. Owsley et J. J. Bloomfield, *J. Chem. Soc., série C*, 1971, p. 3445.
 (307) J. D. White et D. N. Gupta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 5365.
 (308) F. E. Ziegler et J. A. Kloek, *Tetrah. Letters*, 1971, p. 2201.
 (309) P. E. Eaton, *Tetrah. Letters*, 1964, p. 4395; R. Criegee et H. Furrer, *Berichte*, 1964, **97**, 2949.
 (310) P. T. Ho, S. F. Lee, D. Chang et K. Wiesner, *Experientia*, 1971, **27**, 1377.
 (311) G. R. Lenz, *Tetrah. Letters*, 1972, p. 3027.
 (312) P. Crabbé et coll., *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, p. 810.

CORNUES DE ZÄÜ



L'ultracentrifugation analytique et ses applications en chimie minérale

par Jean Lemerle

(Laboratoire de chimie III, associé au C.N.R.S.,
Université de Paris VI, 8, rue Cuvier, 75230 Paris Cédex 06)

Mise au point par Svedberg, l'ultracentrifugation analytique a surtout été utilisée initialement à l'étude de sols métalliques et de protéines avant de devenir l'équipement de base des laboratoires de biochimie. Parfois supplantée aujourd'hui dans ces mêmes laboratoires par l'électrophorèse sur gel de polyacrylamide, elle est depuis peu de plus en plus utilisée pour l'étude des substances minérales. L'exposé suivant des méthodes et des exemples ne se veut pas exhaustif mais a pour but de donner un aperçu de ce que peut apporter l'ultracentrifugation analytique à la chimie minérale, et dans de nombreux cas renverra à la littérature spécialisée dont un résumé bibliographique figure en fin de texte.

A. Principe de l'ultracentrifugation

1. Flux de particules durant la centrifugation

Pendant l'ultracentrifugation d'une solution, le flux des particules est défini par l'équation :

$$J_i = C_i \vec{v}_i = C_i B_i \sum_k \vec{F}_i^k = \frac{C_i}{f_i} \sum_k \vec{F}_i^k \quad [1]$$

C_i concentration des ions ou particules i

\vec{v}_i vitesse des ions ou particules i .

Elle est égale au produit de leur mobilité B_i par la résultante des forces appliquée à l'ion i .

f_i coefficient de friction de translation = $\frac{1}{B_i}$.

Au cours de la centrifugation, différentes forces interviennent.

1.1. Des forces centrifuges (forces de sédimentation)

$$\vec{F}_i^{\text{sed}} = m_i \omega^2 r \quad [2]$$

m_i masse de la particule i

ω vitesse angulaire

r distance de la particule i à l'axe de la rotation.

La vitesse de la particule i est alors déterminée par l'équation

$$\vec{V}_i = \frac{m_i \omega^2 r}{f_i} \quad [3]$$

et le flux de sédimentation :

$$J_i^{\text{sed}} = \frac{C_i}{f_i} m_i \omega^2 r \quad [4]$$

I.2. Des forces de poussée hydrostatique

$$\vec{F}_i^{\text{hydro}} = -\rho V_i \omega^2 r \quad [5]$$

V_i volume de la particule i
 ρ masse volumique du solvant

$$J_i^{\text{hydro}} = -\frac{C_i}{f_i} \rho V_i \omega^2 r \quad [6]$$

ou en faisant intervenir le volume spécifique partiel du soluté i (\bar{V}_i)

$$J_i^{\text{hydro}} = -\frac{C_i}{f_i} \rho \bar{V}_i m_i \omega^2 r \quad [7]$$

I.3. Des forces de gradient de potentiel chimique (forces de diffusion)

$$J_i^{\text{diff}} = -D_i \text{grad } C_i = -\frac{C_i}{f_i} \text{grad } \mu_i \quad [8]$$

avec

D_i coefficient de diffusion de l'espèce i

μ_i potentiel chimique de la particule i

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \text{Log } C_i \gamma_i$$

k constante de Boltzman

μ_i^0 potentiel chimique standard de l'espèce i

γ_i son coefficient d'activité

T température absolue

$$J_i^{\text{diff}} = -\frac{C_i kT}{f_i} \frac{\text{grad } C_i}{C_i} - \frac{C_i}{f_i} kT \frac{d(\text{Log } \gamma_i)}{dC_i} \text{grad } C_i \quad [10]$$

En combinant [8] et [10], on obtient :

$$D_i = \frac{kT}{f_i} \left[1 + C_i \frac{d(\text{Log } \gamma_i)}{dC_i} \right] \quad [11]$$

I.4. Des forces coulombiennes

Elles sont dues au champ électrique créé au cours de la centrifugation, l'ion le plus lourd migrant plus vite que l'ion le plus léger.

$$\vec{F}_i^{\text{el}} = e_i \vec{E} \quad [12]$$

e_i est la charge de l'ion en solution

\vec{E} est le champ électrique créé

$$\vec{J}_i^{\text{el}} = \frac{C_i}{f_i} e_i \vec{E} \quad [13]$$

Le flux des particules i est donc défini par l'équation :

$$J_i = J_i^{\text{sed}} + J_i^{\text{hydro}} + J_i^{\text{diff}} + J_i^{\text{el}} \quad [14]$$

$$J_i = \frac{C_i}{f_i} m_i \omega^2 r (1 - \bar{V}_i \rho) - \frac{kT}{f_i} \text{grad } C_i \left[1 + \frac{d(\text{Log } \gamma_i)}{dC_i} \right] + \frac{C_i}{f_i} e_i \vec{E} \quad [15]$$

II. Simplification de l'équation du flux des particules et détermination des masses molaires

Les conditions expérimentales sont choisies de manière que $J_i^{\text{el}} = 0$. Pour cela, dans toutes les expériences, un excès d'électrolyte indifférent est introduit de manière qu'à tout instant le polyion (qui migre le plus vite), soit entouré d'un nombre suffisant d'ions de signes contraires. Néanmoins, il faut veiller à ce que l'électrolyte indifférent choisi n'introduise pas un champ électrique secondaire au cours de la centrifugation [1]. Par ailleurs, les vitesses de centrifugation sont choisies de manière à simplifier au maximum l'équation [14]. On peut ainsi avoir :

$$\text{II.1. } J_i^{\text{sed}} + J_i^{\text{hydro}} + J_i^{\text{diff}} = 0$$

Ces conditions sont réalisées à l'équilibre de sédimentation, à vitesse moyenne après un temps assez long de centrifugation. (A haute vitesse l'équilibre est atteint quand tout le soluté est au fond de la cellule). L'équation [15] devient :

$$\frac{C_i}{f_i} m_i \omega^2 r - \frac{C_i}{f_i} \rho \bar{V}_i \omega^2 m_i r - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad [16]$$

en intégrant :

$$\text{Log } C_i = (1 - \bar{V}_i \rho) \frac{M_i \omega^2}{2 N f_i D_i} r^2 + \text{cte} \quad [17]$$

M_i masse molaire

N nombre d'Avogadro.

Le temps pour atteindre l'équilibre est parfois très long (plusieurs jours). Il est d'autant plus grand que la colonne de liquide est longue [26].

Archibald (2) a montré qu'il est possible de déterminer les masses molaires d'après des expériences en cours de sédimentation tant qu'il reste du soluté au ménisque de la cellule de centrifugation. On peut alors considérer que le système est en équilibre au ménisque et au fond de la cellule.

Trautman (4, 5) a mis au point une méthode de calcul élégante permettant dans certains cas de déterminer la masse moyenne M_z . Dans le cas de systèmes paucidisperses, la composition du système peut être déterminée (9, 56).

$$\text{II.2. } J_i^{\text{diff}} = 0$$

L'équation [14] devient :

$$J_i = J_i^{\text{sed}} + J_i^{\text{hydro}} \quad [18]$$

Ces conditions sont réalisées à haute vitesse.

Les expériences sont alors appelées « vitesses de sédimentation ».

Elles permettent de déterminer un « coefficient de sédimentation » caractéristique d'un couple soluté-solvant.

$$J_i = \frac{C_i}{f_i} m_i (1 - \bar{V}_i \rho) \omega^2 r = S_i \omega^2 r C_i \quad [19]$$

S_i coefficient de sédimentation de l'espèce i

$$S_i = \frac{dr/dt}{\omega^2 r} = (1 - \bar{V}_i \rho) \frac{m_i}{f_i} = (1 - \bar{V}_i \rho) \frac{M_i}{N f_i} \quad [20]$$

La détermination de la position du front de sédimentation en fonction du temps de centrifugation permet de déterminer la vitesse de sédimentation, donc S_i . S_i est fonction de f_i qui peut varier avec la concentration du soluté. Il est donc nécessaire d'extrapoler à dilution infinie pour obtenir S_i^0 .

Il est possible, s'il existe une relation univoque entre S_i et M_i de déterminer la répartition des masses molaires à partir de la répartition des coefficients de sédimentation (G 3, 16, 22, 56, 57).

Plus récemment, Vinograd (25) a mis au point une technique (centrifugation de bande) permettant de mesurer les coefficients de sédimentation avec une meilleure résolution dans le cas de systèmes paucidisperses.

$$\text{II.3. } J_i^{\text{sed}} + J_i^{\text{hydro}} = 0$$

Pour réaliser ces conditions, il faut que :

$$\frac{C_i}{f_i} m_i \omega^2 r - \frac{C_i}{f_i} \rho \bar{V}_i m_i \omega^2 r = 0 \quad [21]$$

Ceci est réalisé pour $\omega = 0$ ou $(1 - \bar{V}_i \rho) = 0$.

a) $\omega \rightarrow 0$

Ces conditions sont pratiquement réalisées à basse vitesse où ω est très faible.

$$J_i = J_i^{\text{diff}} \quad [22]$$

Ces expériences permettent donc de déterminer le coefficient de diffusion de translation du soluté (3, 6, 7, 8). Le développement limité du 2^e membre de l'équation [11] conduit à :

$$D_i = \frac{kT}{f_i} [1 + 2 A_2 M_i C_i + \dots] \quad [23]$$

avec

A_2 second coefficient du viriel

M_i masse molaire du soluté i .

On remarque que D_i est une fonction de la concentration. Pour obtenir D_i^0 , il faut donc extrapoler D_i à dilution infinie ou opérer en solvant θ , c'est-à-dire en solvant dont la composition et la température θ sont tels que A_2 est nul. Si A_2 est positif, le solvant est dit un bon solvant.

b) $(1 - \bar{V}_i \rho) = 0$

Pour réaliser ces conditions, il faut que le soluté soit dissout dans un solvant de densité convenable. Les particules ne migrent plus lorsqu'elles sont dans un tel solvant. De telles centrifugations sont dites isopycniques et peuvent être réalisées à l'équilibre ou non.

α) A l'équilibre

Le soluté est dissout dans un solvant concentré en sel. A l'équilibre de sédimentation, un « gradient de densité » stable s'est formé, les particules sont toutes concentrées dans une bande dont la position dans la cellule est fonction de leur propre densité (13, 27, 28, 29, 32).

β) Non à l'équilibre (13)

Un gradient de densité est établi au remplissage de la cellule. Les particules sédimentent et s'arrêtent toutes à l'endroit de la cellule correspondant à leur propre densité.

II.4. Détermination des masses molaires

D'une manière générale, la combinaison des équations [19] et [22] conduit à l'équation de Svedberg (G 1)

$$M_i = \frac{RT}{1 - \bar{V}_i \rho} \frac{S_i}{D_i} \quad [24]$$

La masse molaire peut aussi être calculée en admettant que la loi de Stokes est applicable

(molécules sphériques non solvatées). La valeur obtenue n'est souvent qu'une estimation minimum de la masse molaire.

$$M_i = 9 \sqrt{2} \frac{N\pi}{\bar{V}_i} \left[\frac{\eta S_i^0 \bar{V}_i}{1 - \bar{V}_i \rho} \right]^{3/2} \quad [25]$$

η viscosité du solvant.

Si la particule a la forme d'un ellipsoïde aplati, la masse molaire peut être déterminée par la relation suivante :

$$M_i = 469 \frac{S_i^{0.3/2} [\eta_i]^{1/2}}{(1 - \bar{V}_i \rho)^{3/2}} \quad [26]$$

$[\eta_i]$ viscosité intrinsèque.

Pour des molécules fibrillaires, une relation semblable peut être utilisée.

Quand le soluté est isomoléculaire, la masse obtenue expérimentalement est la masse molaire du soluté. Dans le cas de systèmes polydisperses, on obtient alors des moyennes pondérées.

III. Réalisation technique de l'ultracentrifugation analytique (G 1, G 2) (20, 21)

Les centrifugeuses actuelles permettent d'obtenir des vitesses de rotation de 68 000 tr/mn. Les rotors sont à l'intérieur de chambres thermostatées où l'on a fait le vide. Les cellules de centrifugation ont la forme de secteurs cylindriques pour éviter les mouvements de convection. Suivant les solutions utilisées, la partie centrale est en aluminium, en épon ou en Kel F. Des cellules spéciales existent :

des cellules double secteur (l'un rempli de solvant servant de référence) ;

des cellules à frontière synthétique permettant de déposer en cours de centrifugation une couche solvant sur la solution ;

des cellules de Vinograd (25) pour réaliser la centrifugation de bande ;

des cellules d'Yphantis (23, 24) à courte colonne pour atteindre rapidement l'équilibre de sédimentation.

La migration des particules dans la cellule est suivie à l'aide de systèmes optiques. La grandeur mesurée est soit l'absorption dans l'U.V. ou l'indice de réfraction de la solution.

III.1. Système optique à absorption

La densité optique de la solution de macromolécules est mesurée soit par l'intermédiaire d'une plaque photographique qui est microdensitométrée par la suite, soit à l'aide d'un lecteur photoélectrique rapide, qui sort directement la courbe sur un enregistreur ou peut même être relié directement à un ordinateur (12, 21).

On obtient alors une courbe $(d) = f(r)$ (r distance à l'axe de rotation) identique à une courbe $C = f(r)$.

III.2. Systèmes optiques permettant de mesurer l'indice de réfraction

Pour ces deux systèmes, les mesures sont effectuées sur des plaques photographiques. Dans le système optique interférentiel (15, G 1, G 2) un interféromètre permet, en comptant le nombre de franges déviées au passage de la solution, de déterminer la courbe $n = f(r)$ identique à la courbe $C = f(r)$.

Dans le système optique Schlieren, on obtient la dérivée de l'indice de réfraction. C'est donc une courbe assimilable à $dc/dr = f(r)$ qui est obtenue sur la plaque photographique (30, G 1, G 2).

L'optique Schlieren pourra toujours être utilisée pour les concentrations suffisamment élevées ($C \geq 0,1 \%$). Pour des concentrations plus faibles, il faudra employer l'optique interférentielle ($C \geq 0,01 \%$) ou à absorption ($C \geq 0,001 \%$).

B. Applications de l'ultracentrifugation analytique

Dans les équations [17, 20, 21, 25] qui proviennent de l'équation [15] figurent les termes M_i , V_i , γ_i , D et η . On pourra donc expérimentalement déterminer ces paramètres par ultracentrifugation analytique. En outre, celle-ci pourra être utilisée pour étudier la cinétique des réactions. D'autre part, la conception même de l'appareil (systèmes optiques permettant la mesure très précise d'indices de réfraction) fait que la centrifugeuse pourra accessoirement être utilisée pour déterminer l'incrément d'indice de réfraction d'un soluté, grandeur nécessaire par exemple pour les mesures de diffusion de la lumière (G 3, 56).

En ce qui concerne les déterminations de V_i , D et η , peu d'exemples de chimie minérale existent dans la littérature. Les techniques seront citées pour mémoire comme exemples d'applications pouvant même être développées.

I. Détermination de masses molaires en chimie minérale

I.1. Aspect qualitatif (fig. 1)

L'étude de solutions inconnues à la concentration voisine de 1 % en vitesse de sédimentation (cellule à

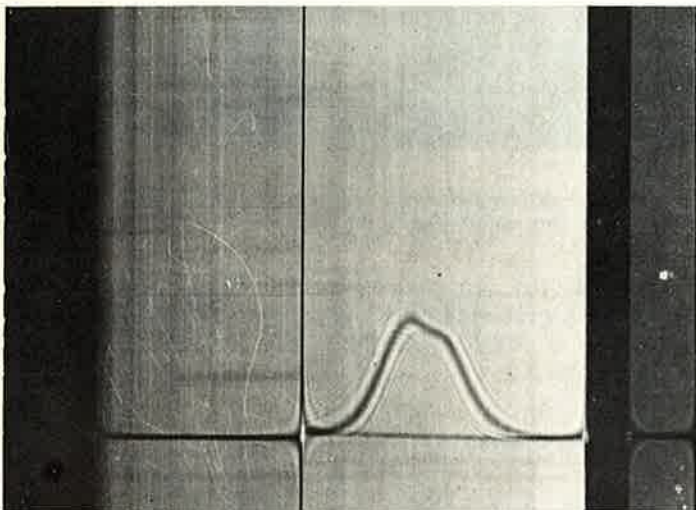


Figure 1. Test d'homogénéité en cellule double secteur à frontière synthétique : le système étudié est hétérogène moléculairement (polyantimonates).

remplissage homogène ou à frontière synthétique) permet de donner une idée de l'homogénéité moléculaire du soluté. Toutefois, il faut être assez prudent quant à l'interprétation de telles expériences. Des pics s'élargissant très vite peuvent être dus aussi bien à un grand coefficient de diffusion qu'à une certaine polymolécularité. D'autre part, un pic peut fort bien rester symétrique sans que le soluté soit isomoléculaire, si le coefficient de sédimentation est une fonction linéaire de la concentration.

I.2. Le système est isomoléculaire

a. Polyanions W et V

O. Glemser et coll. ont étudié les solutions d'isopolyvanadates (33, 38) et d'isopolytungstates (34, 35). Plus récemment, M. Boyer et P. Souchay (53) ont

montré que les quatre polytungstates : Ψ métatungstate, tungstate Y et X et para B sont des dodécaturtungstates. A partir de ces résultats, ils ont pu proposer une formule à tous ces polyanions (tableau I).

Tableau I

Isopolytungstate	Masse molaire (exp.)	Formule
Paratungstate A	1 600	$(HW_6O_{21})Na_5 \cdot 14 H_2O$
Paratungstate B	3 200	$(W_{12}O_{41})Na_{10} \cdot 28 H_2O$
Ψ méta	2 700	$(W_{12}O_{39})HM_5 \cdot 17 H_2O$
Tungstate Y	2 800	$(HW_{12}O_{39})K_5 \cdot 4 H_2O$
Tungstate X	2 800	$(W_{12}O_{39})KC_5 \cdot 16 H_2O$

d'après M. Boyer et P. Souchay
(*Rev. Chim. Minér.*, 1971, **8**, 591)

Les déterminations ont été faites selon la méthode d'Archibald. Malgré les grandes précautions à prendre avec cette technique (extrapolations au ménisque, concentration constante et égale à la concentration initiale dans la zone plateau) elle présente ici l'avantage d'être plus rapide qu'un équilibre de sédimentation et d'éviter ainsi une dégradation possible des produits (fig. 2).

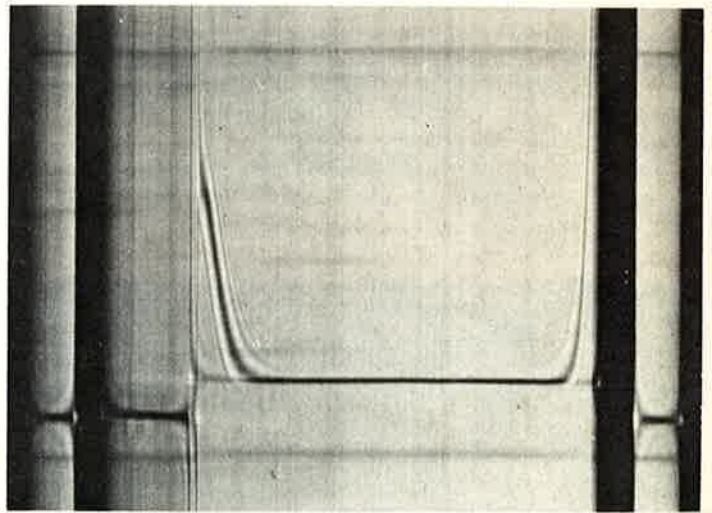


Figure 2. Méthode d'Archibald en cellule double secteur (solution de polytungstate).

b. Composés de coordination

L'ultracentrifugation analytique a permis de confirmer, par la mesure des masses molaires des composés, des résultats fournis par d'autres techniques (potentiométrie, polarographie, spectrophotométrie, etc...). C'est ainsi que B. Viossat (54, 55), a montré l'hexacondensation du molybdotartrate de sodium $(MoO_3T)_6^{12-}$ et que Mille Devaud (59) a prouvé l'existence de composés condensés de formule $(C_2H_5Sn)_4Ac_5(OH)_3^+$ et $(C_2H_5Sn)_4Ac_2(OH)_9^+$.

I.3. Le système est hétéromoléculaire

Différents types d'hétéromolécularité peuvent se produire suivant que la distribution des masses molaires est continue (polymolécularité) ou que le nombre d'espèces différentes est restreint (paucimolécularité) ou encore que le système est composé d'un nombre restreint d'espèces polymoléculaires différentes (paucipolymolécularité).

Les acides siliciques tendent à former des espèces polymoléculaires (49). L'antimoine (V), quant à lui, peut former des polymères correspondant à tous les types de distributions.

a. Espèces condensées dans les solutions d'antimonate de potassium

Par centrifugations selon la méthode Archibald, nous avons montré que pour des concentrations supérieures à 0,10 M en Sb, il existe des espèces condensées en proportion croissante, responsables de certaines anomalies de réactivité des solutions (52). La composition du système et les masses molaires des différentes espèces ont été déterminées dans le domaine de concentration allant de $3 \cdot 10^{-2}$ M à $3 \cdot 10^{-1}$ M en antimoine (tableau II).

Tableau II

C_{Sb}	M_z	M_w	M_1	M_2	% (2)
0,272	673	420	262	1 960	19
0,172	476	332	260	3 140	10
0,119	265	265	265		
0,05	293	293	293		
0,0294	293	293	293		

J. Lemerle et J. Lefebvre
(*C.R. Acad. Sci.*, 1971, **273**, 1389)

b. Acide antimonique et polyantimonates (50, 51, 56, 58)

L'évolution des solutions d'acide antimonique permet de caractériser trois familles de polymères (56) différentes par leur masse molaire :

l'acide α , qui se forme rapidement dès l'acidification d'une solution d'antimonate, a une condensation voisine de 50 (56) (fig. 3) :

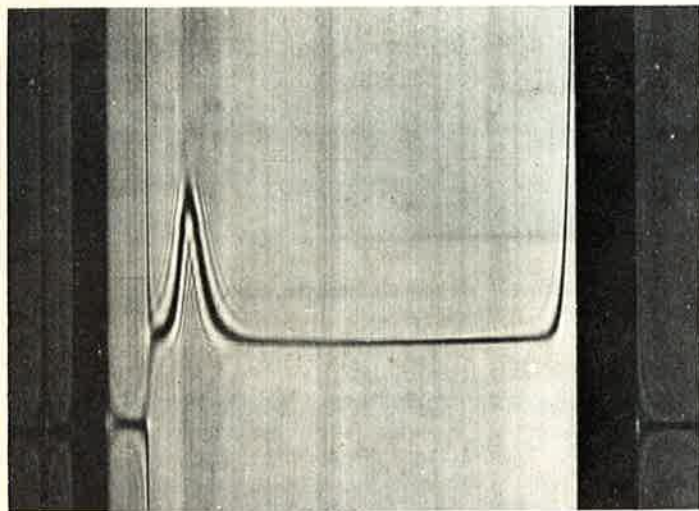


Figure 3.
Vitesse de sédimentation.
Acide antimonique α .

l'acide β (51) qui se forme lentement à partir du précédent est hautement polymérisé ($N \simeq 10^6$) et assez polydispersé ;

l'acide γ (50) faiblement condensé est très polydispersé. C'est d'abord grâce à l'ultracentrifugation analytique que l'on a pu caractériser chacune des familles de ce système paucipolydispersé.

Pour ces différentes espèces, la détermination des coefficients de sédimentation et de leur répartition a conduit à la masse molaire moyenne et à l'écart type de

distribution. Certains résultats inattendus ont ainsi pu être obtenus : l'espèce la moins réactive vis-à-vis des iodures ne correspond pas aux hauts polymères mais à l'espèce la moins condensée qui est par ailleurs la plus polymoléculaire. Les lois de dilution des coefficients de sédimentation de l'acide établies à différentes époques de l'évolution ont montré que des variations de réactivité étaient dues à des associations intermoléculaires.

c. Composés condensés des acides mercaptocarboxyliques et de l'argent (fig. 4)

Le problème posé est ici de connaître la nature des liaisons dans ces composés condensés ainsi que les facteurs influant sur la stabilité de celles-ci. Des expériences en vitesse de sédimentation ont fourni des répartitions de masses molaires des composés les plus lourds alors que des centrifugations à l'équilibre ou en transition vers l'équilibre ont fourni les masses moyennes. Ces expériences effectuées à différentes dilutions dans différents solvants (eau, DMF, DMSO) et

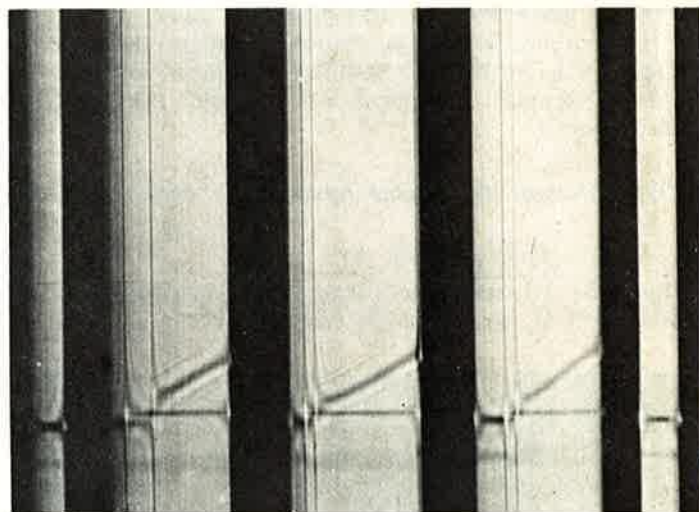


Figure 4.
Équilibre de sédimentation en cellule d'Yphantis : complexes des acides mercapto carboxyliques et de l'argent.

à différents pH ont permis de caractériser des composés octocondensés s'associant par liaison hydrogène en milieu acide et se dépolymérisant en milieu basique (73).

II. Mesures d'activité

S. Johnson, K. A. Kraus, T. F. Young et G. Scatchard ont déterminé les activités de nombreux ions par ultracentrifugation à l'équilibre (39 à 45). Ainsi, pour l'acide silicotungotique $H_4SiW_{12}O_{40}$ (44) les résultats ont été trouvés en accord avec la théorie de Debye Hückel pour un électrolyte 1-4 avec une distance d'approche de 7,6 Å. En ce qui concerne les solutions de fluorure d'uranyle (UO_2F_2) Johnson, Kraus et Young ont pu faire une estimation de la constante de dimérisation (43)



et montrer qu'un excès de KF en solution augmente considérablement la stabilité du dimère.

III. Détermination de volumes spécifiques partiels (61, 62, 63)

En comparant les résultats obtenus en centrifugeant des macromolécules en solution aqueuse et ceux obtenus

à partir de solutions dans l'eau lourde, ou dans le glycérol, W. G. Martin, W. H. Cook et C. A. Winkler (63) ont pu déterminer des volumes spécifiques partiels très comparables à ceux obtenus par les méthodes conventionnelles (tableau III).

Tableau III

	H ₂ O	D ₂ O
S ₂₅	4,78	2,97
η ₂₅	0,912	1,117
ρ ₂₅	1,005	1,112
$\bar{V}_{\text{albumine}}$	0,74	
$\bar{V}_{\text{conventionnel}}$	0,73	

d'après W. G. Martin, W. H. Cook, C. A. Winkler
(*Canadian Jour. of Chem.*, 1956, **34**, 809)

IV. Mesures de viscosité

Pour déterminer la viscosité de solutions, H. K. Schachman et W. Harrington (60) ont mis au point une méthode élégante à partir de mesures d'ultracentrifugation. Ils comparent le coefficient de sédimentation S₀ de particules (par exemple du polystyrène) dans un solvant donné, avec le coefficient de sédimentation S des mêmes particules dans le même solvant contenant des quantités croissantes du composé visqueux dont on veut déterminer [η] (viscosité intrinsèque) (tableau IV).

Tableau IV

Viscosité de solutions
(fibrinogène)

Concentration g %	η/η ₀	S ₀ /S
1	1,23	1,22
2	1,55	1,64
3	2,16	2,10

d'après H. K. Schachman et W. F. Harrington
(*J.A.C.S.*, 1952, **78**, 3965)

V. Détermination des coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion est relié par l'intermédiaire du coefficient de friction à la forme des molécules. Néanmoins, étant donné les théories existantes, il est encore impossible de calculer le coefficient de friction de molécules quelconques, c'est-à-dire de molécules à distribution non gaussienne de segments ou de pelotes déroulées.

Quand de grosses molécules (par exemple des polysaccharides) sont susceptibles de s'associer à des ions minéraux, même en faible concentration, la mesure de coefficient de diffusion par ultracentrifugation en présence de ces ions (Ca²⁺, Sr²⁺) a permis de mettre en évidence des interactions réciproques et la comparaison aux mesures d'autodiffusion de Ca²⁺ et Sr²⁺ a permis d'obtenir des renseignements sur les sites d'associations (68, 69) (fig. 5).

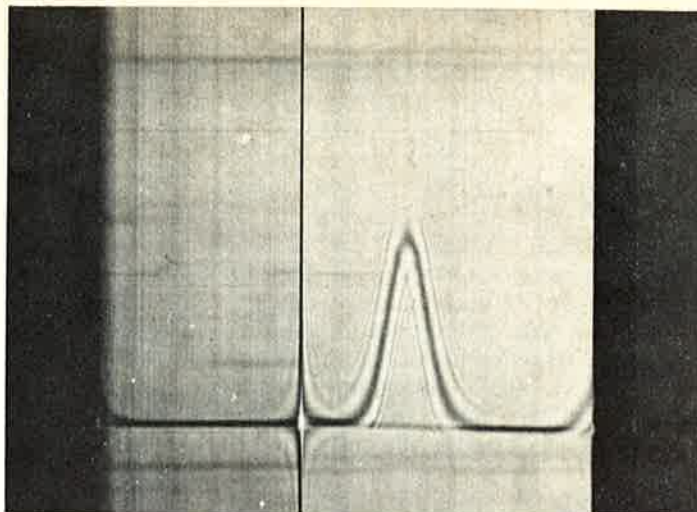


Figure 5.

Mesures de coefficient de diffusion de polysaccharide en cellule double secteur à frontière synthétique.

VI. Cinétique de réactions

Dans le cas de systèmes évolutifs, la mesure des masses molaires des espèces et de leurs répartitions à différentes étapes de l'évolution permet quelquefois de déterminer un processus réactionnel. C'est ce qui a été fait pour les polyantimonates (56, 58). Dès l'acidification même partielle d'un antimonate, la centrifugation analytique (étude en frontière préformée en vitesse de sédimentation) montre que toutes les espèces sont condensées (58). Des différences de réactivité étant sensibles au cours de l'évolution, la détermination de la répartition des masses molaires a pu fournir une explication. Au cours de l'évolution, le système devient paucipolymoléculaire. Il y a formation de hauts polymères (N̄ = 75500) relativement polydispersés, pendant que la distribution des masses molaires des espèces moins condensées se translate vers les grandes valeurs. Par la suite, alors que la quantité de hauts polymères est presque constante, il y a modification des espèces moins condensées et formation de monomère (fig. 6).

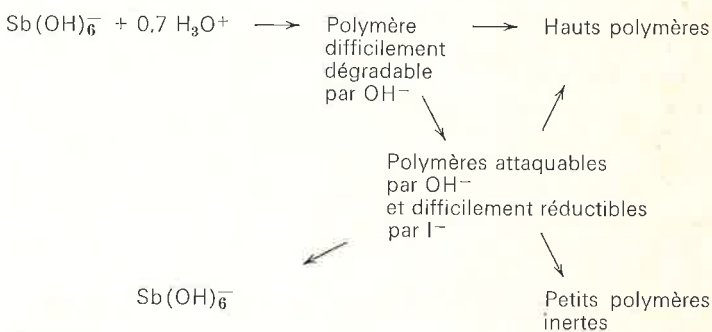


Figure 6.

Mécanisme de formation de polyantimonates en milieu faiblement acide.

D'autres techniques de centrifugation peuvent être utilisées pour des cinétiques de réaction. Par une variante de la centrifugation de bande (65), on a pu montrer que des espèces condensées existaient dès l'acidification. Pour cela, en cours de centrifugation, on ajoute une mince bande d'antimonate en solution sur une solution d'acide de densité supérieure. A l'interface, la réaction a lieu et l'espèce ne migre que si elle est condensée. On peut ainsi déterminer son coefficient de sédimentation (66).

Conclusion

Étant donné la diversité des méthodes d'ultracentrifugation analytique, le large éventail de masses molaires mesurables (de quelques centaines à plusieurs millions) et le nombre important de paramètres mesurables, cette technique est d'un intérêt primordial pour le chimiste minéraliste en solution. Il est néanmoins nécessaire que l'utilisateur soit conscient des limites de l'ultracentrifugation analytique. Les grandeurs mesurées sont le plus souvent des grandeurs apparentes qui doivent être extrapolées à dilution infinie (ou les conditions expérimentales doivent être données avec précision). Il faut néanmoins remarquer que ces limites sont plus dues aux propriétés des solutions qu'à la méthode de mesure elle-même.

Bibliographie

Ouvrages généraux traitant de l'ultracentrifugation analytique

- (G 1) The Svedberg et K. O. Pedersen : *The Ultracentrifugation*, Johnson Reprint Co, N.Y. 1960.
(G 2) H. K. Schachman : *Ultracentrifugation in Biochemistry*, Academic Press, N.Y. 1959.
(G 3) H. G. Elias : *Méthodes de l'ultracentrifugation analytique*, Beckman Instruments International.
(G 4) G. Champetier : *Chimie macromoléculaire*, Hermann.

Articles généraux traitant des techniques de centrifugation analytique

- (1) K. O. Pedersen, *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 1282.
(2) W. J. Archibald, *J. Phys. Colloid. Chem.*, 1947, **51**, 1204.
(3) K. E. Van Holde, *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 1582.
(4) R. Trautman, *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 1211.
(5) R. Trautman et F. Crampton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4036.
(6) H. Fujita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3598.
(7) H. Fujita, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1084.
(8) H. Fujita, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1092.
(9) S. R. Erlander et J. F. Foster, *J. Polymer. Sci.*, 1959, **37**, 103.
(10) D. A. Yphantis, *Biochemistry*, 1972, **11**, 2925.
(11) J. D. Swicker, *Powder Technol.*, 1972, **6**, 133.
(12) R. H. Crepeau et S. J. Edelstein, *Anal. Biochem.*, 1972, **50**, 213.
(13) S. J. Dirx, Beckman International.
(14) N. G. Anderson dans *Physical techniques in biological Research*, Academic Press.
(15) J. S. Johnson, G. Scatchard et K. A. Kraus, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 787.
(16) J. E. Blair et J. W. Williams, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 161.
(17) A. Kotera et H. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1969, **42**, 3093.
(18) D. R. Wiff et M. Gehatia, *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1972, **B 6** (2), 287.
(19) J. Ifft et J. Vinograd, *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 1990.
(20) H. K. Schachman, *Biochemistry*, 1963, **2**, 887.
(21) S. Hanlon et H. K. Schachman, *Archives of Biochemistry and biophysics*, 1962, **99**, 157.
(22) V. N. Schumaker et H. K. Schachman, *Biochimica Biophysica Acta*, 1957, **23**, 628.
(23) D. A. Yphantis, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1960, **88**, 586.
(24) D. A. Yphantis, *Biochemistry*, 1964, **3**, 297.
(25) J. Vinograd, R. Bruner, R. Kent et J. Weigle, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1963, **49**, 902.

- (26) K. E. Van Holde et R. L. Baldwin, *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 734.
(27) M. Meselson, F. W. Stall et J. Vinograd, *J. Phys. Chem.*, 1957, **43**, 581.
(28) R. L. Baldwin, *Proceed. Nat. Acad. Sci.*, 1959, **45**, 939.
(29) J. Vinograd, R. Bruner, R. Kent et J. Weigle, *Biopolymers*, 1966, **4**, 131.
(30) E. G. Richards, J. Bell Clark, Kirschner et H. K. Schachman, *Analytical Biochemistry*, 1972, **46**, 295.
(31) M. A. McCallum, *Biochem. J.*, 1972, **128**, 389.
(32) J. Lamprecht et J. Dayantis, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 1971, **68**, 148.

Articles traitant des applications de l'ultracentrifugation analytique

Chimie minérale

- (33) O. Glemser et E. Preisler, *Naturwissenschaften*, 1959, **46**, 474.
(34) O. Glemser et W. Holznagel, *Angewandte Chem.*, 1960, **72**, 918.
(35) O. Glemser, W. Holznagel, W. Holtse et E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.*, 1965, **206**, 492.
(36) R. I. Gustafson et A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 5610.
(37) K. E. Van Holde, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1574.
(38) E. Preisler et O. Glemser, *Z. anorg. Chem.*, 1960, **303**, 316.
(39) J. S. Johnson et K. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1569.
(40) J. S. Johnson, K. A. Kraus et G. Scatchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5506.
(41) J. S. Johnson et K. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 26.
(42) J. S. Johnson et K. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3937.
(43) J. S. Johnson, K. A. Kraus et T. F. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1436.
(44) J. S. Johnson, K. A. Kraus et G. Scatchard, *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 1867.
(45) K. A. Kraus et J. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5769.
(46) A. Audsley et J. Aveston, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2320.
(47) J. Lefebvre et J. Lemerle, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **273**, 1201.
(48) J. Lemerle et J. Lefebvre, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **273**, 1280.
(49) J. Lemerle et J. Lefebvre, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **273**, 1389.
(50) M. Boyer et P. Souchay, *Rev. Chim. Miner.*, 1971, **8**, 591.
(51) B. Viossat, M. Cadiot et Volfovsky, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **273**, 1637.
(52) B. Viossat, *Thèse*, Paris, 1971.
(53) J. Lemerle, *Thèse*, Paris, 1971 et *Revue Chimie minérale* (sous presse) (1973).
(54) M. Boyer, *Thèse*, Paris, 1972.
(55) J. Lemerle et J. Lefebvre, Communication assemblée annuelle S.C.F., 1973.
(56) Devaud, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 1971, **68**, 1043.

Viscosité

- (60) H. K. Schachman et W. Harrington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3965.

Mesure de volumes spécifiques partiels

- (61) P. Y. Cheng et H. K. Schachman, *J. Polymer. Sci.*, 1955, **16**, 19.
(62) S. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 300.

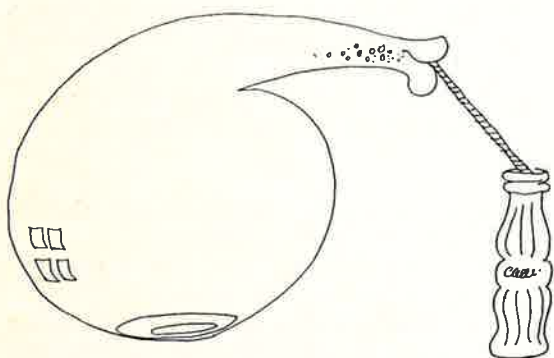
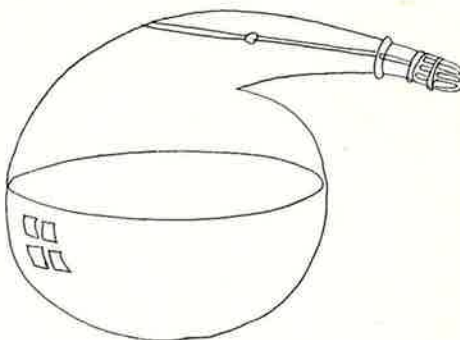
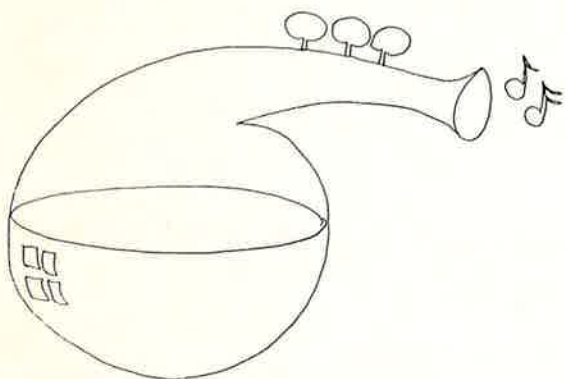
(63) W. G. Martin, W. H. Cook et C. A. Winkler, *Can. J. Chem.*, 1956, **34**, 809.

Cinétique de réactions

- (64) J. W. Williams, K. E. Van Holde, R. L. Baldwin et H. Fujita, *Chem. Revs.*, 1958, **58**, 715.
(65) R. Cohen, *C.R. Acad. Sci.*, 1963, **256**, 3519.
(66) J. Lemerle, résultats non publiés.
(67) Stauff et Barthel, *Kolloid Zeitschrift*, 1961, **179**, 1.

Applications diverses

- (68) H. Magdelenat et P. Turq, à paraître (*Biopolymers*).
(69) J. Lemerle, H. Magdelenat et J. Lefebvre, à paraître.
(70) N. G. Anderson, *Fractions*, 1965, **1** (Beckman).
(71) P. A. Poon et Schumaker, *Biopolymers*, 1971, **10**, 1365.
(72) Berg, *Analyst* (London), 1972, **97**, 585.
(73) F. Sécheresse, *Thèse 3^e cycle*, Paris (à paraître).



L'enseignement supérieur à l'heure de l'Europe La chimie au niveau du 1^{er} cycle en Allemagne Fédérale

par Jean-Charles Pariaud

(Professeur des Facultés des Sciences, Conseiller scientifique près l'Ambassade de France en R.F.A.)

Avant d'entreprendre de vous exposer comment s'organise l'enseignement de la chimie dans le 1^{er} cycle en Allemagne Fédérale, il me paraît nécessaire de rappeler quelques données propres à l'enseignement supérieur de ce pays, qui est notre voisin direct. Trois remarques préalables s'imposent avant d'essayer d'établir une comparaison entre nos systèmes d'enseignement.

Est-il superflu de rappeler que l'organisation politique de l'Allemagne de l'Ouest est reliée au système fédéraliste. Chacun des Länder possède son propre gouvernement et par là, ses propres ministères spécialisés. Selon le choix politique des électeurs, chaque gouvernement régional est libre de définir ses orientations, à la stricte condition qu'elles respectent la loi fondamentale qui régit l'ensemble des États fédéraux.

L'application du fédéralisme à la politique de l'enseignement laissait jusqu'ici une quasi totale liberté pour la mise en œuvre d'une politique scolaire et universitaire dans chaque Land. Chacun des 11 Länder possède un ministre de la culture, mais il n'existe pas au niveau fédéral de Ministre de l'Éducation Nationale. Dans les relations bilatérales ou multilatérales qui s'intensifient actuellement au niveau international, l'Allemagne Fédérale ne peut proposer de partenaire aux différents Ministres nationaux de l'Éducation. Pour pallier cette carence, les 11 ministres régionaux allemands élisent un Ministre Plénipotentiaire chargé de les représenter.

Alors que l'Université française accueille les titulaires du diplôme du baccalauréat, l'Université allemande a établi dans les disciplines les plus chargées un système de sélection, ou numerus clausus. En vertu d'un accord passé entre les Länder, une centrale d'admission a été constituée. Précédemment établie à Hambourg, elle vient de s'installer à Dortmund. Elle est chargée d'opérer un tri parmi les candidats, en fonction de critères élaborés pour chacune des disciplines faisant l'objet d'un numerus clausus. La clé de répartition est la même pour tous les Länder. Elle comporte cependant

quelques exceptions. Cette clé tient compte à la fois des moyennes obtenues au baccalauréat et des goulots d'étranglement dans les diverses universités. Les disciplines faisant l'objet d'un numerus clausus sont l'architecture, la biologie, la chimie, la médecine, la pharmacie, la psychologie, les mathématiques, la physique, ainsi que le droit et les sciences économiques dans un certain nombre d'universités. Les règles de répartition sont les suivantes : 60 % de la cotation sont calculés en fonction de la moyenne obtenue au baccalauréat « Abitur » et 40 % en fonction des délais d'attente. Des places sont réservées aux cas sociaux et aux étrangers.

Le jeune diplômé de l'enseignement secondaire doit donc s'adresser à la centrale de Dortmund s'il désire entreprendre des études supérieures. Cette demande fournit, dans l'ordre de son choix, le nom de 10 universités et la ou les spécialités choisies. La réponse de la centrale, si elle est positive, pourra ne pas correspondre à la demande initiale. La ville et la spécialité retenues seront déterminées en fonction des places préalablement occupées et des vocations spéciales que se sont données les différents Länder. On tient peu compte en R.F.A. de la proximité entre la ville universitaire et le lieu de résidence. Dans le cas où la spécialité demandée ne peut être accordée, l'ouverture peut se faire dans une discipline parallèle ou secondaire. C'est un moyen pour l'étudiant d'accéder à l'Université et de pouvoir, quelques semestres plus tard, revenir vers l'objet de ses premiers désirs. Cette perte de temps est en général acceptée et jugée préférable au risque couru par l'inscription sur une liste d'attente. Il n'y a pas de perte de temps pour les futurs Maîtres de l'Enseignement secondaire qui devront enseigner deux disciplines dans les lycées (notable différence avec les enseignants correspondants français). Leur choix pourra se porter sur le tandem mathématiques-géographie ou allemand-gymnastique par exemple, ce qui laisse le loisir d'entreprendre, en premier, la spécialité la moins encombrée !

La loi d'orientation, proposée dès 1968 et mise en place au début de 1970 dans les universités françaises, leur a donné de nouveaux pouvoirs et une nouvelle organisation. Ce n'est qu'à partir de 1971 que le gouvernement fédéral s'est préoccupé d'établir un projet de loi valable pour tous les enseignements et dans tous les États. Cette tâche a été mise entre les mains d'un Ministre qui n'a pas encore reçu le titre de Ministre de l'Éducation Nationale mais de Ministre de la Formation et des Sciences. Plusieurs projets de loi ont déjà été proposés mais refusés par le Parlement. L'actuel Ministre désire, dans un avenir proche, soumettre un nouveau projet aux deux chambres fédérales. Il est inutile de dire que ce projet est fortement contesté par les gouvernements des Länder, quelle que soit leur appartenance politique. Il propose de mettre entre les mains de l'État fédéral une partie des pouvoirs détenus jusqu'ici par les gouvernements régionaux. On peut dire en quelques mots que ce nouveau projet de loi cherche à créer une université pluridisciplinaire et intégrée (Gesamthochschule) dont la gestion sera confiée à tous les groupes formant la famille universitaire. L'accession à l'Université s'éloignerait progressivement du numerus clausus, compte tenu de l'extension des locaux, du corps professoral et des moyens mis en œuvre.

Ces trois remarques paraissent les plus importantes avant d'établir la comparaison entre certains de nos enseignements supérieurs. Il faut cependant ajouter que, suivant les instances officielles, le nombre d'étudiants ayant fréquenté l'Université au cours de l'année

scolaire 1972/1973 s'élèveraient à 650 000 pour une population de plus de 60 millions d'habitants et que la définition du terme « étudiant » est plus large en Allemagne Fédérale qu'en France (Fachhochschule et Ingenieurschule reçoivent des « étudiants » qui ne possèdent pas l'Abitur). Aucun esprit de compétition ne m'incite à relever que la France compte, à cette rentrée 1973/1974, plus de 850 000 étudiants réels pour une population de 50 millions d'habitants.

S'il a donc la chance d'être passé au travers du filtre de la centrale de Dortmund, voilà notre étudiant susceptible d'entrer dans une université dont il est possible qu'il n'ait choisi ni la ville, ni la spécialité. Bien que ce ne soit pas le cas général, ceci valait la peine d'être signifié.

Comme il n'est point dans mon propos de tisser la toile générale des comparaisons entre l'Université française et l'Université allemande, et à la demande de ceux qui ont bien voulu m'y inviter, je me contenterai de prendre pour exemple l'enseignement universitaire de la chimie dans le 1^{er} cycle des études, qui dure deux années dans les universités françaises et plusieurs semestres (au moins quatre ou cinq) dans les universités allemandes. Indiquons que le partage des études dans le temps ne se fait pas en Allemagne comme en France ; l'unité de temps ici est le semestre. Pour les plus doués, les études peuvent durer 7 à 8 semestres avant l'obtention du « Diplom ». Elles s'étendent dans le cas général sur une dizaine de semestres.

Notre étudiant va d'abord préparer l'examen du « Vordiplom ». Au cours du premier semestre, il recevra des enseignements théoriques, sans applications pratiques et sans « problèmes ». C'est dans ce premier semestre que sera donné l'enseignement de base, quelquefois très simplifié pour tenir compte de l'entrée dans cette discipline d'élèves de l'enseignement secondaire venant des lycées classiques et n'ayant jamais reçu d'enseignement de chimie. Certains cours seront donnés sans contrôle, au contraire d'autres seront contrôlés par des épreuves écrites obligatoires, préparées dans des séminaires et pour lesquelles l'étudiant devra recevoir une note définie s'il veut continuer ses études et pouvoir se présenter à d'autres examens. Signalons au passage que la notation est différente de la notation française et que l'étudiant reçoit une note située entre 1 et 6, suivant qu'il est excellent ou nul.

Le 1^{er} semestre étant terminé, notre étudiant n'aura pas de vacances, car la période intersemestrielle doit lui permettre de suivre des cours d'introduction aux travaux pratiques et ce, 5 jours par semaine de 8 h à midi et de 14 h à 18 h. Ces cours sont d'un niveau très simple et traitent du travail du verre, de la présentation des appareils, des dangers que présente leur utilisation, etc. La présence à ces cours est obligatoire. Il y a des épreuves pratiques en fin de cours et, sans chercher à classer les étudiants, l'épreuve leur permettra d'obtenir le ticket d'entrée pour les séances de travaux pratiques futures.

A la fin de ce 1^{er} semestre, 2/3 environ des étudiants seront admis aux études prévues au deuxième semestre, dont la moitié environ s'engagera dans la voie très spéciale de la préparation aux enseignements secondaires ou techniques.

Muni de son permis d'entrée dans les cours du deuxième semestre, notre étudiant subira alors des

cours théoriques, environ 15 heures par semaine : analyse quantitative, chimie expérimentale organique, thermodynamique simple (avec exercices), physique complémentaire à celle du 1^{er} semestre, chimie minérale. C'est au cours de ce deuxième semestre que commencera le travail pratique. Sur les 23 analyses qualitatives prévues aux travaux pratiques, 8 peuvent être faites par les meilleurs, au cours du 1^{er} semestre. Il faut ajouter les 15 séances de travaux pratiques de physique destinées aux chimistes.

C'est dans l'organisation de ces travaux pratiques que réside la différence essentielle entre les enseignements français et allemand. Les étudiants ayant obtenu les meilleures notes au 1^{er} semestre seront admis préférentiellement dans les salles de travaux pratiques. Ils disposeront d'un temps bien déterminé pour effectuer leurs analyses ou leurs travaux pratiques de physique. Aucun délai fixé ne saurait être dépassé. S'ils ont fini avant le temps normalement imparti, ils laissent la place à une partie du second groupe qui pourra s'introduire en même temps que le premier groupe, et ainsi de suite. Il est donc possible que la totalité des étudiants puisse effectuer les travaux pratiques au cours du deuxième semestre, comme il est également possible que certains ne le puissent pas, faute de temps ou faute de place. Les travaux pratiques sont effectués dans un ordre choisi par l'étudiant et la surveillance ne correspond en rien à ce qu'elle est en France. Analyses chimiques ou exercices pratiques de physique terminés, l'étudiant en rendra compte à des assistants absents des salles pendant la journée, présents dans une salle voisine, mais ne désirant pas être dérangés. Les élèves les plus adroits et les plus doués, qui auraient terminé leurs séances de travaux pratiques du deuxième semestre, peuvent, au cours de celui-ci, commencer les travaux pratiques du troisième semestre. Ceux, au contraire, qui n'auraient pas eu le temps de faire leurs travaux pratiques au cours du deuxième semestre, pourront les reprendre au cours du troisième ou du quatrième semestre (s'il existe quelques places libres !). Pour entrer au « Praktikum II », la règle d'or est d'avoir obtenu le « Praktikum I ».

Chaque « Praktikum » est couronné par un examen final dont la date est au choix de l'étudiant, comme elle est à son choix pour les examens théoriques. Nos étudiants, et probablement aussi nos professeurs, seront bien surpris d'apprendre que l'étudiant allemand détient le libre choix de son examinateur. On connaît en Allemagne, comme en France, les préférences des professeurs et des maîtres de travaux pratiques, aussi peut-on s'orienter vers celui qui semble offrir le plus de chances de succès.

Les laboratoires sont ouverts de 8 h à 18 h, soit 10 heures par jour et compte tenu du samedi matin, 54 heures par semaine. Il n'y a pas de garçons de laboratoire. Les moniteurs sont présents 10 heures par jour pour la surveillance des salles, en cas d'accident. On ne donne pas de conseils en cours de séance, on les réserve pour la fin de la journée et à la seule demande des étudiants.

Lorsque nous entrons au 3^e semestre, nous aurons encore quelques cours théoriques, 6 heures par semaine : théorie des liaisons, introduction à la chimie organique et à la chimie organique théorique, thermodynamique plus avancée, chimie-physique. Les travaux pratiques seront composés de 26 analyses quantitatives et de 10 séances de préparation de composés minéraux, auxquelles s'ajouteront les 10 premières séances de travaux pratiques de chimie-physique.

C'est au cours du 4^e semestre que l'on en terminera avec les travaux pratiques de chimie organique et de chimie physique, ainsi qu'avec la thermodynamique, les cours de chimie-physique et les cours de physique.

L'étudiant va donc être conduit vers plusieurs « Vordiplom », par spécialité :

1. « Vordiplom » de chimie minérale, que les meilleurs peuvent obtenir à la fin du 2^e semestre et que les moins bons obtiendront au 6^e semestre.
2. « Vordiplom » de physique que l'on obtient en général entre le 2^e et le 3^e semestre, au cours des grandes vacances. Pour ce « Vordiplom », on suivra des cours pratiques pendant 4 semaines. On effectuera des séries d'expériences au nombre de 15 à 16. Les groupes sont constitués de 4 à 8 étudiants et d'un moniteur qui est, en général, un physicien diplômé. Sur les appareils, on manipule à deux.
3. « Vordiplom » de chimie-physique qu'on peut obtenir à la fin du 3^e semestre. On peut d'ailleurs effectuer des travaux pratiques et passer des examens hors du semestre, c'est-à-dire lors des vacances.

Ces 3 « Vordiplom » sont nécessaires pour entrer dans le « Vordiplom » de chimie organique que l'on prépare en général à partir du 5^e semestre et pour les plus doués, à partir du 4^e semestre. Dans ce « Vordiplom », les travaux pratiques de chimie organique sont obligatoires; ils comprennent de 30 à 32 préparations. On peut en effectuer 2 par semaine. Ils ne seront pas terminés avant 4 à 5 mois. Ce « Vordiplom » de chimie organique se préparera donc au cours du 5^e semestre, dans les meilleures conditions.

L'ensemble de ces 4 « Vordiplom » de spécialités constitue le « Vordiplom ».

Puisque nous sommes à la recherche des différences pouvant apparaître entre les enseignements français et allemand, il est bon de signaler qu'avant les travaux pratiques de chimie organique, un examen préalable sur la sécurité est obligatoire. Cet examen se prépare dans un ouvrage spécialisé, bien connu de tous les chimistes allemands; les enseignants peuvent non seulement vous interroger, mais également vous faire exécuter quelques petits travaux. L'appareillage nécessaire aux 32 manipulations de chimie organique coûte environ 700 à 800 DM, soit près de 1 500 F. Ce matériel n'est pas acheté, mais seulement prêté. Un remboursement intégral se fait en fin de travaux pratiques, soit à l'aide du matériel, soit à l'aide des fonds nécessaires pour compenser les matériels cassés. L'achat des produits est toujours à la charge de l'étudiant qui doit couvrir une dépense moyenne de 30 DM par mois.

L'ensemble des cours théoriques et des travaux pratiques sur lesquels nous avons donné quelques précisions, mèneront donc notre jeune étudiant à l'obtention du « Vordiplom », après 4 semestres pour les excellents élèves, après 6 semestres pour les élèves moyens, après 8 à 10 semestres pour les élèves incapables de suivre le rythme normal des études universitaires.

Puisqu'il ne s'agit pas ici de faire le tableau général des études, on me permettra cependant de préciser que le « Vordiplom » est suivi d'un « Diplom » qui, pour les meilleurs, couvre 2 semestres. Il comprend des cours et des travaux pratiques. Les 2 semestres

d'enseignement sont suivis d'un semestre de réflexion ou de préparation à l'examen du « Diplom ». L'étudiant n'obtiendra ce « Diplom » qu'après avoir été examiné en chimie organique, chimie minérale et chimie physique par des jurys constitués d'après son choix personnel. Les 3 parties de l'examen sont conclues dans un maximum de 3 semaines. Pour cela, l'étudiant prend rendez-vous avec les professeurs de son choix et groupe ces rendez-vous dans le temps imparti.

Le « Diplom » est suivi d'un « Diplomarbeit » que l'on peut comparer aux travaux de recherche simplifiés que l'on exécute pour un DEA. Ce « Diplomarbeit » dure de 1 à 2 semestres.

Ceux qui désirent continuer leurs études peuvent, après l'obtention du « Diplom », préparer la « Promotion » en trois semestres au moins, et plus généralement en 4 à 6 semestres. La « Promotion » est essentiellement un travail de recherche, basé sur des thèmes nouveaux orientés vers l'application. Des cours spéciaux, sur des matières au choix, accompagnent les travaux de recherche. L'examen est séparé en 2 parties : le « Rigorosum » se prépare avec le responsable du travail de recherche et doit être présenté non seulement devant celui-ci, mais également devant le chef de l'établissement. Ce « Rigorosum » est suivi d'un « Wahlpflichtfach », c'est-à-dire d'un examen sur un sujet choisi par l'étudiant lui-même. Ce « Wahlpflichtfach » nécessite à la fois une participation à des séminaires et des exposés personnels. A la fin de la préparation de la « Promotion », il y a soutenance. Celle-ci se fait dans des conditions pratiquement analogues à la soutenance de nos travaux de doctorat, c'est-à-dire que le travail doit être préalablement présenté et accepté par un jury.

L'« Habilitation » correspond au couronnement des études en Allemagne Fédérale. C'est réellement un travail de doctorat ès sciences, sur un thème choisi qui se prépare en équipe. Ces travaux de recherche doivent donner naissance à des publications. On a l'habitude de considérer qu'il n'est pas possible de préparer l'« Habilitation » en moins de 4 semestres. Cependant, dans les disciplines scientifiques et plus particulièrement en chimie, il semble que le travail d'« Habilitation » dure quelquefois 4 ans. La soutenance qui n'est pas équivalente à une soutenance française comprend des examens portant sur les connaissances générales acquises au cours de la préparation des « Vordiplom », « Diplom », « Promotion » et « Habilitation ». Le jury préalablement choisi par l'étudiant doit avoir accepté le travail. La soutenance se termine par une leçon magistrale d'une heure environ sur un thème totalement différent de tous ceux choisis pour les travaux de recherche.

Voilà donc évoquée la question des études. Me permettra-t-on de dire un mot de sujets parallèles à la préparation du « Vordiplom » et des autres examens, mais qui de mon avis, ne sont point négligeables.

Les bourses d'études sont distribuées jusqu'à 25 ans et selon les revenus des parents. Leur montant maximum est de 420 DM par mois à ce jour, ceci pendant 10 mois de l'année. Tout ou partie de cette bourse ne peut être accordée qu'aux étudiants dont les parents (avec 2 enfants) ne disposent pas d'un revenu mensuel supérieur à 1 200 DM (on se gardera d'appliquer le taux de change officiel pour établir une quelconque comparaison, se rappelant que le pouvoir d'achat

français est largement supérieur, à sommes égales, au pouvoir d'achat allemand). Un étudiant faisant partie d'une famille de 3 enfants et dont le chef de famille perçoit 3 000 DM de salaire mensuel, pourra recevoir, dans certains cas, une bourse partielle dont le montant serait compris entre 50 et 100 DM. Environ 60 % des étudiants sont des boursiers partiels.

L'assurance aux tiers est obligatoire et doit être prise avec l'inscription; elle ne couvre que certains risques. Elle reste à la charge totale de l'étudiant. Il n'existe pas de sécurité sociale en Allemagne Fédérale, mais seulement des organismes privés. On s'adresse en général à des mutuelles étudiantes.

En conclusion, et pour soulever le problème préoccupant des débouchés, précisons que :

1. Le titulaire d'un « Vordiplom » n'a que peu de chances de pouvoir se servir de son diplôme, pour obtenir un poste rémunéré dans l'administration ou l'industrie. Depuis peu, il semble cependant que les titulaires du « Vordiplom » soient, dans certaines industries, acceptés au niveau de technicien et débute alors avec un salaire mensuel voisin de 800 DM. A ce niveau de technicien et par comparaison, on notera que l'industrie reçoit les anciens élèves des « Mittelschulen » ayant obtenu le diplôme d'une école technique.

2. Les titulaires du « Diplom » assorti du « Diplomarbeit » ont devant eux plusieurs possibilités : — préparer la « Promotion ». Ils sont alors assurés de percevoir dans l'Université le salaire mensuel d'un assistant ou d'un aide-assistant, soit environ 1 200 DM. — entrer dans l'industrie comme ingénieur subalterne. Ils subiront alors une formation interne et spécialisée. — être « Studienrat », c'est-à-dire entrer dans l'enseignement secondaire où leur salaire sera voisin de 1 100 DM par mois.

3. Les titulaires de la « Promotion » pourront préparer l'« Habilitation ». Ils sont pratiquement assurés d'être incorporés dans le personnel de l'Université et de percevoir un salaire voisin de 1 800 DM par mois. Ils peuvent également entrer dans l'industrie (plus spécialement dans les laboratoires de recherche) ou dans l'enseignement secondaire au niveau le plus élevé. Dans les deux cas, leur salaire de début sera voisin de 2 000 DM par mois. C'est muni de ce diplôme de « Promotion » que l'étudiant allemand possède l'autorisation, si appréciée, d'inscrire sur sa carte de visite « Dr. X ».

* * *

Revenir à l'objet même de mon propos, basé sur la comparaison des études de chimie ou de physique dans le 1^{er} cycle des études supérieures françaises ou allemandes, m'oblige à une confrontation. D'une part l'université allemande, actuellement plus agitée que la nôtre, cherche sa voie dans une multitude de problèmes analogues aux nôtres, auxquels s'ajoutent ceux nés du fédéralisme. Elle n'a pas reçu, mais prépare sa loi d'orientation. D'autre part les fortes contraintes imposées aux nouveaux diplômés de l'enseignement secondaire, aspirant à l'enseignement supérieur, sont a posteriori largement compensées par les libertés qui lui sont accordées sur le choix des examinateurs, des sujets d'examen, des dates et de la répartition de l'ensemble des composantes de son futur diplôme.

Évolution récente de l'industrie chimique française (1965-1973) *.

III. La stratégie de développement (1)

par François Guinot
(Chargé de recherches au C.N.R.S.)

La rédaction de cet article remonte à octobre 1973 : le développement de la crise pétrolière, accompagné d'incertitudes monétaires accrues, rend plus difficile pour la chimie européenne (et surtout française) une percée sur le territoire des États-Unis. L'internationalisation de la production reste cependant nécessaire. Les bases techniques et nombre de marchés des industries chimiques sont remis en cause. Ce secteur va devoir s'adapter à ce nouvel environnement économique et intégrer dans ses stratégies de nouvelles relations contractuelles avec les pays producteurs de matières premières.

La stratégie de défense a rendu possible et préparé la stratégie de développement. En révisant les rapports avec ses partenaires, un groupe veut s'assurer la maîtrise de ses productions. Mais le choix des activités qu'il va renforcer ou céder relève de la décision d'un axe de développement. En fonction de celui-ci, le groupe va définir sa stratégie.

Pour la plupart des groupes chimiques français, cette stratégie présente plusieurs composantes : dans la grande industrie chimique, la finalité du mouvement de concentration reste la rationalisation de la production, la réalisation d'économies d'échelle, l'intégration des unités de production ; l'intégration vers l'aval apporte à la fois des marchés captifs, la rentabilité et le contact avec le consommateur ; la stratégie de développement est enfin celle de la collaboration au niveau européen et des investissements à l'étranger (alors que la stratégie de défense se confond, ou presque, avec un regroupement des forces nationales).

Dans la grande industrie chimique

Les nouveaux groupes ont hérité de nombreuses usines géographiquement dispersées, dont

(*) Les Éditions Calmann-Lévy publieront en novembre prochain un ouvrage de François Guinot, intitulé *Les stratégies des industries chimiques*, dans la collection « Perspectives de l'Économie (Secteurs) » dirigée par Christian Schmidt. La première partie sera consacrée à la révolution industrielle de la chimie française ; la seconde aux stratégies possibles, au-delà de la « crise pétrolière ».

l'implantation et la capacité ne correspondent pas toujours à l'optimum économique. S'ils devaient rationaliser en tenant compte seulement des coûts de production, ils donneraient à la nouvelle industrie chimique une autre répartition géographique. Mais les coûts de relocalisation et les coûts sociaux l'emportent (*). En raison de sa fixité, l'outil industriel n'a pas immédiatement ressenti les effets de la concentration financière. Les implantations traditionnelles des divers groupes n'en ont pas été affectées. En réalité, la concentration technique et la nouvelle géographie de la production dépendent des investissements autonomes qui seront effectués. Ces choix relèvent de la stratégie de développement. Les véritables fusions comportent dans leurs objectifs un plan d'investissement. En 1970, le nouveau groupe Rhône-Poulenc en lance un de grande envergure, dans la chimie de base de 6 milliards de francs en trois ans, autofinancé à 75 % (prévoyant notamment un steam cracker et ses annexes ainsi que des unités de chlore à Lavéra...). Les pétroliers nationaux s'unissent sur un vaste programme d'investissements à Gonfreville et Feyzin (steam-crackers, unités de styrène, butadiène, polyéthylène, ... industrialisation du Rilsan 12 (**). Le plan de développement de C.d.F.-Chimie s'articule autour du doublement du steam-cracker de Carling, etc...

Toutes ces décisions d'investissement provoquent une évolution dans la concentration technique et la géographie de la production. L'utilisation des mêmes indicateurs, qui montraient entre 1965 et 1971, une stagnation de la concentration technique (1b) fait apparaître son renforcement, fin 1972, pour les produits de base et grands intermédiaires. Ceci n'est pas surprenant, si l'on veut bien observer que l'essentiel de la concentration financière a eu lieu en 1969-1970 et que le délai moyen entre une décision et la réalisation d'un investissement est de dix-huit mois à deux ans. Ce mouvement sera confirmé, en fonction du rythme des investissements (les taux élevés des emprunts obligataires coïncident avec cet effort d'investissement, ce qui rend malaisé le dégagement des 27 milliards de francs prévus par le 6^e Plan).

La concentration géographique dérive à la fois de l'implantation des unités nouvelles de l'industrie de base et de l'organisation des unités aval. De 1966 à 1971, des modifications sont apparues dans la répartition des forces entre les divers centres chimiques. La S.N.P.A., à la recherche d'une base pétrolochimique, est venue renforcer la chimie de la région lyonnaise, tandis que l'importance relative de sa plate-forme de Lacq stagnait. Le steam cracker de Feyzin I donnait à la région Rhône-Alpes, la « tête » pétrolochimique qui lui manquait et accentuait considérablement les possibilités d'intégration technique de ses productions chimiques. La création du steam-cracker de Carling allait permettre aux Charbonnages d'assurer la reconversion de leurs activités carbochimiques. La Basse-Seine et la région marseillaise maintenaient leurs positions.

(*) Trois exemples l'illustrent : Péchiney-Saint-Gobain aurait pu implanter à Lavera, près du chlore et de l'éthylène, la nouvelle production de chlorure de vinyle, de préférence à son maintien à Saint-Auban. Mais toute l'économie et l'emploi régionaux en auraient été bouleversés. Rhône-Poulenc dispose de deux unités de phénol (qui assurent la quasi totalité de la production française) situées à quelques dizaines de kilomètres l'une de l'autre et basées sur le même procédé.

A.T.O.-Chimie implante à Mont (Pyrénées) sa nouvelle unité de fabrication du monomère du Rilsan 12, qui sera polymérisé à Serquigny (Eure), comme l'était déjà le monomère du Rilsan 11, produit à Marseille.

(**) Le projet de steam-cracker de Feyzin II, dont les études étaient achevées, a été reporté.

Depuis 1971, les rapports de force ont encore varié sous l'influence des investissements autonomes.

L'intervention massive des pétroliers dans la Basse-Seine et de Rhône-Poulenc dans la région marseillaise en font les deux pôles géographiques de la chimie française. Le doublement du vapocraqueur de Carling renforce la position de C.d.F.-Chimie dans une situation géographique intéressante (proche d'Anvers et du cœur de l'Allemagne industrielle). Deux régions se trouvent affaiblies : la région de Lacq et la région lyonnaise. Le déclin relatif de la plate-forme de Lacq est inscrit dans son implantation uniquement due au gisement dont elle est née. Ce gisement n'est pas éternel. Le souci des dirigeants de la S.N.P.A. paraît être de maintenir le niveau de l'activité au-delà du déclin de son exploitation. La localisation de la fabrication du monomère du Rilsan 12 à Mont en est un exemple. L'affaiblissement relatif de la région lyonnaise est lié à la décision de reporter à une date ultérieure la création d'un nouveau steam-cracker à Feyzin (projet Feyzin II) (*); mais il présente deux aspects.

Ce « coup de frein » prend d'abord toute sa mesure si l'on se réfère à l'intégration économique qui existait jusqu'ici dans la chimie régionale. Les projets d'extension d'A.T.O. plastiques à Balan ou de Solvay sont ainsi remis en cause.

Le second aspect dépasse le cadre régional et rejoint le problème plus général de l'organisation rationnelle d'unités obéissant antérieurement à des centres de décision dispersés. Le report du projet de Feyzin II risque, en effet, d'accentuer un mouvement déjà amorcé par Rhône-Poulenc. Ce groupe s'approvisionne maintenant auprès de sa filiale Naphtachimie, tout en gardant dans Feyzin I la participation héritée de Progil. Depuis sa constitution, et la création de Rhône-Prodil, le nouveau groupe a tissé un grand nombre d'interconnexions physiques entre ses unités de Lavéra, Saint-Auban, Pont-de-Claix, Roussillon, Roches-de-Condrieu, Feyzin. Des pipes-lines d'éthylène et de propylène (trans-éthylène, trans-alpes) relient ces unités, doublés d'un réseau extrêmement dense de télécommunications.

Ce développement, permis par la concentration du pouvoir de décision et des capacités de financement, est original. Des complexes du type allemand ne paraissent plus adaptés aux conditions actuelles; même si, dans un passé récent, ils étaient source d'économies substantielles. Les problèmes sociaux, les problèmes d'environnement et d'aménagement du territoire, etc..., tout concourt à refuser l'édification d'ensembles industriels regroupant plusieurs dizaines de milliers de personnes. Grâce au progrès des transports par gazoducs et des télécommunications, Rhône-Prodil a parfaitement relié et intégré des centres distincts qui fonctionnent maintenant dans la cohésion. Partant d'une situation qui lui était imposée par la fixité des usines, le groupe a mis au point une formule de direction et de fonctionnement qui exclut le rassemblement physique sur un même site.

De la sorte, le projet de Feyzin II garde un intérêt pour Rhône-Poulenc mais l'indépendance acquise grâce à Naphtachimie rend son plan de développement indépendant d'A.T.O. Au contraire, et le danger pour la région lyonnaise apparaît ici, l'interconnexion développée entre les régions de Marseille et Lyon-Grenoble sous l'impulsion de Rhône-Prodil pourrait, à terme, faire de celle-ci une zone de dépendance de la région marseillaise, à moins que de nouveaux

(*) A cette décision s'ajoutent les tribulations rencontrées par le projet d'implantation d'une raffinerie par la C.F.R., qui risquent de priver la région d'un approvisionnement énergétique dont elle a besoin.

investissements autonomes n'y soient prochainement décidés.

Les chimistes en s'intégrant vers l'amont, les pétroliers en s'intégrant vers l'aval immédiat se sont intéressés aux unités de production des grands intermédiaires avec le souci de réaliser les économies d'échelle théoriquement attendues de la grande dimension. La réalité s'est montrée décevante. Les chimistes ont acquis la maîtrise de leurs matières de base et l'indépendance qui en découle; ils *n'ont pas trouvé la rentabilité*. Tous les calculs économiques en faveur de la grande dimension reposent sur l'hypothèse d'un taux de charge élevé et constant et d'une valorisation des co-produits. Cette hypothèse a été ruinée dès 1970.

Le niveau des prix qui résulte d'une situation de surproduction est trop faible pour assurer la rentabilité; il semble que l'on minimise les bénéfices en même temps que les coûts. La situation a été aggravée par un fléchissement de la demande en 1970-1971.

En période de forte progression de la demande, de telles distorsions dues à des investissements « anarchiques » sont rapidement effacées; elles amènent une situation de crise dans le cas contraire. Si chacun des oligopoleurs tient à conserver sa part de marché, c'est la guerre des prix. Tous sont perdants. S'ils « s'entendent » pour maintenir le niveau des prix, ils devront attendre que la demande corrige le défaut de structure de la production; en espérant qu'ils n'attireront pas l'attention des organismes responsables de la répression des ententes et qu'un « outsider » ne viendra pas pratiquer le dumping, pour leur arracher une part de marché... Pour certains secteurs, la solution la plus souvent invoquée est celle de *l'entente sur les prix* et de la *concertation au niveau des investissements*.

Les engrais azotés ont été un exemple significatif, en France. De 1965 à 1971, la modernisation des unités d'ammoniac s'est traduite par la création de cinq unités de 1 000 t/j et d'une unité de 600 t/j. Elles offrent un prix de revient très inférieur aux unités antérieures, à condition de fonctionner avec un taux de charge élevé. Leurs mises en route, presque simultanées, ont déséquilibré le marché, fait s'effondrer les prix; la situation a encore été aggravée par la fermeture des marchés d'exportations (les pays producteurs de pétrole deviennent producteurs d'ammoniac et d'engrais), et l'arrivée sur le marché français d'engrais de l'Europe de l'Est à bas prix. Les producteurs français ont réalisé une entente pour maintenir le niveau des prix (sur lequel l'État intervient d'autre part). La création de la S.D.A.C. en 1969 en vue de régulariser les ventes, celle de la Fédération Nationale de l'industrie des engrais en 1971 répondent à cette préoccupation. Elles font suite à de nombreuses associations entre producteurs pour l'exportation et la vente de certains engrais... La S.D.A.C. facture les ventes de ses membres et veille à ce qu'aucun n'essaie d'augmenter sa part de marché en abaissant les prix. Cette entente ne suffit pas à redonner au secteur la rentabilité perdue. Fallait-il en venir, comme le préconisait C. Cheysson, Président de l'E.M.C., à une *harmonisation de la production* (2), qui passerait par la fermeture d'unités (le mouvement est amorcé) et la réduction de l'activité de certains ateliers?... Et ne faut-il pas y ajouter une harmonisation des réseaux commerciaux?... Ce secteur s'est montré exemplaire d'une surcapacité (de plus de 30 %) due à des investissements anarchiques au niveau national et à la

mauvaise prévision au niveau mondial. La fermeture des marchés d'exportation sur lesquels reposaient 30 % environ des capacités projetées n'a pas été prévue. Et le problème n'est pas seulement français. On évalue à 40 % aux États-Unis et 65 % aux Pays-Bas, les surcapacités dans ce secteur.

On a observé une situation analogue au niveau international dans *les fibres synthétiques*.

En 1972, selon des chiffres de la firme italienne S.N.I.A. Viscosa, la capacité mondiale des fibres synthétiques a augmenté de 13,7 % alors que les entreprises européennes ne travaillaient qu'entre 75 et 85 % de leur capacité (3). On retrouve le cycle investissements anarchiques, surcapacité, chute des prix, perte de rentabilité. M. de Precigout, Président du syndicat des fabricants de textiles artificiels et synthétiques, déclare, en avril 1972 : « A l'exemple de ce qui se fait dans les pays tels que le Japon, les producteurs européens de textiles chimiques doivent avoir la volonté et la possibilité d'harmoniser leurs investissements » (4).

La situation de surproduction « montre que lorsque des études de développement sont exploitées sans coordination, il en résulte... une mauvaise utilisation des moyens humains, techniques et financiers ».

En février 1972, on a vu A.K.Z.O., Rhône-Poulenc, Montedison faire part à la Commission de Bruxelles de contacts mutuels visant à créer un cartel de « rationalisation pour éviter une concurrence inutile et nuisible » (5). Devant le Parlement européen, M. Spinelli, membre de la Commission, déclarait en octobre 1972 que : « la commission examinait s'il était possible d'étendre à l'industrie des fibres chimiques la procédure existant dans l'industrie pétrolière, où les projets d'investissements doivent être annoncés » (6). Ce projet sera repoussé par la Direction de la concurrence, mais reconsidéré par la Direction de la politique industrielle qui, en juillet 1973 (7), envisageait un « essai » non contraignant pour une période limitée, malgré la réticence de la Direction de la concurrence.

Entre-temps, le Bundeskartellamt allemand accusait officiellement Bayer, Hoechst, Glanzstoff (A.K.Z.O.), et Deutsche Rhodiaceta (Rhône-Poulenc) de pratique de cartel. Les quatre sociétés se seraient mises d'accord à plusieurs reprises et auraient cherché à obtenir un accord entre producteurs européens et japonais pour ne pas empiéter sur leurs marchés et leurs sphères d'intérêt respectifs (8). Elles se voyaient infliger une amende de 41 millions de D.M. au total (dont 21 pour A.K.Z.O., soit l'équivalent de ses bénéfices en 1971). La Cour d'Appel de Berlin rendra un arrêt à propos de cette décision.

Par ailleurs, en réponse à un député du Parlement européen, la commission de Bruxelles annonçait en octobre 1972 (9) qu'elle enquêtait sur une entente de prix dans les engrais.

Ce raidissement sur les problèmes de concurrence, s'il est confirmé, rendra délicate la coordination des investissements, souhaitée par les industriels de certains secteurs.

Le congrès de l'European Petrochemical Association (E.P.C.A.) à Monaco devait faire ressortir en octobre 1972 (10) la *nécessité d'adopter*, au plan mondial *une discipline plus stricte dans les investissements* de la pétrochimie.

Comment se concerter sans violer les lois de la concurrence ?...

Comment faire respecter la discipline consentie par la plupart, en évitant la pratique du dumping ou celle des

incitations étatiques à l'acquisition de parts du marché européen par les sociétés nationales ? (*)

Un premier pas consisterait à se concerter au niveau de la connaissance du marché et de sa prospective. Le procédé n'a rien de répréhensible du point de vue de la concurrence; il n'est pas contraignant au niveau de la décision.

Le projet I/O Chemicals de Battelle en offre un exemple (11). Il s'inscrit dans le programme de prévision économique globale Explor 80, du même Institut. Il s'agit de bâtir, à partir de l'étude de nombreux produits, un modèle de calcul matriciel qui permette *une véritable simulation* de la vie de l'industrie chimique dans l'ensemble C.E.E. + U.K. + Espagne. La structure en réseau de la production se prête aisément à de tels calculs sur ordinateurs; les conséquences d'une variation du prix de l'énergie, des inputs et des outputs sont appréciées, pour le marché d'un produit; de même les conséquences de la construction de nouvelles unités, ou de l'introduction d'un nouveau procédé ou d'un nouveau produit... Mais pour que la simulation présente quelque valeur, il faut que les données soient complètes et sûres : « Obtenir l'information est le point crucial qui détermine à la fois le coût et la qualité des résultats de l'étude » (11). Conçu comme un « club » où chacun apporte anonymement ses propres données, le projet I/O Chemicals ouvrirait des perspectives nouvelles de concertation s'il répondait aux espoirs de ses promoteurs.

Le projet S.I.M.A.R.I. (Simulation des marchés industriels) de la S.E.M.A. répond à la même préoccupation (12), et se heurte aux mêmes difficultés d'accessibilité et de crédibilité des données utilisées. Lorsqu'elles sont surmontées, « il est possible de déterminer les effets de « décisions » intervenant à partir d'une situation de départ supposée connue et d'hypothèses sur son évolution future » ou « d'examiner de façon critique les projets d'implantations nouvelles et le maintien éventuel en activité d'unités faiblement rentables pour des motifs stratégiques ».

Mais les entreprises sont sensibles à la concertation lorsque la conjoncture est mauvaise et jalouse de leur liberté lorsqu'elle s'améliore. La concertation dans la connaissance sauvegarde cette liberté et pourrait éviter, dans l'avenir, le renouvellement de surcapacités involontaires, qui aggravent singulièrement la situation lors des crises cycliques que connaissent certains secteurs.

La stratégie de développement dans les productions aval

La rentabilité ne se trouve pas actuellement en amont si l'on en juge en fonction de ce qui précède. Après le contrôle des sources de matières de base, les groupes désirent s'assurer celui de leurs débouchés et dégager des bénéfices.

Cette stratégie de développement vers l'aval est adoptée depuis peu par la quasi-totalité des groupes français et depuis deux ou trois ans par les étrangers. Les groupes chimiques sont les fournisseurs d'un grand nombre de sociétés transformatrices de leurs produits, directement en contact avec le consommateur final : textiles, transformation des plastiques, peintures, pharmacie... Les structures industrielles de ces secteurs aval restent très dispersées. Les groupes trouvent deux désagréments à ce « morcellement » de leur clientèle. La continuité de leurs débouchés est

(*) En 1971-1972, le polyester japonais arrivait en Europe à 3 F/kg, alors qu'à 7 F/kg tous les producteurs sont perdants... La part du Japon sur le marché anglais est passée en un an de 2 à 20 %.

aléatoire et leur développement n'est pas soutenu par la recherche de nouvelles applications. Un défaut de contacts étroits entre clients et fournisseurs risque de ne pas rendre ces derniers assez sensibles aux tendances d'évolution du marché.

Cette intégration vers l'aval présente le double caractère de *la création d'un marché captif* au niveau des produits et de *la recherche du contact avec le consommateur final*, sur des marchés dérivant de ces produits.

Le marché de la texturation a vu la pénétration de Rhône-Poulenc en France (Chavanoz S.A.), de A.K.Z.O., I.C.I. (Qualitex), Hoechst (Michalke) et Bayer (Morawek). Mais aucun groupe n'a encore pris pied dans l'industrie textile proprement dite.

L'industrie française de transformation des matières plastiques, comme l'industrie textile est puissante mais dispersée. *La stratégie de développement* s'applique surtout aux plastiques utilisés dans le bâtiment et l'ameublement, et aux peintures.

C.d.F.-Chimie lance, en janvier 1971, au Salon du meuble de Paris, la promotion du meuble en plastique : « styrène ligne France » et regroupe en 1972, autour de Sicopal ses filiales Plastimonde, Plastique des Vosges, Sipal, Voluform, qui devient la deuxième affaire de transformation de plastiques après Allibert. L'opération de promotion du meuble en plastique « manifeste le désir du groupe de *prolonger l'action commerciale jusqu'au consommateur final* et de *prendre place sur l'un des marchés d'avenir* des plastiques » (13). Un programme quinquennal lie C.d.F.-Chimie et Mobilier de France (premier vendeur de meubles avec 142 points de vente). Le groupe s'intéresse encore au développement de nouvelles utilisations en relation avec la clientèle (en créant, par exemple, le S.A.T.R.A.P. : Service d'Assistance Technique et de recherches d'application des plastiques).

« Rhône-Poulenc forme un G.I.E. avec quelques fabricants de meubles dont Ségalot; P.B.U. prospecte activement les marchés potentiels du polyuréthane rigide; Bayer poursuit avec profit son programme de chaise « Phantom » en mousse P.U.; Hoechst intervient avec ses nouvelles résines styréniques « allégées »... (10). En juin 1972, A.T.O.-emballage et C.d.F.-Chimie créent une filiale commune, J.E.T. sac-S.I.E.P. dont l'objet est la promotion et la diffusion de sacs en plastiques destinés aux poubelles (*). De même A.T.O.-emballage et F. Beghin (groupe de Kaysersberg) créent une filiale commune pour la fabrication de l'Akylux.

L'intervention dans le secteur des peintures répond à l'objectif de constitution d'un marché captif (les peintures et vernis « modernes » connaissent un taux d'expansion remarquable). Elle est aussi un moyen de pénétration dans les marchés du bâtiment (35,5 % du marché des peintures en France), de l'industrie (30 %), du grand public (18,2 %), de la carrosserie automobile et marine (10 %). Peintures et plastiques ont souvent des applications sur les mêmes marchés. Intervenir sur le marché du bâtiment par les peintures permet ultérieurement d'y développer les matières plastiques. Dans ce domaine, les groupes français sont intervenus avec retard par rapport à leurs concurrents européens. A.K.Z.O. (NL) a même absorbé l'une des plus importantes sociétés françaises du secteur : Astral (212,4 MF de C.A. consolidé en 1971), tandis que P.P.G. (E.U.) détenait 68 % de Corona (145,9 MF consolidé en 1971). Hoechst, B.A.S.F., Bayer,

(*) En réalité, la société industrielle d'extension polychimique (S.I.E.P.) était une filiale commune C.d.F.-Chimie/Aquitaine Organico. C.d.F.-Chimie l'avait reprise à son compte en raison de la localisation sur sa plate-forme de Carling de ses installations.

I.C.I., réalisaient respectivement en 1971, 1 170 MF; 574,9 MF : 170,6 et 845 MF de C.A. dans les peintures.

Hoechst prenait en 1972 une importante participation dans Herberts première société allemande, avec un C.A. de 486,5 MF en 1971.

Ripolin-Georget et Freitag étaient fusionnés en 1970. Le nouveau groupe accédait à la première place en France (174,8 MF du C.A.). Il garde, depuis, son indépendance, comme Valentine (150 MF de C.A. environ).

En 1971, C.d.F.-Chimie prenait successivement le contrôle d'Hélic et Van Cauwenberghe qui étaient fusionnés pour devenir la 7^e entreprise française du secteur. La même année A.T.O. prenait une participation de 40 % dans le capital de La Seigneurie (100 MF de C.A. en 1971) et en faisait l'une des premières assises de A.T.O. Bâtiment (objectif d'intervention sur le marché du bâtiment plus que de création d'un marché captif pour les produits chimiques de base des peintures). Fin 1972 et début 1973, le mouvement s'accélère. Nobel-Bozel renforce sa filiale Duco d'une participation de 35 % dans Eurocolor (avec option visant à l'absorption en trois ans). Rhône-Progil prend le contrôle de Lagèze et Cazes et des Vernis Soudés (objectif de création d'un marché captif puisque le groupe est l'un des principaux fournisseurs de résines pour l'industrie des peintures). C.d.F.-Chimie prend le contrôle de la Société des peintures de la Seine.

P.C.U.K. en 1973 s'assure une participation de 35 %, puis majoritaire, dans Lorilleux-Lefranc, premier producteur européen d'encre d'imprimerie (250 MF de C.A. dont 60 % réalisés à l'étranger en 1971 et taux de rentabilité très élevé par rapport à l'ensemble de la profession). Sa seconde spécialité relève des couleurs fines. P.C.U.K. aura ainsi un contact avec l'industrie des peintures. Forte de douze usines de production en Europe, la société avait conclu un accord de collaboration technique avec la firme allemande Wiederhold (C.A. de 480 MF), l'un des principaux fabricants de peintures d'Outre Rhin. (Un accord entre cette firme et Valentine sera signé en octobre 1973, portant sur les laques et vernis automobiles).

Les entreprises pharmaceutiques sont convoitées par les chimistes en raison de la rentabilité et du taux de croissance élevé et soutenu du secteur. Il s'agit alors d'une stratégie de développement vers la chimie fine et de recherches de... bénéfiques.

Ainsi, les Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann qui réalisaient dans la branche 80 MF de C.A. par la Sedaph et les Laboratoires Fournier contrôlés en 1970, devront à la pharmacie 350 MF de C.A. après l'absorption de Spret et Pointet-Girard; le groupe occupera la quatrième ou cinquième place dans l'industrie pharmaceutique. Les filiales Industrie Biologique Française, Pointet-Girard ont des C.A. respectifs de 114 et 54 MF en 1971, tandis que la Compagnie Européenne de fermentation est une nouvelle société engagée dans la production d'antibiotiques. Le chiffre d'affaires de Spret est de 110 MF et la société contrôle trois filiales étrangères, en Espagne, Italie et Belgique.

La S.N.P.A., après l'O.P.E. réussie sur Labaz, occupe une place comparable (*). P. Guillaumat confirme cet aspect de la recherche de rentabilité : « nous sommes capables dans une certaine chimie « aval » de faire des percées qui nous donneront des résultats

(*) La hiérarchie de l'industrie pharmaceutique est alors : Rhône-Poulenc et Roussel-Uclaf, puis Clin-Midy, P.C.U.K., S.N.P.A. et l'Oréal après la prise de contrôle de Synthelabo-Vichy par ce groupe, dans un classement par chiffre d'affaires.

financiers intéressants » (14). Ainsi la S.N.P.A. prendra, en 1973, une participation (de 40 %) dans les laboratoires Yves Rocher, et dans les laboratoires Robillard et regroupera dans l'Omnium Financier Aquitaine pour l'Hygiène et la Santé — Sanofi, ces diverses participations.

Le développement des entreprises pharmaceutiques elles-mêmes est lié à la diversification : notamment vers les produits de toilettes et cosmétiques, et les produits alimentaires. Elles y rejoignent certaines entreprises parachimiques : Clin-Midy contrôle Banania, Roger-Bellon contrôle Isabelle Lancray; Peppo (filiale de Rhône-Progil) contrôle Hélène Curtis France et Buhler-Fontaine; Roussel-Uclaf contrôle Lutsia (cosmétiques) et Hélène Rochas (après que le gouvernement français ait refusé l'achat par Helena Rubinstein), et réorganise son secteur instrumentation scientifique autour de la Société Quétin (*).

Le développement d'activités parachimiques permet aussi le rééquilibre des activités d'un groupe. Le Président de Pierrefitte-Auby (dont les productions spécialisées dans les amines grasses, les carraghénanes, colloïdes, colles, poudres extinctrices représentent le quart du C.A.) déclare en 1971 : « C'est à ces secteurs que nous consacrons l'essentiel de notre programme d'investissements... et à leur développement que nous réservons une partie de notre potentiel de recherche. » De même C.d.F.-Chimie porte à 100 000 t/an la capacité des installations de colles urée-formol reçues des Mines de la Sarre, à la faveur d'un remaniement des rapports avec ce groupe, en 1972.

La chimie des grands intermédiaires a connu une croissance « euphorique » dans les années soixante. Le ralentissement de la conjoncture et les surcapacités dues à des investissements anarchiques ont déçu les groupes chimiques. Dans l'attente d'un retour à une situation plus normale dans la chimie de base, ils se sont retournés vers la chimie fine.

Le mouvement est général et paraît devoir s'accroître en France où il a été amorcé avec retard par rapport à la concurrence étrangère. Acheter le contrôle d'une société pharmaceutique est un investissement plus sûr du point de vue de la rentabilité que la création d'une unité d'anhydride phtalique. Encore faut-il pouvoir le réaliser. Le moteur du développement en aval par croissance externe reste la capacité de financement. Il est vraisemblable que certains groupes (C.d.F.-Chimie et l'E.M.C. par exemple) puissent rencontrer en ce domaine des difficultés (faibles ressources et absence de titres négociables pour financer des O.P.E., telles que celle menée par la S.N.P.A. sur Labaz). L'arrivée massive des géants de la chimie dans le domaine de la chimie fine risque cependant de perturber les marchés de ces secteurs; si tous veulent répondre indépendamment aux prévisions de développement de telle ou telle variété de peintures, par exemple... Elle peut, au contraire, se révéler bénéfique au niveau des investissements, de la constitution de circuits commerciaux et de la recherche-développement dont la parachimie a besoin.

Aucun groupe ne pratique un développement de type congloméral. Pour reprendre une distinction établie par B. Scott, les firmes chimiques françaises se caractérisent plutôt par leurs *activités liées* (15); aucun produit (ou type de produits; engrais; produits pharmaceutiques, ...) ne représente plus de 70 %

(*) Cette nouvelle société (1^{er} octobre 1973) est une filiale de Roussel-Uclaf et du groupe britannique Amalgamated Dental. Elle contrôle à 80 % la Société Jobin Yvon, devenue en juillet 1973 filiale de Roussel-Uclaf (qui apportait les actifs de Jouan-Quétin) et de Creusot-Loire.

du C.A. et toutes les productions ressortissent de secteurs voisins. Certes, des activités nouvelles apparaissent, éloignées des préoccupations antérieures du groupe; la pharmacie pour la S.N.P.A. en est un bon exemple. Mais il s'agit encore d'activités chimiques ou parachimiques. Ainsi la croissance des groupes se fait-elle par la diversification. L'étude de Scott montre que les performances les meilleures ont été obtenues dans les vingt dernières années par les entreprises conglomerales. Mais il conclut, pour les années soixante-dix : « les firmes diversifiées, mais dans des activités liées ont les meilleures chances de réussir ». Une récente étude (16) de Business International-Genève montre par ailleurs, que le pourcentage de réussite dans les fusions s'élève à 59 % lors de fusions horizontales et à 35,4 % seulement lors de fusions conglomerales (les pourcentages d'échec étant respectivement de 19,9 et 36,7 %).

La stratégie de développement au niveau européen et international

L'un des objectifs de la stratégie de défense était de constituer des groupes de puissance comparable à celle de leurs concurrents européens. La stratégie de développement présente maintenant deux objectifs :

L'implantation à l'étranger

La multiplication d'accords et de participations au niveau européen, en prévision d'une future concentration.

Les investissements à l'étranger

Depuis le 15 août 1971, marqué par la décision unilatérale du Président Nixon de frapper d'une taxe supplémentaire de 10 % toute importation sur le territoire des États-Unis, il est devenu difficile d'envisager l'évolution des exportations comme on le faisait naguère; plus difficile encore si l'on considère que, depuis décembre 1971, le Franc français a subi une réévaluation de fait de 25 % par rapport aux monnaies des États-Unis, du Canada, de l'Italie ou de la Grande-Bretagne alors que dans le même temps le cours officiel du dollar U.S. passait de 3,22 D.M. à 2,30 D.M. en Juin 1973. Les conséquences de diverses mesures protectionnistes et de l'incertitude des marchés monétaires font prendre conscience de la nécessité de l'internationalisation de la production et non plus seulement de celle des échanges commerciaux. Elles invitent à un dynamisme qui n'était pas la règle, comme le constatait en 1970, le rapport De Precigout au Conseil Économique et Social sur les investissements français à l'étranger : « Apparemment, on s'est plus intéressé à la défense contre une pénétration étrangère qu'à une stratégie du développement économique français à l'étranger » (17). Ce rapport décelait plusieurs motivations aux investissements directs à l'étranger :

éléments tenant aux facteurs de production (accès aux matières premières, prix de l'énergie...);

éléments tenant au marché : l'exportation est renforcée par l'implantation à l'étranger. Certaines productions doivent être faites sur place, car leur transport serait prohibitif (pondéreux et gaz liquéfiés par exemple...);

éléments tenant à la technique : les marchés nationaux ne sont plus à la taille des capacités de production. La Chimie en est une illustration;

éléments tenant à la réglementation : disparités des législations (produits alimentaires et pharmaceutiques, par exemple);

la rentabilité : le rapport s'appuie sur la comparaison des pourcentages de valeur d'inventaire, représentés par

les filiales étrangères dans le total des filiales et participations, et des dividendes encaissés. (En 1969, avec 31 % de cette valeur d'inventaire, Rhône-Poulenc réalise 61 % de ses dividendes; avec 44,5 % Saint-Gobain en encaisse 60 %). Il cite d'autre part un rapport du Professeur Reddaway de Cambridge qui conclut en 1968 : « La rentabilité de l'investissement en France est notablement inférieure à celle de l'investissement fait dans les autres pays. »

Ce point de vue est confirmé plus récemment (18) : entre 1961 et 1970, le rendement moyen des investissements américains dans l'industrie de transformation est de 8,4 % en France, contre 17,1 % en R.F.A., 13,7 % en Belgique, 11,1 % aux Pays-Bas et 9,7 % en Italie.

Le désir de surmonter des barrières tarifaires ou extratarifaires est une motivation supplémentaire. L'implantation directe de la production sur un marché donné met à l'abri des barrières qui l'entourent. Les Américains emploient et emploieront des moyens exceptionnels pour résister à la poussée des entreprises étrangères, facilitée par l'abaissement du dollar. La taxe de 10 % du 15 août 1971 en est une manifestation. La surtaxe décidée en Février 1973, qui frappe de 6,6 % les importations de pneumatiques en provenance du Canada en est une autre destinée à barrer la route à la pénétration du marché américain par la production des usines Michelin installées depuis peu en Nouvelle-Écosse.

La réévaluation de fait de notre monnaie facilite l'application de cette stratégie. Elle réduit, en notre faveur, les larges écarts de coûts salariaux qui existaient dans un passé récent. Ils sont en Septembre 1973 à l'indice 87 pour la France (100 pour les États-Unis), alors qu'ils se trouvaient à l'indice 72 en 1971 (19). Pour l'Allemagne Fédérale, la situation est plus favorable encore du point de vue monétaire et les coûts salariaux y sont devenus supérieurs à ceux des États-Unis : indice 120 en Septembre 1973; indice 90 en Septembre 1971 (indice 100 pour les E.U.). De plus le mouvement des entreprises allemandes vers des implantations étrangères se trouve renforcé par la décision prise le 1^{er} juillet 1973 par le gouvernement fédéral de frapper les investissements en Allemagne d'une taxe de 11 %. L'implantation française des grandes entreprises allemandes a déjà été souligné (1). En 1972 Bayer réalise 46 % de son C.A. à l'étranger; Hoechst investit 470 millions de D.M. et programme à l'étranger l'équivalent de la moitié des investissements réalisés sur le territoire national pour l'année 1973 (200 millions de D.M. en Amérique du Nord; 175 en Amérique latine; 400 en Europe; 125 en Afrique, Asie et Australie). B.A.S.F. réalise aux États-Unis un chiffre d'affaires de 1 500 millions de D.M. alors que ses exportations proprement dites vers l'Amérique du Nord n'atteignent que 100 millions de D.M. En Juin 1971, le Président d'Akzo déclare (20) : « Nous mettons trop l'accent sur l'Europe. Nous voulons une plus grande dispersion géographique, en Amérique du Nord, en Amérique du Sud et au Japon ». Ce groupe réalisait en 1970, 230 millions de dollars de C.A. aux États-Unis par les ventes de ses seules filiales américaines. A quelques exceptions près, les investissements directs à l'étranger de la chimie française n'ont pas connu un niveau suffisant. Péchiney, Rhône-Poulenc, Air Liquide, Aquitaine-Organico représentent quelques-unes de ces exceptions. Mais il faut noter que Rhône-Poulenc, en 1972, ne réalise encore que 60 millions de dollars de C.A. par ses installations aux États-Unis, chiffre faible en comparaison des résultats des firmes allemandes, anglo-hollandaises,

britanniques ou suisses (252 millions de dollars pour I.C.I. ; 480 pour Ciba-Geigy). L'Air Liquide en retire 50 millions de dollars.

Dans ce domaine encore, l'accumulation du capital nécessaire pour réaliser de tels investissements n'a guère été possible avant la restructuration du secteur en France. Cette préoccupation s'inscrit dans la stratégie de développement. R. Gillet, nouveau Président de Rhône-Poulenc S.A., le laisse entendre dans une interview du 2 octobre 1973 : « Nous sommes trop français... la position internationale du groupe ne correspond pas à son importance réelle » (21). La filiale américaine Rhodia acquiert la division vétérinaire de Richardson-Merrell et construit une usine d'intermédiaires chimiques et de produits aromatiques... En 1972, les investissements directs français aux États-Unis ont plus que triplé. Ce mouvement va s'accroître. Il s'inscrit dans une perspective mondiale ; l'Asie n'en sera pas absente. Toute la question est de savoir si l'on va assister au développement de sociétés « multinationales » basées sur une appartenance à leur pays d'origine (France, R.F.A., G.B.) ou sur l'Europe. Trouveront-elles dans ces structures européennes une politique, des soutiens et des contraintes comme en connaissent les multinationales américaines ou japonaises ?

Multinationales et groupes européens

Certains estiment qu'il est dans la nature même de ces grandes sociétés de devenir de véritables « cosmosociétés » échappant à tout contrôle. Elles sont « trop puissantes pour que l'on puisse les endiguer au niveau national » (22). Pour celles qui sont nées aux États-Unis et au Japon, il n'est pas douteux que leur développement ait été permis par le marché national vaste et homogène dont elles étaient issues et par les soutiens qu'elles ont trouvés dans les politiques industrielles de leur pays d'origine, même si ces dernières exerçaient certaines contraintes sur leurs activités. Jusqu'ici, les politiques industrielles des différents États européens, discordantes vis-à-vis des investissements réalisés dans la C.E.E. par les multinationales américaines, ont favorisé dans chaque pays la promotion au rang international de certaines de leurs entreprises. Quelques-unes sont ainsi devenues des sociétés multinationales. Mais le fait qu'elles conservent une base nationale est pour elles-mêmes source de difficultés et, pour l'Europe, une menace, car il existe ainsi un risque de retour à certaines formes de protectionnisme entre États européens. Lorsqu'une seule société représente près de 80 % des activités d'un secteur industriel national, l'évolution de ses rapports avec des partenaires étrangers devient une affaire d'État. Cependant le marché « naturel » des firmes allemandes, françaises, britanniques... est l'Europe ; même s'il n'est pas encore assez homogène en raison des disparités de législation. L'étroitesse des marchés financiers nationaux est souvent une gêne, qui serait surmontée au niveau européen. Les rapprochements d'entreprises européennes restent encore difficiles puisque les obstacles juridiques à la concentration n'ont pas été surmontés. L'élaboration d'une politique industrielle européenne dépasse celle du statut de la société européenne. Alors même qu'il nous apparaît nécessaire de privilégier certaines formes d'accords, de participations, de collaboration entre groupes européens, la nouvelle réglementation étudiée par la commission de Bruxelles risque de freiner la concentration de l'industrie européenne, bien qu'elle se veuille une tentative de contrôle des sociétés multinationales.

Entre les groupes chimiques, de nombreux accords sont signés et des filiales communes constituées. Ces décisions préparent peut-être la constitution de Sociétés Chimiques Européennes, de multinationales européennes. Mais l'incertitude est grande sur la durée de cette phase préparative et les formes que prendra la concentration. Elles dépendent tout autant de décisions politiques au niveau des gouvernements des pays membres de la Communauté que de la volonté des partenaires. Il serait hasardeux de prétendre déceler dans les liaisons actuelles la préfiguration de rapprochements ultérieurs. D'autant que nombre d'accords restent secrets. On ignore même s'il existe dans ces relations internationales une volonté de concentration future. Toutefois, certaines liaisons sont déjà très fortes (Hoechst-Centrale Roussel-Nobel) ou ont été récemment renforcées (Bayer-Rhône-Poulenc ; B.A.S.F.-Péchiney-Ugine-Kuhlmann). Le rôle de Hoechst ne sera pas négligeable dans l'avenir de la Centrale Roussel-Nobel. Cependant, la famille Roussel aurait maintenu, après la disparition de celui-ci, l'engagement qu'avait pris J. C. Roussel de conserver une majorité de capitaux français dans Chimio. Les rapports entre Rhône-Poulenc et Bayer se trouvent renforcés par la signature d'un accord de recherche dans le domaine des produits vétérinaires, et la construction en commun d'une usine de M.D.I. à Pont-de-Claix. Par contre, Rhône-Poulenc cède à Montedison ses participations dans Farmitalia (49 % R.P., 51 % Montedison-Pharmacie) et Rhodiatocce (50-50 textiles synthétiques). L'affaire est importante puisque les chiffres d'affaires 1970 de ces deux sociétés étaient respectivement de 550 M.F. et 700 M.F. (Cette cession, moyennant un versement cash représente un apport non négligeable de trésorerie, au moment où le groupe développe un plan d'investissement d'envergure. Les résultats de ces filiales n'avaient jamais été incorporés dans le C.A. consolidé, qui n'en est donc pas affecté). Il devenait difficile aux deux groupes de gérer en commun ces deux filiales puisque avec Carlo-Erba et Chatillon, Montedison concurrençait son partenaire dans la pharmacie et les textiles synthétiques. L'association entre B.A.S.F. et les Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann se développe. Ugine-Kuhlmann est devenue majoritaire dans Marles-Kuhlmann-Wyandotte (55 % U.K. ; 45 % Wyandotte), après le retrait de C.d.F.-Chimie. D'autre part, le groupe détient 100 % du capital de Dekachimie après le retrait de Du Pont de Nemours. 50 % seront cédés à B.A.S.F. Fin Décembre 1972, la fusion prochaine de Marles-Kuhlmann-Wyandotte et Dekachimie, en E.U.R.A.N.E. est annoncée, en même temps que la construction en commun d'une unité de 24 000 t/an de M.D.I. à Anvers. Les rapports entre C.d.F.-Chimie et les Saarbergwerke S.B.W. se simplifient le 25 avril 1972, les S.B.W. font apport de leurs participations dans l'Ammoniac Sarro-Lorrain, A.S.L. et Harnstoff und Dungemittelwerke Saarlothringen G.m.b.H. (H.D.S.L.). En contrepartie, les S.B.W. acquièrent 9,8 % du capital de C.d.F.-Chimie, porté à 440 M.F. tandis que H.D.S.L. reçoit les installations de colles urée-formol et prend la dénomination de « C.S.L.-Usines Chimiques Sarro Lorraines - Sarl ». Notons encore en Juin 1972, un accord entre A.T.O. Plastiques et la firme italienne S.N.I.A. Viscosa pour la filature du Rilsan à Saint-Quentin, dans l'usine de Nysam (filiale de S.N.I.A. Viscosa). Rhône-Poulenc avait dénoncé en Juin 1971, avec préavis d'un an, l'accord qui le liait à Aquitaine-Organico pour la production de Rilsan textile par la S.V.A.T. (Valentinoise d'Applications textiles). On assiste ainsi à la mise en œuvre d'une stratégie de

collaboration européenne par la signature d'accords de production et de recherche, la création de filiales communes, etc... Si les firmes multinationales américaines (et bientôt peut-être japonaises) devaient accentuer leur emprise sur des secteurs entiers de la production chimique européenne, une stratégie de défense deviendrait nécessaire. Ne l'est-elle pas déjà dans la mesure où certaines firmes américaines ont des implantations mieux réparties en Europe que les firmes européennes, qui conservent essentiellement des bases nationales. Ne l'est-elle pas au moment où l'Europe se trouve frappée par la crise pétrolière; faiblesse qui fait le jeu de l'économie américaine et dans laquelle les firmes pétrolières multinationales américaines ne sont pas sans influence puisqu'elles ont largement contribué à la dépendance de l'Europe en ce domaine ? Les formes qu'elle prendra ne seront peut-être pas aussi rigides que celles qui ont prévalu au niveau national. La constitution de groupements d'intérêts économiques européens, par exemple, serait une forme de concentration plus souple — et donc plus facile à mettre en œuvre — que des fusions ou absorptions transnationales.

Sur les cinquante premières firmes chimiques dans le monde en 1971, 22 sont américaines, 11 japonaises, 17 européennes dont 2 françaises (23). La chimie française se rattache donc à la chimie européenne. Mais alors que les chimies américaines et japonaises se développent en fonction d'une politique industrielle nationale, la chimie européenne est à la recherche d'une politique commune à toutes ses composantes. Si elle ne trouve pas rapidement les moyens de concertation et les formes de concentration qui lui sont indispensables, il est à craindre que, morceau par morceau, les firmes chimiques d'Europe ne tombent sous la domination ou deviennent elles-mêmes pour les plus importantes de véritables firmes multinationales « super puissantes ». Ces firmes, qui mettent en péril la volonté des États, ruinerait du même coup la constitution d'une chimie européenne; et, parce qu'une entité politique est difficilement imaginable sans autorité sur son secteur industriel, elles rendraient improbable la création d'une Europe européenne.

Bibliographie

- (1) Voir a : I. La stratégie de collaboration dans l'*Actualité Chimique S.C.F.*, 1974, 1, 34.
b : II. La stratégie de défense dans l'*Actualité Chimique S.C.F.*, 1974, 2, 37.
- (2) *Entreprise*, n° 805, 13 février 1971, La difficile tâche de C. Cheysson.
- (3) *L'Expansion*, Europe-Compétition, octobre 1972.
- (4) *Les Échos*, 17 avril 1972.
- (5) *Information Chimie*, février 1972.
- (6) *Chimie Actualités*, 19 octobre 1972.
- (7) *Le Monde*, 19 juillet 1973.
- (8) *Vision*, septembre 1972.
- (9) *Chimie Actualités*, 5 octobre 1972.
- (10) *Chimie Actualités*, 26 octobre 1972.
- (11) Proposal for an input-output analysis of the chemical industry in Europe for 1968-1975 and 1980 (1/0 Chemicals). Battelle Institute, Genève.
- (12) Simari, Simulation technico-économique des industries de procédé par Livio Lederer in *Metra*, 1972, XI, n° 4.
- (13) Documents C.d.F.-Chimie (il semble que cette opération n'ait pas apporté les résultats escomptés, cf. *Entreprise*, 27 juillet 1973).
- (14) *La Vie Française*, 4 janvier 1973.
- (15) Bruce Scott. Les quatre stratégies des grandes firmes, *L'Expansion*, avril 1973.
- (16) Business International, Genève. In *Vision*, septembre 1973.
- (17) a) Rapport Jean de Precigout, Les investissements français à l'étranger, Conseil Économique et Social, J.O. du 5 novembre 1970.
b) Rapport sur les entreprises multinationales, Conseil Économique et Social, J.O. du 21 décembre 1972.
- (18) Yankees senza veli, *Espansione*, Milan, 15 avril 1973.
- (19) *Entreprise*, 7 septembre 1973.
- (20) *Chemical Week*, juin 1971.
- (21) *Le Monde*, 2 octobre 1973.
- (22) C. Levinson : L'inflation mondiale et les firmes multinationales, Ed. du Seuil, 1973.
- (23) *Chemical and Engineering News*, 16 avril 1973.

Analyses des livres reçus

Reaction mechanisms in organic analytical chemistry,
par K. A. Connors,
publié par John Wiley, Chichester, 1973; 634 p.; £ 9,25.

L'auteur commence par exposer les bases physicochimiques servant à l'étude des mécanismes réactionnels en chimie organique (thermodynamique, cinétique, équilibre chimique). Le point sur l'état actuel des connaissances sur les mécanismes des réactions hétérolytiques est ensuite fait; les réactions analytiques étant classées par type de mécanisme, alors qu'il était d'usage jusqu'ici de les présenter, soit par méthode d'étude, soit par fonction. La contribution marquante de ce volume est donc d'établir une relation entre la chimie organique physique (notion de sélectivité, influence du Ph sur les vitesses de réaction, enthalpie libre, etc...) et la chimie organique analytique.

Pour illustrer les mécanismes et leurs applications analytiques, de nombreux exemples ont été sélectionnés dans la littérature (plus de 1 100 références biochimiques — l'auteur est un pharmacien —). Plus de 100 exercices et problèmes, certains avec solution, sont proposés dans le texte.

Il ne faut pas être trompé par le mot analytique, ce livre est avant tout un excellent traité sur les mécanismes réactionnels qui peut déboucher soit sur les réactions analytiques, soit sur la synthèse. La seule restriction que l'on puisse émettre, est l'absence d'un chapitre traitant des réactions radicalaires. L'ensemble des réactions hétérolytiques est, par contre, traité d'une manière très complète et très claire.

Ce livre s'adresse particulièrement aux étudiants de 3^e cycle et aux chercheurs en chimie et biochimie.

D. Bernard.

Friedel Crafts Chemistry,
par George A. Olah,
publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1973; 581 p.;
£ 9,75.

Ce volume est un condensé du traité « Friedel Crafts and Related Reactions » édité par G. O. Olah et publié en 4 volumes entre 1963 et 1967.

L'auteur a voulu un ouvrage accessible (financièrement) à tous et qui contienne les derniers résultats publiés depuis la parution du traité original. Contenant plus de 2 000 références, on retrouve, en plus des résultats récents, les 6 chapitres principaux du traité :

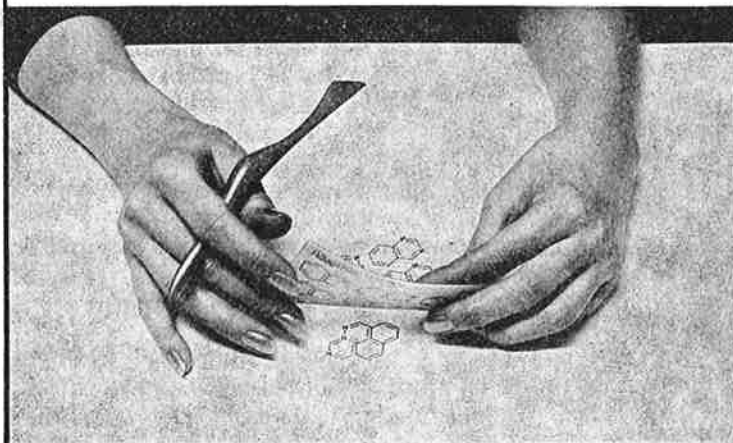
Historique (avec notamment des fac-similés des cahiers de

laboratoire de Friedel et de Crafts).
 Aspects généraux de la réaction.
 Récents progrès (1965-1972). Catalyseurs et solvants.
 Réactivité et sélectivité. Mécanisme. Applications pratiques
 et développements futurs.
 Le succès du traité doit se retrouver et être amplifié avec cet
 ouvrage accessible et nécessaire à tous les chimistes
 organiciens.
 D. Bernard.

Cristallographie et structure des solides,
Tome premier : algèbre et géométrie cristalline et moléculaire,
 par D. Weigel,
 publié par Masson et Cie, Paris, 1972; 147 p.; 56 F.

Cet ouvrage, premier tome du cours de cristallographie et structure des solides de D. Weigel, traite de l'algèbre et de la géométrie cristalline et moléculaire. Dans le premier chapitre, le lecteur est d'abord initié aux concepts « d'espace objet » et « d'espace image » ainsi qu'aux rudiments de la cristallographie géométrique. Des exemples de changement de base sont examinés dans les deux espaces en introduisant les « opérateurs de passage ». L'auteur aborde ensuite la théorie des groupes par des définitions et des théorèmes généraux. Il développe les groupes de substitution, traite les opérations et groupes ponctuels de symétrie et au-delà de la cristallographie, étend l'application de ces derniers à de nombreux exemples de chimie quantique, de spectroscopie moléculaire et de thermodynamique statistique. Dans les chapitres suivants, il détermine les groupes ponctuels de symétrie, groupes de Laue, réseaux de Bravais et systèmes cristallins compatibles avec la triple périodicité de translation du réseau, puis recherche enfin les groupes spatiaux de symétrie engendrés par les 32 groupes ponctuels. La démonstration complète aboutissant aux 230 groupes spatiaux, jugée longue et fastidieuse, n'est pas présentée. Seul, le cas du groupe ponctuel de symétrie 3 est examiné. L'étude de la symétrie cristalline débouche alors sur la lecture des « Tables Internationales de Cristallographie », indispensables aux chimistes pour décrire le solide cristallisé. A la lumière de ces développements le lecteur peut ensuite s'attarder sur les exemples de structure donnés. Pour parfaire ses connaissances, quelques compléments sur la théorie des groupes lui sont proposés avec des exemples de sous-groupes invariants et de groupes quotients. Ce cours, conçu comme un exposé déductif conduisant à l'établissement des 230 groupes spatiaux de symétrie, a le mérite d'être clair et de présenter ces questions de façon rigoureuse. De nombreux exercices insérés dans le texte et résolus à la fin de l'ouvrage aident le lecteur à assimiler ces notions. La bibliographie, réduite à quelques références d'ouvrages fondamentaux, l'incite à approfondir certaines questions. Le niveau pour aborder la lecture de ce livre ne dépasse pas les connaissances des étudiants du D.U.E.S.P.C. ou des classes préparatoires aux Grandes Écoles. On peut noter que certaines justifications mathématiques, qui apparaissent en petits caractères dans le texte, peuvent être ignorées d'un lecteur éprouvant des difficultés sans que cela nuise à la progression dans l'étude de l'ouvrage. Ce cours s'adresse en premier aux étudiants des maîtrises de chimie-physique et de chimie, ainsi qu'aux étudiants du certificat à option « cristallographie et physique des matériaux » de la maîtrise de Physique. Il correspond également à l'enseignement de la maîtrise des Sciences et Techniques et constitue en plus une préparation utile à l'étude de nombreux problèmes de physique cristalline, de spectroscopie moléculaire ou de chimie théorique. En ce sens, il intéressera tout physicochimiste de l'état solide et plus particulièrement tout lecteur désireux s'initier à la théorie des groupes.
 A. Dereigne.

NOUVEAU ! pour composer vous-même vos formules: les symboles chimiques alfac.



On voit ici le chimiste en train de soulever une feuille Alfac, après qu'il ait transféré par simple pression une partie des symboles nécessaires à sa formule.

Les symboles chimiques Alfac permettent, par simple transfert (décalcomanie à sec) de composer, à l'aide de nombreux dessins et lettres disponibles, toutes les formules usuelles dans les branches suivantes :

- 1 Composés cycliques et polycycliques
- 2 Composés hétérocycliques
- 3 Réactifs, radicaux organiques
- 4 Eléments généraux
- 5 Composés biochimiques
- 6 Eléments de stéréochimie
- 7 Systèmes de composition

L'emploi des transferts Alfac présente de nombreux avantages : les formules peuvent être directement clichées, vous ne ferez plus appel à un dessinateur d'exécution, et vous éliminerez ainsi les erreurs de transcription. Vous économiserez un temps considérable, en travaillant avec des symboles que vous pouvez transférer en un clin d'œil sur tous les supports usuels.



COMARCO

A découper et à adresser à Alfac-Club,
 22 rue Louis Rolland, 92120 Montrouge.

- Adressez-moi votre documentation gratuite sur :
- Les symboles chimiques Alfac-Chim sous blister
 - Les caractères Alfac
 - Les électro-circuits
 - Les fabrications spéciales "Prédessin".

AC

M

Raison Sociale

.....

Adresse

.....

Compounds containing phosphorus. Phosphorus bonds, par Alan H. Cowley (*Benchmark Papers in inorganic Chemistry*), publié par John Wiley, Chichester, 1973; 322 p.; £ 9.

Cette collection regroupe des tirés à part d'articles sur un sujet précis; ces articles sont sélectionnés par un spécialiste qui les rassemble par thème; chacun d'eux est accompagné d'un commentaire destiné à le situer dans le cadre de l'ouvrage.

Le présent volume regroupe 33 articles traitant des composés comportant une liaison P—P. On peut le diviser, d'une manière conventionnelle en 3 parties, les 14 premiers articles, introduits par la réaction de la phénylphosphine sur la dichlorophénylphosphine décrite par Köhler et Michaelis (1877), concernent les méthodes de synthèse, les articles 15 à 22 concernent leurs structures moléculaires et électroniques tandis que les 11 derniers traitent des réactions chimiques de la liaison P—P. Les articles choisis peuvent toujours prêter à discussion; mais il faut souligner que le choix de Cowley, à quelques exceptions près, est bon et que ces différents articles illustrent bien le problème de la liaison P—P.

Par contre, la nature d'un tel ouvrage peut être considérée comme discutable, la réunion d'un certain nombre de tirés à part, même liés par quelques phrases de commentaires ne saurait faire un livre. Il me semble qu'une mise au point dans une revue internationale, avec de nombreuses références, permettrait aux chercheurs d'accéder plus sûrement et d'une manière moins onéreuse à l'ensemble de ces résultats.

D. Bernard.

Solvent extraction reviews, Vol. 1, par Y. Marcus, publié par Marcel Dekker, New York, 1971; 256 p.; \$ 19,50.

L'extraction par solvant, encore appelée partage liquide-liquide est, avec la précipitation et l'échange d'ions, l'une des trois grandes méthodes de séparation employées en chimie analytique. Utilisée tout à la fois pour des études fondamentales concernant la chimie des solutions et pour des études appliquées débouchant sur d'importantes applications industrielles, cette méthode est actuellement en plein essor. Ses possibilités sont immenses et pour s'en convaincre on peut citer les développements récents de la méthode dans le domaine nucléaire (réacteur à sels fondus) ou métallurgique (purification de métaux à l'état fondu).

Cet ouvrage, réalisé par le Professeur Marcus, doit être le premier d'une série consacrée à l'extraction par solvant. Le but poursuivi est d'illustrer par une suite d'articles rédigés chacun par un spécialiste les récents développements de la méthode aussi bien dans le domaine de la recherche fondamentale que dans celui de la recherche appliquée. C'est ainsi que ce premier volume est consacré aux différents aspects suivants de l'extraction par solvant :

Interactions en phase organique des ligands organophosphorés acides, par Z. Kolarik (62 pages, 81 références).

Cinétique de l'extraction de métaux par les acides organophosphorés, par C. F. Coleman et J. W. Roddy (29 pages, 58 références).

Extraction industrielle de l'acide phosphorique par R. Blumberg (13 pages, 41 références).

Extraction par solvant du protoactinium, par R. Guillaumont et C. Miranda (45 pages, 150 références).

Extraction du polonium, par W. W. Schultz (35 pages, 58 références).

Les mélangeurs dans le partage liquide-liquide, par J. Y. Oldshue (29 pages, 227 références).

Les problèmes de transfert de masse en extraction, par A. M. P. Shelland (25 pages, 75 références).

L'énoncé des sujets traités dans ce livre illustre parfaitement la variété des problèmes qui peuvent être abordés en utilisant l'extraction par solvant comme méthode d'étude. Chacun de ces sujets, traité d'une manière très approfondie, s'adresse à un lecteur déjà familiarisé avec l'extraction par solvant. Ce livre est donc essentiellement destiné aux chercheurs qui étudient ou utilisent cette méthode, tant en chimie analytique qu'en radiochimie. Mais il peut également être lu avec profit par ceux que les possibilités de la méthode intéressent et qui trouveront dans cet ouvrage une réponse à leurs questions.

G. Durand.

A guide to thermodynamics, par J. A. Ramsay, publié par Chapman and Hall : Londres, 1971; 211 p.; £ 1,50.

La plupart des livres de thermodynamiques sont écrits pour des étudiants se destinant à l'étude de la physique et de la chimie. Or, de plus en plus, les grandeurs thermodynamiques sont introduites dans des sciences où l'enseignement des mathématiques et des sciences physiques n'est pas excessivement développé. L'auteur, un physiologiste, a voulu combler cette lacune en écrivant un ouvrage destiné aux étudiants en sciences naturelles et médicales.

Le plan de l'ouvrage est classique, l'auteur cherchant cependant constamment à se référer à des cas concrets : fonctions et lois thermodynamiques, équilibres, échelle de températures et zéro absolu, équations de Maxwell et applications à des cas précis en physique, chimie et sciences de l'ingénieur sont exposés le plus simplement possible. Un appendice expose les connaissances mathématiques nécessaires (calcul différentiel et intégral).

Cette tentative de renouvellement de la présentation de la thermodynamique est très intéressante et mérite l'attention de chacun. Tous les étudiants un peu effrayés par cette discipline trouveront, avec cet ouvrage, un guide précieux.

D. Bernard.

The international encyclopedia of physical chemistry and chemical physics. Topic 2 : Classical ABD quantum mechanics; Vol. 4 : Quantum theory of scattering processes,

par J. E. G. Farina, publié par Pergamon Press, Oxford, 1973; 152 p.; £ 4,50.

Envisagé comme une introduction (en particulier pour les physico-chimistes) à la théorie quantique des collisions, cet ouvrage comporte un exposé des principes physico-mathématiques et leur illustration par divers exemples empruntés à la physique atomique et moléculaire. Il s'ouvre sur le problème de la *diffusion indépendante du temps* dans le cas d'une particule unique dans un champ central et sa solution approchée par les méthodes variationnelles de Hulthén et Kohn (dans le cas des faibles énergies) puis dans l'approximation de Born (pour les hautes énergies). Ces résultats sont ensuite étendus au cas de la diffusion de deux particules discernables ou indiscernables, avec et sans spin, simples puis complexes, avec ou sans réarrangement. Le tout est accompagné d'un certain nombre d'applications, telles la collision de deux particules α ou l'échange d'électrons lents ou rapides avec des protons.

Cela fait, l'auteur aborde la description de la *théorie formelle* de la diffusion développée depuis 1949 par Schwinger, Gellman *et al.* et montre l'enrichissement de la description

physique qu'elle donne des phénomènes par rapport à la théorie classique initiale.

La dernière partie de l'ouvrage porte sur le problème de la *diffusion dépendante* du temps puis sur la formulation de la *matrice de diffusion* en faisant usage, dans les deux cas, de la notion de paquets d'ondes.

L'auteur, enseignant en mathématiques appliquées à l'université de Nottingham, s'est efforcé à une présentation, claire et progressive, de l'argument physico-mathématiques qui était son propos. Il semble y avoir réussi à la satisfaction de ses futurs lecteurs, même si ceux-ci ne sauraient être la majorité parmi les chimistes.

G. Mavel.

Heterocyclic compounds. Vol. 9: Acridines + Cond (second edition), par Acheson, publié par John Wiley and Sons, Chichester; £ 38.

John Wiley nous propose une deuxième édition du volume 9 de la série bien connue : *The Chemistry of heterocyclic compounds*.

Cet ouvrage de neuf cents pages comporte, par rapport à la première édition, parue voici maintenant quinze ans, de nombreux chapitres tout à fait nouveaux, en particulier dans le domaine des propriétés biochimiques et thérapeutiques des acridines.

Comme toujours, un certain nombre de spécialistes ont collaboré à la rédaction de l'ouvrage dont la direction scientifique a été assurée par R. M. Acheson.

On retrouve, après une introduction générale, plusieurs chapitres consacrés à divers dérivés acridiniques (amino-acridines, 9-acridanones, alcaloïdes, sels d'acridinium, etc...) suivies de mises au point ayant trait aux propriétés physico-chimiques (U.V. et I.R., R.M.N., masse). Les cinq derniers chapitres, les plus nouveaux, traitent de l'interaction des acridines avec les acides nucléiques, des acridines et des enzymes ainsi que de l'action anti-bactérienne, anti-cancéreuse et anti-malarienne de ces composés.

Cette nouvelle édition rendra donc de nombreux services aux spécialistes qui regrettaient le manque d'actualité de l'ancienne édition dans un domaine qui a beaucoup évolué durant les dix dernières années.

M. Larchevêque.

Memento d'assainissement : Mise en service, entretien et exploitation des ouvrages d'assainissement, par Henry Monchy, publié par Eyrolles, Paris, 1973; 128 p.; 22 F.

L'auteur de ce memento traite dans un texte simple et pratique de la mise en service, de l'entretien et de l'exploitation des ouvrages d'assainissement. C'est un bon complément aux ouvrages techniques, difficilement compréhensibles pour le personnel d'entretien des collectivités et des industries.

Les symptômes d'un fonctionnement défectueux, leurs causes et leurs remèdes sont décrits de façon claire et précise.

De par son contenu et son format de poche, c'est un précieux outil de travail sur le terrain pour les préposés à la surveillance des installations d'assainissement.

D. Bernard.

Modern aspects of electrochemistry. N° 8, par J. O'M. Bockris and B. E. Conway, publié par Butterworth, Londres, 1973; 347 p.; £ 13,00.

Nous avons déjà écrit à différentes reprises dans ces colonnes combien est important le rôle joué par cette série, déjà âgée de 18 ans, dans la mise à jour des développements actuels de l'électrochimie. Les tomes antérieurs avaient joué

un rôle important au niveau de la définition des programmes dans de nombreux laboratoires de recherches ou encore au niveau de la prévision dans les services industriels de toutes activités.

Ce huitième volume s'inscrit bien dans cette tradition et marque, plus encore, la volonté des auteurs de faire une œuvre utile non seulement aux électrochimistes eux-mêmes mais aux chercheurs et aux ingénieurs d'autres disciplines. Cette tendance transparaît à l'énumération des têtes de chapitres dont le contenu s'explique de lui-même :

I. *Traitement par la chimie quantique de phénomène d'adsorption.*

II. *Régime oscillatoire dans des systèmes électrochimiques.*

III. *Méthodes et mécanismes en électrochimie organique.*

IV. *Processus électrochimiques dans des surfaces biologiques.*

V. *Rôle de l'électrochimie dans la protection de l'environnement.*

On le voit, ce tome fait le point sur des domaines de non conventionnels et met l'accent sur le caractère interdisciplinaire des développements actuels de l'électrochimie. De nombreux scientifiques de toutes spécialités ont intérêt à consulter cet ouvrage.

M. Chemla.

M.T.P. International review of science. Electrochemistry : Physical chemistry series one, Vol. 6, par J. O'M. Bockris. Consultant editor, A. D. Buckingham, publié par Butterworths, Londres, 1973; 332 p.; £ 10,00.

Les séries M.T.P. se sont assignées le but de faire paraître, pour chaque domaine de la chimie, un volume destiné à présenter les programmes de recherches qui se développent le plus et à faire le point sur les résultats les plus récents obtenus dans ces programmes.

Sur l'ensemble des 33 volumes constituant la première série « chimie », le n° 6 est consacré à l'électrochimie et a été rédigé par des éminents spécialistes appartenant à différents pays : Appleby, Bockris, Sen, Conway, Despic, Subrananyan, Woon-Kie Paik, Drazic. Suivant l'esprit de cette collection, on trouvera traités les sujets suivants :

a) L'état actuel des études des mécanismes de décharges à l'électrode dont la complexité toujours croissante nécessite des outils théoriques et expérimentaux des plus élaborés. Il s'agit de :

I. *Modèle de mécanique quantique appliqué à la réaction de transfert de charge.*

II. *Détermination des mécanismes de réactions électrochimiques faisant intervenir les espèces absorbées.*

b) Une revue particulièrement intéressante sur les applications de l'électrochimie à la métallurgie. Nous signalerons en particulier l'étude de la formation d'alliages hors d'équilibre thermodynamique :

III. *Électrochimie et aspects récents de la science des matériaux.*

IV. *Nouveaux résultats dans l'étude de l'hydrogène dans les métaux.*

c) Enfin la description des résultats obtenus dans des domaines d'avant garde :

V. *Optique ellipsométrique appliquée aux systèmes électrochimiques.*

VI. *Électrochimie en biologie.*

On pourra regretter l'absence d'autres domaines qui méritaient pourtant d'être traités. A titre d'exemple les progrès récents accomplis dans l'étude et les réalisations de générateurs électrochimiques, dont le rôle s'accroît rapidement dans le problème préoccupant de l'énergie, auraient dû être décrits abondamment. Il n'en reste pas moins que cet ouvrage bien construit permettra à de nombreux scientifiques de connaître les progrès récents dans un certain nombre de domaines de l'électrochimie.

M. Chemla.

XXIInd International congress of pure and applied chemistry.
(International Union of Pure and Applied Chemistry,)
publié par Butterworths, Londres, 287 p.

En août 1969, l'I.U.P.A.C. a tenu à Sidney son 22^e Congrès international et parallèlement à celui-ci un colloque intitulé : « Cinquante ans de la théorie de la valence ». L'ouvrage réunit les 10 conférences plénières du premier et 4 conférences générales du second. Dans le cadre du Congrès ont été présentés les exposés suivants :

Prospects of macromolecular sciences and technology, par O. Wichterle, de l'Institut de Chimie Macromoléculaire de Prague.

Water and aqueous solutions at high pressures and temperatures, par E. U. Franck, Institut de Chimie Physique de Karlsruhe.

Stereochemistry of tellurium II complexes and related compounds par O. Foss, Institut de Chimie de Bergen.
Salt effects on vinyl polymerization. A boundary study of organic and inorganic chemistry, par Shigeo Tazuke et Seizo Okamura, Département de Chimie des Polymères à Kyoto.

Recherches récentes sur les composés à large domaine d'existence contenant un même élément à deux degrés d'oxydation différents, par P. Hagenmuller, Faculté des Sciences de Bordeaux.

Reversible and irreversible modification of the properties of liquids under the influence of a lyophilic surface, par B. V. Derjaguin, Institut de Chimie Physique, Moscou.

Minerals : prospecting, processing and production, par I. E. Newnham, Division de chimie minérale, Port Melbourne (Australie).

Intermoléculaire forces, par A. D. Buckingham, Cambridge.

Interfacial processes in mineral/water systems, par O. W. Fuerstenau, University of Californie, Berkeley.

Electronic relaxation processes in large molecules, par J. Jortner, Université de Tel-Aviv.

Il s'agit d'un ensemble de conférences de niveau tout à fait exceptionnel, dont la lecture se révèle particulièrement enrichissante pour les spécialistes de chaque sujet. S'il est évident que peu de ces conférences possèdent la généralité suffisante pour intéresser l'ensemble des chimistes, la grande diversité des sujets fait que chacun y trouvera de toute façon un ou plusieurs centres d'intérêt.

Les quatre conférences du Colloque apportent une vue magistrale du passé et du présent des théories de valence, par ceux-là même qui s'y sont illustrés :

The path to molecular orbital theory, par R. S. Mulliken.

Relation between electronic structure and chemical reactivity of organic molecules, par R. Daudel.

Spin, the great indicator of valence behaviour, par J. H. van Vleck.

Recent developments in valence theory, par C. A. Coulson.

Ces quatre conférences sont d'une lecture passionnante, et tout chimiste y trouvera, sous la forme très dépouillée imposée par la courte durée de chaque conférence, une synthèse extrêmement précieuse des faits essentiels de la liaison chimique.

Elementary atomic structure,

par G. K. Woodgate,

publié par McGraw-Hill, Londres, 1970; 225 p.

Ce livre est une présentation élémentaire de la structure atomique, destiné plus spécialement à de futurs théoriciens (physique, chimie quantique). Si les premiers chapitres sont d'un accès assez aisé pour le non spécialiste, la complexité

relative des chapitres suivants nécessite des connaissances mathématiques que ne possèdent pas le chimiste classique. Étant avant tout destiné aux étudiants, l'auteur a voulu faire un ouvrage assez court, ce qui l'a conduit à retenir le plan suivant : atome d'hydrogène, transition radiative, structure fine de l'atome d'hydrogène, systèmes à 2 électrons, atomes à plusieurs électrons, interaction avec un champ externe, structure hyperfine et déplacement isotopique. De nombreux exercices sont proposés, par ailleurs, en fin de chapitre. C'est un ouvrage très intéressant, qui s'adressera principalement à des spécialistes car il ne faut pas le voir comme un ouvrage de vulgarisation de la structure atomique.

D. Bernard.

Selected organic syntheses, a guidebook for organic chemists,

par Ian Fleming,

publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1972; 227 p. ; £ 6,50.

Ce livre essaie de montrer, à partir d'exemples particulièrement bien choisis, ce qui manque à un chimiste organicien nanti des principes généraux de chimie organique lorsqu'il décide d'effectuer la synthèse totale d'un produit.

L'auteur, Ian Fleming, montre en effet qu'une synthèse sophistiquée demande au chimiste à la fois un concept théorique brillant et une adaptation très souple au niveau des situations pratiques. Cette façon d'étudier une synthèse est particulièrement bien faite dans ce livre. En effet, une quarantaine — parmi les plus importantes synthèses organiques — sont décrites avec beaucoup de détails, de telle sorte que chaque étape soit suivie et comprise. L'auteur insiste sur des réactions moins bien connues lorsqu'on les rencontre en cours de synthèse. D'une façon plus générale, un commentaire spécial existe pour ce qui concerne la stratégie et la tactique de la synthèse, l'importance des rendements élevés, la stéréosélectivité, et l'utilisation des groupements protecteurs.

Les synthèses sont classées par ordre chronologique. De cette manière et en respectant l'avis de l'auteur, le lecteur débute la lecture de ce livre par des synthèses relativement simples et la termine en abordant des problèmes d'une très grande complexité.

Il ne fait aucun doute que ce livre a sa place dans tous les Laboratoires de chimie organique : il la mérite.

Y. Leroux.

Nucleoside antibiotics,

par R. J. Suhadolnik,

publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1970; 442 p. ; £ 10,75.

Les antibiotiques nucléosidiques représentent un groupe de composés biologiques apparentés, du point de vue structural, aux nucléosides et nucléotides rencontrés dans les cellules. Leur analogie structurale avec les composants cellulaires en font des modèles remarquables pour les études conformationnelles et spectrales. Ce sont, par ailleurs, des outils biologiques irremplaçables pour travailler dans la cellule.

Ce livre essaie d'être une mise au point claire et précise de cette famille de composés. Chimie extrêmement particulière, mais en plein développement, chaque chapitre en décrit un aspect :

Illustration de la structure et de la configuration des nucléosides.

Utilisation comme « outils moléculaires » ;

Effet de ces antibiotiques sur la synthèse, l'inhibition et la stabilité des A.D.N., A.R.N. et ribosomes ;

Influence sur la formation des embryons et la formation des chromosomes ;

Apparition de la résistance des cellules vis-à-vis de ces antibiotiques.

Environ 1 100 références viennent appuyer les exposés. Ce livre s'adresse en priorité aux biologistes et aux biochimistes, mais le chimiste spécialisé dans les sucres y trouvera également de nombreux résultats intéressants.

D. Bernard.

Transfer coefficients in electrochemical kinetics,
par *J. P. Brenet et K. Traore,*
publié par *Academic Press, 1971; 158 p.; \$ 10,50.*

Dans des conditions opératoires données, tout processus électrochimique est sous la dépendance de deux vitesses de réaction : la vitesse d'échange électronique à l'interface électrode-solution (ou solide) et la vitesse de diffusion des espèces électrolysées vers l'électrode. Selon que la valeur de cette dernière est plus petite (ou plus grande) que la valeur de la vitesse d'échange électronique, la cinétique électrochimique correspond à des processus réversibles (ou irréversibles).

Or, si la prévision et l'interprétation des processus électrochimiques réversibles sont aisées, il n'en est pas de même pour les processus irréversibles; dans ce dernier cas, l'expérimentateur se trouve bien souvent confronté à un problème ardu d'interprétation de ses résultats.

Le but poursuivi par les auteurs de cet ouvrage, MM. Brenet et Traore, est de donner au lecteur non averti de ces problèmes une idée générale des différentes théories qui expliquent le transfert d'électrons à l'interface des cellules électrochimiques. Dans le cas des processus irréversibles, cet échange d'électrons est caractérisé par une grandeur appelée « coefficient de transfert »; malheureusement la signification physique de ce dernier est encore mal établie et il y a là matière à controverse entre spécialistes. C'est pourquoi MM. Brenet et Traore ont tenté de faire le point sur ce problème, à la lumière des théories les plus récentes émises à ce sujet. Dans un but louable de clarification, ils ont volontairement laissé de côté d'autres aspects de la cinétique électrochimique tels que les phénomènes de double couche.

Ce livre spécialisé, du niveau de la maîtrise ès Sciences, doit rendre de grands services aux jeunes chercheurs et à tous ceux qui désirent se familiariser avec les problèmes de la cinétique électrochimique.

G. Durand.

I.U.P.A.C. Chemistry of natural products.
VIII (New Delhi, 1972)
Symposium editor : *T. R. Govindachari,*
publié par *Butterworths, Londres, 177 p.; £ 5,25.*

Cet ouvrage regroupe les conférences plénières prononcées au cours du 8^e symposium international de chimie des produits naturels qui s'est tenu à New Delhi en février 1972. Il se compose de neuf chapitres :

Dans le premier, D. H. R. Barton présente l'évolution récente de la chimie de la pénicilline.

Le second, rédigé par A. J. Birch, constitue une approche de la philogénétique, envisagée du point de vue chimique, et basée sur les modifications des mécanismes de biosynthèse plutôt que sur l'isolement des composés formés.

Le troisième traite de l'hydroxylation des stéroïdes par les micro-organismes, en particulier des facteurs qui déterminent les sites réactionnels. Il a été rédigé par E. R. H. Jones.

C'est à N. K. Kochetkov que nous devons ensuite une étude de la chimie des polysaccharides (nouvelles méthodes d'analyse et de synthèse).

La cinquième conférence prononcée par G. Ourisson présente l'évolution d'une science dont le développement

est assez récent : la géochimie organique, qui étudie les composés organiques contenus dans les sédiments.

Une brève mise au point sur les alcaloïdes à grands cycles (lactames) dérivés de la spermidine et de la spermine. constitue le sixième volet de cet ouvrage.

S. Shibata expose ensuite les récents progrès enregistrés lors de l'étude de colorants tirés de lichens et de champignons.

L'avant-dernier chapitre fait le point sur la chimie des inhibiteurs enzymatiques d'origine microbienne et met en évidence un certain nombre de leurs propriétés thérapeutiques (H. Umezawa).

Quant au dernier chapitre, ce n'est rien moins que l'exposé par Woodward lui-même des dernières étapes de la synthèse totale de la vitamine B₁₂.

On peut mesurer, à l'énoncé de ces titres, tout l'intérêt présenté par ce livre qui, de par sa conception même, manque bien sûr d'unité, mais qui aborde des problèmes particulièrement fondamentaux.

M. Larchevêque.

Atomic absorption spectroscopy,
par *James W. Robinson,*
publié par *Marcel Dekker, New York, 1966; 204 p.;*
\$ 9,75.

L'ouvrage de J. W. Robinson a été publié en 1966 et était destiné aux étudiants en chimie analytique, aux chimistes de recherche désirant savoir « si » et « comment » la méthode est applicable à la résolution de leurs problèmes, ainsi qu'aux chimistes de l'industrie ayant besoin de méthodes rapides et précises.

La partie du livre consacrée à la théorie de l'absorption atomique et la description des appareillages, convient bien aux premiers utilisateurs envisagés. Par contre, le chapitre concernant les applications analytiques est relativement sommaire; il renvoie le lecteur à des références bibliographiques, donc répond au but de savoir « si » la méthode est applicable, mais pas à celui de « comment » elle l'est. Il aurait été utile d'étudier ces applications dans divers milieux ainsi que cela a été fait dans des ouvrages plus récents. De ce fait l'ouvrage peut avoir sa place dans une bibliothèque mais ne l'aura pas sur la paillasse à côté de l'appareillage d'absorption atomique.

S. Courtecuise.

Dictionary of library science information and documentation,
par *W. E. Clason,*
publié par *Elsevier, Amsterdam; 597 p.; Dfl. 85,00.*

Ce dictionnaire fait partie d'une série de Dictionnaire technique multilingues, édité par Elsevier. Celui-ci s'adresse à tout ce qui touche de près ou de loin au mot « document » pris dans son sens le plus large, du coupe-papier au mémoire à tambour magnétique, par exemple. 5 439 entrées (liste de base) sont classées par ordre alphabétique, priorité étant donnée à la langue anglaise. Chaque mot ou groupe de mots est suivi d'une explication simple et de sa traduction en 6 langues (dans l'ordre français, espagnol, italien, hollandais et allemand).

Dans une deuxième partie, chaque langue présente une liste alphabétique de mots se trouvant dans la liste de base avec son numéro de code.

Les sujets couverts par ce dictionnaire sont tous liés et ce fait peut être attribué à l'impact énorme de l'automatisation dans le domaine du document. Il ne fait aucun doute que ce dictionnaire rendra de grands services à tous les chimistes qui manipulent « bon gré mal gré une foule de documents ».

Y. Leroux.

Le traitement des eaux de distribution (Collection des cours de « l'École chez soi »),
par Cyril Gomella et Henri Guerrée,
publié par Eyrolles, Paris, 1973; 204 p.; 52 F.

Cet ouvrage, destiné à des élèves ingénieurs ou à des ingénieurs non spécialisés est avant tout un ouvrage pratique. Il fait suite à : « Pratique de l'assainissement » et à « La distribution d'eau dans les agglomérations urbaines et rurales ».

Une première partie traite des considérations d'ensemble sur le traitement : les eaux naturelles, substances contenues dans les eaux naturelles, les indicateurs de qualité et les objectifs du traitement.

Dans la deuxième partie, la plus importante, sont exposés les procédés de traitement traditionnel les plus fréquemment employés. Deux chapitres sont consacrés aux autres techniques d'affinage, stade final complémentaire des autres traitements : traitement par oxydation chimique (halogènes, permanganate de potassium, eau oxygénée et, surtout, ozonation), adsorption et charbon actif.

En appendice, on trouvera les principaux textes réglementaires les références des Normes Françaises, les critères des eaux pour l'alimentation en eau potable U.S.A. et les limites admissibles de concentration des éléments nocifs dans les cours d'eau utilisés à des fins sanitaires et publiques en U.R.S.S.

D. Bernard.

Structure and bonding. Vol. 13,
par Dunitz et al.,
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 253 p.;
US \$ 25,40.

Ce nouveau volume de Structure and Bonding est consacré aux terres rares. Tout d'abord, R. A. Penneman, R. R. Ryan et A. Rosenzweig présentent le point des connaissances acquises sur la structure des composés fluorés des actinides (52 p., 174 réf.) principalement par diffraction des rayons X et des neutrons, mais aussi par R.M.N. (du fluor), par R.P.E. et même par E.S.C.A. Les données structurales sont rassemblées pour les différentes coordinations, de six à neuf, et les facteurs d'équilibre des phases discutés à la lumière des diverses techniques employées, en y comprenant la réfractivité moléculaire.

La deuxième contribution, de R. Reisfeld (46 p., 79 réf) illustre l'usage que l'on peut faire de la théorie du champ des ligands pour interpréter les spectres et les transferts d'énergie des terres rares dans des verres minéraux bien qu'il n'existe dans ceux-ci qu'une « microsymbiotie » et que le désordre élargisse sensiblement les effets. On trouvera ainsi, à la suite, une discussion des spectres d'absorption et de fluorescence dues à des transitions *f-f* d'éléments typiques (Eu^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+}), puis des spectres d'absorption dus aux transitions *f-d* de Ce^{+3} et Tb^{3+} , des spectres de transfert de charge de Eu^{3+} , enfin des transferts d'énergie entre ions de terres rares de nature différente dans une même matrice. On pourra ainsi apprécier l'influence de celle-ci soit par son spectre de phonons soit par des possibilités de couplage électronique.

La chimie cristalline des silicates de terres rares fait l'objet du chapitre le plus long (99 p., 90 réf.) de J. Felsche, Les minéraux, les composés synthétiques comportant des SiO_4 , Si_2O_7 , Si_3O_{10} sont décrits tour à tour avec leur structure détaillée, leur domaine de stabilité et de substitution déterminé à la microsonde, leurs propriétés magnétiques, etc. De nombreuses tables et illustrations (dont l'ensemble des diagrammes de poudres schématisés) complètent la discussion.

La dernière contribution, de C. K. Jørgensen porte sur le mécanisme interne des terres rares élucidé par spectroscopie

de photoélectrons (55 p., 176 réf.). Après une introduction sur l'histoire confuse des lanthanides (histoire qui abonde en pseudo-découvertes), l'auteur décrit la structure fine de leurs spectres électroniques à l'état de solution ou de cristal avec leurs transitions *4f-5d* et leurs transferts d'électrons du ligand à l'atome central. En regard, il dresse le bilan des connaissances acquises à ce jour par E.S.C.A., bilan qui ne manque pas d'intriguer puisque l'on met en évidence l'existence dans des composés ioniques d'électrons *4f* dont le potentiel d'ionisation est plus grand que celui des électrons des ligands les moins liés. L'auteur tente de réconcilier les faits en attirant l'attention sur l'échelle de temps attachée à chaque technique (10^{-13} sec. dans un cas, 10^{-17} sec. dans l'autre) et sur la multiplicité des transitions internes observables dans chaque cas. Il propose de leur appliquer sa théorie de l'appariement des spins en espérant ainsi sortir de l'« époque byzantine » dans laquelle se trouve le sujet. Ce texte difficile, au style inimitable, où les citations vont de Marco Polo à... Juliette Gréco, ne peut manquer de susciter l'intérêt de tous les spécialistes des éléments de transition.

G. Mavel.

Progress in medicinal chemistry. Vol. 9,
par G. P. Ellis et G. B. West,
publié par North-Holland, Amsterdam, 1973; 347 p.;
Dfl. 70,00.

Cette série d'ouvrage publie des mises au point sur la chimie médicale et sur divers aspects de la chimiothérapie. Le présent volume comprend 6 chapitres qui traitent des agents anticancéreux, de l'utilisation de la technique des isotopes dans l'étude du métabolisme des médicaments, de la pharmacothérapie de la maladie de Parkinson; 3 chapitres traitent de la chimie et de la biochimie de différents systèmes cycliques : les adrénocromes, les acides carboxyliques dérivant du motif chromone, enfin les pyranoazoles et les pyranoazines.

L'utilité d'une telle série n'étant pas contestable, il suffit de signaler qu'elle s'adresse à un éventail très large de discipline allant de la chimie à la médecine en passant par la biochimie et la pharmacie.

D. Bernard.

Determination of pH (Theory and practice),
par R. G. Bates,
publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1973;
479 p.; £ 10,00.

Malgré le changement de titre, ce livre constitue la deuxième édition du traité original publié par l'auteur, alors au Bureau National des Standards en 1954. La première édition a été universellement considérée comme la base essentielle des mesures pratiques de pH durant ces vingt dernières années; la deuxième a été considérablement augmentée et modernisée pour rendre compte des développements rapides des mesures électrométriques dans les domaines médical, scientifique et industriel. Les concepts théoriques ont été également remaniés pour suivre l'évolution des idées.

La théorie et la pratique des déterminations électrométriques de pH continuent à être la substance principale du livre. Chaque fois que cela a été possible l'auteur a essayé d'utiliser un traitement thermodynamique rigoureux pour la description des solutions tampons, des équilibres de dissociation, des effets de sels et des effets de solvants. La plupart des notions décrites dans la première édition ont été modernisées et de nombreuses informations ont été rajoutées. Ainsi, les chapitres 7, 8 et 9 sont nouveaux, tandis que les chapitres 4 et 11 ont doublé de volume.

Dans les 4 premiers chapitres, l'auteur précise les définitions des échelles pratiques de pH et discute des conventions qui permettent d'établir un compromis

acceptable entre la théorie et les déterminations d'une notion expérimentale qui dérivent en fait de considérations purement extrathermodynamiques. Cette partie théorique est évidemment très précieuse, et permettra à l'utilisateur de pHmétrie de comprendre la limitation de la notion qui manque d'une définition fondamentale précise et dont l'emploi n'est dû qu'à une standardisation poussée des conventions.

Dans les chapitres 5 et 6, les solutions tampons et les méthodes à base d'indicateurs font l'objet de discussions tant théoriques que pratiques, tandis que les chapitres 7 et 8 traitent des mesures effectuées en milieu non-aqueux et en milieux mixtes eau-solvants; ces milieux ont pris dans la dernière décade une importance toujours croissante, mais les études se sont développées d'une manière souvent anarchique de sorte que les mesures sont souvent difficilement compatibles entre elles. L'auteur a le mérite d'introduire des notions réalistes dans ce domaine qui devraient permettre une standardisation bien nécessaire : de plus, il tente également d'évaluer l'effet du milieu (coefficient d'activité de transfert) pour des ions individuels. Le chapitre 9, très intéressant pour la chimie de coordination, traite des déterminations des concentrations en ions hydrogène dans les milieux à force ionique constante. Les chapitres 10 et 11 décrivent les différentes électrodes indicatrices, les électrodes de référence et les jonctions liquides en réservant une part très importante aux électrodes en verre qui ont permis le développement pratique, tant dans le laboratoire que dans l'industrie, de ces mesures de pH. L'appareillage de mesure et de contrôle a fait de tels progrès qu'il n'est plus possible de le décrire en détail dans un livre destiné plutôt aux chimistes qu'aux ingénieurs en génie chimique. Cependant, sans comparer toutes les marques d'appareil, l'auteur expose dans les chapitres 12 et 13 les principales caractéristiques des pH-mètres et des appareils de contrôle du pH.

En appendice, figurent neuf tables numériques très précieuses, un index d'auteurs et un index de matières. Ce livre a été écrit avec une minutie bien caractéristique de l'auteur et contient de très nombreuses références bibliographiques; il aura certainement le même succès que la première édition et devrait figurer dans la bibliothèque de tous les services concernés.

R. Schaal.

Nuclear quadrupole resonance (Fortschritte der chemischen Forschung, Topics in Current Chemistry, Band 30),

par A. Weiss et al.,

publié par Springer Verlag, Berlin, 1972; 173 p.; US \$ 13,40.

Par sa nature même, la R.Q.N. n'a pas connu la diffusion de sa jumelle, la R.M.N., et ce bien qu'elle soit applicable à environ cent trente isotopes de spin supérieurs à 1/2. Cette discrétion se reflète dans le nombre très réduit d'ouvrages d'ensemble sur la technique depuis celui de Das

et Hahn qui remonte à 1958; on ne saurait guère citer que quelques revues — telles celles de Livingston et de O'Konski, en 1962, de Schultz et de Schempp et Bray en 1970 et, récemment, de Scott dans les *Magnetic Resonance Revs.* — en dehors de l'ouvrage de Lucken (*Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, 1969). Aussi peut-on considérer comme utile le nouveau fascicule de *Fortschritte* qui comporte quatre contributions de taille inégale dont trois en anglais, l'une en allemand (avec résumé détaillé en anglais).

Tout d'abord, A. Weiss traite (en 76 p. et 167 réf.) de la question des *effets de champ cristallin* en particulier dans le cas, le plus fréquent en pratique, des cristaux moléculaires. La structure fine associée à la symétrie de site des noyaux résonnants, l'effet — souvent dramatique — de la température sur les spectres servent à mettre en évidence les insuffisances du modèle de Townes et Dailey; inversement, le cas des composés d'addition moléculaires est traité en détail pour montrer la richesse des renseignements structuraux que fournit l'étude de ces effets de champ cristallin. Des tableaux abondants rassemblent l'information disponible, entre autres pour une famille typique, celle des dérivés benzéniques chlorés ou bromés, sur l'effet de leur polymorphisme, et pour les composés d'addition correspondants.

L. Guibé présente, ensuite (26 p., 88 réf.) l'ensemble des données connues sur la R.Q.N. de l'azote 14, difficile à observer, mais pleine d'enseignement pour la chimie minérale ou organique de cet élément. L'analyse des constantes de couplage est donc discutée pour de nombreux composés de l'azote mono, di et tri-coordiné en insistant sur la valeur de leurs variations relatives pour la connaissance des répartitions de charge moléculaire.

En 50 pages, Wizeil décrit en allemand les méthodes de *détermination des constantes de couplage quadrupolaire à partir des spectres de micro onde*, en tirant parti de l'interaction spin-rotation. Le calcul complet des niveaux d'énergie de rotation est présenté pour une molécule-rotateur asymétrique, symétrique ou linéaire dans le cas où celle-ci contient un ou deux atomes doués d'un moment quadrupolaire; il est appliqué à titre d'exemple, aux spectres de $\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$ et $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}$ (avec ^{35}Cl).

E.A.C. Lucken enfin présente brièvement (16 p., 33 réf.) *l'interprétation théorique des spectres de R.Q.N. pour un vibrateur anharmonique* dans le cas d'une molécule diatomique, triatomique ou pyramidale (pour un vibrateur harmonique, il n'existe aucun effet). Comme Weiss dans le premier article, il discute les limitations du modèle de Townes et Dailey. Dans le cas des molécules à l'état gazeux, celui-ci reste cependant le seul disponible et ses insuffisances semblent alors moins sérieuses que dans l'état solide.

G. Mavel.

Liebig
(1803-1873)



(Photo H. Roger-Viollet)

Il est des hommes qui ne gravèrent pas leurs noms dans l'histoire des sciences par la seule étendue de leurs travaux, mais aussi par leur influence sur des domaines neufs, par la clairvoyance et la précocité de leurs conceptions. Tel est bien le cas de Liebig. La richesse même de son œuvre rend difficile d'en retracer les mérites sans de sérieuses omissions.

C'est en 1823 que débute la carrière du grand chimiste allemand né vingt ans plus tôt à Darmstadt, la capitale du grand-duché de Hesse. De passage à Paris où il

présentait à l'Académie, le 28 juillet, ses premières recherches sur les fulminates d'argent et de mercure, il est remarqué par le célèbre voyageur Alexandre de Humboldt, qui l'introduit auprès de Gay-Lussac. De cette rencontre va résulter une collaboration qui lui laissera le plus durable souvenir.

Bientôt chargé d'un enseignement dans la petite université hessoise de Giessen, Liebig ne rêve que d'y créer un centre d'études pratiques largement ouvert aux débutants. C'est chose faite l'année suivante. Il a vingt-et-un ans quand il ouvre cette école, la première du genre, celle qui exercera un incomparable attrait sur les jeunes chimistes pendant plus d'un quart de siècle, de 1824 à 1852. « Il n'y avait aucun manuel d'instruction, écrivit son fondateur. Chacun n'exposait le matin que ce qu'il avait fait la veille, et ce qu'il pensait faire... Chacun apprenait de l'autre, grâce à la vie en commun. On travaillait depuis l'aube jusqu'à la tombée de la nuit. Il n'y avait ni récréation, ni distraction... » C'est notamment là que viendra Kekulé en 1847, après avoir abandonné son projet d'être architecte. Écoutons-le parlant du maître. « Il y avait dans toutes ses paroles une ferveur, un enthousiasme qui entraînaient irrésistiblement... Ce n'étaient pas tant les connaissances qui produisaient cet effet que la manière admirable dont il faisait appel aux facultés de réflexion... »

Et pourtant « l'île enchantée », comme fut appelé le nouveau centre, n'avait rien de reposant pour ceux qui en acceptaient la discipline. « Si vous désirez devenir chimiste, leur disait Liebig, soyez prêts à ruiner votre santé. Celui qui ne ruine pas sa santé ne fera jamais rien de bon en chimie à notre époque. » Ah, ils n'étaient pas volontiers tendres, les patrons d'autrefois ! Et pourtant on affectionnait jusqu'à leurs rudesses...

* *

Ce n'est pas ici le propos d'énumérer dans le détail l'énorme masse des travaux de chimie organique effectués par Justus von Liebig. De 1823 à 1863, on ne compte pas moins de 317 mémoires portant son nom dans les recueils de la Royal Society, dont 283 signés de lui seul.

Les produits cyanés — cyanures, cyanates, mellonures, sulfocyanates, etc... — ont d'abord sa prédilection. Il se trouvera même à leur sujet en conflit ouvert avec Gay-Lussac, puis avec Gerhardt et Laurent. Car on s'empoignait fort en ce temps. « Il n'y a pas de terrain plus dangereux pour les théories que la France, dit Liebig en 1840. L'Académie s'y est toujours réservé le droit de faire des lois, et elle considère quiconque le faisant à sa place comme un voleur et un assassin. » Mais Gerhardt et Laurent, les fringants de l'époque, ne sont pas en reste. « Il faut attendre que Liebig nous attaque..., il faut le laisser venir..., sa seule arme est la calomnie... » Et puis viendra la réconciliation. « Faisons la paix, écrit Gerhardt à Liebig. Je vous tends la main, donnez-moi la vôtre... » Ce qui est accordé (*).

Quoiqu'on en pense sur l'heure, ces polémiques ont un bilan positif. Que les structures du mélam, de la mélamine, de l'amméline, de l'ammélide, de l'acide mélanurique et autres aient pu soulever les passions, on en reste aujourd'hui assez pantois. Mais en arrière de ces problèmes se profilaient surtout une observation raffinée, une analyse désormais rigoureuse,

(*) Ces citations sont empruntées à une *Histoire brève de la Chimie* éditée par la librairie Maloine en 1966.

servie par d'ingénieux dispositifs tels que le fameux tube à boules, et, pour couronner l'ensemble, une affirmation plus formelle de la primauté du contrôle expérimental sur la mirobalance de théories trop souvent mal gagées. Liebig ne gardait-il pas en mémoire l'amertume d'avoir isolé le brome bien avant Balard, et de l'avoir tenu sans preuves pour du chlorure d'iode ?

Aux corps cyanés s'ajoute, dans le palmarès qui nous occupe, l'étude poussée de la série benzoïque, dont on ne connaissait alors que deux représentants — l'aldéhyde et l'acide — en leur attribuant d'ailleurs des formules erronées. Liebig décrit le chlorure de benzoyle, le benzoate d'éthyle, le benzamide, le benzonitrile, la benzoïne et autres congénères. Fait essentiel pour la suite, il considère le reste « benzoyle » comme une sorte d'élément complexe, de *radical* commun aux nombreux termes d'une série prolifique qui s'étend bientôt jusqu'à l'acide hippurique et même à l'amygdaline, le premier des glucosides connus.

Quant à l'examen du groupe urique, jusque là très confus, il est l'occasion pour Liebig de mettre en œuvre une méthode alternée d'oxydation et de réduction qui conduit par filiations successives à l'alloxane, aux acides alloxanique, parabanique et oxalurique, au murexide. La conclusion générale formulée dès 1838 est que « la synthèse de tous les composés organiques doit être considérée, non comme ayant simplement une chance, mais comme certaine d'une réalisation finale. » Précisons-le cependant, le mot synthèse ne pouvait encore prendre le sens d'une synthèse totale. Il eut sans doute mieux valu parler d'obtention artificielle, par opposition aux méthodes extractives.

Enfin, comment passer sous silence, entre les produits halogénés nouvellement découverts, le chloroforme et le chloral, dont Dumas donnera ensuite les formules exactes. On ne saurait pour autant négliger la connaissance d'importants dérivés de l'acétaldéhyde.

Une existence de laboratoire aussi prodigieusement remplie ne pouvait aller sans une forte activité d'édition. Liebig fonde en 1832 le périodique *Die Annalen*, dont 165 fascicules auront déjà paru au moment de sa mort, et dont le titre deviendra, pour des raisons de gratitude bien légitimes, *Liebig's Annalen*. Il publie de 1836 à 1856 un *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, en 1843 un *Manuel de chimie appliquée à la pharmacie*. La disparition de Berzélius, en 1848, l'entraîne à reprendre la rédaction des *Comptes Rendus annuels* de l'éminent chimiste suédois. Il avait déjà fait paraître, en 1844, ses *Familiar Letters on Chemistry*, œuvre véritablement populaire qui touchait à la physiologie, à l'alimentation et à l'agriculture, voire à l'industrie et à l'économie.

* *

L'incomparable curiosité scientifique de Liebig s'étend encore jusqu'à la biologie, en particulier jusqu'à la nutrition animale et végétale. Ce fut même dans cette voie qu'il eut l'occasion d'acquiescer une enviable notoriété. Cet organicien consommé perçoit le premier, semble-t-il, l'importance majeure des éléments salins, même à des doses infimes, dans la croissance des plantes et, de ce fait, dans la composition des engrais. Introduisant toujours une pensée chimique dans des questions où régnait l'empirisme, il a tôt fait de modifier les routines et d'enregistrer ainsi des résultats spectaculaires. Encore que bien des données qu'on lui doit se trouvent aujourd'hui dépassées, elles représentaient alors un progrès fondamental, qu'il s'agisse

par exemple de la formation des graisses animales à partir des glucides végétaux, ou de l'intervention des protéines dans cette transformation. De là, en 1847, ses études devenues classiques sur les extraits de viande, qui entraînèrent la naissance et la rapide progression d'industries alimentaires jusque là inexistantes.

Portant un réel intérêt à ces différents domaines, Liebig écrit en 1840 son ouvrage sur *La Chimie dans ses applications à l'agriculture*. Il publie en 1862 un livre sur *Les lois naturelles de l'agronomie*. Il ne porte pas moins d'attention à la médecine en rédigeant, dès 1842,

un volume sur *La Chimie organique dans ses applications à la physiologie et à la pathologie*.

Rares furent les savants de cette époque qui reçurent autant de témoignages d'estime, en Allemagne comme en Angleterre et en France. N'en prenons pour preuve, à titre anecdotique, que cette boutade prêtée à Mme von Baeyer, à l'endroit de son époux : « Adolf, vous pouvez vous démener tant et plus, vous n'atteindrez jamais la célébrité de Liebig... »

Chemicus

Séminaires de l'École Normale Supérieure

Les séances ont lieu dans la Salle des conférences du Laboratoire de chimie (rez-de-chaussée), 24, rue Lhomond, Paris-5^e.

Mardi 19 mars 1974, à 17 heures,
M. S. Julia :
Applications en synthèse des carbanions de sulfures : II. Sulfures portant une fonction auxiliaire.

Conférences du Groupe des laboratoires de Thiais

Elles auront lieu le lundi, à 10 heures, dans l'Auditorium, 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.

Lundi 18 mars 1974,
M. M. Franck-Neumann :
Réactions spécifiques de diazoalcanes.

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

Les conférences auront lieu, à 11 heures, dans l'amphithéâtre de l'I.C.S.N.

Lundi 18 mars 1974,
M. Margaretha (Université de Genève) :
Aspect stéréochimique de la photochimie des oxa-énones cycliques.

Séminaires de l'E.N.S.C.P.

Les séances ont lieu à 16 h 30, dans la salle n° 3 de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5^e).

Jeudi 21 mars 1974,
M. Labia (E.N.S.) :
Les pénicillines et céphalosporines : aspect chimique.

Jeudi 25 avril 1974,
M. Labia (E.N.S.) :
Les pénicillines et céphalosporines : mode d'action, problèmes de résistance.

Cours sur la stéréochimie

Ces cours organisés par le C.N.R.S., dans le cadre de la formation permanente, auront lieu de 10 h 30 à 11 h 30 à l'Amphithéâtre de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette :

20 mars,
M. A. Gaudemer (C.N.R.S. Gif) :
Hydrogénation en phase homogène.
17 et 24 avril,
M. X. Lusinci (C.N.R.S. Gif) :
Oxydation des composés azotés insaturés.

2 et 8 mai,
M. R. Beugelmans (C.N.R.S. Gif) :
Généralités sur la photochimie organique.

Programme des Congrès scientifiques de l'A.I.E.A.

L'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (A.I.E.A.) organisera, en 1974, 14 réunions scientifiques importantes, dont 5 conjointement avec d'autres organisations. Sur ce nombre, 4 se tiendront en Autriche (3 à Vienne et 1 à Innsbruck). Les autres auront lieu dans les pays suivants, sur l'invitation de leurs gouvernements respectifs : Bulgarie, États-Unis d'Amérique, France, Grèce, Inde, Japon, Norvège et Yougoslavie.

1. Colloque sur l'emploi des techniques isotopiques dans l'hydrologie des eaux souterraines ; Vienne, 11-15 mars.
2. Colloque sur la formation des gisements d'uranium ; Athènes, 6-10 mai.
3. Journées d'études sur l'évaluation des doses à la population et

l'application des normes de sécurité radiologique à l'homme et à l'environnement; Portoroz (Yougoslavie), 20-24 mai.

4. Semaines d'études sur l'indexage par sujets pour le Système international de documentation nucléaire (I.N.I.S.). Le lieu et la date seront annoncés ultérieurement.

5. Colloque sur les études dynamiques au moyen des radioisotopes dans la médecine et la recherche cliniques; Knoxville (États-Unis), 15-19 juillet.

6. Colloque A.I.E.A./F.A.O. sur l'application du principe de la stérilisation dans la lutte contre les insectes; Innsbruck, 22-26 juillet.

7. Colloque A.I.E.A./C.E.E. sur les effets physiques et biologiques sur l'environnement des systèmes de refroidissement et des rejets thermiques des centrales nucléaires; Oslo, 26-30 août.

8. Colloque sur le choix des sites des installations nucléaires; Bordeaux (France), 2-6 septembre.

9. Colloque O.I.T./A.I.E.A. sur la protection contre les radiations dans l'extraction et la préparation des minerais radioactifs; Aix-en-Provence (France), 9-11 septembre.

10. Colloque international A.I.E.A./F.A.O./U.N.E.S.C.O. sur les systèmes de documentation; Varna (Bulgarie), 30 septembre-4 octobre.

11. Colloque sur la thermodynamique des matières nucléaires; Vienne, 21-25 octobre.

12. Cinquième Conférence sur la physique des plasmas et la recherche concernant la fusion nucléaire contrôlée; Tokyo, 11-15 novembre.

13. Colloque F.A.O./A.I.E.A. sur les rapports isotopiques en tant qu'indicateurs des sources et du comportement de la pollution; Vienne, 18-22 novembre.

14. Colloque sur la radiostérilisation des produits médicaux et des tissus biologiques; Bombay (Inde), 9-13 décembre.

On peut obtenir des renseignements détaillés sur ces réunions en s'adressant aux autorités compétentes des États Membres, par exemple au Ministère des affaires étrangères ou à la Commission de l'énergie atomique, ou en écrivant directement à l'A.I.E.A., Kärtner Ring 11, B.P. 590, A-1011 Vienne (Autriche).

L'Agence ne peut accepter les demandes de participation à ces réunions présentées par des particuliers. Tout participant doit être désigné par le gouvernement d'un État Membre de l'Agence ou membre d'une autre organisation invitante. Les comptes rendus d'une réunion sont publiés par l'Agence dans un délai d'environ six mois. On peut

obtenir les publications de l'Agence en s'adressant soit directement à la Section de l'édition des publications de l'A.I.E.A. (même adresse que ci-dessus) ou aux libraires désignés dans les pays Membres (la liste est fournie sur demande).

Cycles d'actualisation des connaissances de l'I.P.S.O.I.

L'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique Industrielle organise pour 1974 deux types de cycles :

1. Un cycle de remise à jour générale des connaissances en chimie organique, sous le titre : *Chimie organique moderne*. Son programme couvre l'ensemble de la chimie organique fondamentale, abordée sous l'angle des mécanismes réactionnels. Il porte sur quatre périodes de trois jours : 19 au 21 mars, 9 au 11 avril, 13 au 15 mai, 4 au 6 juin et s'adresse principalement aux ingénieurs qui sont peu familiers avec ces notions modernes ou à ceux qui veulent les approfondir et s'entraîner à les appliquer à leurs problèmes quotidiens.

2. Six cycles de perfectionnement portant sur des questions d'actualité plus ponctuelle : *Rôle du solvant en chimie organique (16-19 avril)*; *Introduction à la chimie des complexes des métaux de transition, application à la catalyse homogène (23-26 avril)*; *Les plans d'expérience (6-9 mai)*; *Initiation à la chimie des radicaux libres (25-29 novembre)*; *Méthodes d'études et de détermination expérimentale des mécanismes de réaction en chimie organique (2-6 décembre)*.

Ces six cycles s'adressent à des ingénieurs désirant acquérir, dans les domaines indiqués, les connaissances au niveau le plus moderne. Ils sont réalisés par des équipes d'enseignants de l'Université avec le concours de personnalités extérieures pour les cours comme pour les exercices d'application.

Les enseignements sont dispensés dans les locaux de l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique Industrielle, situés dans le Centre de Saint-Jérôme. L'Institut de Pétroléochimie n'assure pas l'hébergement des participants, cependant le montant des repas de midi, pris en commun avec les enseignants, est inclus dans les frais de participation. Les textes des conférences, ainsi que les documents nécessaires à

l'enseignement, sont adressés aux participants environ un mois avant le début de chaque cycle.

Pour les conditions d'inscription et tout renseignement s'adresser au Secrétariat de l'I.P.S.O.I., rue Henri-Poincaré, 13013 Marseille. Tél. : 98-33-89.

Stratégie en synthèse organique

Un symposium est organisé sur ce thème, par la Société Chimique de Belgique, les 21 et 22 mars 1974 à l'Université de Louvain. Les conférences suivantes seront présentées :

I. Ernest (Woodward Research Institute, Bâle) : *A Synthesis of Prostaglandins. Strategy and Reality.*

J. B. Hendrickson (Brandeis University, U.S.A.) : *Systematic Synthesis Design. A General Protocol.*

M. F. Lynch (University of Sheffield, G.B.) : *Two approaches to the automatic documentation of chemical reaction information.*

R. A. Raphael, F.R.S. (University of Cambridge, G.B.) : *The Practice of Synthetic Planning.*

E. Toromanoff (Roussel Uclaf, Romainville) : *Stratégie et tactique dans la conception et la réalisation de quelques synthèses industrielles.*

W. T. Wipke (Princeton University, U.S.A.) : *Simulation and Evaluation of Chemical Synthesis : Hierarchical Representation of Transforms and Strategies.*

Pour tous renseignements, s'adresser au Secrétariat de la S.C.B., square Marie-Louise, 49, 1040 Bruxelles, Belgique.

Méthodes de Hansch dans le « Drug Design »

La Société Droit et Pharmacie (Centre Drug Design) organisera à Paris les 25 et 26 mars 1974, un séminaire consacré à l'utilisation des méthodes de Hansch dans le Drug Design.

Les deux journées seront animées par le Professeur Corwin Hansch, lui-même.

Diverses communications sur l'intérêt et les limites de ces méthodes seront également présentées. Une traduction simultanée français-anglais sera assurée.

Pour tous renseignements, s'adresser à : A. Rey et O. Mathieu, Droit et Pharmacie, 19, rue Louis-Le-Grand, 75002 Paris. Tél. : 073.42.86.

Séminaires de chimie de l'état solide 1973-1974

Sur le thème : *Les solides divisés et dispersés*, et sous l'égide de M. Pannetier une seconde journée d'études aura lieu le jeudi 11 avril 1974, à 9 heures, au Département de chimie de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158bis, Cours Fauriel. (Accès libre. Déjeuner sur place : prière d'envoyer 20 F à l'attention de M. Soustelle à l'adresse ci-dessus). Le programme est le suivant :

P. Fierens et J. P. Verhaegen (Service de chimie générale et de science des matériaux, Université de Mons) : *Influence de la désexcitation et de l'altération de centres sur la vitesse d'hydratation du silicate tricalcique.*

G. Bertrand, M. Lallemand, J. C. Mutin, J. C. Niepce et G. Watelle (Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, associé au C.N.R.S., Dijon) : *Mise en évidence de relations entre les dimensions des cristallites d'un échantillon et sa cinétique de décomposition.*

C. Pontikis et Mme A. Rigaud (Établissement d'Études et Recherches Météorologiques, Boulogne) : *Germination de cristaux de glace dans l'air atmosphérique.*

J. C. Volta (Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S., Lyon) : *Étude de la texture et des propriétés catalytiques d'oxydes de cuivre divisés.*

R. Dessieux, F. Pozarnik, J. P. Giret, A. M. Huntz et G. Cizeron (Laboratoires de structure des matériaux métalliques et de métallurgie physique, Université de Paris-Sud, Orsay) : *Frittage en système polyphasé. Applications à l'étude des systèmes Fe — Co, Fe — Ni et Fe — Cr.*

J. Pâris et A. Rousset (Laboratoire de chimie minérale, U.E.R. Chimie et Biochimie, Université de Lyon) : *Phases métastables et solides divisés.*

Congrès européen de pharmacocinétique

Avec la collaboration de l'Institut de Pharmacie de l'Université libre de

Bruxelles, les professeurs C. Heusghem (Université de Liège) et J. Reuse (Bruxelles) organisent ce congrès sur le thème : *Tendances actuelles de la recherche dans le domaine de la pharmacocinétique et de la métabolisation des médicaments*, les samedi et dimanche 11 et 12 mai 1974.

Les thèmes principaux seront introduits par des rapporteurs sollicités par les organisateurs et reconnus pour leur compétence.

Les participants sont invités à prendre part aux discussions, et pourront à cette occasion projeter au maximum deux diapositives.

La réunion débutera le samedi 11 mai à 15 heures à l'Institut de Pharmacie récemment inauguré sur le « Campus de la Plaine ».

Les frais de participation s'élèvent à 1 500 F.B. et comportent une invitation au déjeuner du dimanche midi, ainsi qu'aux activités sociales.

Le montant de l'inscription peut être versé au compte 061/5111780/54 du Crédit Communal de Belgique. Un reçu tiendra lieu de carte de congressiste.

Pour tous renseignements complémentaires, s'adresser au Secrétariat du congrès, M. Reuse, 115, boulevard de Waterloo, 1000 Bruxelles. Tél. (02) 38.09.15.

Centre de formation continue polytechnique

Ce Centre organise des stages dans divers domaines et en particulier du 27 au 31 mai 1974 un stage sur le sujet suivant :

Initiation aux méthodes de synthèse et de caractérisation des polymères (Réf. C. 2, 900 F) pour techniciens supérieurs, ingénieurs ou chercheurs. Pour tout renseignement, plan détaillé, inscriptions, s'adresser au C.F.C. Polytechnique de Toulouse, place des Hauts-Murats, B.P. 354, 31006 Toulouse. Tél. (61) 52.21.37.

Semaine de la corrosion

La deuxième « Semaine de la corrosion 1974 » du Centre Belge d'Étude de la Corrosion, Cebelcor, qui sera organisée en collaboration avec l'Université de Clermont (Centre Universitaire des Sciences et Techniques C.U.S.T.) et l'Université Libre de Bruxelles U.L.B., se tiendra à Clermont-Ferrand du 16 au 21 juin 1974. Cette « Semaine » comportera, comme d'habitude, des *Leçons sur la corrosion électrochimique* et un Symposium sur les *Applications de l'électrochimie à la science de la corrosion*.

Les sujets traités pendant les Leçons et le Symposium seront choisis parmi

ceux suggérés avant le 20 mars 1974 par les participants.

Pour informations s'adresser à : M. Alain Coulombeau, C.U.S.T., Université de Clermont, rue des Meuniers, F - 63 Aubière (France) ou à M. Marcel Pourbaix, Cebelcor, avenue Paul-Héger, Grille 2, B - 1050 Bruxelles (Belgique).

Réunion de la Société pour l'étude des interactions soluté-soluté-solvant

La seconde réunion de cette Société internationale est organisée sous les auspices du Département de chimie de la Katholieke Universiteit te Leuven (Louvain, Belgique), du 16 au 20 septembre 1974.

Elle est consacrée à l'étude, dans le domaine de la chimie inorganique et de la chimie organique, des caractéristiques thermodynamiques, spectrales et structurales des interactions entre molécules excitées ou ions avec les ligands en phase liquide.

Les conférences plénières seront présentées par R. Daudel (Paris), P. Day (Oxford), T. M. Dunn (Ann Arbor), et Mlle M. L. Josien (Paris).

Les communications originales présentées à ce congrès sont groupées en séminaires.

Les personnes désirant présenter une communication à ce congrès ou y assister sont priées de s'adresser à M. P. Huyskens, Département Scheikunde K.U.L., 200 F, Celestijnenlaan, B - 3030 Heverlee.

8^e Conférence internationale sur les propriétés de l'eau et de sa vapeur

Organisée par l'I.A.P.S. (International Associations for the Properties of Steam), la Société Française des Thermiciens et l'Institut Français des Combustibles et de l'Énergie, cette Conférence se tiendra, du 23 au 27 septembre 1974, dans la presqu'île de Giens (Var).

La Conférence portera sur toutes les propriétés de l'eau, tant légère que lourde, et de leurs mélanges dans tous leurs états physiques, gazeux, liquides et solides, sur la détermination expérimentale de leurs propriétés, leurs corrélations et leurs formulations.

Les divers sujets traités seront, dans l'ordre :

Conférences théoriques d'intérêt général, Propriétés d'équilibre (mesures, équations, corrélations), Solutions aqueuses diluées et, plus particulièrement, eau « techniquement pure ».

Formulations,
Propriétés de transport (viscosité, conductivité thermique...; mesures, interprétation théorique, corrélations), Fluides polaires (développements théoriques...), Propriétés optiques, diélectriques, acoustiques, structurales..., Eau lourde et mélanges D₂O/H₂O.

Dans ces divers domaines seront présentées une centaine de communications, les unes sur invitation, les autres sur proposition des auteurs. Certaines de ces dernières seront présentées sous forme de Tables Rondes. En principe il n'y aura pas de sessions parallèles, non plus que de présentation par l'intermédiaire de Rapporteurs. On procédera à une Revue générale des méthodes expérimentales.

Chaque communication fera l'objet d'un résumé sur une page dactylographiée. Les résumés seront reproduits et envoyés à tous les participants avant le 15 juillet 1974. Les textes complets (ne dépassant pas chacun 10 000 mots) seront imprimés en un volume contenant les textes et les discussions. Ceux qui ont été publiés par ailleurs pourront être remplacés par le seul résumé. Aucune distribution de textes complets, même reçus suffisamment à l'avance, ne sera faite avant ou pendant la Conférence par les organisateurs. Les auteurs auront la faculté, s'ils le jugent utiles, de diffuser des textes reproduits par leurs soins.

Pour tous renseignements s'adresser à : Conférence I.A.P.S., Secrétariat S.F.T., 28, rue de la Source, 75016 Paris. Tél. 647.41.23 (poste 293).

XX^e Congrès international de cristallographie

Ce Congrès se tiendra du 7 au 15 août 1975, à Amsterdam (Pays-Bas). Une exposition d'appareils concernant la recherche cristallographique sera organisée parallèlement. Pour recevoir la première circulaire et pour tous renseignements s'adresser au Secrétariat : Tenth international Congress of Crystallography P.O. Box 7205, Amsterdam (Pays-Bas).

Euroanalysis II

La seconde Conférence européenne de chimie analytique, organisée par la Fédération des Sociétés chimiques européennes, se tiendra du 25 au 30 août 1975, à l'Université Technique de Budapest. Elle traitera de tous les aspects de la chimie analytique. Les résumés des communications,

rédigés en anglais (25-30 lignes), doivent être envoyés au Comité de lecture avant le 1^{er} octobre 1974. Pour toute correspondance : Euroanalysis II, Hungarian Chemical Society, H - 1368 Budapest, P.O.B. 240.

Nouvelles de l'I.U.P.A.C.

1. La 27^e Conférence de l'I.U.P.A.C. a créé une sous-commission « Données sur la solubilité » qui travaillera en collaboration avec « The International Council of Scientific Unions » et le « Gmelin-Institut ». Cette sous-commission se propose de compiler, critiquer, tabuler et publier les données sur la solubilité les plus diverses qui serviront à tous les scientifiques. Elle recherchera des collaborateurs qui pourraient contribuer au succès de ce projet, en particulier en effectuant des études dans leurs domaines de recherches.

Pour tous renseignements complémentaires s'adresser au Professeur A. S. Kertes, Institute of Chemistry, The Hebrew University, Jerusalem, Israël.

2. Le 25^e Congrès international se tiendra, du 6 au 11 juillet 1975, à Jerusalem (Israël). Les thèmes retenus sont les suivants : Chimie organique, Chimie physique, Chimie médicale, Chimie appliquée, et Chimie macromoléculaire.

Pour obtenir la 1^{re} circulaire et pour tous renseignements : Organising Committee, The 25th Congress of I.U.P.A.C., P.O.B. 16271, Tel Aviv, Israël.

Concord IV

Au cours de la réunion « Conoord IV » (8-11 octobre 1973) à Brest, les sujets suivants ont donné lieu à des débats animés et constructifs :

1. *Les complexes à liaisons carbone-métal de transition*, par P. Dixneuf (Rennes).

2. *Analyse conformationnelle du complexe (CH₃)₂SO.BF₂; un bon exemple de l'aide que peuvent s'apporter théoriciens et expérimentateurs*,

par Mme Robinet, J. F. Labarre, M. T. Forel et M. Tranquille (Toulouse et Bordeaux).

3. *Interactions magnétiques d'échange dans les complexes polymétalliques*, par O. Kahn (Paris).

4. *Interactions des métaux de transition avec les biopolymères. Complexes du cuivre II avec la poly-L-arginine*,

par A. Garnier et L. Tosi (Paris).

5. *Étude des modèles pour l'enzyme isocitrate déshydrogénase : interaction*

entre le cobalt (II) et l'acide isocitrique,

par G. Chottard et J. Bolard (Paris).

6. *Structures cristallines du titanocène asymétrique*,

par Y. Dusausoy, C. Lecomte et J. Protas (Nancy).

7. *Stéréolabilité des complexes hexacoordinés. Une mise en question*, par J. Riess (Nice).

8. *Synthèse et propriétés des complexes polynucléaires des métaux aux états d'oxydation peu élevés*, par R. Poilblanc (Toulouse).

9. *Étude vibrationnelle de résonance quadripolaire nucléaire et de spectroscopie Mössbauer de complexes d'addition moléculaires de SbCl₅ avec des nitriles*,

par M. J. F. Leroy, M. Burgard, M. Masson, J. M. Friedt et G. Shenoy (Strasbourg).

10. *Auto-oxydation d'oléfines par catalyse bimétallique homogène*, par H. Arzoumanian (Marseille).

11. *Complexes d'addition moléculaires entre les dérivés halocarbonyle ou halonitrosyle des métaux de transition et les acides de Lewis (X₂, MX_n)*,

par M. Pankowski et M. Bigorgne (Paris).

12. *Étude de l'influence du ligand L sur les propriétés spectrales des complexes dioléfines MCIL avec M = Rh ou Ir*,

par B. Denise et D. Brodzki (Paris).

13. *Complexes métalliques mixtes tertiaires et quaternaires*, par J. P. Scharff et M. Cromer-Morin (Lyon).

14. *Ligands macrocycliques, leurs complexes avec les métaux de transition*,

par R. Louis (Strasbourg).

15. *Étude par spectrométrie de vibrations des composés de coordination de l'acétonitrile et des halogénures d'aluminium*, par M. T. Forel et M. Dalibard (Bordeaux).

16. *Cyclopalladation*, par J. Dehand et M. Pfeffer (Strasbourg).

17. *Conférence « Sur des complexes fluorés »*, par A. Edwards (Université de Birmingham).

18. *Étude par R.M.N. des 9-dicétonates d'uranium IV et de leurs « adduits »*, par G. Folcher, J. Paris, P. Plurien, P. Rigny et E. Soulié (Gif-sur-Yvette).

19. *Synthèse et étude spectroscopique des composés du type (TTA)₂UO₂ phén.*, par G. Besnard, G. Folcher et M. Luce (Gif-sur-Yvette).

65^e Exposition de physique

Organisée par la Société française de Physique, la 65^e Exposition de

physique se tiendra dans les halls du Parc des expositions de la Porte de Versailles, à Paris, du 9 au 14 décembre 1974.

Elle réunira, comme elle le fait depuis des années, les stands des grands laboratoires nationaux et étrangers et ceux des établissements industriels spécialisés dans la recherche et la fabrication des appareils de physique. L'intérêt de cette manifestation scientifique est dû à la haute qualité du matériel exposé et à l'originalité des expériences présentées.

On se souvient des dernières Expositions de physique qui ont eu lieu, en 1969, en 1971 en même temps que le Salon du laboratoire, et tout récemment, en avril 1973, exposition jumelée avec « Mesucora 73 », qui a remporté un vif succès.

La 65^e Exposition de physique reprendra en 1974 la formule utilisée en 1971 en se tenant aux mêmes dates que le « Salon du laboratoire 74 » et dans des locaux contigus. La jonction de ces manifestations complémentaires est appréciée aussi bien des visiteurs que des exposants.

L'ensemble des présentations des deux

expositions fournit en effet aux physiciens, aux chimistes et aux biologistes, la réponse aux problèmes d'instrumentation qu'ils peuvent se poser aujourd'hui.

Pour tous renseignements : Exposition de physique, Société Française de Physique, 33, rue Croulebarbe, 75013 Paris. Tél. 707.32.98.

Déléguée à l'exposition :
Mme M. Brylinski.

Prix Bardet 1974

Le Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse (G.A.M.S.) décerne chaque année un prix, le Prix Bardet, du nom de son premier Président, destiné à récompenser un travail expérimental d'appareillage ou de méthode présentant un incontestable caractère novateur et ayant fait l'objet d'une publication en langue française dans les deux années qui précèdent celle de sa distribution. Le montant en sera, pour 1974, de 1 500 F.

Le travail doit s'inscrire dans le cadre des activités du G.A.M.S., savoir,

notamment :

*la spectrométrie d'émission,
la spectrométrie de flamme,
d'absorption ou de fluorescence
atomiques,*

*la spectrométrie moléculaire
(absorptions I.R., visible, U.V., effet
Raman, R.M.N., etc.),*

*la spectrométrie X (émission X,
fluorescence X, diffraction X),*

*la spectrométrie de masse,
la spectroscopie photoélectronique
(E.S.C.A.),*

la chromatographie en phase gazeuse,
sans que cette énumération soit
limitative.

Il peut s'agir d'un travail de thèse, ou d'une recherche effectuée dans des laboratoires universitaires, industriels ou d'administrations, que ces laboratoires soient adhérents ou non au G.A.M.S.

Les travaux, publiés en langue française, en 1972 ou en 1973, devront être adressés, en trois exemplaires, au Secrétariat du G.A.M.S., 10, rue du Delta, 75009 Paris, et postés au plus tard le 31 mai 1974 (le cachet de la poste faisant foi). Joindre un curriculum vitae.

65 Réunions

- 65 Assemblée générale du jeudi 14 mars 1974, à Paris
- 65 Division de chimie analytique : Table ronde sur la chromatographie en phase liquide des mercredi 13 et jeudi 14 mars 1974, à Lyon
- 65 Division de chimie organique : Journée parisienne du jeudi 14 mars 1974
- 66 Division de l'enseignement de la chimie : Journée du jeudi 14 mars 1974, à Paris
- 66 Journées des Sections de l'ouest des 8 et 9 mars 1974, à Nantes
- 74 Section de Rouen : Séance du mercredi 13 mars 1974
- 75 Séminaires de la S.C.F. : séances du jeudi 18 avril 1974

75 Communiqués

Assemblée annuelle 1974 : programme général provisoire
Division de chimie analytique : Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides ; Groupe de thermodynamique expérimentale
32^e Congrès du G.A.M.S.
Division de chimie organique : Journées d'Orsay 1974
Séance de la Section de Caen du jeudi 25 avril 1974, au Mans

76 Nouveaux Membres

- 76 Compte rendu des séances des Sections régionales
- 80 Demandes et offres diverses
- 85 Sommaires des fascicules de Janvier-Février 1974 du Bulletin de la S.C.F.

Réunions

Assemblée générale du jeudi 14 mars 1974

Une Assemblée générale se tiendra le jeudi 14 mars 1974, à 9 heures, avant la Journée parisienne de chimie organique (voir ci-dessous), dans l'amphithéâtre A de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris 5^e. L'ordre du jour est le suivant :
Modification des articles 20, 29 et 29 *bis* du règlement intérieur de la S.C.F.

Division de chimie analytique

Table ronde sur la chromatographie en phase liquide

Cette table ronde, organisée par MM. Porthault et Lamotte, aura lieu à l'Université de Lyon I le mercredi 13 mars (après-midi) et le jeudi 14 mars (toute la journée). Les thèmes abordés au cours de ces Journées sont les suivants :

Mercredi 13 mars (après-midi).

Rappels généraux sur la chromatographie liquide.
La chromatographie sur couches minces : principalement l'influence des conditions expérimentales.

Jeudi 14 mars (toute la journée)

L'appareillage en chromatographie en colonnes à grande vitesse.

Les phases stationnaires.

L'exploitation des chromatogrammes. Les possibilités d'amélioration des résolutions.

La transposition des résultats de la couche mince à la colonne. Les possibilités de ces deux techniques en chromatographie préparative.

Un programme plus détaillé est à la disposition de toute personne intéressée.

En raison du nombre de places limitées, il sera nécessaire de s'inscrire au préalable.

Pour tous renseignements complémentaires ou inscription, s'adresser à M. A. Lamotte ou M. M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université de Lyon I, 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69621-Villeurbanne (Téléphone (78) 52.07.04, Poste 36.17 ou 35.38).

Le vendredi 15 mars les laboratoires du Groupe Lyonnais de recherches sur les macromolécules organisent une réunion sur la chromatographie par perméation de gel, sous la présidence de M. Henri Benoit (Université de Strasbourg). Pour tous renseignements sur cette journée, s'adresser à M. André Revillon, L.A. 199. C.N.R.S. Institut de Catalyse, 39, Boulevard du 11 novembre 1918. 69100 Villeurbanne.

Division de chimie organique

Journée parisienne du jeudi 14 mars 1974

Cette journée aura lieu, après l'Assemblée générale de la S.C.F., à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, amphithéâtre A, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5^e) (parking disponible rue Soufflot).

Le programme de cette journée est le suivant :

de 9 h 15 à 10 h 15, Professeur P. Potier (Institut de Chimie des Substances Naturelles) :
Analyse structurale et synthèses de nouveaux alcaloïdes.

de 11 h 15 à 12 h 15, Professeur L. Ghosez (Université de Louvain) :
Nouveaux réactifs pour la synthèse organique.

de 15 à 16 heures, Professeur F. Minisci (Politecnico di Milano) :
Macroscopic polar effects in radical reactions

de 17 à 18 heures, Professeur V. Prelog (E.T.H. Zürich) :
Geometric enantiomerism.

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

Résumés des conférences

Analyse structurale et synthèse de nouveaux alcaloïdes, par P. Potier.

L'utilisation combinée de diverses méthodes spectroscopiques (U.V., I.R., R.M.N., masse, R.X.) et l'accessibilité de spectrographes de hautes performances ont considérablement simplifié les problèmes de détermination des structures de produits naturels complexes.

Des exemples, choisis dans le domaine des alcaloïdes indoliques seront donnés.

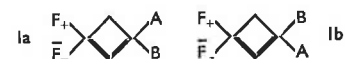
L'hémi-synthèse « bio-mimétique » et la synthèse totale de molécules du groupe de l'ervatamine seront exposées.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette)

« Geometrical » enantiomerism,
par V. Prelog.

History of the concept. Combinatorial analysis of the D_{2h} skeletons with achiral, chiral and enantiomorphic ligands.

Synthesis of the « geometrical » enantiomers of the general type *la* and *lb*



Specification of the configuration. Spectroscopic and chiroptic properties of the « geometrical » enantiomers. Determination of their configurations.

(E.T.H. Zürich)

Macroscopic polar effects in radical reactions, par F. Minisci.

The realization that polar effects in free-radical reactions can play a role much more important than that foreseeable only few years ago led in a short time to new free-radical reactions, characterized by high selectivity, versatility and synthetic interest in alkane, alkene and aromatic series.

The reactivity of aromatics with electrophilic and nucleophilic radicals is used as model for discussing the factors influencing the sensitivity to polar effects. The following factors contribute to determine the polar selectivity, which sometimes is higher than that observed in classical ionic substitutions : 1) Polarity of the radical; 2) polarity of the substrate; 3) electronic configuration and polarizability of the radical; 4) strength of the bonds formed between radicals and substrates; 5) solvent effects. All these factors influence the degree of charge development in the transition state, considered similar to a charge-transfer complex.

A newly emerging area of aromatic substitutions, characterized by the intermediate formation of radical ions in the reactions of aromatics with electrophilic or nucleophilic species, suggests the possibility of a common mechanistic area for substitution with polar radicals and ionic reagents.

(Politecnico di Milano)

Division de l'enseignement de la chimie

Journée du jeudi 14 mars 1974

Une journée d'études concernant l'enseignement de la chimie en relation avec les problèmes de pollution aura lieu à partir de 9 heures, le 14 mars 1974, à l'E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, Paris 5^e (Amphithéâtre Paul-Langevin, escalier N, 2^e étage).
Le programme de la réunion est le suivant :

Introduction par M. Mouvier (Professeur à l'Université Paris VII).

Des conférences seront ensuite présentées sur les thèmes suivants :

1. *La pollution atmosphérique*, par M. Chovin (Directeur du Laboratoire Central de la Préfecture de Police).

2. *Les aérosols*, par M. Bricard (Professeur à l'Université Paris VI).

3. *Aspects industriels de la pollution atmosphérique*, par M. Detrie (Président du CITEPA).

4. *Toxicologie expérimentale*, par M. Fournier (Professeur à l'Université Saint-Louis-Lariboisière).

5. *Toxicologie clinique*, par M. Gaultier (Professeur à l'Université Saint-Louis-Lariboisière).

6. *Pollution des eaux*, par M. Mazoit (Directeur du laboratoire de contrôle de la Ville de Paris).

7. *Exemple de pollution des eaux par une mine désaffectée*, par M. Faucherre (Professeur à l'Université Paris VII).

Journées des Sections de l'ouest Nantes, 8 et 9 mars 1974

Ces Journées se tiendront à l'U.E.R. de chimie de l'Université de Nantes (boulevard Michelet).
Le programme est le suivant :

Division de chimie organique

(Résumés page 67)

Vendredi 8 mars

1^{er} thème : Applications spécifiques des méthodes physiques à la chimie moléculaire.

9 heures, (1) J. P. Pradère (Nantes) :
Spectrométrie de masse dans les séries ²H-dihydro-3,4 thiopyranniques et ²H-thiopyranniques.

9 h 20, (2) F. Lefevre, H. Lebail et M^{me} M. L. Martin (Nantes et Saclay) :
Étude par R.M.N. ¹H et ¹³C de vinylallènes.

9 h 40, (3) J. Cousseau et L. Gouin (Angers) :
Formation et structure d'hydrogénodichlorures d'alkylammonium par R.M.N. (¹H) et R.Q.N. (³⁵Cl).

10 heures, (4) P. Caillet (Rennes) :
Modes normaux de vibrations de l'acide benzoïque et du benzoate de méthyle.

10 h 20, (5) F. Dutragne, C. Michaud, P. Batail et D. Grandjean (Sevran et Rennes) :
Structure cristalline et moléculaire du (N-fluoro N-t-butyl) amino-1 trinitro-2,4,6 benzène.

10 h 40, (6) Mme L. Miginiac, J. Pernet, M. L. Filleux, N. Paulet, J. P. Dorie et G. J. Martin (Poitiers et Nantes) :
Obtention d'amidines substituées par synthèse organométallique. Étude R.M.N. de leur comportement dynamique.

11 h 10, Conférence de M. A. Horeau (Collège de France, Paris) :
L'apparition du pouvoir rotatoire sur la terre.

2^e thème : Synthèses dans des conditions extrêmes ou inhabituelles; activations sélectives; interprétations théoriques de la réactivité.

14 h 40, (7) M. Jubault (Rennes) :
Synthèse asymétrique par voie électrochimique. Réduction de l'acide phénylglyoxylique en présence d'alcoïdes.

15 heures, (8) J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy et U. Hong Ly (Poitiers) :
Réarrangement diénone-phénol et phénol-phénol en milieu hyperacide.

15 h 20, (9) J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy et G. Joly (Poitiers) :
Réduction homogène en milieu hyperacide.

15 h 40, (10) P. Courtot et R. Rumin (Brest) :
Effet de longueur d'onde sur les processus photochimiques concurrents chez le diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5.

16 heures, (11) C. Betizeau, Mme G. Leclercq et R. Maurel (Poitiers) :
Activité de catalyseur bimétalliques Pt-Re.

16 h 40, (12) G. Perot, M. Guisnet et R. Maurel (Poitiers) :
Immérisation cis-trans et de position des oléfines sur catalyseurs acides : détermination du mécanisme par réaction de butènes marqués au deutérium.

17 heures, (13) F. Larher et J. Hamelin (Rennes) :
Extraction et caractérisation de l'acide β -triméthylaminopropionique dans les rameaux de Limonium Vulgare Mill.

17 h 20, (14) M. Joucla, Mme D. Grée et J. Hamelin (Rennes) :
Double sens d'addition de nitrones à des oléfines activées. Essai d'interprétation théorique.

17 h 40, (15) M. Ferrey, A. Robert et A. Foucaud (Rennes) :
Hydroxy-4 thiazoles; cycloaddition avec le maléate et le fumarate de méthyle.

18 heures, (16) Y. N'Guessan (Nantes) :
Étude théorique de la réactivité des vinylogues de thioamides.

18 h 20, (17) O. Riobé (Angers) :
Préparation d'alkyl-2 dihydropyranes isomères.

Samedi 9 mars

3^e thème : Synthèse organique : ylures et composés de coordination.

9 heures, (18) M. Vaultier, D. Danion, R. Danion-Bougot, J. Hamelin et R. Carrié (Rennes) :
Réaction d'une aziridine ylure d'azométhine potentiel, avec quelques anions ambivalents.

9 h 20, (19) M. Birkofer (Dusseldorf) :
Hétérocycles C-siliciés.

9 h 40, (20) C. Gadreau et A. Foucaud (Rennes) :
Action des phosphoranes sur des nitriles : formation d'iminophosphoranes et transposition.

10 heures, (21) A. Vessières et P. Dixneuf (Rennes) :
Complexes métalliques de molécules organiques à carbonyle insaturé. Accès, propriétés et réactivité.

10 h 20, (22) D. Mourot et H. Patin (Rennes) :
Sels de ferrocenyl iminium : synthèse et propriétés.

11 heures, Conférence de M. J. Tirouflet (Université de Dijon) :
(Titre non encore précisé).

Division de chimie minérale

(Résumés page 71)

Vendredi 8 mars

9 h 15, (1) F. Menil (Bordeaux) :
Quelques applications de l'effet Mössbauer à la chimie du solide.

10 h 05, (2) A. Verbaère et M. Tournoux (Nantes) :
Stéréochimie du thallium I dans des composés oxygénés ternaires.

10 h 50, (3) B. Frit (Limoges) :
Synthèse et étude structurale de tellurates inédits de bismuth.

11 h 10, (4) J. Lucas, J. Pannetier, D. Bernard (Rennes) :
Nouveaux pyrochlores thio et oxyfluorés de Hg^{II}.

11 h 30, (5) M. Kuchen :
Chemisorptions chromatographie.

11 h 50, (6) Mlle Debelle, A. Hardy et P. Gravereau (Poitiers) :
Structure cristalline du chromate de fer et de potassium monohydraté.

12 h 10, (7) A. Bourreau, I. Guillaune et G. Valensi (Poitiers) :
Essai de détermination des températures de vitrification des solutions de soude et de potasse par conductimétrie.

14 h 30, Conférence de M. N. Bartlett :
Structure et liaison chimiques des composés de gaz rares.

15 h 40, (8) J. Ravez (Bordeaux) :
La ferroélectricité appliquée au cas des composés à structure bronzes oxygénés de tungstène quadratiques.

16 h 30 à 16 h 40, Pause.

16 h 40, (9) M. Danot, P. Molinie et J. Rouxel (Nantes) :
Problèmes posés par l'insertion de cations paramagnétiques et de molécules dans les structures lamellaires TS₂.

17 h 30, (10) Mme C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent (Rennes) :
Le cluster octaédrique Me₈.

18 h 15, (11) R. Marchand, C. Hamon et J. Lang (Rennes) :
Préparation et étude structurale d'iodopnictures alcalinoterreux.

18 h 40, (12) P. J. Bonnet, M. Onillon, G. Le Flem et J. Perrin (Bordeaux) :
Pression partielle d'oxygène et synthèse minérale.

Samedi 9 mars

8 h 30, (13) J. P. Doumerc et M. Pouchard (Bordeaux) :
Stabilisation du tungstène + V dans des composés oxygénés : le tungstate (+ V) AlWO₄.

9 heures, (14) A. Guette et R. Naslain (Bordeaux) :
Sur la cristalochimie des tétraborures et de quelques phases riches en bore.

9 h 25, (15) P. Molinie, D. Jérôme et J. Rouxel (Nantes) :
Mesures supraconductrices et chimie dans quelques séries dérivées des chalcogénures TX₂ de niobium et tantale.

9 h 50, (16) Mlle J. Merey et A. Cointot (Poitiers) :
Comparaison entre les variations de résistance électrique et les propriétés d'adsorption d'un carbone microporeux.

10 h 15, (17) Mlles M. C. Veyssières et M. Dubicq et M. A. Cointot (Poitiers) :
Absorption en phase gazeuse d'hydrocarbures et de leurs mélanges binaires par le zéolithe 5A.

10 h 40, (18) Y. Laurent, R. Marchand et J. Lang (Rennes) :
Nitrures et oxynitrures à structure tétraédrique normale.

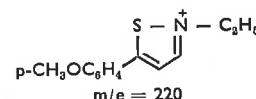
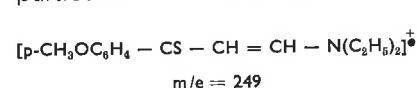
11 heures, Conférence de M. Oudar (Paris) :
Absorption des gaz sur les métaux : aspects thermodynamiques et structuraux.

Résumés des communications

A. Chimie organique

1. *Spectrométrie de masse dans les séries 2H-dihydro-3,4 thiopyranniques et 2H-thiopyranniques, par J. P. Pradère*

Les N,N-diéthylamino-4 p-anisyl-6 2H-dihydro-3,4 thiopyranes substitués en 3 par un groupement amido ou cyano subissent une rupture de cycle du type rétro Diels-Alder conduisant à l'ion $m/e = 249$. L'analyse de la décomposition de ce fragment donne des résultats comparables à ceux obtenus par Duguay (communication personnelle) lors de la fragmentation du vinylogue de thioamide correspondant. La fragmentation du métastable $m/e = 249$ conduit au fragment $m/e = 216$ (pic de base du spectre à $M - 86$). La fragmentation des métastables $m/e = 216$ et $m/e = 220$ a été plus particulièrement étudiée.

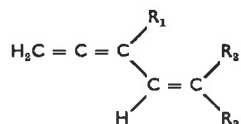


Dans la fragmentation du *p*-anisyl-6 cyano-3 2H-thiopyranne, le pic moléculaire est le pic de base. L'ion moléculaire fournit l'ion thiopyrylium correspondant par perte d'hydrogène ainsi que les fragments $m/e = 214, 196$ et 171 pour lesquels nous proposerons des structures. Lorsque les 2H-thiopyranes sont substitués par un groupement carbonylé, le pic de base apparaît le plus fréquemment à $m/e = 203$ et correspond à l'ion *p*-anisyl-6 thiopyrylium. On note aussi la présence d'ions bichargés.

(Laboratoire de chimie organique 2, Nantes)

2. Étude par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone-13 de vinylallènes, par F. Lefevre *, Mme M. L. Martin * et H. Lebaill **

Ayant déterminé le signe des constantes de couplage J_{HH} à longue distance dans des cumulènes, nous avons examiné le problème de la transmission des couplages en série vinylallénique dans des composés du type



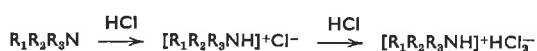
R_1, R_2 et R_3 étant soit un proton, soit un méthyle. Les signes des différents nJ sont conformes aux prévisions théoriques. Des couplages ${}^7J_{HH}$ de l'ordre de $1,50$ Hz sont mis en évidence.

Les déplacements chimiques ${}^{13}\text{C}$ et plusieurs types de couplages $J_{\text{C}\sim\text{H}}$ seront discutés en comparaison notamment avec des systèmes diéniques.

(* Laboratoire de chimie organique physique, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., n° 315, U.E.R. de Chimie, B.P. 1044, 44000 Nantes et ** Service de Résonance magnétique de haute résolution, C.E.N., Saclay)

3. Formation et structure d'hydrogénodichlorures d'alkylammonium par J. Cousseau et L. Gouin

L'action du chlorure d'hydrogène à l'état gazeux sur des amines tertiaires permet d'obtenir, après formation des chlorhydrates, des composés liquides relativement stables qui sont les hydrogénodichlorures correspondants, d'où la séquence réactionnelle :



L'identification de l'anion HCl_2^- est tirée de résultats obtenus notamment en spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire de ${}^{35}\text{Cl}$ et de résonance magnétique nucléaire de ${}^1\text{H}$.

Ces résultats montrent en outre que dans ces composés l'anion HCl_2^- possède une structure dissymétrique, stabilisée par liaison hydrogène entre le cation $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}]^+$ et l'anion HCl_2^- .

(Faculté des Sciences, Angers)

4. Modes normaux de vibrations de l'acide benzoïque et du benzoate de méthyle, par P. Caillet

Dans le but de déterminer les vibrations normales et les constantes de force de liaison du benchrotrénoate de méthyle (benzoate de méthyle chrome tricarbonyle) et de ses dérivés, nous avons d'abord entrepris l'analyse des spectres de vibrations de l'acide benzoïque monomère et du benzoate de méthyle, dont nous présentons les résultats aujourd'hui.

La détermination du champ de force de valence effectuée selon la méthode de Wilson permet, en particulier, de préciser la nature des modes normaux de vibration et les attributions des bandes infrarouge et des raies Raman par le calcul de la distribution de l'énergie potentielle pour chacune des fréquences observées.

(Laboratoire de chimie minérale B, Équipe associée au C.N.R.S. 139, avenue du Général-Leclerc, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex)

5. Structure cristalline et moléculaire du 1-(N-fluoro, N-tertiobutyle) amino-2,4,6 trinitrobenzène $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_4\text{F}$, par F. Dutragne *, C. Michaud *, P. Batail ** et D. Grandjean **

La structure du 1-(N-fluoro, N-tertiobutyle) amino-2,4,6 trinitrobenzène a été déterminée par étude d'un monocristal aux R.X.

Le composé cristallise avec quatre molécules dans une maille élémentaire de symétrie $\text{P}2_1/\text{c}$. L'enregistrement des intensités diffractées a été réalisé sur diffractomètre automatique Nonius CAD 4, et la structure, résolue par une méthode directe, a été affinée par moindres carrés jusqu'aux valeurs $R = 0,050$ et $R'' = 0,041$ pour 2 208 réflexions indépendantes.

La discussion de la structure moléculaire est présentée : on observe des disparités entre les longueurs et les angles de liaisons du cycle benzénique plan; les trois liaisons de l'atome d'azote ne sont pas coplanaires et la longueur de la liaison N—F est de $1,437$ (1) Å.

L'empilement intermoléculaire est discuté.

(* Centre d'étude de Vaujourn, B.P. n° 7, 93270 Sevran et ** Laboratoire de cristallographie, U.E.R. « Structure et propriétés de la matière » Avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cédex)

6. Obtention d'amidines $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}=\text{C}(\text{R})\text{—N}(\text{CH}_2\text{—R}')_2$ par synthèse organométallique. Étude R.M.N. de leur comportement dynamique, par Mme L. Miginiac *, J. Pornet *, M. L. Filleux **, N. Nault **, J. P. Dorie ** et G. J. Martin **

Il est montré que les amidines $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}=\text{C}(\text{R})\text{—N}(\text{CH}_2\text{—R}')_2$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, n\text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}=\text{CH—CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$, peuvent être préparées par action d'organométalliques

($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Li}$) saturés, phénilyques et allyliques sur les iso-urées $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}=\text{C}(\text{OR}'')\text{—N}(\text{CH}_2\text{—R}')_2$ et les guanidines $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}=\text{C}[\text{N}(\text{CH}_2\text{—R}')_2]_2$; les caractères généraux de cette réaction sont examinés.

Des barrières de rotation ont été mises en évidence par R.M.N. dans cette série de composés. Dans certains cas, les phénomènes de coalescence peuvent être étudiés conjointement par résonance de ${}^1\text{H}$ et de ${}^{13}\text{C}$, ce qui permet d'éprouver la précision de cette dernière méthode. La résonance du ${}^{13}\text{C}$ permet par ailleurs l'étude d'une barrière faible dans le cas du composé $\text{R} = \text{CH}=\text{CH—CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$ et donne accès au paramètre ΔG^0 dans des composés pour lesquels les méthyles étaient isochrones en résonance de ${}^1\text{H}$.

(* Synthèse organique, Université de Poitiers et ** Chimie organique physique, Université de Nantes)

7. Synthèse asymétrique par voie électrochimique. Réduction de l'acide phénylglyoxylique en présence d'alcaloïdes, par M. Jubault

La réduction électrochimique de l'acide phénylglyoxylique, effectuée sur cathode de mercure et en présence de bases naturelles optiquement actives, conduit

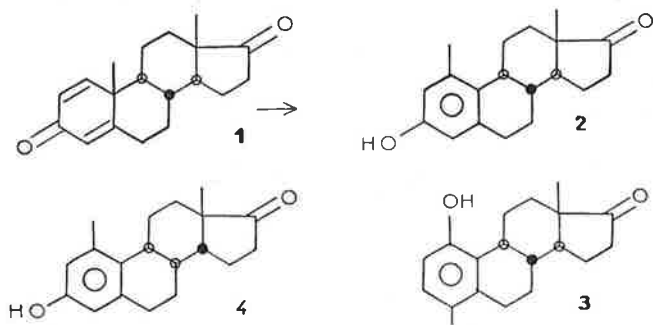
préférentiellement à l'un des énantiomères de l'acide mandélique avec un rendement optique qui peut dépasser 20 %.

Influence de l'inducteur (nature et concentration) et des autres paramètres expérimentaux (température, solvant, pH, potentiel de travail, agitation). Discussion des mécanismes.

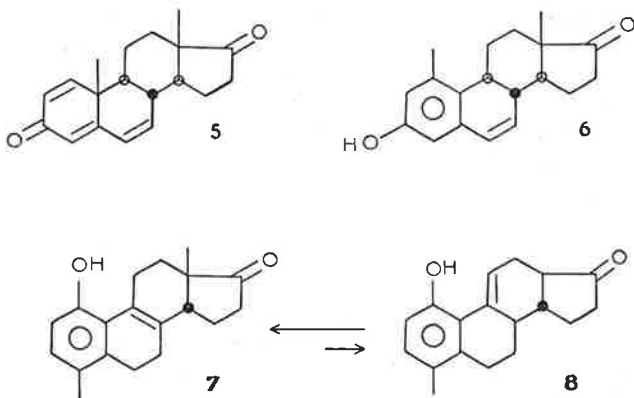
(Faculté des sciences de Rennes)

8. Réarrangement diénone-phénol et phénol-phénol en milieu hyperacide,
par J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy et Ung Hong Ly

Le réarrangement diénone-phénol de l'androstadiène-1,4 dione-3,17 **1** conduit en milieu acide classique aux phénols **2** et/ou **3** suivant les conditions opératoires. En milieu hyperacide, la diénone **1** conduit principalement au mélange des phénols **2** et **3** (rapport ~ 8/2). Le phénol **2** s'isomérise rapidement et quantitativement dans le milieu pour conduire au phénol **4**. L'étude cinétique de la réaction a été effectuée.



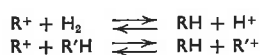
La triénone **5** conduit, en milieu acide classique, exclusivement au phénol **6**, alors qu'en milieu hyperacide on observe une réaction totalement différente conduisant au mélange équilibré des phénols **7** et **8**.



(U.E.R. de chimie, Poitiers, Lab. de chimie XII)

9. Réduction homogène en milieu hyperacide,
par J. C. Jacquesy, Mme R. Jacquesy et G. Joly

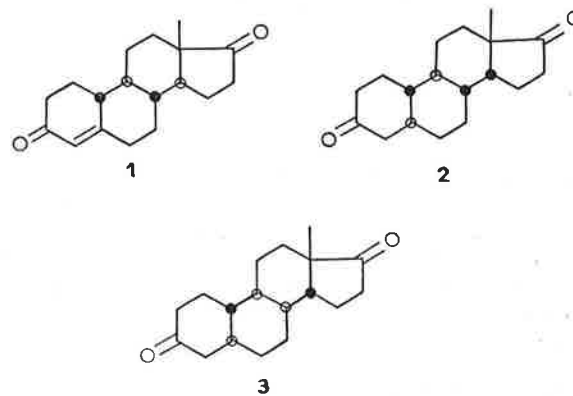
La réduction d'ions carbénium par des donneurs d'hydrogène en milieux hyperacides constitue une méthode de réduction homogène de systèmes insaturés.



En série stéroïde, l'énone **1** conduit ainsi avec de bons rendements aux cétones saturées **2** et **3**. L'utilisation de réducteurs deutériés permet de préciser que c'est sur un

ion carbénium situé en position 8 que s'effectue la réduction.

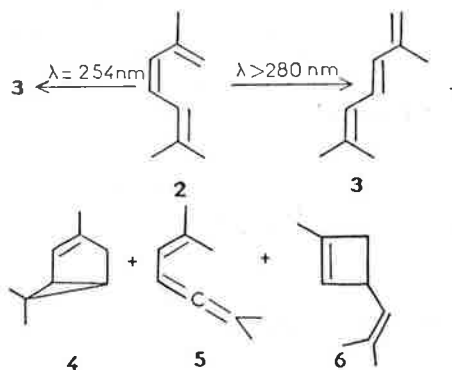
Cette nouvelle réaction permet donc l'introduction spécifique de deutérium en une position difficilement accessible par les méthodes usuelles.



(U.E.R. de chimie, Poitiers, Lab. de chimie XII)

10. Effet de longueur d'onde sur les processus photochimiques concurrents chez le diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5,
par P. Courtot et R. Rumin

Lors de l'irradiation du Z-diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5 **2**, nous avons mis en évidence un fort effet de la longueur d'onde d'excitation : en utilisant les radiations de $\lambda > 280$ nm, on obtient un mélange des 4 photoisomères **3**, **4**, **5** et **6**, par contre en irradiant à 254 nm, il se forme essentiellement l'isomère **3**.



(Laboratoire de chimie organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le-Gorgeu, 29283 Brest Cédex)

11. Activité de catalyseurs bimétalliques Pt — Re,
par M. C. Betizeau, Mme G. Leclercq et M. R. Maurel

On a comparé l'activité de catalyseurs Pt — Re sur Al_2O_3 à divers teneurs en Re pour les réactions d'hydrogénation du benzène, de déshydrogénation du triméthyl-1,1,3 cyclohexane, d'hydrogénolyse du cyclopentane, d'hydrogénolyse du butane et d'échange benzène-deutérium. Les courbes représentant les variations des activités en fonction de la composition du catalyseur ont des allures variables selon la réaction utilisée.

Les mesures d'activités effectuées sur des mélanges mécaniques de Pt — Al_2O_3 et Re — Al_2O_3 ont donné des résultats analogues à ceux obtenus avec les catalyseurs bimétalliques, mais seulement lorsque les catalyseurs Pt — Al_2O_3 et Re — Al_2O_3 ont été réduits ensemble. On avancera et discutera quelques hypothèses pouvant rendre compte de l'ensemble des résultats.

(Laboratoire de catalyse organique, E.R.A. au C.N.R.S., Université de Poitiers)

12. *Isomérisation cis-trans et de position des oléfines sur catalyseurs acides : détermination du mécanisme par réaction de butènes marqués au deutérium, par MM. G. Perot, M. Guisnet et R. Maurel*

Les butènes 2 *cis* et *trans* 2,3 d_2 et 1,4 d_6 ont été préparés sélectivement et on a étudié leur transformation sur alumine à 250 °C et sur silice-alumine à 85 °C. La mesure de leur vitesse d'isomérisation en compétition avec un étalon interne a permis de chiffrer l'effet isotopique du deutérium dans chaque position. La répartition du deutérium a été déterminée par spectrométrie de masse. Les résultats montrent que l'isomérisation de position ne se fait pas par un transfert intramoléculaire du proton et fait appel aux sites de Brønsted des catalyseurs tandis que l'isomérisation *cis-trans* se fait au moins partiellement de façon intramoléculaire.

(Laboratoire de catalyse organique, E.R.A. au C.N.R.S., Université de Poitiers)

13. *Extraction et caractérisation de l'acide β -triméthylaminopropionique dans les rameaux de Limonium vulgare Mill, par F. Larher et J. Hamelin*

L'acide β -triméthylaminopropionique présent dans les rameaux de *Limonium vulgare* est isolé sous forme de chlorhydrate par chromatographie et électrophorèse. Son identification est réalisée par étude des spectres (I.R., R.M.N., masse) et par comparaison avec un échantillon préparé d'une manière univoque.

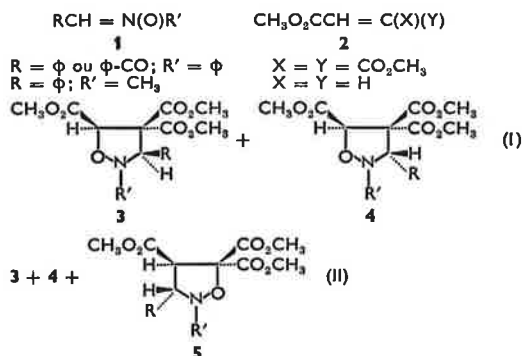
L'identification de cette bêtaïne permet de rendre compte de la présence de triméthylamine dans les extraits obtenus à partir de *L. vulgare* et ainsi d'aborder l'étude du métabolisme des composés à ammonium quaternaire dans cette plante. Cette bêtaïne peut former un ester avec la choline qui elle-même a été identifiée.

(Laboratoire de biologie végétale, U.E.R. des Sciences Biologiques, Université de Rennes et Groupe de recherche de physicochimie structurale, U.E.R. S.P.M., Université de Rennes)

14. *Double sens d'addition de nitrones à des oléfines activées. Essai d'interprétation théorique, par M. Joucla *, Mme D. Grée ** et J. Hamelin ***

L'addition de quelques nitrones 1 à l'oléfine 2, $X = Y = \text{CO}_2\text{CH}_3$, conduit à des résultats différents suivant les conditions de la réaction :

A température ambiante, on observe la formation des isoxazolidines épimères 3 et 4 (I).



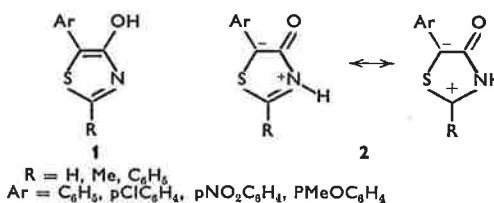
A l'ébullition du benzène on observe la formation d'une isoxazolidine résultant de l'orientation inverse 5 dont la stéréochimie est précisée (II). Le contrôle cinétique dans le premier cas et thermodynamique dans le second est établi et la réversibilité de la réaction est mise en évidence.

Lors de l'addition à l'oléfine 2 $X = Y = \text{H}$, on obtient quatre isoxazolidines : (deux épimères pour chaque sens d'addition). Les calculs des coefficients et des énergies des orbitales, des nitrones et des oléfines effectués par la méthode INDO, permettent de discuter le sens d'addition et la stéréochimie de l'approche de l'oléfine par le dipôle.

(* Laboratoire de recherche du S.E.A.R.A., rue Fonteneau, 49000 Angers et ** Groupe de recherches de physicochimie structurale, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex)

15. *Hydroxy-4 thiazoles; cycloaddition avec le maléate et le fumarate de méthyle, par M. Ferrey, A. Robert et A. Foucaud*

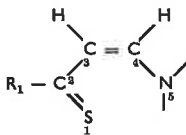
Les hydroxy-4 thiazoles 1 sont préparés par action d'un thioamide sur un dicyano-2,2 oxirane. Ces composés 1 existent en solution (chloroforme, acétone) sous une forme hydroxy prédominante. Le maléate et le fumarate de méthyle s'additionnent sur ces composés. Les produits de cycloaddition obtenus pourraient résulter soit d'une réaction de Diels et Alder sur la forme 1, soit d'une cycloaddition dipolaire-1,3 sur la forme tautomère 2. La structure des composés obtenus est discutée. On montre que l'addition est bien stéréospécifique.



(Groupe de chimie structurale, Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex)

16. *Étude théorique de la réactivité des vinylogues de thioamides, par Yao N'Guessan*

Les vinylogues de thioamides subissent des réactions d'alkylation, de transamination et des réactions de type Diels-Alder. Nous avons tenté d'aborder le problème du point de vue théorique, en effectuant des calculs de type Hückel et CNDO/2.

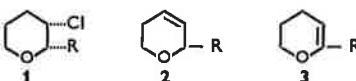


Nous avons confronté les résultats expérimentaux avec ceux obtenus par les calculs et montré que les transaminations s'opéraient par une attaque nucléophile sur le centre 4. La plupart des réactions de Diels-Alder ont été expliquées en appliquant la théorie de la réactivité de Klopman.

(Laboratoire de chimie organique 2, Université de Nantes)

17. *Préparation d'alkyl-2 dihydropyranes isomères, par O. Riobé*

Reprenant d'anciens travaux, on réexamine à la lumière des méthodes physiques actuelles (R.M.N., C.P.V., C.C.M...) la structure des alkyl-2 chloro-3 tétrahydropyranes 1 et les produits résultant de leur déshydrohalogénéation par la potasse et le *t*-butylate de K.

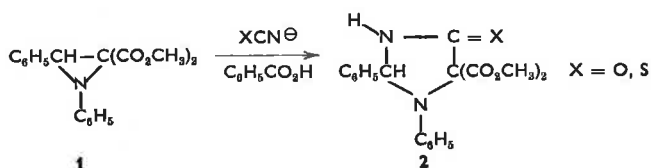


Les dihydropyrannes isomères sont dosés par R.M.N., et les isomères **2** sont séparés, tandis que les isomères **3** sont synthétisés à l'état pur par une voie nouvelle.

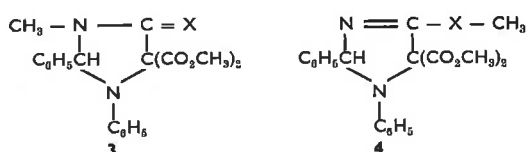
(Équipe de recherche C.N.R.S. n° 14, Laboratoire de synthèse et électrochimie organiques, Université Catholique de l'Ouest, B.P. 858, 49005 Angers Cédex)

18. Réaction d'une aziridine ylure d'azométhine potentiel, avec quelques anions ambivalents, par M. Vaultier, D. Danion, R. Danion-Bougot, J. Hamelin et R. Carrie

L'addition des ions cyanate et thiocyanate avec l'aziridine **1**, conduit aux hétérocycles **2**. Ces derniers



méthylés à l'aide de CH_2N_2 donnent le mélange des composés **3** et **4**.

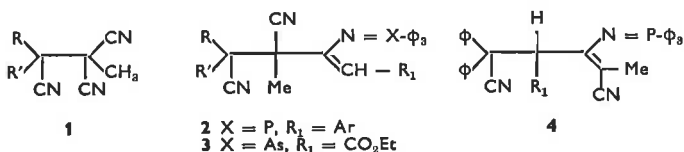


L'étude des spectres (I.R., R.M.N. et masse) des composés **2**, **3** et **4** permet d'établir la structure de **2**. La synthèse univoque des composés **3** est effectuée par cycloaddition de l'ylure d'azométhine dérivé de **1** aux isocyanate et isothiocyanate de méthyle. Le mécanisme de la réaction est discuté. L'étude d'autres anions ambivalents est abordée.

(Groupe de recherches de physicochimie structurale, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex)

20. Action des phosphoranes sur des nitriles : formation d'imino-phosphoranes ; transposition, par C. Gadreau et A. Foucaud

L'action des ylures du phosphore sur les nitriles a été relativement peu étudiée. Nous avons examiné l'action des ylures $\varphi_3\text{P} = \text{CH} \cdot \text{Ar}$ sur les nitriles peu activés **1**. On obtient ainsi un iminophosphorane **2** isolable. Mais dans le cas où $\text{R} = \text{R}' = \varphi$, la réaction s'accompagne d'une transposition du groupe $\varphi_2(\text{CN})\text{C}$ et donne un nouveau iminophosphorane **4**. L'ylure $\varphi_3\text{P} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{Et}$ ne réagit pas avec les nitriles **1**, mais l'ylure d'arsenic $\varphi_3\text{As} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{Et}$ réagit aisément en donnant la triphénylarsine imine **3**.

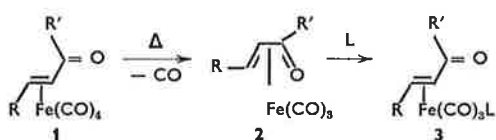


(Groupe de chimie structurale, Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cédex)

21. Complexes métalliques de molécules organiques à carbonyle α, β -insaturé. Accès, propriétés et réactivité, par A. Vessières et P. Dixneuf

L'action de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sur des squelettes $\text{>C} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$ conduit aux complexes **1**. Nous avons préparé des

dérivés **3** pour stabiliser la liaison métal-ligand organique. Le processus utilisé est basé sur la formation, suivie de déplacement, du ligand carbonyle π dans les complexes **2**.



Nous avons obtenu de bons résultats avec $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$. L'influence du ligand est décelable par I.R. ($\nu \text{ CO}$) et de façon plus précise par R.M.N. des protons éthyléniques. L'avantage supplémentaire du ligand PMe_2Ph est de présenter une nette diastéréotopie de ses groupements méthyliques.

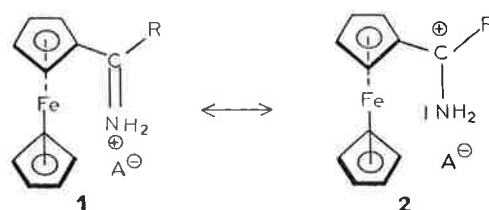
Nous aborderons les premiers résultats concernant la modification, par complexation, de la réactivité du squelette vis-à-vis de l'addition 1,2.

(Laboratoire de chimie des organométalliques, Université de Rennes, 35031 Rennes Cédex)

22. Sels de ferrocénylimminium : synthèse et propriétés, par D. Mourot et H. Patin

On obtient rapidement et avec d'excellents rendements des sels de ferrocénylimminium en réduisant des oximes α -ferrocéniques par TiCl_3 .

Leur structure établie par les méthodes physico-chimiques correspond, selon nous, à la stabilisation d'une entité mésomère des ions α -ferrocénylcarbonium.



Nous décrivons quelques propriétés chimiques de ces nouveaux dérivés que l'on interprète en considérant des attaques nucléophiles sur l'entité **2**.

(Laboratoire de chimie des organométalliques, Université de Rennes I, 35031 Rennes Cédex)

B. Chimie minérale

1. Quelques applications de l'effet Mössbauer à la chimie du solide, par F. Ménéil

Depuis sa mise en évidence par R. Mössbauer en 1958, le phénomène d'absorption résonnante de rayons γ sans recul a connu un développement spectaculaire dans des domaines extrêmement variés et en particulier dans celui de la chimie du solide. Nous traiterons plus spécialement les composés du fer qui fournissent les meilleurs exemples d'applications de l'effet Mössbauer à la chimie du solide.

Les valeurs des paramètres Mössbauer reflètent les interactions entre le noyau, les électrons et le réseau environnants. Elles permettent de préciser d'une manière générale le degré d'oxydation du fer, son état de spin, le degré de covalence des liaisons fer-ligand, l'existence d'une distorsion du site cristallographique dans lequel est situé le fer, la présence de couplages magnétiques.

Dans certaines structures, il est également possible d'obtenir des informations sur la distribution des ions

au sein du réseau : phénomènes ordre-désordre, répartition du fer dans les sites octaédriques et tétraédriques des grenats, des spinelles, mise en évidence de clusters...

L'inconvénient majeur de l'effet Mössbauer est lié au nombre limité d'isotopes résonnants. Il est cependant possible de généraliser dans une certaine mesure l'effet Mössbauer à des composés ne contenant pas d'isotope résonnant en dopant ces composés avec un élément Mössbauer.

Ces différentes applications de l'effet Mössbauer seront illustrées par quelques exemples significatifs extraits des travaux effectués au laboratoire depuis quelques années.

(Service de chimie minérale structurale, Université de Bordeaux I)

2. Stéréochimie du thallium I dans des composés oxygénés ternaires,

par A. Verbaère et M. Tournoux

La détermination de la structure de plusieurs phases du type $Tl_2M_2O_7$ a été effectuée au laboratoire.

L'examen de l'environnement par l'oxygène des atomes de thallium I révèle une tendance marquée de cet élément à exercer des coordinences faibles, comprises entre 2 et 5. C'est le cas par exemple des phases Tl_3BO_3 , Tl_4O_3 , Tl_2TiO_3 , Tl_2SnO_3 , Tl_5SbO_5 dans lesquelles le doublet solitaire de Tl^I joue un rôle stéréochimique qui rapproche le thallium des éléments lourds des groupes B. La composition semble être un facteur influant sur le comportement du doublet du thallium; ainsi, pour une teneur en thallium I relativement faible, l'étude de phases de type hollandite permet de rapprocher par leur stéréochimie le thallium et le rubidium.

(Laboratoire de chimie minérale B, U.E.R. de chimie, Université de Nantes, B.P. 1044, Nantes Cédex)

3. Synthèse et étude structurale de tellurates inédits de bismuth,

par B. Frit

L'action de l'oxygène sur les tellurites de bismuth a permis de mettre en évidence, outre un composé inédit $Bi_2Te_2O_8$ où coexistent tellure IV et tellure VI, deux tellurates, $Bi_6Te_2O_{15}$ et Bi_2TeO_6 . La stabilité thermique et les caractéristiques structurales de ces nouvelles phases cristallines ont été précisées. La structure cristalline de Bi_2TeO_6 a été déterminée par analyse du spectre X de poudre et affinée par une méthode de moindres carrés jusqu'à un coefficient $R = 0,054$. Elle est très voisine de celles des composés homologues Bi_2MoO_6 et Bi_2WO_6 . Sa non polarité (groupe spatial $Cmca$) exclut toute possibilité de ferroélectricité. Le rôle stéréochimique du doublet solitaire du bismuth a été mis en évidence.

(Laboratoire de chimie structurale, U.E.R. des sciences, 123, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges)

4. Nouveaux pyrochlores thio et oxyfluorés de Hg^{II} ,

par J. Pannetier, D. Bernard et J. Lucas

De nouveaux composés $Hg_2M_2F_6S$ et $Hg_2M_2F_6O$ ($M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$) ont été synthétisés. Ils présentent tous une structure pyrochlore cubique ($Fd3m$) à l'exception des composés au cuivre II qui montrent une distorsion rhomboédrique. La structure de quelques composés a été déterminée à partir de mesures d'intensité diffractées sur poudre; le paramètre de position anionique x (48f) varie entre .315 et .318. Les distances $Hg - O$ et $Hg - F$ sont supérieures aux distances habituellement

observées, mais les distances $Hg - S$ sont plus petites que celles déterminées pour HgS .

(Laboratoire de chimie minérale D, Équipe associée au C.N.R.S., Université de Rennes, Avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cédex)

6. Structure cristalline du chromate de fer et de potassium monohydraté,

par Mlle V. Debelle, P. Gravereau et A. Hardy

La détermination de la structure cristalline de $KFe(CrO_4)_2 \cdot H_2O$ fait partie de l'étude structurale des composés de formule générale $M^I Fe(CrO_4)_2 \cdot nH_2O$. La maille, monoclinique, a pour paramètres : $a = 9,363 \text{ \AA}$, $b = 5,498 \text{ \AA}$, $c = 7,667 \text{ \AA}$ et $\beta = 101,11^\circ$; le groupe d'espace est $P 2_1/m$ et $Z = 2$. L'affinement de la structure sur la base de l'isotypie avec le sulfate correspondant, la krausite, conduit à un facteur $R = 0,107$.

La structure est constituée de chaînes $n[Fe_2(CrO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ suivant la direction $[010]$ reliées entre elles par les ions potassiums et des liaisons hydrogène.

(Laboratoire de cristallographie minérale, Groupe de recherches de chimie physique de la combustion, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

7. Essais de détermination des températures de vitrification des solutions de soude et de potasse par conductimétrie,

par A. Bourreau, I. Guillaume et G. Valensi

Dans un travail antérieur, ces températures de vitrification ont été déterminées sur des solutions aqueuses d'halogénures alcalins à l'aide de mesures de conductivité. Cette même méthode a été étendue à des solutions de soude et de potasse entre -20 et $+40^\circ C$ pour des concentrations allant de 0,1 M à la saturation.

Outre la température de vitrification, nous avons pu calculer les énergies d'activation.

(Laboratoire de thermodynamique chimique et électrochimie « Chimie I », 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

8. La ferroélectricité appliquée au cas des composés à structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques »,

par J. Ravez

Dans une première partie l'auteur rappelle les caractéristiques générales des composés ferroélectriques, les diverses familles présentant de telles propriétés, l'origine de la polarisation spontanée et indique quelques applications de ces matériaux.

La seconde partie est consacrée au cas des phases de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ». Les propriétés ferroélectriques sont reliées aux distorsions structurales. Ces phases présentent un grand intérêt pour les applications en ferroélectricité et en optique non linéaire en raison des températures de Curie et des rendements harmoniques élevés.

(Service de chimie minérale structurale, Université de Bordeaux I)

9. Problèmes posés par l'insertion de molécules et de cations paramagnétiques dans les structures lamellaires TS_2 ,

par M. Danot, P. Molinie et J. Rouxel

Après une brève introduction sur les structures lamellaires des chalcogénures de transition, les édifices obtenus à la suite de réactions avec des éléments $3d$ sont interprétés en fonction d'une

perspective générale tenant compte du type de sites occupés et des problèmes de polytypisme.

Les questions qui se posent concernent notamment les limites de phases qui ne correspondent jamais à la saturation cristallographique de la structure, les problèmes de supraconductivité dans les structures « mille-feuilles » et l'interprétation des mesures électriques et magnétiques. Dans ce dernier cas, si des modèles simples peuvent être proposés dans le cas de NbS_2 , les phases T_xZrS_2 et T_xHfS_2 obligent à envisager la formation de clusters de zirconium et de hafnium, tandis que, pour les systèmes T_xTiS_2 , aucune interprétation satisfaisante ne saurait encore être avancée, notamment au sujet d'un type original de traînage magnétique en champ fort. Le problème de certaines structures unidimensionnelles sera évoqué.

(Laboratoire de chimie minérale A, Nantes)

10. Le cluster octaédrique Me_6 ,

par Mme C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent

Le cluster Me_6 se retrouve essentiellement dans les halogénures de molybdène, tungstène, niobium, tantale et les chalcogénures de molybdène. Ce cluster Me_6 est octaédrique : les distances $\text{Me} - \text{Me}$ sont du même ordre que dans le métal et l'état d'oxydation de l'élément Me peut varier de 1,83 à 3. Il est entouré de ligands qui peuvent ponter soit les faces de l'octaèdre pour former le motif (Me_6Y_8) ($\text{Y} = \text{halogène}$ ou chalcogène) (1, 2) soit les arêtes pour former le motif $(\text{Me}_6\text{X}_{12})$ ($\text{X} = \text{halogène}$).

Ces motifs sont entourés par des ligands dits « centrifuges » qui peuvent être pontant ou terminaux. On admet que ces motifs sont chargés positivement dans les halogénures, neutres dans les chalcogénures Mo_6Y_8 ($\text{Y} = \text{S, Se, Te}$) (2, 3), et chargés négativement dans les phases ternaires $\text{M}'\text{Mo}_6\text{Y}_8$ ($\text{M}' = \text{éléments métalliques}$) ($\text{Y} = \text{S, Se, Te}$) (4, 5).

(1) Mme C. Perrin, MM. M. Sergent et J. Prigent, *C.R. Acad. Sci.*, 1973, 277 C, 465.

(2) Mme O. Bars, MM. J. Guillevis et D. Grandjean, *J. Solid State Chem.*, 1973, 6, 335.

(3) M. Spiesser, Thèse, Nantes.

(4) R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent, *J. Solid State Chem.*, 1971, 3, 515.

(5) M. Sergent et R. Chevrel, *J. Solid State Chem.*, 1973, 6, 433.

(Université de Rennes, Équipe de recherche associée au C.N.R.S. n° 139, Laboratoire de chimie minérale B, Avenue du Général-Leclerc, 35 Rennes)

11. Préparation et étude structurale d'iodopnictures alcalinoterreux,

par R. Marchand, C. Hamon et J. Lang

L'étude des neuf systèmes $\text{M} - \text{Y} - \text{I}$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{Y} = \text{P, As, Sb}$) a été entreprise dans le but de préparer des pseudo-chalcogénures dans lesquels l'élément VI est remplacé par un couple $\text{V} + \text{VII}$. Deux séries de phases nouvelles, étroitement apparentées au type NaCl ont été mises en évidence. Les composés M_2YI cristallisent dans le système rhomboédrique (groupe spatial $\text{R}_3\bar{m}$) et sont un premier exemple de structure anti αNaFeO_2 . Les phases de composition variable $\text{M}_{3+x}\text{Y}_{1+x}\text{I}_{3-x}$ sont de symétrie cubique (groupe spatial $\text{I}_4\bar{3}2$) et constituent un nouveau type de surstructure NaCl . On décrira les deux structures en les plaçant dans une systématique

générale des structures normales et déficitaires dérivées de NaCl .

(U.E.R. « S.P.M. » Rennes, Laboratoire de chimie minérale C)

12. Pression partielle d'oxygène et synthèse minérale, par J. P. Bonnet, G. Le Flem, M. Onillon et J. Perrin

Les difficultés de réalisation et surtout de mesure ont fait que la variable importante que constitue la pression partielle de l'oxygène a été relativement négligée en synthèse minérale.

Il est actuellement possible, grâce aux électrolytes solides à conduction par les ions O^{2-} , de réaliser des piles de concentration qui permettent d'étudier systématiquement l'influence de cette variable sur les équilibres entre oxydes de métaux.

Le domaine d'application de la technique est très vaste : il va de la détermination des diagrammes de phases et des propriétés thermodynamiques à la définition de nouvelles conditions de synthèse, particulièrement précieuses pour les composés non stœchiométriques. Une illustration sera fournie à propos du système $\text{Fe} - \text{W} - \text{O}$.

(Laboratoire de chimie minérale structurale, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

13. Stabilisation du tungstène + V dans des composés oxygénés : synthèse et propriétés structurales et physiques du tungstate (+ V) AlWO_4 , par J. P. Doumerc et M. Pouchard

Le degré d'oxydation + V du tungstène est particulièrement peu stable, surtout dans les phases oxygénées. Sa stabilisation peut cependant être obtenue dans des phases à caractère métallique par suite de la formation de bandes antiliantes π^* (bronzes de tungstène). Le but de cet exposé est de montrer comment la formation de paires $\text{W} - \text{W}$ piégeant les électrons $5d^1(t2g)$ du tungstène, apporte également une stabilisation du réseau et permet ainsi l'existence de tungstates + V. La synthèse sous haute pression ainsi que la croissance cristalline de AlWO_4 illustre ces remarques que confirme une étude de ses propriétés structurales et physiques.

(Laboratoire de chimie minérale structurale, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

14. Sur la cristallographie des tétraborures et de quelques phases riches en bore, par A. Guette et R. Naslain

Le tétraborure de magnésium MgB_4 constitue au sein de la famille des phases MB_4 ($\text{M} = \text{Mg, Cr, Mn, Ln, Th, U}$) un nouveau type structural. Le trait le plus original de la structure de MgB_4 est sans aucun doute le fait qu'elle repose sur la présence de chaînes d'atomes de bore constituées de motifs pyramidaux à base pentagonale. Cette configuration pyramidale B_5 qui présente un pseudo-axe de symétrie d'ordre 5 est assez commune pour les borures très riches en bore et pour le bore lui-même mais n'avait jamais été signalée dans un borure de type MB_4 .

Tous les tétraborures possèdent un réseau tridimensionnel de bore construit à partir d'un motif structural spécifique. Dans CrB_4 et MnB_4 le motif carré B_4 est fortement individualisé, parallèlement la coordinence du bore est uniforme et égale à 4. Dans MgB_4 au contraire, les motifs pyramidaux B_5 sont partiellement condensés, ce qui préfigure déjà les polyèdres icosaédriques complexes des borures plus riches en bore. La condensation des motifs dans MgB_4 s'accompagne d'une forte élévation

de la coordinence du bore [coordinences 4(25 %), 5(50 %) et 6(25 %)]. Le cas des tétraborures de type ThB_4 est intermédiaire puisque les motifs octaédriques B_6 forment bien des chaînes sans qu'il y ait toutefois condensation directe.

MgB_4 est parmi les tétraborures celui qui, sur le plan structural, se rapproche le plus des phases très riches en bore. Une filiation structurale entre les motifs structuraux B_6 de MgB_4 , B_{12} de NaB_{15} , $\text{B}_{12}(\text{B}_6)_{12}$ du bore rh.β et $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ de YB_{66} sera décrite.

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 33405 Talence)

15. Mesures supraconductrices et chimie dans quelques séries dérivées des chalcogénures TX_2 de niobium et tantale,

par P. Molinie *, D. Jérôme ** et J. Rouxel *

Plusieurs auteurs ont réussi récemment des insertions moléculaires organiques dans NbS_2 . Cependant aucune étude structurale n'a été réalisée, on s'est contenté de mesurer les T_c de supraconductivité. Ces T_c sont peu élevées et sans intérêt. Par contre il y a dans la méthode une possibilité de découplage entre eux des différents feuilletts successifs, ce qui permettrait pour la première fois de proposer un traitement à deux dimensions des phénomènes de supraconductivité. Le phénomène inverse est obtenu en exerçant des pressions uniaxiales sur NbS_2 . A chaque fois les structures sont à déterminer. Nous réalisons par ailleurs de nouvelles insertions, en particulier de molécules minérales contenant des cations paramagnétiques. On sait en effet que le paramagnétisme détruit la supraconductivité. Cependant la destruction n'apparaît pas comme instantanée. Il existe une loi entre l'abaissement de la T_c et la concentration en ions paramagnétiques. La méthode se révèle actuellement le plus sûr moyen de dosage d'impuretés paramagnétiques dans NbS_2 ; elle nous permet par ailleurs d'étudier les phases $T_e\text{NbS}_2$, $T_e\text{NbSe}_2$, $T_e\text{TaS}_2$ et $T_e\text{TaSe}_2$. Enfin une transition supraconductrice est plus ou moins brutale (supraconducteurs de première ou deuxième espèce). Mais surtout nous notons que des fluctuations élargissant la transition prouvent l'existence éventuelle de plusieurs phases lamellaires de même composition mais de structures différentes. Ceci nous permet de reconnaître la présence de polytypes dans un matériau supraconducteur.

(* Chimie minérale A, Nantes et ** Physique du solide, Paris-Orsay)

16. Comparaison entre les variations de résistance électrique et les propriétés d'adsorption d'un carbone microporeux,

par Mlle J. Mery et M. A. Cointot

Les corrélations entre les variations de résistance électrique de carbone microporeux NC 35 et la masse de gaz adsorbée ont été établies pour la vapeur d'eau, l'anhydride carbonique, le méthane, l'ammoniac et l'anhydride sulfureux. Les mesures sont effectuées au moyen d'une thermobalance couplée à une cellule de mesure de résistance électrique traversée par le gaz.

Les isothermes d'adsorption et de résistance électrique obtenus présentent une allure différente pour tous les gaz, quelle que soit la température.

Pour les pressions supérieures à 10 torr, la théorie du remplissage en volume des micropores est vérifiée, tandis que pour une pression inférieure, le schéma de Langmuir semble s'appliquer. Les capacités d'adsorption décroissent dans l'ordre suivant des gaz considérés : azote, anhydride sulfureux, ammoniac, anhydride carbonique et méthane.

De la comparaison des courbes thermogravimétriques et des variations de résistance électrique, il ressort que la

mesure de résistance constitue une méthode de détection précise dès les très faibles pressions de gaz (dans un domaine inférieur à 1 torr); et le passage de quantité importante de ces gaz entraîne une saturation de l'échantillon du point de vue de la variation de résistance électrique.

(Groupe de recherches de chimie-physique de la combustion, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

17. Adsorption en phase gazeuse d'hydrocarbures et de leurs mélanges binaires par la zéolithe 5A, par Mlle M-C. Veyssière et M. Dubicq et M. A. Cointot

L'adsorption par la zéolithe 5 A d'éthane, propane et butane, puis de leurs mélanges binaires à différentes concentrations, a été étudiée par thermogravimétrie. Les isothermes d'adsorption des gaz purs ont été déterminées dans un domaine de pression allant de 1 à 400 torr, et dans un domaine de température compris entre -35°C et $+80^\circ\text{C}$. Les isothermes d'adsorption des mélanges binaires ont toutes été réalisées à 0°C . La connaissance des isothermes d'adsorption des gaz purs a permis, en faisant l'hypothèse d'une solution adsorbée idéale, de calculer les isothermes d'adsorption des mélanges binaires et de tracer les diagrammes : composition de la phase adsorbée en fonction de la composition de la phase gazeuse. La détermination directe, par volumétrie et chromatographie en phase gazeuse couplées, des compositions des phases gazeuse et adsorbée, confirme la validité de la méthode de calcul utilisée.

(Groupe de recherches de chimie physique de la combustion, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

18. Préparation et étude structurale de nitrures et oxynitrures à structure tétraédrique normale, par Y. Laurent, R. Marchand et J. Lang

Les méthodes de préparation peuvent se classer en trois catégories : action réciproque des nitrures simples, nitruration simultanée des éléments, action de l'ammoniac sur un oxyde double.

Les composés $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{N}_2$ et $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{N}_3$ présentent une structure qui dérive de celle de la wurtzite à l'exception de CaGeN_2 . Tous ces nitrures présentent un ordre cationique qui n'est pas toujours conservé dans les oxynitrures de zinc ou manganèse et de germanium. On peut établir un parallèle entre les nitrures et certains oxydes d'une part, entre les phosphures et arséniures, les sulfures et séléniures d'autre part.

(U.E.R. « S.P.M. » Rennes, Laboratoire de chimie minérale C)

Section de Rouen

Séance du mercredi 13 mars 1974

La prochaine réunion est fixée au mercredi 13 mars, à 16 heures, à l'I.N.S.C.I.R. Mlle Sylvie Boileau prononcera une conférence intitulée :

Études physicochimiques de dérivés organométalliques complexés par les macrohétérobicycles.

Les macrohétérobicycles découverts par J. M. Lehn et coll. sont d'excellents agents complexants des cations alcalins et permettent, pour cette raison, la dissolution des métaux alcalins et des sels correspondants dans des solvants de faible constante diélectrique. Les propriétés physicochimiques de ces solutions ont été étudiées par résonance paramagnétique électronique, par spectrophotométrie dans l'ultraviolet et le visible ainsi que par conductivité.

(Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université de Paris VI.)

Séminaire du jeudi 18 avril 1974

Le prochain Séminaire de la Société Chimique de France, organisé par la Division de chimie organique, aura lieu le jeudi 18 avril, à 14 h 30, à l'E.N.S.C.P.

(amphithéâtre A), 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris V^e.

Les deux conférences suivantes seront présentées :

Quelques aspects récents de la réactivité des combinaisons métaux alcalins-hydrocarbures aromatiques,
par M. Z. Welvart.

Trois aspects de la réactivité des combinaisons métaux alcalins-hydrocarbures aromatiques, radicaux anions stables, vont être examinés.

Le premier concerne leur comportement vis-à-vis des réactifs électrophiles. Ces radicaux anions réagissent dans les substitutions selon un processus de transfert d'électrons, ce qui rend possible le départ des groupements qui ne sont pas habituellement de bons groupes partants. Par ailleurs dans les substitutions et surtout dans les additions électrophiles, ces combinaisons conduisent à des intermédiaires peu stables dont l'évolution ultérieure détermine la nature et la proportion des produits formés.

Le second aspect concerne les conséquences indirectes de la formation des radicaux anions. La géométrie et par conséquent la réactivité de ces derniers sont souvent très différentes de ce que laissait prévoir la structure des hydrocarbures servant à leur préparation. Finalement, le troisième aspect se dégage des travaux récents de R.P.E., qui montrent la possibilité d'évolution des radicaux anions vers des nouvelles espèces plus stables. L'étude de ces transformations peut présenter un intérêt pour la synthèse.

(Groupe de recherche n° 12, C.N.R.S., 94 Thiais)

Substitution and elimination reactions which proceed via radical anions intermediates,
par N. Kornblum.

Substitution at a saturated carbon atom may occur by a multi-stage pathway involving radical anions and radicals as intermediates. Aside from the intrinsic interest which attaches to a new type of substitution process, these reactions are noteworthy for providing new and powerful means of synthesis : they occur readily under mild conditions, they give excellent yields of pure products and, in contrast to S_N2 displacements, they are rather insensitive to steric hindrance. Radical anion processes are, therefore, extraordinarily valuable for the synthesis of highly branched structures. A new olefin synthesis which makes available tetrasubstituted olefins, both symmetrical and unsymmetrical, will also be described; it provides pure products, free of isomeric olefins, and in excellent yields.

(Purdue University, Lafayette, Indiana 47907, U.S.A.)

Communiqués S.C.F.

**Assemblée générale annuelle
Nancy, 29, 30, 31 mai 1974**

L'Assemblée Générale de notre Société se tiendra cette année à Nancy dans les locaux du Centre Scientifique de Nancy-Vandœuvre.

Le programme général est le suivant :

Mercredi 29 mai

9 h 30, Assemblée Générale.

Allocution de M. le Recteur Pastour, Recteur de l'Académie de Nancy-Metz.

Rapport moral du Président.

Approbation des comptes de l'exercice 1973.

Remise des prix aux lauréats de la S.C.F.

11 heures, Conférence.

14 h 15, Communications.

15 h 30, Conférence de la Division de chimie analytique par M. Chovin.

16 h 45, Conférence de la Division de l'enseignement de la chimie par M. Lagarrigue.

18 heures, Réception offerte par M. le Recteur dans la Salle d'Honneur de l'Université, Cours Léopold.

Jeudi 30 mai

9 heures, Communications.

11 heures, Conférence plénière de M. Fischer, Prix Nobel.

14 h 15, Communications.

16 h 30, Conférence de la Division de chimie minérale par M. Guillemin.

19 h 30, Réception.

20 h 15, Banquet à l'hôtel de Ville de Nancy, Place Stanislas.

Vendredi 31 mai

9 heures, Communications.

11 heures, Conférence de la Division de chimie organique par M. Collmann.

14 h 15, Communications.

Division de chimie analytique

Électrodes spécifiques et membranes liquides

La Journée de conférences et de communications sur les propriétés fondamentales et les applications récentes des électrodes spécifiques à membranes et des membranes liquides, initialement prévue pour le mois de mai 1974, a été fixée définitivement au vendredi 13 septembre 1974 à Clermont-Ferrand. Pour tous renseignements, s'adresser à M. R. Gaboriaud, Physicochimie des solutions, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cédex 05.

Trente-deuxième Congrès du G.A.M.S.

Le 32^e Congrès du G.A.M.S. aura lieu, du 9 au 13 décembre 1974, au Parc des Expositions de la Porte de Versailles à Paris, avec la collaboration de la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France et du Groupe de chimie analytique de la Société de Chimie Industrielle, en même temps que le Salon du Laboratoire 1974 et l'Exposition de la Société Française de Physique.

Les thèmes retenus pour le Congrès sont les suivants :

1. *Progrès récents dans les méthodes spectrométriques et physicochimiques d'analyse,*
2. *Méthodes d'analyse des surfaces,*
3. *Acquisition de données et traitement des signaux.*

Les techniques considérées sont :
Méthodes de spectrométries atomique et moléculaire,
Spectrométrie de masse,
Diffraction X, électronique...
Chromatographie,
Méthodes de dilution isotopique,
Analyse par activation,
Analyse thermique,
Méthodes électrochimiques.

Les séances seront précédées de conférences plénières. Certains sujets pourront donner lieu à des tables rondes.

Les propositions de communications doivent parvenir, accompagnées du titre et d'un résumé (une page dactylographiée avec double interligne, sans tableaux de nombres, ni figures), *avant le 31 juillet 1974*, à l'adresse suivante : Secrétariat du G.A.M.S., Congrès, 10, rue du Delta, 75009 Paris.

Pour tout renseignement complémentaire, envoyer la correspondance à la même adresse (Tél. 285-39-13 et 285-39-52).

Groupe de thermodynamique expérimentale

Le Groupe organise en commun avec l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (A.F.C.A.T.) les prochaines « Journées de calorimétrie et d'analyse thermique » qui se tiendront les 9 et 10 mai 1974 à l'Université de Rennes I (Avenue du Général-Leclerc à Rennes-Beaulieu). Quatre sessions sont prévues avec les thèmes suivants :

Sessions 1-2

Étalonnage en calorimétrie et en A.T. : exposé, justification et estimation du niveau de confiance des différents procédés d'étalonnage utilisés en calorimétrie et A.T.

Session 3

Détermination par calorimétrie et analyse thermique des grandeurs thermodynamiques liées aux transformations de phases. Méthodes directes (A.C. et A.T.) et indirectes (mesure d'enthalpies, de chaleurs spécifiques, de chaleurs de dissolution...) de détermination des enthalpies de transformation.

Session 4

Communications libres : *calorimétrie et analyse thermique.*

Chaque session comprendra huit communications d'une durée de vingt minutes.

Les frais d'inscription à ces Journées sont fixés à 110 F. Une prochaine circulaire précisera le programme et les modalités d'inscription.

L'organisation de ces Journées a été confiée à J. P. Auffredic et C. Carel.

Pour tout renseignement, écrire au Secrétariat des Journées de calorimétrie et d'analyse thermique, Laboratoire de cristallographie, U.E.R. « S.P.M. », Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex.

Division de chimie organique

Journées de chimie organique 1974

Les Journées d'automne de chimie organique 1974 seront organisées du mercredi 18 au vendredi 20 septembre 1974 dans les locaux de l'Université de Paris XI à Orsay.

Elles seront précédées par une séance solennelle consacrée à la commémoration du centenaire de la

théorie du carbone asymétrique et en particulier de l'apport de Le Bel.

Cette séance aura lieu le mardi 17 septembre après-midi à la Maison de la Chimie à Paris.

Section de Caen-Le Mans

La Section organise le jeudi 25 avril 1974, à partir de 10 heures, à la Faculté des Sciences du Mans, une séance de communications. Les résumés des communications paraîtront dans le numéro d'avril de *l'Actualité chimique*.

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Ayedi Hassine Ferid, doct. 3^e cycle (MM. Touzain et Renaud).

Bouanane Abdel Hakim (MM. Michel et Pannetier).
Boulesteix Claude, maître de conférences (MM. Achard et Caro).

Cense Jean-Michel, ingénieur (MM. Cadiot et Cresson).
Champseix Alain, ingénieur C.N.A.M. (MM. Guérémy et Étienne).

Chauvin Philippe, doct. 3^e cycle (MM. Morel et Paulmier).

Civier Alain, technicien (MM. Rivalle et Marquet).

Co-Minh Duc, professeur (MM. Golé et Gélina).

Compagnon Albert, étudiant (MM. Teichner et Hoang Van).

Corbon Pierre, étudiant (MM. Caullet et Barbey).

Dedeystère Claude (MM. Michel et Pannetier).

Dupré Alain, assistant (MM. Caullet et Delahaye).

Escale Roger, assistant (MM. Pétrus et Verducci).

Froyen Paul, doct. Phil. (M. Lumbroso et Mme Liégeois).

Ghorbel Abdellatif, doct. 3^e cycle (M. Boullé et Mme Dorémieux).

Guilbert Jean-Pierre (MM. Pichat et Hoang Nam).

Habibi Nouredin, doct. ingénieur (MM. Michel et Pannetier).

Handel Henri, doct. 3^e cycle (MM. Baret et Pierre).

Huche Michel, doct. 3^e cycle (MM. Cadiot et Cresson).

Igier Christian, ingénieur E.S.P.C.I. (MM. Rigaudy et Barcelo).

Mme Kolb Annie, ingénieur (MM. Igolen et Huynh Dinh).

MM. Laconche Pierre (MM. Michel et Pannetier).

Lain Georges (MM. Frainnet et Gerval).

Le Maréchal Pierre, doct. 3^e cycle (MM. Azerad et Maldonado).

Level Michel, doct. 3^e cycle (MM. Azerad et Maldonado).

Lhoste Jean (MM. Michel et Pannetier).

Moisan Bruno, doct. 3^e cycle (M. Foucaud).

Paterne Michel, étudiant (MM. Toulain et Alexandre).

Sicsic Sames, doct. ès sciences (MM. Cabaret et Welvert).

Touchard Daniel, assistant (MM. Dixneuf et Patin).

Mme Vanderhaegen (MM. Michel et Pannetier).

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Lyon

Réunion du lundi 24 septembre 1973 (matin)

Présidence : Mlle D. Gautheron.

Au cours de cette réunion M. B. Sarkar (Toronto, Canada) a prononcé une conférence intitulée : *Bioinorganic aspects of Wilson's disease*.

Réunion du lundi 24 septembre 1973 (après-midi)

Présidence : M. B. Claudel.

Au cours de cette séance M. Steinberg (Université hébraïque de Jérusalem) a prononcé la conférence suivante :

Oxygen sorption on ceria and doped ceria.

Séance du jeudi 25 octobre 1973

Présidence : M. A. Laurent.

Au cours de cette réunion M. P. Vogel (Université de Lausanne) a prononcé la conférence suivante :

Cyclopropanes protones.

Séance du vendredi 2 novembre 1973

Présidence : M. G. Descotes, *Président.*

Au cours de cette réunion M. J. M. Conia (Université de Paris) a prononcé une conférence intitulée :

Des cyclobutanes aux cyclopropanes ou préparation des composés cyclopropylcarbonylés; des cyclopropanes aux cyclobutanes ou préparation des cyclobutanones.

Réunion du vendredi 9 novembre 1973

Présidence : M. A. Laurent.

M. G. Lamaty (Université de Montpellier) a prononcé la conférence suivante :

Stéréosélectivité des réactions d'énolysation.

Section d'Orléans

Réunion du jeudi 3 mai 1973

Présidence : M. R. Delbourgo, *Président.*

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles d'Orléans le programme suivant a été présenté :

1. Conférence de mise au point par M. J. Kohn : *Matériaux composites à renforcement fibreux.*

2. Communications :

*Synthèse du p-nitrobenzyl thio-1 acétamido-2 didesoxy-1,2 β-D-glucopyrannoside (I). Utilisation de ce composé en chromatographie d'affinité, par M.-E. Rafestin, A. Obrenovitch, D. Delay et M. Monsigny *.*

La condensation du chloro-1 acétamido-2 didesoxy-1,2 tri-O-acétyl-3,4,6 α-D-glucopyrannoside et de la thio-urée (1) conduit à un chlorure d'iso-thio-uronium 2. Par réaction du composé 2 avec le bromure de p-nitrobenzyle (2), on isole le p-nitrobenzyl thio-1 acétamido-2 didesoxy-1,2 tri-O-acétyl-3,4,6 β-D-glucopyrannoside 3. Le composé 3, désacétylé par une solution méthanolique de méthanolate de sodium conduit au composé 1. Ce dernier est converti en p-aminobenzyl thio-1 acétamido-2 didesoxy-1,2 β-D-glucopyrannoside 4 par réduction catalytique. Ces composés (1, 2, 3, 4) sont décrits pour la première fois; leurs principales propriétés physiques sont précisées.

Le dérivé aminé 4 est couplé (3) sur le groupement carboxylique de l'ε-amino-caproyl Sepharose (Sepharose 4B, Pharmacia, Suède) ou sur le groupement carboxylique du succinyl-amino-hexyl Sepharose.

Les comportements de la N-acétyl β-D-glucosaminidase, et de la lectine du germe de blé sont étudiés en fonction du pH et de la force ionique.

(1) Cerny M., Vrkoc J. et Stanek J., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1959, **24**, 64.

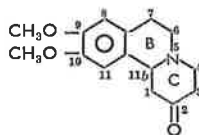
(2) Cerny M. et Pacak J., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1959, **24**, 2566.

(3) Cuatrecasas P., *J. Biol. Chem.*, 1970, **245**, 3059.

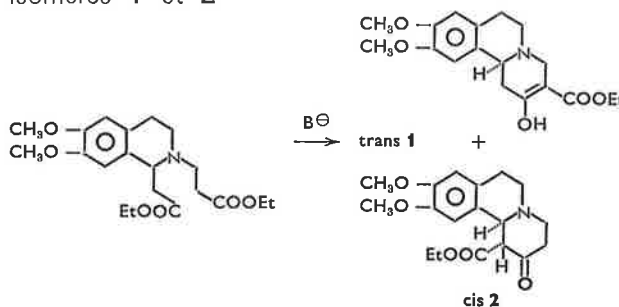
(Centre de biophysique moléculaire et Laboratoire de chimie biologique, U.E.R. des Sciences, 45045 Orléans)

Synthèse et détermination de structure d'un cis éthoxycarbonyl-1 hexahydro-benzo[a]quinolizinone, par A. Buzas, F. Cossais, J.-P. Jacquet et A. Merour.

Les benzo[a]quinolizinones-2 se présentent généralement, sous leur forme la plus stable, avec une jonction trans au niveau des cycles B et C. L'introduction d'un substituant en 1 favorise cependant l'apparition de la jonction cis.



La création du cycle C par condensation de Dieckmann peut théoriquement donner deux β-céto-esters isomères 1 et 2



Jusqu'alors, seul l'isomère 1 avait été obtenu et identifié, l'existence de 2 étant seulement pressentie (1, 2). Nous avons réussi à montrer, qu'à côté de 1, 2 se forme avec des rendements appréciables dans certaines conditions.

Sa structure a été démontrée par les méthodes physiques habituelles et par voie chimique.

Une synthèse univoque de 2 a été mise au point.

(1) A. Brossi, H. Lindlar, M. Walter et O. Schnider, *Helv. Chim. Acta*, 1958, **41**, 119.

(2) Kitaro Misukami, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo*, 1958, **6**, 312.

(Laboratoire de synthèse organique, Faculté de Technologie, 45 Orléans-la-Source)

Séance du jeudi 6 décembre 1973

Présidence : M. R. Delbourgo, *Président.*

Au cours de cette réunion, plusieurs communications ont été présentées :

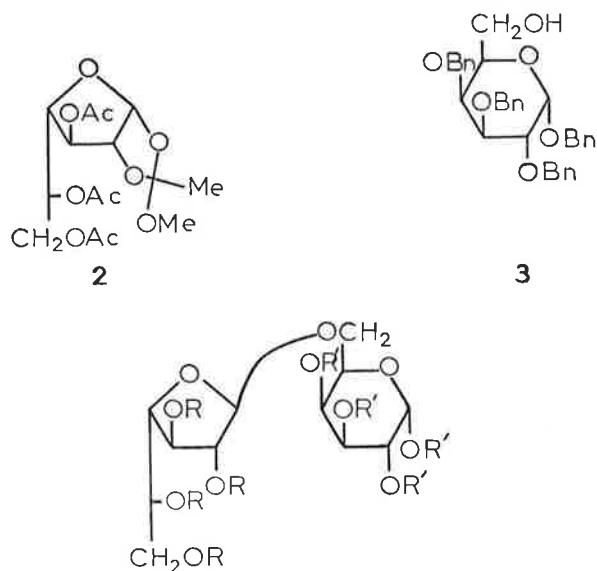
Synthèse du dioside

*O-(β-D-galactofurannosyl)-6-D-galactopyrannose **, par MM. J.-C. Jacquinet et P. Sinay.

Vilkas (1) et al. ont récemment isolé un digalactoside par hydrolyse acide partielle de l'arabinogalactanne

* Cette communication est dédiée au Professeur E. Lederer en l'honneur de son 65^e anniversaire.

des parois cellulaires de *Mycobacterium tuberculosis*. Ils lui ont attribué la structure **1**. Afin de la confirmer, la synthèse chimique de **1** a été entreprise.



1 R = R' = H
4 R = Ac, R' = Bn
5 R = H, R' = Bn
 Me = Méthyl.
 Ac = Acétyl.
 Bn = Benzyl.

Par condensation de **2** (2) avec **3** (3), dans le nitrométhane en présence de bromure mercurique, le dioside protégé **4** a été obtenu à l'état amorphe, avec un rendement de 51 %. Par action d'une quantité catalytique de méthoxyde de sodium dans le méthanol, le composé **5** a été isolé à l'état cristallin (p.f. 98-99°). Son hydrogénation catalytique (Pd sur C dans le méthanol) conduit à **1** [p.f. 170-174°, $[\alpha]_D^{25}$ (c 0,35, eau)], identique au composé naturel.

(1) E. Vilkas, C. Amar, J. Markovits, J. F. G. Vliegenthart and J. P. Kamerling, *Biochem. Biophys. Acta*, 1973, **297**, 423.

(2) C. P. J. Glaudemans, *Carbohyd. Res.*, 1969, **10**, 213.

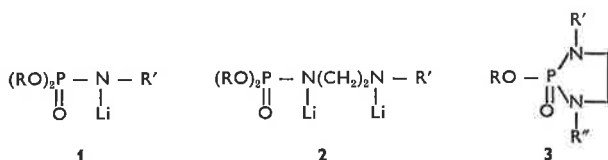
(3) Don du Dr R. Gigg.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences fondamentales et appliquées, 45045 Orléans Cédex)

*Phosphoramidures lithiens : mise en évidence d'un effet d'activation lors de l'alcoylation, par MM. M. Dreux * et P. Savignac **.*

Les phosphoramidures lithiens **1** présentent une certaine inertie vis-à-vis des agents alcoylants. Nous avons pu mettre en évidence un effet d'activation des phosphoramidures lithiens **2** qui sont porteurs d'un amidure lithien en β . Une telle structure bimétallée conduit selon les conditions de réaction soit à une bis alcoylation soit à un dérivé cyclique ou diaza-phospholane **3**.

Nous discutons les résultats obtenus.



(* Chimie organique du phosphore C.N.R.S., I.U.T. Orléans, et

** Laboratoire de synthèse organique, E.R.A. 31 au C.N.R.S., Université de Paris VI)

Étude d'une réaction d'oxydation en phase gazeuse par détection de la chimiluminescence émise par cette réaction. Application à l'oxydation de haute température du méthane, par MM. M. Cathonnet et H. James.

Les nombreux travaux sur la cinétique de l'oxydation du méthane n'ont pas encore permis d'établir de manière certaine le mécanisme de cette réaction, en particulier dans le domaine de haute température.

L'intensité de la chimiluminescence émise par la réaction lente de haute température est liée directement à la vitesse globale de la réaction. L'émetteur responsable de cette chimiluminescence est le formaldéhyde excité qui semble être produit selon un mécanisme différent de celui invoqué pour la formation du formaldéhyde dosé au cours de la réaction. L'étude de la loi d'évolution, au cours du temps, de cette donnée expérimentale, a permis de déceler une nouvelle ramification des chaînes, différente de celle qui caractérise le mécanisme de basse température. Une seconde émission de chimiluminescence est détectée pour les mélanges méthane-oxygène de plus faible teneur en combustible. Elle est attribuée aux molécules d'anhydride carbonique excité formées en présence de quantités d'oxygène suffisantes, par l'oxydation en chaînes de l'oxyde de carbone, produit principal de la réaction méthane-oxygène.

(Centre de recherches sur la chimie de la combustion et des hautes températures. 45 100 Orléans.

Section de l'Ouest

Réunion du vendredi 18 mai 1973, à Nantes

Présidence : Mme M. Martin.

Au cours de cette réunion M. P. Diehl (Institut de physique de Bâle) a présenté les deux conférences suivantes :

L'analyse sous-spectrale en Résonance Magnétique Nucléaire
 et

La Résonance Magnétique Nucléaire des molécules orientées dans une phase nématique de cristaux liquides.

Réunion du lundi 18 juin 1973

Présidence : M. G. Martin.

Au cours de cette réunion M. Randall (Université de l'Indiana) a présenté le lundi 18 juin à l'Université de Nantes, un séminaire sur le sujet suivant :

Études de mécanismes en série allénique. Application à la synthèse de petits cycles.

Section de Rouen

Séance du mardi 23 octobre 1973

Présidence : M. E. Maréchal, Président.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'I.N.S.C.I.R. à Mont-Saint-Aignan, M. J. Tirouflet (Faculté des Sciences de Dijon) a prononcé la conférence suivante :

Problèmes de stéréochimie et composés organométalliques dérivés de métaux de transition.

La découverte de diverses classes d'organométalliques dérivés de métaux de transition a soulevé plusieurs

problèmes de stéréochimie au cours de la dernière décennie. Ces problèmes ont pu trouver une solution grâce à des apports convergents venant de la chimie organique et de la physicochimie analytique modernes. Ils concernent à la fois la stéréochimie statique et la stéréochimie dynamique. Leur étude constitue un apport original aux chapitres de la chimie moléculaire et des mécanismes réactionnels.

L'auteur discutera plus particulièrement certaines données obtenues dans la série des métallocènes et dans la série des complexes pseudo-tétraédriques du titane.

Section de Strasbourg

Séance du vendredi 16 novembre 1973

Présidence : M^{me} Brini, Président.

Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées :

Spectres électroniques, en solution et à l'état solide, de complexes diamagnétiques du nickel II. Influence de la température sur les transitions de type champ des ligands.

par Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, M. F. Ludmann et M. Zinoune.

(Laboratoire de chimie minérale et structurale, Strasbourg)

Synthèse et propriétés physiques de nouvelles polyquinoxalines à motif métallocénique.

par MM. M. Vernois et H. L. Williams.

Quatre nouvelles polyquinoxalines comportant le motif ferrocène régulièrement disposé le long de la chaîne macromoléculaire ont été l'objet de la présente étude. La synthèse de ce type de polymère a été effectuée par condensation d'une tétramine aromatique sur un bisglyoxal. Différentes modifications ont été introduites dans les conditions expérimentales mais dans tous les cas un composé à réseau tridimensionnel a été obtenu.

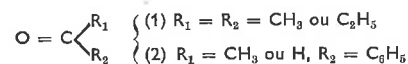
Des mesures thermogravimétriques ont permis de connaître le domaine de stabilité thermique, par ailleurs d'intéressantes propriétés magnétiques ont été mises en évidence.

(Department of chemical engineering and applied chemistry, University of Toronto, Toronto, Canada)

Réactivité de nouveaux dérivés cyclopalladés.

par M. Pfeffer, P. Braunstein et J. Dehand.

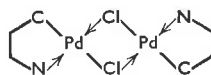
Les nouveaux complexes de coordination PdL₂Cl₂ où L représente une hydrazine N,N-substituée C₆H₅RNNH₂ (R = H, CH₃ ou C₆H₅) donnent lieu à une réaction de condensation avec les fonctions carbonyles



formant les hydrazones L' correspondantes.

Dans le cas (1) on obtient les complexes de coordination PdL'₂Cl₂. Dans le cas (2), par attaque électrophile du Pd(II) sur un C aromatique de R₂

on obtient les dérivés cyclopalladés



où le palladium coordonné à un azote tertiaire et sigma lié à un carbone aromatique fait partie d'un hétérocycle à cinq atomes.

La réactivité des Cl pontés est mise à profit pour obtenir des dérivés monomères par réaction du « dimère » avec différents ligands nucléophiles. Leur nature et les conditions opératoires sont évoquées dans la discussion des différentes espèces obtenues.

(Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg)

Nouvelle réaction d'arylation de l'or (III).

par P. Braunstein et J. Dehand.

Nous présentons une nouvelle réaction conduisant à l'obtention directe de complexes à liaison sigma or (III)-aryle. Leur formule générale est (para-YC₆H₄AuCl₃)⁻ avec Y = H, Cl, Br, NO₂ et les spectroscopies IR, Raman et RMN indiquent une stéréochimie carrée-plane autour de l'atome d'Au (III).

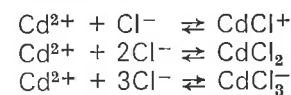
La réaction ferait intervenir le réarrangement d'un intermédiaire N-nitrène, mécanisme jusqu'ici inconnu en chimie organométallique.

(Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg)

Étude potentiométrique des complexes chlorés du cadmium en milieu perchlorate de sodium 3M : utilisation d'une électrode de verre spécifique aux ions sodium.

par J. Lagrange et P. Lagrange.

La formation des complexes chlorés du cadmium a été étudiée par potentiométrie en milieu NaClO₄ 3M et 25 °C. Les logarithmes des constantes apparentes des équilibres



ont été trouvés respectivement égaux à 1,50 ± 0,05 ; 2,30 ± 0,05 et 2,3 ± 0,1.

L'utilisation d'une électrode à chlorure d'argent ou à amalgame de cadmium comme électrode de mesure et d'une électrode de verre spécifique aux ions sodium comme électrode de référence a permis d'effectuer des mesures potentiométriques sans jonction liquide. Une étude préliminaire a été consacrée à l'examen des influences de l'illumination, des ions H⁺ et du temps sur le potentiel d'électrodes commerciales spécifiques aux ions sodium. L'interprétation des résultats potentiométriques a été faite par une méthode de normalisation de fonction. Les valeurs des constantes d'équilibre ont été affinées par la méthode Letagrop.

Cette méthode de mesures potentiométriques sans jonction liquide est intéressante par sa facilité de mise en œuvre et sa précision. Elle peut être appliquée à l'étude de nombreux équilibres.

(Institut de Chimie, Strasbourg)

Demandes et offres diverses

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1955-1972
Ecr. Soc. Chim. N° 193.

Importante Sté portugaise produits pharmaceutiques. Rech. pour Lisbonne chim. org., exp. niveau 3^e cycle au moins. Travail et salaires intérés. Écr. avec C.V. détaillé à Soc. Chim. n° 194.

A vendre :

Collections Bulletin S.C.F. 1946 à 1970 inclus, et Journal de chimie physique 1949 à 1969 inclus (manquent les numéros sept., nov., déc. 1954 et oct., nov., déc. 1961). Écrire Soc. Chim. n° 195.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1947-1973 (1947 à 1962 relié).
Écr. Soc. Chim. n° 196 ou
téléph. 954-28-11.

A vendre :

1. 8 silos métalliques de stockage d'aliments en parfait état 127 × 127 × 174 cm, à base conique (dim. extér.), volume approx. de chaque silo : 1 500 l, équipés partie sup. trou d'homme oblique Ø 500 mm, et partie infér., ouverture

à glissière permettant remplissage seaux.

Revêtement intér. en « C.P.V. alimentaire », épais. 2 mm, adhésivé aux parois sur surface totale des silos. Extérieur : sous-couche antirouille.

2. 1 filtre de Wood UG 1 : 200 × 200 mm, épaisseur 2 mm, neuf n'a jamais servi.

3. 1 appareil pour détermination du point de F et Eb. Mettler n° 290 456, Ref. FP 1, état neuf, ayant extrêmement peu servi.

4. 1 chromatographe en phase gaz. Varian Aerograph 1520 C, sans enr., en bon état de marche, possédant : 2 injecteurs, 2 détecteurs à ionisation de flamme, 2 électromètres, 1 catharomètre, 1 programmation linéaire de température du four, 1 régulateur de température de l'injecteur, 1 régulateur de température des détecteurs.

Écrire à M. J. J. Courtin, Castaigne S.A., B.P. 3005, 31023 Toulouse Cédex.

Achèterait, état neuf, collection complète Chemical Abstracts avant 1955 et de 1963 à 1973.

Écrire à Service de Documentation, O.R.S.A.N., 80190 Nesle.

A vendre :

Analyseur Perkin Elmer modèle 240 plus accessoires. Parfait état de fonctionnement. Prix à débattre. S'adresser : M. Lefrancier, Institut Choay, 10, rue Morel, 92120 Montrouge. Tél. 253-71-00.

Dr. Ing., 27 ans, libéré O.M., spécialiste synthèse org., très b. connaissances méthodes physico-chimiques d'analyse R.M.N. (théorie et pratique) cherche poste dans labor. de synthèse org. ou contrôle. Rég. indif., même étranger. Écrire à : M. J. M. Beiner, C/o A. Journaux, 19, rue Isidore-Pierre, 14000 Caen.

H. 29 ans, gradué Univers. Amsterdam, 5 ans expér. synthèse org., anglais, allemand, français, disponible imméd. cherche emploi, région indif. préfér. commercial. Écrire à : Dr. H. R. Reus, Peperstraat 30, Zaandam (Pays-Bas).

Centre Recherches Sud-Est recrute chef labo. Chimie anal., diplôme ing. E.N.S.C. ou équivalent (docteur ès sciences ou pharmacie) expérience produits pharm. Écrire Soc. Chim. n° 197.

Bulletin de la Société Chimique de France

Janvier-Février 1974

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

BREMARD (C.), NOWOGROCKI (G.) et TRIDOT (G.). Comportement des degrés d'oxydation III et IV du ruthénium dans les milieux non complexants. Mise au point bibliographique	110
KAPPENSTEIN (C.). Les coordinats macrocycliques : propriétés complexantes vis-à-vis des cations alcalins et alcalino-terreux (Mise au point)	89
BAILLET (M ^{lle} C.), DELFOSSE (L.) et LUCQUIN (M.). Le mécanisme d'autoinflammation de basse température des polyoléfines aliphatiques. I. — Études morphologiques ..	50
BAILLET (M ^{lle} C.), DELFOSSE (L.) et LUCQUIN (M.). Le mécanisme d'autoinflammation de basse température des polyoléfines aliphatiques. II. — Étude analytique	55
BARASSIN (M ^{lle} J.) et COMBOURIEU (J.). Étude cinétique des réactions entre l'oxygène atomique et les dérivés chlorés du méthane. II. — Réactions $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{O}$, $\text{CHCl}_3 + \text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{O}$ et $\text{CH}_4 + \text{O}$: résultats expérimentaux	1
BERNARD (M. A.), BOIS (M ^{lle} N.) et DAIREAUX (M ^{lle} M.). Étude des alaninates métalliques. I. — Étude thermo-chimique des β -alaninates alcalins	27
BERNARD (M. A.), BOIS (M ^{lle} N.) et DAIREAUX (M ^{lle} M.). Étude des alaninates métalliques. II. — Étude thermo-chimique des alaninates de nickel	31
CLAUDE (M ^{me} R.) et VIVIEN (D.). Solvatation de sels de zirconium en solution aqueuse. Étude RMN	65
ESCARD (J.), BRION (D.), DONNET (J.-B.) et WINTER (C.). Étude par spectroscopie photoélectronique de la surface de fibres de verre	72
FREMONT-LAMOURENNE (M ^{me} R.) et GUÉRIN (H.). Sur la réactivité des carbones vis-à-vis d'oxydes solides. II. — Cas de la silice	6
HABIBI (N.), DUCOURANT (B.), FOURCADE (R.) et MASCHERPA (G.). Étude des pentafluoroantimonates III simple et doubles de sodium	21
HILLEL (R.), BOUÏX (J.) et FOREL (M. T.). Étude des dérivés sulfohydroxydes des halogénures de bore et des cycles dérivés du borsufol. V. — Détermination de quelques propriétés des trihalogéno-borsufols (BSX) ₃ et de l'acide thioborique (BSSH) ₃	83
JAMET-DELCROIX (M ^{me} S.). Structure de l'éthylènediamine et de ses composés de solvatation avec les halogénures de lithium	45
KARMAZSIN (E.) et MURAT (M.). Réalisation d'un ensemble calorimétrique simple pour l'étude de l'hydratation des sulfates de calcium en régime isotherme (Note de Laboratoire)	17
MACHETEAU (Y.) et BARBERI (P.). Étude par calorimétrie de la réaction $\text{FeF}_3 + \text{Fe}$ et mesure de la capacité calorifique molaire des fluorures ferreux et ferrique dans le domaine de température compris entre 200 et 400 °C.	34
MEULLEMEESTRE (J.) et PÉNIGAUULT (É.). Le système $\text{H}_2\text{O} - \text{MoO}_3 - \text{ZnO}$ à 25 °C. I. — Courbes de solubilité de MoO_3 , des molybdates acides et d'un molybdate neutre.	9
MEULLEMEESTRE (J.) et PÉNIGAUULT (É.). Le système $\text{H}_2\text{O} - \text{MoO}_3 - \text{ZnO}$ à 25 °C. II. — Courbes de solubilité des molybdates basiques et de ZnO	13
MEYER (C.) et BASTICK (J.). Étude de l'adsorption du sulfure d'hydrogène sur des silices poreuses	59
OLIER (R.) et CLECHET (P.). Étude calorimétrique de la complexation du chloroforme avec quelques dérivés organophosphorés	37
PALAZZI (M.). Étude radiocristallographique de Na_3AsOS_3 , Na_3PO_3 et de $\text{NaBaAsO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBaPO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	42
PARMENTIER (M.), COURTOIS (A.) et GLEITZER (Ch.). Le système $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$	75
RONIS (M.) et d'YVOIRE (F.). Sur les arsénates de métaux trivalents. III. — Préparation et étude des dihydrates stœchiométriques $\text{MAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$) et non-stœchiométriques $\text{M}_{1-x}\text{H}_{3x}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	78
WALTER-LÉVY (M ^{me} L.), GROULT (D.) et VISSER (J. W.). Contribution à l'étude des sulfates basiques de cadmium. I. — Formation par voie aqueuse et étude radiocristallographique	67

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

CHARPENTIER-MORIZE (M ^{me} M.). Sur les ions α -cétocarbenium et analogues (Mise au point)	343
BERTHOLON (G.) et PERRIN (R.). Étude physicochimique des phénols. X. — Étude par résonance magnétique nucléaire et spectrophotométrie ultraviolette des alcoylmonophénols dans les milieux très acides, des alcoylmonophénols dans les milieux très acides	113
BOUCHET (P.), ELGUERO (J.), JACQUIER (R.) et PEREILLO (J.-M.). Recherches dans la série des azoles. XCVII. — Synthèse et propriétés des acylaminopyrazolones	291
BURGADA (R.), LAFAILLE (L.) et MATHIS (F.). Étude du mécanisme des réactions d'échange dans les aminophosphines. Alcoolyse de la liaison PIII — N-formation d'intermédiaires et réactions secondaires (Lettre à la Rédaction)	341
BURBOT (J.-L.) et VIALLE (J.). Composés organiques sulfurés. XLVIII. — Condensation du sulfure de carbone puis du dibromo-1,2 éthane avec les dithiole-1,2 thiones-3 possédant un méthylène en α du carbone 5	137
BURBOT (J.-L.). Composés organiques sulfurés. IL. — Condensation de l'oxysulfure de carbone et des dithiole-1,2 thiones-3 possédant un méthylène en α du carbone 5 ..	140
CASTELLI (F.) et CANONNE (P.). Action des organomagnésiens sur les composés dicarbonyles-1,3. VI. — Action du bromure de phénylmagnésium et de chlorure de benzylmagnésium sur quelques β -cétocarbonylés linéaires	317
CHASTRETTE (M.), GAUTHIER-COUNTANI (M ^{me} H.) et GAUTHIER (R.). Influence du tétraglyme et du trifluoroéthanol sur la réaction entre le trifluoroéthylate de potassium et l'iodure de <i>n</i> -hexyle	229
CLÉRIN (D.) et FLEURY (J.-P.). Hétérocyclisation des S-acylaminoamides. III. — Propriétés des amino-5 oxazoles	211
COLLET (H.), GERMAIN (A.) et COMMEYRAS (A.). Structure des composés d'addition entre l'acide sulfurique et les anhydrides benzoïque <i>p</i> -toluïque et <i>p</i> -anisique	279
DELHOSTE (J.). Étude d'arènesulfonates de benzyle en liaison avec la loi de Hammett: solvolyses et réactions de substitution en milieu aprotique	133
DORMOND (A.) et LE MOIGNE (F.). Action de l'azote moléculaire sur les composés organiques en présence de dérivés du « titanocène »	232
DOUCET-BAUDRY (M ^{me} G.). Comportement spectrophotométrique des chlorosulfates d'aryle et d'alkyle (Note de Laboratoire)	218
DUBOUDIN (J.-G.) et VALADE (J.). Scission d'éthers-oxydes par le chlorure d'acétyle en présence d'acides de Lewis ..	272
DUHAMEL (M ^{me} L.), DUHAMEL (P.) et MANCELLE (M ^{me} N.). Acylation nucléophile des sels d'iminiums par le lithio-2 dithiane-1,3 et le lithio méthylsulfanyl méthylthio méthane	331
GAILLARD (R.), GALSOMIAS (M ^{me} J.) et VIELES (P.). Sels de morpholone-2 ammonium et dérivés: diastéréotopie de groupements méthylés portés par l'azote (VI)	294
GAL (J.-Y.), MARTINAT (J.-P.) et YVERNAULT (T.). Étude du comportement de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) dans l'acide acétique anhydre	237
GEORGOUIS (C.) et VALÉRY (J.-M.). Contribution à l'étude des mécanismes de réactions entre composés oléfiniques, sels métalliques et halogènes. I. — Comparaison entre complexes iodo-argento carboxyliques et le couple acétate mercurique-iodo	178
GHOZLAND (F.), MARONI-BARNAUD (M ^{me} Y.) et MARONI (P.). Condensation de l'énolate chloromagnésien de la (+) pulégone sur une série de benzaldéhydes. I. — Configuration des couples de S-cétols diastéréoisomères, déduite des données spectroscopiques	147
GHOZLAND (F.), MARONI-BARNAUD (M ^{me} Y.) et MARONI (P.). Condensation de l'énolate chloromagnésien de la (+) pulégone sur une série de benzaldéhydes. II. — Configuration des S-cétols déterminée à l'aide des caractéristiques spectroscopiques et des rotations moléculaires des diastères-1,3 correspondants	155
GOUESNARD (J.-P.) et BLAIN (M.). Réactivité des diènes fonctionnels. IV. — Hydrolyse acido-catalysée des éthoxy-diènes	338
GOURMELON (C.) et GRAFF (Y.). Action d'anhydrides de diacides-1,4 sur des composés méta-disubstitués. VIII. — Synthèses indirectes de S-spirodilactones substituées synthèse univoque de la (diméthoxy-5,7 benzo[c]oxolone-3)-1-spiro-2'-(phényl-4' tétrahydrofurannone-5') ...	126
HAZARD (R.) et TALLEC (A.). Préparation électrochimique de N-hydroxyindoles. II. — Oxydation, à potentiel contrôlé, de quelques S-(<i>o</i> -hydroxylaminophényl)alcènes	121
JULLIARD (M.). Étude de la photooxydation par le chlorure de nitrosyle de quelques hydrocarbures aliphatiques et arylaliphatiques. III. — Influence de la longueur d'onde activante et de la température du milieu réactionnel	263
KOKKINOS (C.). De l'action des auxochromes sur les sels de flavylium. IV. — Sels de l'hydroxy-6-flavylium (Note de Laboratoire)	185
KOSSANYI (J.), GUIARD (B.) et FURTH (B.). Photochimie en solution. III. — Réactivité des aldéhydes δ , ϵ -insaturés (1)	305
LABLACHE-COMBIER (A.) et PLANGKAERT (B.). Étude photochimique XXI. Photoréaction de la pyrazine et de la quinoxaline avec le cyclohexane en solution en présence d'oxygène	225
LASNE (M ^{me} M.-C.) et THUILLIER (A.). Chloration par le dichlorure d'iodobenzène. IV. — Chloration des allènes ..	249
LE BERRE (A.), ÉTIENNE (A.) et COQUELIN (J.). Acides S-sulfocarboxyliques et dérivés. IV. — Acides et esters S-sulfo S-amino carboxyliques (taurines S-carboxyliques)	221
LEFEBVRE (G.), GERMAIN (P.) et GAY (R.). Sur l'ozonisation des Δ_4 -cétio-3 stéroïdes	173
MAILLOUX (M ^{me} M.), WEINMAN (M ^{me} J.) et WEINMAN (S.). Spectre de vibration des acétoxy et des cétostéroïdes dans la région 600-300 cm^{-1} (Note de Laboratoire)	203
MATHIEU (A.) et MILANO (J.-C.). Étude par résonance magnétique en série fluorénique. VI. — Fluorènes substitués en position 2 ou 2,7	299
MÉTAYER (M ^{me} C.), DUGUAY (G.) et QUINIOU (H.). Recherches sur les composés sulfurés organiques. XVI. — Nouvelle synthèse de (N,N-diméthylamino-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3. Préparation et méthylation de méthylthio-2 dithia-1,6 α S ^{IV} aza-6 pentalènes substitués à l'azote	163
MONTEBRUNO (M ^{me} M.), FOURNIER (M ^{me} F.), BATTIONI (J.-P.) et CHODKIEWICZ (W.). Stéréochimie de l'addition des organométalliques sur l'antraquinone	283
MORNET (R.) et GOUIN (L.). Aminométhylation de dérivés propargyliques. Méthode générale applicable avec différents types d'amines secondaires	206
MORTREUX (A.), DEGNY (E.), NYRANTH (D.) et BLANCHARD (M.). Étude du centre actif des catalyseurs MoO ₃ — SiO ₂ et MoO ₃ — Al ₂ O ₃ dans la réaction de disproportion	241
NOUAILLE (M ^{me} F.), SEPULCHRE (M ^{me} A.-M.), LUKACS (G.), KORNPROBST (M ^{me} A.) et DOV GERO (S.). Synthèse de divers C-glycosides: détermination de la structure d'un dérivé fluoré par RMN du ¹³ C	143
PALADINI (J.-C.) et CHUCHE (J.). Sur la préparation et la caractérisation de phényl-2 vinyl-3 époxydes <i>cis</i> et <i>trans</i> ..	187
PALADINI (J.-C.) et CHUCHE (J.). Synthèse stéréospécifique d'époxydes vinyliques de configuration Z sur la double liaison	192
PALADINI (J.-C.) et CHUCHE (J.). Électrocyclisation d'ylures de carbonyle formés par ouverture thermique d'époxydes vinyliques	197
PLOUIN (M ^{me} D.), CŒUR (M ^{me} C.) et GLÉNAT (R.). Composés mono et diacétyléniques. III. — Substitution de bromures α -acétyléniques et de leurs isomères bromalléniques par l'acétyl-2 propionate d'éthyle. Formation de cétoesters acétyléniques et alléniques	244
SAINT-RUF (G.) et LOBERT (B.). Analogues méso-hétérocycliques du dihydro-9,10 anthracène. VII. — Sur une technique commode de mononitration de la dibenzo- <i>p</i> -dioxine (Note de Laboratoire)	183
SEGUIN (J.-P.), BEAUPÈRE (D.), BAUER (P.) et UZAN (R.). Influence du relai vinylique sur la transmission d'un effet de substituant	167
TEXIER (F.), GUENZET (J.) et DERDOUR (A.). Effets de solvants: étude cinétique de l'hydrolyse acide de monoesters en solvants mixtes	310
WEIL (R.) et COLLIGNON (N.). Étude des combinaisons du potassium avec quelques hétérocycles aromatiques azotés en solution dans le tétrahydrofuranne. I. — Métaillations	253
WEIL (R.) et COLLIGNON (N.). Étude des combinaisons du potassium avec quelques hétérocycles aromatiques azotés en solution dans le tétrahydrofuranne. II. — Hydrolyse ..	258

**Assemblée annuelle 1974
Nancy-Vandœuvre 29, 30 et 31 mai**

Fiche d'inscription

Afin de faciliter l'organisation de ces journées, il vous est instamment demandé de renvoyer ce questionnaire avant le 10 avril 1974.

Les ressources hôtelières de la région étant déjà très limitées à cette époque de l'année, le Comité d'organisation ne pourra assurer le logement des personnes qui répondront après cette date.

NOM (Mme, Mlle, M) et fonction :

Prénom :

Adresse :

Tél. (Professionnel) Tél. (Domicile)

Accompagné de

Arrivera le à (ou vers) heures

par route (*) par train (*) par avion (*)

Désire chambre à 2 lits (*)

chambre à 1 grand lit

chambre à 1 lit

du 28 au 29 (*) du 30 au 31

du 29 au 30 du 31 au 1^{er}

Classe de l'hôtel désirée

Les réservations ne deviendront effectives que lorsque 20 F d'arrhes, par nuit, seront parvenus au Comité d'organisation (**). Toute chambre réservée, même non occupée, sera due.

Le complément des frais d'hôtel sera réglé directement par les intéressés à l'hôtel où ils seront logés.

Mme, Mlle, M. assistera

— à la réception donnée par M. le Recteur, le mercredi 29 mai à 18 h, salle d'Honneur de l'Université, Cours Léopold, Nancy. OUI - NON (*)

— au banquet du jeudi 30 mai, à 20 h 15, à l'Hôtel de Ville de Nancy, Place Stanislas. OUI - NON (*)
(Participation aux frais : 15 F) (**)

— prendra ses repas de midi au restaurant universitaire de Vandœuvre-Montplaisir (Campus de Nancy I)
OUI — NON (*)

Mme, Mlle, M.

— participera au programme des Membres associés. OUI - NON (*)

à le 1974

signature

(*) Rayer les mentions inutiles.

(**) Chèque bancaire ou chèque postal, muni de ses trois volets, libellé au nom de M. Gross, Trésorier de la Section Lorraine de la S.C.F. (Société Générale, Agence de Montet Octroi, compte 5-081 177-8).

A renvoyer pour le 10 avril 1974, à M. Gleitzer, Laboratoire de chimie minérale A, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex.

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^{me}, M^{lle} * (en capitales) _____

Titres ou profession : _____

Adresse : _____

A _____ le _____ 197

Je désire adhérer :

* à la Division de chimie analytique.

* à la Division de chimie physique et chimie minérale.

* à la Division de chimie organique.

* à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. _____

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : _____

Signature des parrains : _____

* Rayez la mention inutile.

COTISATIONS ET SOUSCRIPTIONS 1974 DES MEMBRES DE LA S.C.F.F.

PERSONNES PHYSIQUES (*)

- Cotisation individuelle
Souscription à l'Actualité Chimique F 75
- Cotisation complémentaire pour les couples F 25
- Souscription au Bulletin (tarif préférentiel réservé aux Membres) (**) _____

— Type A (partie chimie analytique, chimie physique et chimie minérale) F 75

— Type B (partie chimie organique et bio-chimie) F 75

— Type C (les deux parties du Bulletin) F 150

— Supplément pour les Membres résidant à l'étranger (frais d'envoi des périodiques) F 50

Total à verserF _____

PERSONNES MORALES (Sociétés, Laboratoires, Bibliothèques) (*)

— Résidant en France F 500

— Résidant à l'Étranger F 600

(*) Mettre une croix au niveau de chaque option choisie.

(**) Les étudiants de 3^e cycle peuvent bénéficier d'un tarif préférentiel (F 50) en joignant la copie d'un certificat de scolarité.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat de la S.C.F., 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, accompagnée du versement correspondant (chèque bancaire à l'ordre de la Société Chimique de France ou virement postal, pour le compte 280-28 PARIS).

**FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE
POUR LES MEMBRES
DE LA S.C.F.**

Remplir cette fiche uniquement si nous devons rectifier l'adresse à laquelle le Bulletin et « l'Actualité chimique » doivent vous parvenir.
A renvoyer au Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue St-Jacques, 75005 Paris.

NOM _____
Prénom _____
Ancienne adresse _____
Nouvelle adresse _____
Observations _____

Nota : Seuls les changements d'adresses signalés à l'aide de cette fiche seront pris en considération.

Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 5 F.

**Partie réservée à la Société Chimique de France
(à ne pas remplir)**

Ancienne adresse _____
Nouvelle référence _____

**FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE
POUR LES ABONNÉS
DE « L'ACTUALITÉ CHIMIQUE »**

Remplir cette fiche uniquement si nous devons rectifier l'adresse à laquelle « L'actualité chimique » doit vous parvenir.

A renvoyer au Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue St-Jacques, 75005 Paris.

NOM _____
Prénom _____
Ancienne adresse _____
Nouvelle adresse _____
Observations _____

Nota : Seuls les changements d'adresses signalés à l'aide de cette fiche seront pris en considération.

Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 5 F.

**Partie réservée à la Société Chimique de France
(à ne pas remplir)**

Ancienne adresse _____
Nouvelle référence _____

MATÉRIAUX NOUVEAUX

Les élèves de l'Ecole de Physique et Chimie ont pris l'initiative, en 1958, de publier chaque année un numéro spécial intitulé « **Physique et Chimie** », traitant d'un problème d'actualité dans le domaine de la science ou de la technologie. Ils ont choisi, en 1973, de consacrer un ouvrage à certains aspects de la science et de la technologie des matériaux nouveaux (*).

Comme l'atteste un grand nombre d'études et de rapports consacrés récemment à ce sujet et, en particulier, un rapport d'un comité spécial sur la politique des matériaux aux U.S.A., le problème des matériaux est un thème d'actualité. Le domaine de la physique et de la chimie des matériaux est extrêmement vaste car il englobe toutes les substances solides ou liquides ayant, en général, une utilisation pratique plus ou moins caractéristique. Cette utilisation peut elle-même recouvrir une multitude de formes : emploi dans un dispositif électronique élaboré (cas des matériaux pour l'électronique), utilisation massive dans certaines technologies (construction, mécanique), utilisation indirecte dans le cadre de certains procédés (catalyse chimique), etc...

L'un des problèmes essentiels de la science des matériaux, qui apparaît à travers de nombreux articles de l'ouvrage « **Matériaux Nouveaux** », est sans doute celui de l'étude et de la compréhension des relations qui existent entre la structure des matériaux et leurs propriétés macroscopiques. Il est clair, par ailleurs, que certains besoins industriels ou, plus généralement, économiques ont conduit à une expansion récente des études des raisons et des méthodes qui permettent de substituer un matériau à un autre ou de conférer des propriétés nouvelles et technologiquement intéressantes à un matériau donné. De nombreux articles de « **Matériaux Nouveaux** » traitent de ce problème important et une série d'articles est consacrée aux nouveaux polymères et à certains matériaux composites.

L'ouvrage débute par six articles consacrés aux propriétés physiques et chimiques des matériaux (propriétés thermiques, optiques, électroniques, magnétiques, etc.). L'accent est mis sur les propriétés microscopiques des matériaux, sur certaines propriétés macroscopiques ainsi que certains thèmes de recherches et d'activités dans ce domaine.

Les nombreux articles qui viennent ensuite sont consacrés à quelques secteurs des matériaux nouveaux sélectionnés pour leur intérêt actuel ou potentiel. Les secteurs suivants ont été retenus : les nouveaux polymères, les matériaux nouveaux en métallurgie, les matériaux composites, les matériaux amorphes et les céramiques, les matériaux pour l'électronique. Dans chacun de ces articles, les matériaux sont envisagés tant du point de vue de leur caractérisation que de leur élaboration.

L'ouvrage se termine, enfin, par deux articles où sont abordés les problèmes importants de la stratégie de recherche dans le domaine des matériaux.

(*) On peut se procurer « **Matériaux Nouveaux** » (253 pages nouveau format) auprès de l'Union des élèves de l'E.S.P.C.I., 75231 Paris, Cedex 05 (prix 50 F, à faire parvenir par chèque bancaire ou par virement au C.C.P. 12 385 24).

A paraître prochainement...

Compléments à l'édition française des règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Un fascicule de 48 pages détachables imprimées recto uniquement,
édité par la Société Chimique de France



C.E.N. Saclay. Service S.E.P.C.P. Vue en fond noir à polarisation d'une vapedéposition de W sur un substrat de molybdène. Le dépôt est défectueux : on observe la présence de cavités emplies de cristaux verts (sels de W métallique).
(Cliché Hasson).