

Analyses des livres reçus

Organic Photochemistry, Vol. 3,
par O. L. Chapman,
publié par Marcel Dekker, New York, 1973; 311 p.;
\$ 18,75.

Obéissant à la même préoccupation que les précédents ouvrages de la série, de faire le point des connaissances actuelles dans un domaine donné de la photochimie organique, ce troisième volume traite de trois sujets :

La photo-isomérisation cis-trans des oléfines, par J. Saltiel, J. d'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton et O. C. Zafiriou (Florida State University, Tallahassee) (113 p.), qui consiste en une discussion très détaillée des observations expérimentales récentes (effectuées surtout en phase liquide), reliées aux divers mécanismes proposés pour expliquer cette photo-réaction, l'une des plus anciennement connues. Pour aller des exemples les mieux compris à ceux qui ont été moins longuement étudiés, on envisage successivement la photo-isomérisation des stilbènes, celle des diènes-1,3, puis celle d'oléfines simples. Dans chacun des cas, on discute le mécanisme par triplets qui justifie les isomérisations photo-sensibilisées et englobe l'important problème des transferts d'énergie électronique, puis le mécanisme par singulets dont l'intervention est caractérisée comme générale dans les irradiations directes. La délicate question des excitations non verticales est spécialement traitée en vue de dégager l'orientation d'études ultérieures. L'article, dont les conclusions sont parfois difficiles à dégager, s'adresse évidemment aux spectroscopistes et physico-chimistes spécialisés dans les études mécanistiques plus qu'aux purs organiciens.

Photochimie des hétérocycles à trois chaînons, par N. R. Bertonière et G. W. Griffin (Louisiana State University, New-Orleans) (80 p.), qui passe en revue les photo-réactions, surtout fragmentations et réarrangements, de ces molécules tendues qu'on a intensément explorées au cours de ces dernières années avec le souci de leur utilité synthétique potentielle. On constate ainsi que ces hétérocycles ne sont que superficiellement apparentés et que les transformations qu'ils subissent dépendent essentiellement de la

nature de l'hétéro-atome.

Sont tout d'abord longuement développées celles des *oxirannes*, classés par catégories : *oxirannes non aromatiques*, *aryloxirannes* qui se fragmentent facilement en arylnitrenes, α - β *époxy-cétones* pour lesquelles deux types principaux sont distingués : l'isomérisation de valence, photochrome, entre oxydes d'arylcyclopenténones et oxydes de pyrylium et l'isomérisation en β -dicétones.

Viennent ensuite les hétérocycles azotés : *aziridines* qui s'ouvrent de manière disrotatoire en *ylures* d'azométhines, *aziridinyli-cétones* dont la photochimie apparaît dominée par la structure stérique, *azirines* dont les photo-cyclo-additions peuvent être rationalisées par une ouverture à l'état excité en ylures de nitrilium, *diazirines* génératrices de carbènes, *oxaziridines* formées par photo-isomérisation des nitrones et thermiquement instables.

L'article se termine par un chapitre sur les dérivés sulfurés : *thi-irannes* et dioxydes de *thi-irènes* dont la photolyse se traduit principalement par une expulsion de soufre ou de SO_2 .

Il faut ajouter que si la matière de l'article couvre la littérature jusqu'à la fin de 1970, un supplément fait mention des résultats additionnels publiés jusqu'à Avril 1972.

Photochimie des cétones cycliques, par O. L. Chapman et D. S. Weiss (Lowa State University, Ames) (91 p.), qui résume sous une forme relativement condensée l'essentiel des résultats acquis dans ce vaste domaine, l'un des plus étudiés depuis les débuts de la photochimie organique moderne. Devant l'extrême abondance des faits, les auteurs n'ont pas cherché à présenter une revue encyclopédique, mais plutôt à sélectionner des exemples illustrant les réactions fondamentales des cétones en solution ou apportant des informations utiles à la compréhension de leurs mécanismes. Une attention spéciale est prêtée aux données quantitatives concernant les propriétés des états excités et aux constantes de vitesse des processus primaires, lesquelles rassemblées en tableaux seront particulièrement appréciées. L'article est divisé en deux chapitres traitant séparément des :

Cétones cycliques α - β insaturées : propriétés des états excités, en particulier voisinage des niveaux triplets $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, réarrangements des cyclopenténones, cyclohexénones et cyclohexadiénones, processus d'abstraction d'hydrogène avec la compétition réarrangement-photoréduction, cyclo-additions avec une discussion sur le rôle des exciplexes, et des *Cétones cycliques non conjuguées* : propriétés des états excités (absorption et émission), facteurs influant sur la coupure en α (par triplets et singulets), puis sur les processus secondaires, en particulier sur la formation des aldéhydes insaturés et des cétènes, les réactions d'abstraction d'hydrogène inter- et intramoléculaires (scission en β), la formation d'oxétannes. Sont examinées ensuite diverses catégories de cétones cycliques qui présentent des comportements spéciaux : cétones substituées par un cyclopropyle, cétones β - γ insaturées, thia-cyclanones.

Cet exposé synthétique et complet, qui met l'accent sur les mécanismes et en révèle les aspects encore incertains, doit contribuer utilement au développement de l'enseignement et de la recherche en photochimie. C'est d'ailleurs la conclusion qu'on peut appliquer à l'ensemble de cette série en souhaitant que les futurs rédacteurs réussissent à maintenir le difficile équilibre entre les deux aspects : synthétique et physico-chimique de la photochimie organique.

J. Rigaudy.

Activation and decay tables of radioisotopes, par E. Bujdoso, I. Reher, G. Kardos, publié par Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1973 ; 575 p. ; Dfl 100.

Ce livre de près de 600 pages est un ensemble de tables numériques permettant de calculer de façon simple l'activité produite dans les matériaux lors d'irradiation dans les neutrons thermiques (réactions (n,γ) uniquement) en fonction de la durée d'irradiation, et donnant le facteur de décroissance de l'activité en fonction du temps écoulé depuis la fin de l'irradiation. Ces tables se rapportent à 173 isotopes stables de 80 éléments. Pour les 249 radioisotopes produits par irradiations, elles donnent également la valeur de la période de décroissance, les énergies du rayonnement γ et leurs intensités relatives. Elles peuvent aussi être utilisées pour calculer l'activité produite par filiation pour différents temps d'irradiation et de « décroissance ».

Conçu d'une manière simple à utiliser, ce livre sera d'un très grand intérêt pour toute personne désirant connaître rapidement l'activité à attendre après une irradiation dans un flux de neutrons thermiques et un certain temps de décroissance. Sa place se trouve en particulier dans tous les laboratoires d'analyse par activation, de radiochimie, de production de radioisotopes et tout utilisateur éventuel de radioisotopes. Ces tables numériques permettent en effet de calculer simplement l'activité prévisible après irradiation et par suite la sensibilité de l'analyse par activation en fonction du temps d'irradiation ainsi que le taux de production des radioisotopes. Pour l'emploi des radioisotopes, elles donnent immédiatement le facteur de décroissance et la correction à apporter aux résultats expérimentaux. En fait, ce livre rendra les plus grands services chaque fois que l'on voudra calculer rapidement et simplement l'activité d'un radioisotope après une irradiation dans un réacteur nucléaire.

B. Vialatte.

Determination of the light elements in metals a bibliography of activation analysis papers (N.B.S. Technical Note 524), par U.S. Department of Commerce, Washington, Issue May 1970, publié par G. J. Lutz, 75 cents.

Cette publication est un extrait d'un recueil bibliographique plus important sur l'analyse par activation en général préparé par le « National Bureau of Standard » des États-Unis (Washington D.C.). Les références peuvent être retrouvées facilement grâce à leur classement par auteur, par élément et par matrice ou par réaction nucléaire utilisée pour l'activation. Les éléments étudiés sont le bore, le carbone, l'azote, l'oxygène, le phosphore, le silicium et le soufre.

D'un emploi très simple, cette publication permet de retrouver facilement la liste des articles parus sur le dosage par activation des éléments légers et toute personne intéressée pourra ainsi disposer d'un ensemble assez complet de références. Il convient cependant de noter que quelques références ont été omises et que la date de publication de ce recueil est relativement ancienne (Mai 1970) pour un domaine où les techniques évoluent très rapidement. C'est pourquoi les auteurs, poursuivant leur travail, projettent de publier régulièrement des compléments qui permettraient de tenir cette bibliographie à jour. Elle est en effet très utile pour faire le point avant toute recherche ou utilisation de l'analyse par activation pour le dosage des éléments légers.

B. Vialatte.

M.T.P. International Review of Science Organic Chemistry, Vol. 1 : Structure determination in organic chemistry,
sous la direction de D. H. Hey,
publié par Butterworth, Londres, 1973; 306 p.; £ 10,00.

Le but, ambitieux, de la première série des M.T.P. Reviews en chimie est de couvrir les points les plus saillants des travaux publiés entre 1967 et 1971, trente-trois volumes étant prévus pour l'ensemble de cette Science (la deuxième série, lancée en 1974 portera sur les années 1971 à 1973, etc.). La série *Chimie organique* s'ouvre ainsi sur un volume de détermination des structures, édité par W. D. Ollis, qui comporte dix contributions d'une trentaine de pages sur les questions jugées les plus importantes (on notera que l'infrarouge et d'autres techniques physiques sont rejetées dans un autre volume, de la série *Chimie-physique*). On trouvera ainsi traitées :

la *stéréochimie*, sa nomenclature et l'analyse conformationnelle théorique par J. F. Stoddart;

la *spectrométrie de masse*, son instrumentation (en y comprenant les techniques voisines comme l'I.C.R. ou l'ionisation de champ), l'analyse des spectres et une illustration de ses grandes applications par J. M. Wilson;

la *spectroscopie U.V.-visible* par C. J. Timmons, qui insiste sur la spécificité de la technique par rapport à celles aujourd'hui plus populaires, comme la R.M.N., en particulier pour les études de stéréochimie;

les *propriétés chiroptiques* des oléfines, polyènes, composés carbonyles et aromatiques étudiés par O.R.D., dichroïsme circulaire, etc. par D. Neville Jones;

la *R.M.N.* du proton et du carbone, essentiellement (en insistant sur les effets propres aux études de stéréochimie, comme celui des lanthanides ou l'effet Overhauser nucléaire) par I. O. Sutherland;

la *cristallographie* par diffraction des rayons X appliquée à l'étude des liaisons intra ou intermoléculaires, par A. F. Cameron.

Les quatre chapitres qui suivent portent, non plus sur des techniques d'application universelle en chimie organique, mais sur des domaines particulièrement importants où ces techniques ont été mises en œuvre concurremment pour la connaissance structurale

des *intermédiaires réactionnels* (carboniums, carbanions, carbènes, etc.) par J. McKenna;

des *produits naturels* par E. Haslam;

des *acides nucléiques* par G. M. Blackburn;

des *produits de biosynthèse* (alcaloïdes, en particulier), par R. Ramage.

L'ensemble du volume donne une impression de grande homogénéité dans le niveau et l'esprit des contributions, homogénéité liée sans doute au fait que les auteurs — tous anglais et en majorité de l'université de Sheffield, à laquelle appartient l'éditeur — semblent avoir été fortement encadrés par celui-ci. Une telle impression est assez rare à la lecture des ouvrages à auteurs multiples, si nombreux aujourd'hui, pour qu'on la souligne. Cette homogénéité s'établit d'ailleurs à un niveau très satisfaisant, la présentation des techniques se

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

alfac

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".

M

Raison Sociale

Adresse

AC

faisant avec concision et clarté et le choix des exemples avec soin.
G. Mavel.

M.T.P. International Review of Science, Physical Chemistry, Vol. 7, Surface Chemistry and Colloids, sous la direction de A. D. Buckingham, publié par Butterworth, 1972; 306 p.; £ 10,00.

Suivant les mêmes principes que l'ouvrage précédent, mais avec un éditeur et une majorité d'auteurs américains, cet ouvrage donne d'une branche somme toute plus limitée de la chimie une revue relativement plus complète (à l'exclusion des phénomènes électriques liés à ce domaine). L'état « liquide » est ainsi représenté par plusieurs articles, sur les monocouches insolubles, les micelles, les hydrosols (un chapitre étant spécialement consacré aux membranes), les surfaces solides par à peu près autant de contributions sur les méthodes de caractérisation, l'adsorption physique et chimique, l'état « gazeux » par un article sur la nucléation. On trouve ainsi successivement traités :

Les *monocouches insolubles* par G. L. Gaines, qui fait, en 24 pages et 211 références, le point des travaux parus entre 1966 et 1971, en insistant sur les développements les plus marquants, tels ceux consacrés à la viscosité superficielle;

H. Ti Tien, qui avait déjà publié des revues sur les membranes bicouches lipidiques (en particulier dans le volume 1 de « The Chemistry of Biosurfaces » donne ici une revue détaillée (54 pages, 347 références) pour les années 1963-1971 des *membranes* naturelles et artificielles, en mettant l'accent sur les études de structures et sur les réalisations de modèles; tels les liposomes;

Les *récents progrès dans les méthodes d'étude des surfaces solides* ne comportent, par contre, que quelques exemples typiques choisis par W. P. Ellis (18 pages, 46 références), pour illustrer les possibilités de la diffraction des électrons lents (en insistant sur les problèmes d'interprétation), et des spectroscopies Auger et E.S.C.A.;

On retrouve une présentation plus exhaustive pour l'*agrégation des surfactifs* (49 pages, 270 références) dont P. Ekwall, I. Danielsson et P. Stenius examinent les équilibres de phase, les structures correspondantes (principalement en présence d'eau), leur stabilité, leur thermodynamique, leur dynamique; de nombreux diagrammes de phase sont reproduits pour des systèmes ternaires eau-solvant organique-surfactif;

La théorie de la *nucléation homogène* à partir de la phase vapeur est présentée (42 pages, 58 références) par G. M. Pound, K. Nishioka et J. Lothe à partir du modèle classique de la goutte, avec une discussion critique des modèles de Reiss, Katz, Cohen et Reiss, Kikuchi, puis la description des simulations sur calculateur;

S. J. Gregg montre essentiellement comment d'une manière désormais classique la *physisorption* des gaz (35 pages, 146 références) permet l'étude des surfaces spécifiques, des porosités et de leurs distributions, en particulier des microporosités; le problème de l'hydrophilie et de l'hydrophobie des surfaces minérales est considéré plus particulièrement;

H. Wise prend, pour sa part, le *tungstène* comme exemple de substrat pour la chimisorption de CO, H₂

et N₂ (respectivement types d'adsorption moléculaire, atomique et mixte), les observations correspondantes venant principalement de la diffraction des électrons lents et la désorption éclair en ultra-vidé (16 pages, 49 références);

D. H. Napper et R. J. Hunter, enfin, ont écrit le chapitre le plus fourni (66 pages, 365 références) sur les *hydrosols*, comprenant successivement l'examen de la préparation et des caractéristiques des colloïdes (sols et latex) dans l'eau, la détermination de la charge et du potentiel interfacial, la théorie de la stabilité des sols et la pratique de leur coagulation.
G. Mavel.

Annual review of physical chemistry, Vol. 23, 1972, par H. Eyring, publié par Annual reviews Inc., Palo Alto, 1972; 555 p.; \$ 10,50.

Cette nouvelle cuvée des Annuals Reviews s'ouvre sur une histoire de la chimie physique au Japon par le Pr. Mizushima et englobe la revue des nouveautés (jusqu'à 70 ou 71 le plus souvent) dans la plupart des branches classiques de cette science et dans quelques-unes plus nouvelles, comme la chimie « lunaire ». Nous allons rapidement égrener ces diverses contributions (rappelons qu'elles sont éditées en fascicules séparés, à raison de 1 dollar pièce) :

spectroscopie électronique par C. J. Ballhausen et A. E. Hansen (qui discutent principalement l'approximation de Born-Oppenheimer et ses implications dans l'étude des états vibroniques);

structure et transitions électroniques dans les *solides sous haute pression* par H. C. Drickamer et C. W. Franck (en particulier les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares; la discussion est étendue à la transition métal-isolant et enfin aux aromatiques et à leurs complexes);

solutions de non électrolytes par R. H. Stokes et K. N. Marsk faisant suite à la revue de Scott et Fenby dans le volume 20;

diffusion inélastique et effet Raman par W. L. Peticolas, article consacré principalement aux possibilités qu'offrent la diffusion Brillouin et l'élargissement des raies Rayleigh pour la connaissance des mouvements browniens des molécules (molécules biologiques et polymères en particulier) les études par effet Raman des dimères instables, tel (H₂)₂ sont également passées en revue;

polyélectrolytes par G. S. Manning, sujet qui n'avait pas été traité depuis 1952 et dont on trouvera là une description détaillée, tout au moins en ce qui concerne les aspects thermodynamiques et les propriétés de transport (les aspects structuraux étant, par contre, écartés);

pour la *spectroscopie infrarouge*, désormais séparée de la spectroscopie Raman de vibration, on trouvera, par G. E. Ewing, une description détaillée des techniques nouvelles (spectroscopie par transformée d'Hadamard, spectroscopie dite optoacoustique, balayage ultra rapide) qui offrent des possibilités excitantes, de même que les nouvelles sources laser réglables; quelques applications inhabituelles (dans le domaine spatial, dans celui de la catalyse, en milieu nématique, etc.) sont enfin évoquées;

structure et fonction des *protéines* par A. D. McLachlan qui s'attache aux relations structure-activité à la lumière des données récentes des rayons X et des diverses spectroscopies ;

la *R.M.N.* est envisagée uniquement par T. C. Farrar, A. A. Maryott et M. S. Malmberg sous l'angle des mécanismes de relaxation et du développement de l'utilisation de la transformée de Fourier ;

plutôt que de passer systématiquement en revue les divers travaux consacrés aux *champs de force dans les molécules polyatomiques*, T. Shimanouchi et I. Nakagawa en livrent une discussion critique, principalement consacrée aux petites molécules ;

cinétique à haute pression en solution où C. A. Eckert met en lumière la connaissance que l'on peut tirer des techniques expérimentales, qu'il décrit en détail, en ce qui concerne la structure et les propriétés des états de transition réactionnels ;

R.P.E. dans les liquides (en insistant particulièrement sur la réorientation moléculaire et les phénomènes de relaxation de spin) par J. H. Freed ; l'*E.N.D.O.R.* et la *C.I.D.E.P.* (chemically induced dynamic electron, polarization, récemment décrite en parallèle à la *C.I.D.N.P.*) sont également envisagées ;

cinétique gazeuse des réactions mono et bimoléculaires, avec diverses excitations, thermiques ou non (en particulier dans des faisceaux moléculaires), par J. Troe et H. G. Wagner ;

cinétique en phase hétérogène (à l'exclusion de la catalyse) aux interfaces solide-liquide et solide-gaz, en particulier dans le cas de l'oxydation des métaux, par M. E. Wadsworth ;

perturbation de la *corrélation angulaire des rayons gamma*, sujet abordé pour la première fois dans les Annual Reviews, donc avec ses bases théoriques et ses principales applications (étude des propriétés magnétiques nucléaires par exemple) par D. A. Shirley et H. Haas ;

chimie quantique par F. E. Harris qui limite son travail aux développements théoriques (de la méthode de H.F., des effets de corrélation électronique, etc.) à l'exclusion de toute application ;

théories des liquides pour la période 1969-1971, par J. A. Barker et D. Henderson, couvrant à la fois les études expérimentales des propriétés d'équilibre des liquides purs et simples et les études de modèles de structure, Monte-Carlo, etc. ;

chimie de la lune, enfin, par J. S. Fruchter et J. R. Arnold qui rassemblent les connaissances acquises après la mission Apollo 16 (concernant la composition chimique des matériaux lunaires, et les propriétés géochimiques du satellite).
G. Mavel.

Progress in physical organic chemistry, Vol. 10, par A. Streitwieser, R. W. Taft, publié par John Wiley, Chichester, 1973 ; 506 p. ; £ 14,25.

Le volume 10 de Progress in Physical Organic Chemistry comprend six articles :

1. *Traitement général des effets de substituants en série benzénique. Analyse statistique de l'équation à*

deux paramètres de substitution, par S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee et R. W. Taft.

L'analyse statistique approfondie montre que les effets de substituant sur les vitesses de réaction, les équilibres et les déplacements en R.M.N. ne peuvent être exactement décrits par une équation à un ou même à deux paramètres de substituants (le paramètre d'effet inductif σ_1 et le paramètre de délocalisation σ_R) avec des valeurs uniques pour ces paramètres. Quatre familles de paramètres σ_1 et σ_R ont été successivement définies pour améliorer les corrélations. Les considérations structurales et statistiques justifient ces distinctions.

2. *Effets de substituants dans les systèmes non saturés non aromatiques*, par M. Charton.

Les relations linéaires d'énergie libre ont été d'une grande utilité dans l'étude quantitative des propriétés physiques et de la réactivité. Des travaux très nombreux et des revues critiques ont été faites dans la série benzénique. Quelques travaux existent en série saturée mais aucune revue n'existe pour les systèmes non saturés non aromatiques pour lesquels de nombreux travaux ont pourtant été faits. Une telle revue est le but du présent article.

Certaines propriétés physiques (moments dipolaires, potentiels d'ionisation, déplacements chimiques en R.M.N.) et les constantes de quelques vitesses de réaction peuvent être corrélées à la structure par des équations du type de celles de Hammett. Par exemple, J. E. Dubois et Collaborateurs ont montré l'existence de corrélations entre les vitesses absolues de bromations d'un grand nombre d'oléfines et les paramètres d'effet inductif σ^* et stérique E_s . Les très nombreuses familles contenant des carbones insaturés sont examinées de ce point de vue.

3. *Cations vinyle et allényle*, par P. Slang.

Les cations vinyloxy sont des ions carbonium dans lesquels le carbone déficient en électron appartient à l'insaturation. Alors que les ions carbonium sont connus depuis longtemps et ont fait l'objet de nombreux travaux et revues, les cations vinyloxy n'ont été soupçonnés que récemment comme intermédiaires de réaction. Ils peuvent se produire de trois façons : par addition électrophile sur des liaisons multiples, par participation de liaisons multiples à la solvolysé et par la coupure hétérolytique de liaisons de substrats vinyloxy. L'Article développe ces différents points.

4. *Propriétés physiques et réactivité des radicaux*, par R. Zahradnik et P. Carsky.

Le rôle important des radicaux et des ions radicaux dans des domaines variés de la chimie (électrochimie, chimie des radiations, macromolécules, etc...), leur réactivité et leurs propriétés physiques remarquables et les problèmes spécifiques d'une approche par la chimie quantique font l'intérêt de la présente étude. On y trouve une revue des travaux théoriques de chimie quantique sur les radicaux.

5. *Recherches sur les sites actifs des enzymes engagés avec des substrats dont la conformation est restreinte*, par G. L. Kerryon et J. A. Fee.

La connaissance des sites actifs des enzymes est fondamentale pour comprendre le mécanisme de la catalyse. L'article résume les méthodes d'investigation des interactions enzyme-substrat et examine les cas des nucléosides, des nucléotides et des acides aminés dont la conformation est restreinte d'une manière connue.

6. *Les relations Enthalpie-Entropie*, par O. Exner.

Les relations entre les paramètres d'activation sont d'une

grande importance dans les travaux de Chimie structurale. Les nombreuses études faites depuis plus de cinquante ans ont donné lieu à des revues mais l'auteur insiste sur l'aspect statistique de la recherche de ces corrélations. Il discute longuement de la signification des variations d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie en Chimie Structurale.

Comme dans tous les ouvrages de cette collection les articles dus à des spécialistes de renommée internationale sont au plus haut niveau et ne s'adressent qu'à des Chimistes familiers des problèmes traités. Ils apportent à ceux-ci l'état actuel de la question.

M. Durand.

¹³C-Kernresonanzspektroskopie (Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du ¹³C), par J. T. Clerc, E. Pretsch, S. Sternhell, publié par l'Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt, 1973; 143 p.; D.M. 38.

A côté des méthodes spectroscopiques classiques en chimie organique (spectrométrie de masse, I.R., U.V. et optique, résonance magnétique protonique), la résonance magnétique du carbone ¹³ est désormais devenue, grâce à la technique de la transformée de Fourier, une méthode de routine, qui offre au chimiste des moyens puissants pour élucider des structures organiques, examiner la pureté d'un produit ou étudier une réaction.

Ce livre s'adresse au chimiste organicien et se propose de l'initier à l'usage pratique de la R.M.N. du carbone ¹³, tout en évitant des applications trop spécialisées. La conception du livre est adaptée au sens concret du chimiste. Les phénomènes qui conduisent à l'obtention d'un spectre ¹³C sont présentés avec clarté et simplicité.

Après une brève *introduction* (1), on trouve les chapitres suivants :

- (2) *Théorie de la spectroscopie de la R.M.N. par impulsion,*
- (3) *Mécanismes de relaxation,*
- (4) *Déplacements chimiques et couplages spin-spin,*
- (5) *Double résonance,*
- (6) *Effets de solvants,*
- (7) *Listes de données pour l'interprétation des spectres R.M.N.¹³C,*
- (8) *Instruments et techniques d'enregistrement.*

Les listes de données relatives aux déplacements chimiques, complétées par des règles d'additivité, se révèlent particulièrement utiles. Remarquons que, dans certains cas, nous aurions préféré une présentation graphique à une série de chiffres, par exemple dans le cas des dérivés halogénés du méthane CH_{4-n}X_n (X = F, Cl, Br, I), où les influences des halogènes sont très différentes.

Avant d'étudier des ouvrages plus complets, le chimiste organicien lira utilement cet excellent petit volume. En quelques heures d'étude agréable, il acquerra l'essentiel sur la résonance du carbone ¹³. Il connaîtra les possibilités et les limites de la méthode et il saura poser son problème dans les meilleures conditions au spectroscopiste spécialisé.

Eberhard Bengsch.

Structure and bonding, Vol. 12, édité par Dunitz, publié par Springer-Verlag, 1973; 40 p.

Dans le douzième volume de cette série consacrée à l'approche théorique de différents problèmes de chimie,

comme dans ceux qui l'ont précédé, les problèmes abordés le sont à un très haut niveau. Ainsi les articles s'adressent-ils d'abord aux spécialistes. L'enseignant qui rédige un cours, fut-ce pour un troisième cycle ou le chercheur qui désire s'informer sur une question qui ne lui est pas familière risquent fort d'être déçus. Par contre, les services que les articles, publiés après une sélection sévère, peuvent rendre, sont considérables dès lors qu'au niveau de sa propre activité de recherche on travaille sur les questions traitées. Dans ce volume, ces questions sont les suivantes :

La corrélation électronique, par P. V. Herigonte. L'auteur pose de façon conceptionnellement très claire le problème de l'énergie de corrélation, différence entre l'énergie réelle d'un système et la plus basse énergie à laquelle peut conduire la méthode du champ autocohérent de Hartree-Fock. En relation avec les calculs d'analyse conformationnelle, un essai de réponse est apporté à la question de l'invariance relative de l'énergie de corrélation pour certains changements de géométrie et de structure.

Effet du champ de ligands dans les composés du cuivre (II), par D. W. Smith.

Une très complète étude de l'interprétation des spectres *d-d* dans les composés de Cu(II) est proposée. Après un examen détaillé des données expérimentales, les différents modèles théoriques sont décrits. Une importance particulière est attachée au modèle du recouvrement angulaire dont l'auteur s'est fait un spécialiste. Précisons pour situer l'originalité de l'auteur que son audience scientifique provient et de l'intérêt de ses propres travaux et de ce qu'il fut le premier à publier dans *Theoretica Chimica Acta* un article en... latin.

Approche phénoménologique des interactions solvant-cation, par U. Mayer et V. Gutman.

Sels acides des acides carboxyliques, cristaux avec de très courtes liaisons hydrogène, par J. C. Speakman.

Après avoir étudié les différentes structures moléculaires rencontrées avec les acides carboxyliques, l'auteur discute les résultats en s'attachant au problème des distances et angles de liaisons O...H...O rencontrés dans ces composés et cherche à partir de ces données à approfondir la théorie de la liaison hydrogène.

Les deux derniers chapitres *Symboles 3 1 et coefficients de couplage pour les groupes ponctuels* et *Ensembles tensoriels réels, application à la théorie du champ de ligands*, écrits par S. E. Harnung et C. E. Schäffer, plus que les précédents encore, s'adressent uniquement aux spécialistes de la théorie du champ de ligands rompus au formalisme tensoriel qui a été développé en relation avec la théorie de la symétrie. Ce travail doit être considéré comme un prolongement des études de Racah, Judd et surtout Griffith. A propos de ces deux articles, nous voudrions noter qu'à la base de ce formalisme tensoriel dont les applications dans l'étude des composés des métaux de transition sont si nombreuses se trouve le théorème de Vigner-Eckart qui est mal connu même par de nombreux chimistes familiers avec la théorie de la symétrie.

O. Kahn.

Organic reaction mechanisms 1972, par B. Capon et C. W. Rees, publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1973; 677 p.; £ 16,75.

Le tome 8 (1972) de cette revue annuelle sur les mécanismes réactionnels en chimie organique couvre la

littérature parue entre décembre 1971 et novembre 1972. Environ 5 000 articles ont été examinés par différents auteurs. Ce livre comporte les 14 chapitres suivants : ions carbonium; substitution nucléophile aliphatique; carbanions et substitution électrophile aliphatique; réactions d'élimination; réactions d'addition; substitution nucléophile aromatique; substitution électrophile aromatique; réarrangements moléculaires; réactions radicalaires; carbènes et nitrènes; réactions des aldéhydes et des cétones et leurs dérivés; réactions des acides et leurs dérivés; photochimie; oxydation et réduction.

Les index des auteurs et des sujets se trouvent à la fin de l'ouvrage. Les résultats sont exposés d'une façon claire et concise. Cette mise au point des travaux récents est extrêmement utile pour les chercheurs.

S. Boileau.

Advances in polymer science, Vol. 11 : Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, par H. J. Cantow, G. Dall'Asta, J. D. Ferry, H. Fujita, W. Kern, G. Natta, S. Okamura, C. G. Overberger, W. Prins, G. V. Schulz, W. P. Slichter, A. J. Staverman, J. K. Stille et H. A. Stuart, publié par Springer Verlag, Berlin, 1973; 204 p.; D.M. 88.

Cet ouvrage est le 11^e volume de la série, créée en 1958, qui a acquis une très grande notoriété en raison de sa qualité et de son actualité. Au sommaire de ce volume, on trouve 3 articles magistraux :

Piézoélectricité et propriétés connexes des films de polymères, par R. Hayakawa et Y. Wada (55 p., 95 réf.). Peu d'ouvrages existent quant à la piézoélectricité des matériaux macromoléculaires. L'article d'Hayakawa et de Wada vient combler cette lacune; les auteurs font une excellente synthèse des travaux les plus dispersés, présentant la théorie fondamentale et les discussions d'une façon très claire et classant les polymères en 3 catégories.

Polymérisation stéréospécifique d'aldéhydes et d'époxydes, par H. Tani (54 p.; 98 réf.). Contrairement au cas précédent, la polymérisation stéréospécifique d'aldéhydes et d'époxydes a fait jusqu'à présent l'objet de plusieurs livres et articles généraux. En effet, la polymérisation stéréospécifique a été et reste toujours un des domaines de l'actualité depuis sa découverte en 1955. Et ceci est d'autant plus vrai pour les époxydes que le problème est lié aux polymérisations stéréosélective et stéréosélective de ces composés et des épisulfures, domaine d'intérêt qui devrait faire à lui seul l'objet d'un article séparé.

Dans ces conditions, l'auteur a choisi de discuter des mécanismes de polymérisation sur la base des connaissances acquises par ses propres recherches, ce qui fait de cet article un complément heureux à un aperçu général de ce problème. D'un très haut niveau scientifique, l'article s'adresse aux spécialistes de la polymérisation par ouverture des cycles.

Valeurs moyennes de la masse moléculaire et autres propriétés, par H. G. Elias, R. Bareiss et J. G. Watterson (94 p., 245 réf.).

Ce troisième article, écrit en allemand, a un caractère tout à fait différent des deux autres : c'est un article encyclopédique, s'adressant au grand public du monde macromoléculaire et présentant les différentes notions de la masse moléculaire. Par la nature du sujet traité, ainsi que par l'importance de la bibliographie, cet article doit avoir une large audience aussi bien auprès des enseignants que des chercheurs.

H. Sekiguchi.

Polymerization of heterocyclics, édité sous la direction de MM. Otto Vogl et Junji Furukawa, publié par Marcel Dekker, Inc., New York, 1973; 219 p.; \$ 19,50.

Ce livre rassemble les conférences générales présentées au XXIII^e Congrès de l'I.U.P.A.C., Section macromoléculaire, à Boston, États-Unis, le 29 juillet 1971; il reprend les textes du Journal of Macromolecular Science (Chemistry), volume A 6, numéro 6, 1972, qui les a publiées le premier. L'étude de la polymérisation des composés hétérocycliques a connu un développement remarquable pendant la dernière décennie; de nombreux nouveaux polymères ont été créés par cette voie au laboratoire et quelques nouveaux produits industriels issus de ces recherches sont sortis de l'usine. Certains ont rapporté la synthèse de nouveaux monomères; d'autres ont développé les nouvelles techniques de polymérisation des monomères déjà connus.

Ce livre aborde 7 sujets, chacun étant traité par un éminent spécialiste du domaine :

Polymérisation d'éthers cycliques, par T. Saegusa. L'auteur expose sa méthode de dosage des ions oxonium dans la polymérisation du tétrahydrofurane, et son application à la détermination des constantes de vitesse absolues et de la relation entre la réactivité et la structure des monomères.

Polymérisation de perfluorépoxydes, par H. S. Eleuterio. On y décrit la préparation et la polymérisation anionique de ces nouveaux types d'époxydes et les propriétés des polymères obtenus.

Aspects spécifiques de la polymérisation des composés hétérocycliques, par N. S. Enikolopyan.

Ce savant soviétique signale différents problèmes concernant les mécanismes de polymérisation de divers monomères hétérocycliques, notamment les époxydes et le trioxanne.

Nouveaux copolymères du trioxanne, par H. Cherdron. Il examine les réactions de copolymérisation du trioxanne d'une part avec le dioxolanne et d'autre part avec des monomères polaires.

Polymérisations de sulfures d'alcènes, par F. Lautenschlaeger.

On présente des discussions sur divers types de polymérisation des sulfures d'alcènes, notamment les différents mécanismes d'amorçage.

Polymérisation de lactones et propriétés des polymères, par G. L. Brode et J. V. Koleske.

Ils discutent des problèmes de la polymérisation des lactones, en particulier de l' ϵ -caprolactone, et des propriétés des polymères obtenus, surtout du point de vue des applications industrielles.

Polymérisation de lactames, par J. Šebenda.

L'auteur présente des discussions sur les mécanismes des polymérisations anionique, cationique et hydrolytique, en mettant en relief les réactions secondaires.

Ce livre s'adresse évidemment aux spécialistes de la polymérisation par ouverture des cycles, mais il est également recommandé aux chercheurs et ingénieurs s'intéressant à la chimie macromoléculaire.

H. Sekiguchi.