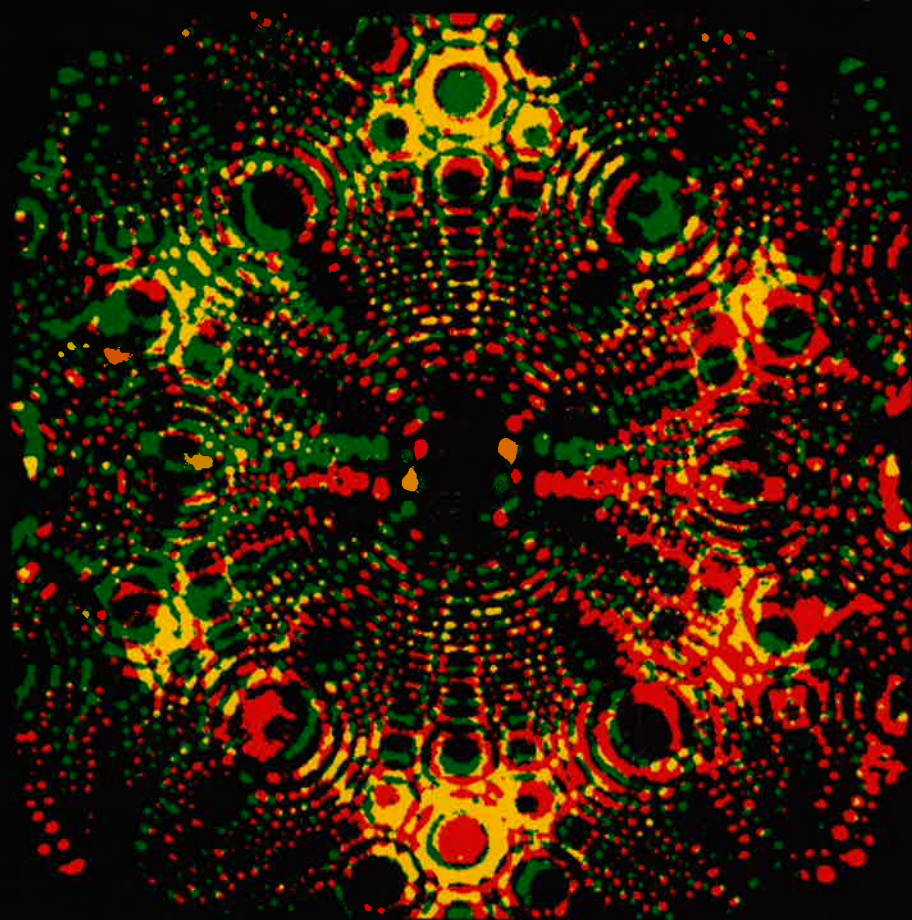
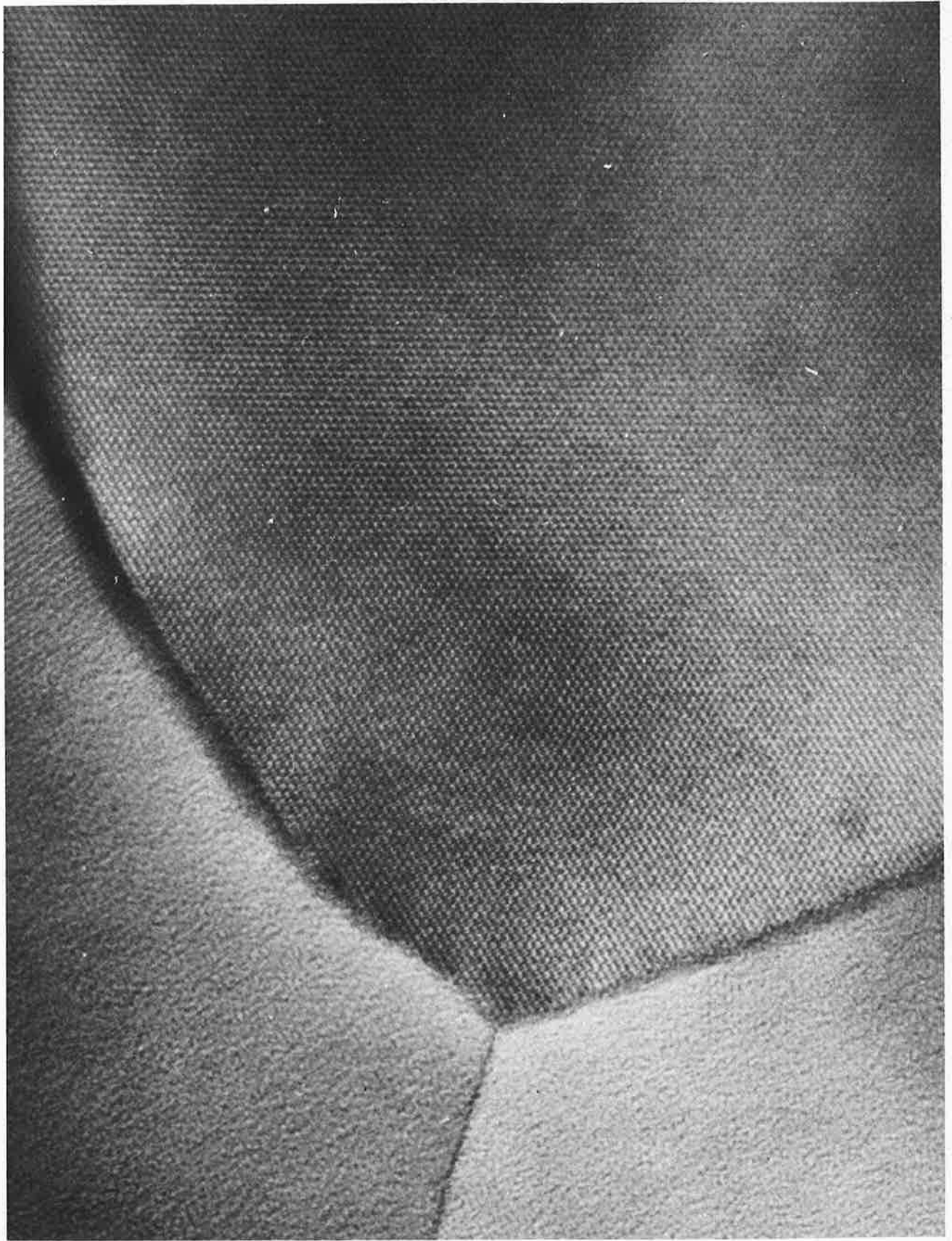


L'actualité  
chimique

publiée  
par la  
Société  
Chimique  
de France

juin 1974  
n° 6





Oxyde de dysprosium ( $Dy_2O_3$ ) de structure cubique. Axe 111 perpendiculaire à la figure.  
Grossissement 2 000 000.  
(Photo Schiffmacher).

## Sommaire

### 3 Point de vue

*Synthèse organique, biochimie et thérapeutique*  
(Une interview sur « France-Culture »)  
propos recueillis par Chemicus

### 6 Faisons le point

*L'électrochimie organique*  
par Étienne Laviron

### 15 La chimie et la vie

*Méthodes thermodynamiques d'étude des équilibres  
d'association dans les systèmes biologiques*  
par R. L. Biltonen

### 18 Enseignement

*Liaison pédagogique « mathématiques-sciences  
physiques ». Autopsie d'une expérience concrète*  
par Maurice Gomel et Alexis Vasseur

### 23 Le laboratoire

Recherche. Développement. Appareils. Produits  
nouveaux

### 30 Pages d'histoire

*Il y a 100 ans... « les spectres lumineux »*  
par Janus

### 32 Les livres

Analyses des livres reçus

### 36 Communiqués et informations

La vie universitaire  
Nouvelles du C.N.R.S.

### 39 Informations S.C.F.

Réunions  
Communiqués S.C.F.  
Nouveaux Membres  
Nécrologie : Pierre Souchay  
Compte rendu des séances des Sections régionales  
Demandes et offres diverses  
Sommaires des fascicules de Mai-Juin 1974 du  
B.S.C.F.

Le prochain fascicule paraîtra en septembre

## 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.

### Synthèse organique, biochimie et thérapeutique

#### *Une interview sur « France-Culture »*

*Dans l'esprit de tous, actuellement, Monsieur, les progrès exceptionnels de la médecine contemporaine sont le plus souvent liés à la découverte et à l'élaboration de nouveaux principes thérapeutiques. L'on sait, par exemple, tout ce que le traitement moderne des maladies infectieuses doit à la connaissance soudaine des antibiotiques, tout ce que la thérapeutique d'aujourd'hui doit aussi à la découverte saisissante des cortisones, ces drogues-miracles, comme on les appelait il y a seulement une quinzaine d'années. Ne faut-il pas en déduire que la synthèse chimique a contribué essentiellement à cette progression de nos moyens ?*

A mon sens, il n'y a aucun doute sur ce point. Encore que leurs effets soient précieux et parfois irremplaçables, comme c'est le cas pour plusieurs produits de source végétale, la digitaline par exemple, ou d'origine animale, ce qui est encore le cas de nombreuses hormones, l'immense majorité des productions de nouveaux médicaments relève avant tout de la synthèse carbonée. Sans doute fait-on appel de toute évidence, au cours des longues recherches qui s'y attachent, à des disciplines majeures telles que la physiologie et la pharmacodynamie, voire à quelques méthodes physiques, voire à l'usage des radio-éléments, mais encore faut-il que les nouvelles molécules aient été d'abord bâties. Or, seule la synthèse chimique peut le permettre par les ressources infinies dont elle dispose maintenant. Cela même ne m'étonnerait pas d'apprendre qu'il y ait aujourd'hui dans le monde plus de chimistes organiciens attachés à la recherche thérapeutique que se consacrant à d'autres tâches fondamentales. Cette poussée exceptionnelle s'explique, à n'en pas douter, par les résultats déjà obtenus.

*Pourriez-vous alors nous dire si la chimie de synthèse ainsi mise en œuvre dans l'élaboration de médicaments originaux diffère de celle que l'on connaissait jusque-là ? Obéit-elle à des règles particulières, a-t-elle exigé par elle-même de nouvelles données scientifiques, de nouveaux développements technologiques ?*

Je peux vous répondre, d'une façon générale, par la négative. La synthèse chimique telle que nous la connaissions déjà vers la fin du 19<sup>e</sup> siècle et au début du 20<sup>e</sup>, forme encore l'armature, la base même des

méthodes utilisées de nos jours. On met à profit les mêmes concepts, les mêmes lois, le même arsenal technique. A une différence, toutefois, c'est que les perfectionnements les plus modernes dus à des disciplines voisines, et au premier chef, à l'analyse physique, sont ici mis en œuvre. A la différence aussi que la « microchimie » a pris nécessairement le pas pour permettre parfois de travailler, non plus sur plusieurs grammes, mais sur quelques milligrammes d'une substance précieuse. A la différence, enfin et surtout, que les considérations stéréochimiques, c'est-à-dire d'agencement spatial des atomes, prennent ici de jour en jour plus d'ampleur. C'est ce que j'ai déjà dit en lançant cette boutade que l'on évaluerait peut-être demain le niveau des futures productions de principes thérapeutiques en tonnes de carbone asymétrique, comme on le fait classiquement aujourd'hui en tonnes d'acide sulfurique pour l'industrie chimique lourde.

*Ce que vous appelez boutade est peut-être seulement une anticipation sur ce que nous connaissons demain. Mais pour l'instant estimez-vous que la chimie thérapeutique a seulement des servitudes scientifiques, ou qu'elle est aussi soumise à des impératifs économiques?*

Ma réponse sera nuancée. Il faut, en effet, établir ici une distinction entre des médicaments déjà connus et offrant mondialement un marché considérable, de plusieurs centaines de tonnes, comme c'est le cas pour certaines vitamines ou encore pour les cortisones, et des médicaments originaux n'imposant sur l'heure que des productions relativement limitées. Dans le premier cas, entre autres celui des cortisones, la compétition mondiale des prix a entraîné une concurrence sévère entre les technologies mises en œuvre. Et c'est la meilleure de ces technologies qui a finalement gagné, ce qu'on ne saurait évidemment critiquer. D'où l'obligation de disposer d'importantes équipes de chercheurs pour transformer, perfectionner et même bouleverser les techniques d'origine, pour les faire évoluer sans cesse pendant dix ans, pendant vingt peut-être, jusqu'à obtenir des prix de revient jugés imbattables. C'est là une dure tâche, croyez-moi, et qui fait appel aux acquisitions scientifiques les plus récentes, qui représente un apport presque permanent de substance grise, de puissance inventive, de capacité d'adaptation industrielle. La France occupe ici, je tiens à le dire, une position privilégiée, comme c'est d'ailleurs le cas bien souvent lorsqu'il s'agit de productions fortement élaborées.

*Je crois vous avoir compris, et nous nous réjouissons d'apprendre — car cela n'est pas tellement connu — que notre industrie thérapeutique nationale est loin d'être ici un simple figurant, qu'elle occupe même une position des plus enviables. Mais venons-en au second cas, celui des médicaments nouvellement découverts.*

Ici, les critères de réussite ne sont plus les mêmes, vous le devinez bien. La conception, sur papier, des futures molécules actives exige chez les chercheurs qui s'y consacrent, la plus haute érudition, allant de pair avec une hardiesse certainement méritoire. Et c'est en alliant les deux que l'on est parvenu depuis peu, notamment, à pénétrer dans un domaine thérapeutique tenu jusque-là pour inaccessible. Je veux dire celui des affections mentales, de ce que l'on appelle aujourd'hui la psycho-pharmacologie. N'est-ce pas une chose qui dépasse presque nos espérances que de modestes molécules convenablement édifiées sur des concepts en eux-mêmes aléatoires et représentant presque un pari sur l'impossible se révèlent actives dans nos déficiences

les plus intimes, je veux dire celles qui se traduisent par la dépression, l'anxiété, la peur de vivre, voire la démence. Nous n'en sommes certes qu'au premier âge dans cette lutte contre les déviations mentales. Les plus osés imaginent déjà, cependant, des agencements artificiels qui intéresseraient un jour jusqu'à nos états d'âme. Sans vouloir entrer dans la science-fiction, disons qu'en fait la synthèse chimique autorise ici les plus beaux rêves.

*Je crois, en effet, qu'à n'être que des balbutiements, les prémices de cette offensive contre les plus insidieuses des maladies sociales sont dès maintenant chargées de promesses. A votre avis, la synthèse chimique pourra-t-elle encore aller plus loin, jusqu'à remédier à des insuffisances génétiques, jusqu'à toucher au patrimoine héréditaire?*

Je ne serais pas loin d'imaginer bientôt des tentatives dans ce sens. La synthèse chimique aborde déjà avec un certain succès l'élaboration des édifices nucléiques fondamentaux.

*J'ai tout lieu de croire, cependant, qu'en raison même de la complexité de ces édifices, il s'agit ici, non plus de synthèse intégrale mais plutôt de synthèse partielle, « d'hémisynthèse », comme l'on dit souvent.*

Certes, cela est vrai dans de nombreux cas. Après avoir quelque peu dégradé à l'aide d'enzymes spécifiques les arrangements naturels, on les reconstitue ensuite par synthèse. En la circonstance, on va même jusqu'à greffer ici, sur le volumineux tronc naturel de la molécule, diverses ramifications supplémentaires et purement artificielles en vue d'étudier leurs retentissements biologiques. C'est là une voie d'approche pleine d'intérêt, mais qui ne saurait rivaliser cependant avec le modelage moléculaire beaucoup plus profond que sait réaliser la synthèse totale toutes les fois que l'on parvient à la mettre en œuvre. On peut alors entreprendre, au moins théoriquement, des variations presque illimitées sur le tronc même de l'édifice carboné. Car c'est la force essentielle de la synthèse totale, comme le disait Berthelot il y a un siècle, de créer elle-même son objet. N'étant plus soumise au moindre agencement naturel préexistant, désormais affranchie de cet agencement, elle peut librement bâtir à son gré des édifices voisins. Comment ne pas entrevoir ainsi, avec une audace que l'on voudra bien excuser, que les synthétistes futurs pénétreront sans cesse plus profondément dans les ensembles qui gouvernent aussi bien la division cellulaire que la biosynthèse des protéines?

*N'estimez-vous pas alors que la synthèse chimique atteindra désormais ses sommets les plus dangereux?*

Oui, je ne suis pas loin de l'imaginer, et cette idée hante précisément de grands esprits contemporains. Jean Rostand a confié son alarme en écrivant ceci : « A la pensée de rendre l'homme plus humain par les moyens de l'inhumaine chimie, nous nous sentons partagés entre l'enthousiasme et la révolte. » Et pourtant, qu'on le veuille ou non, je pense qu'il en sera sans doute, un jour, de la chimie et de la biochimie thérapeutiques comme des sciences nucléaires. Ce sera à l'homme de demain de fixer leurs limites, comme il le croira raisonnable, d'en régenter les applications, d'éviter les outrances à l'égard de ce que nous considérons jusqu'à nouvel ordre comme notre moi intime. On parle beaucoup de pollution à l'heure présente. Je souhaiterais pour ma part que, dès maintenant, on se préoccupe de ne jamais abuser, dans l'ordre cette fois moléculaire,

des étonnantes aptitudes de la synthèse chimique à modifier notre être au plus profond des déterminismes qui, dans l'ensemble, ont assuré à la vie humaine une progression spectaculaire, et cela depuis quelques millénaires.

*Je vous sais gré, Monsieur, de cette information qui intéressé, je l'espère, nombre de nos auditeurs. Et aura sans doute l'évolution rapide que vous prévoyez conduira-t-elle France-Culture à de nouvelles enquêtes dans ce domaine. Je vous remercie en tout cas de les avoir d'ores et déjà laissé entrevoir à la faveur de notre entretien. Pour revenir cependant à l'objet de cette émission, qui est la synthèse des médicaments, nous restons un peu sur notre faim, avec l'impression de trop de laconisme, Monsieur, dans ce que vous venez de nous confier. Vous ne nous avez pas entretenu, par exemple, des aspects chimiques de la contraception. Pouvez-vous nous en parler brièvement ?*

Bien volontiers. Au vrai, ce que l'on appelle aujourd'hui si couramment la pilule n'est pas un médicament en ce sens qu'elle n'intéresse pas une affection pathologique. Et puis il faudrait en parler au pluriel, car il n'existe pas « une pilule » mais une assez grande variété de molécules complexes capables d'inhiber les mécanismes normaux de la reproduction. Toutes ces molécules sont plus ou moins directement apparentées à un modèle naturel de base qui est l'hormone progestative. Ici encore, cela va de soi, la synthèse chimique est l'artisan majeur dans l'élaboration des structures actives.

*N'y a-t-il pas sur ce point quelques caractéristiques particulières du travail de synthèse ? Car, si je ne me trompe, toutes les pilules offrent une structure à plusieurs cycles carbonés, ce qui leur confère une plasticité assez exceptionnelle dans toutes les variations moléculaires possibles. La chimie qui s'y rapporte ne doit pas être celle d'il y a un siècle, n'est-ce pas ?*

Cette chimie est en effet beaucoup plus récente. Elle n'a connu pendant longtemps que des synthèses partielles, en raison de la complexité des agencements dans l'espace. Ce n'est qu'il y a dix ans que la synthèse totale a pu faire ici sa première apparition sur un plan pratique, c'est-à-dire à l'échelle industrielle. Il se trouve d'ailleurs qu'elle est née en France et que les seules productions qui s'y rapportent demeurent aujourd'hui encore un domaine privilégié de notre industrie thérapeutique, je dirai l'un de ses plus récents fleurons.

*La synthèse totale prend-elle ici des aspects nouveaux ?*

Cela ne fait aucun doute. Encore qu'il me soit difficile d'entrer dans trop de détails techniques, je puis vous dire que l'une des servitudes majeures est la succession d'un nombre inusuel de transformations. L'élaboration complète de la structure peut réclamer, en effet, vingt, vingt-cinq et même trente stades successifs, dont l'ensemble nécessite de quatre à six mois de fabrication. Les problèmes de rendement deviennent de ce fait si graves qu'il faut envisager un nouveau schéma directeur dans la progression du travail. Il faut adopter ici des réactions chimiques « convergentes », c'est-à-dire procéder par greffe de tronçons séparés au lieu de transformer linéairement vingt ou trente fois la même molécule, ce qui ferait décroître les rendements en progression géométrique. Ce serait alors un désastre. En bref, la conception de la synthèse impose ici de longs travaux théoriques préalables, tenant compte aussi bien de la « convergence » des réactions mises en œuvre, comme je viens de le dire, que de leurs aspects stéréochimiques. Dans ces conditions il n'est pas trop surprenant que des synthèses de ce genre aient vu le jour voici seulement quelques années.

*Croyez-vous qu'il y ait là une voie nouvelle, dont les développements intéresseront bientôt de tous autres domaines que la contraception ?*

J'en suis pour ma part bien convaincu. Plus nous pénétrons dans la complexité des édifices naturels, dans celle des protéines notamment, plus les raisonnements du chimiste organicien devront s'apparenter à ceux que je viens d'évoquer. Cela laisse entrevoir dans les années qui viennent des progrès spectaculaires, dont je serais surpris qu'ils restent sans applications médicales. Mais encore faut-il qu'un nombre beaucoup plus élevé de chercheurs se consacrent à ces domaines aussi chargés de promesses. Ce n'est encore pas le cas actuellement, dans notre pays, en particulier, où les jeunes scientifiques connaissent un attrait plus fréquent pour les disciplines physiques ou nucléaires. Sans doute y a-t-il là un manque d'information que l'on peut corriger. En achevant cet entretien, ce sera donc mon souhait très chaleureux que France-Culture puisse éveiller un grand nombre de vocations vers la synthèse chimique appliquée à la biologie.

Propos recueillis par Chemicus

## Faisons le point

### L'électrochimie organique

par Étienne Laviron

*(Maître de recherches au C.N.R.S., Laboratoire de polarographie organique, Faculté des sciences, 21000 Dijon)*

L'électrochimie organique a déjà un long passé, puisqu'on peut faire remonter son origine aux investigations de Faraday (41) sur l'électrolyse de solutions d'acétates, en 1834. Depuis cette date, nombreux ont été les travaux réalisés; on pourra pour s'en convaincre consulter le traité classique, paru en 1942, de F. Fichter (1) ainsi que des ouvrages plus récents (2-9). Il n'en est que plus frappant de constater le peu d'applications pratiques de l'électrochimie pour la préparation de composés organiques soit industriellement (6), soit même au laboratoire; la plupart des synthèses sont effectuées par voie chimique.

Cet état de choses est dû à des causes diverses : d'abord à des facteurs propres à l'électrochimie organique elle-même, ensuite à des questions d'appareillage, et enfin, comme nous le verrons dans la conclusion, à ce qu'on pourrait appeler des raisons « psychologiques », en particulier pour les préparations de laboratoire.

Le développement des aspects théoriques de l'électrochimie ne s'est fait qu'assez lentement (voir par exemple la réf. 14). Les idées concernant cet aspect fondamental qu'est la cinétique de la réaction à l'électrode, par exemple, ne sont développées qu'à partir de 1930 environ, mais leur impact ne s'est guère fait sentir qu'après 1950. L'importance de travailler à potentiel constant, et non à courant constant, avait été reconnue dès 1898 par Haber (42), mais faute sans doute d'un appareillage approprié, les applications pratiques ont été assez tardives. L'étude des phénomènes d'adsorption a été commencée vers 1920-1930 par Frumkin, mais leur complexité fait que beaucoup de questions sont encore non résolues dans ce domaine. De nombreux autres facteurs tels que le choix du pH, du solvant, du matériau de l'électrode, n'avaient pas fait l'objet d'investigations systématiques jusqu'à une époque récente.

Parmi les événements qui ont contribué aux progrès de l'électrochimie organique, mentionnons l'invention de la polarographie (microélectrolyse sur goutte de mercure) en 1922 par J. Heyrovsky (43) (voir les réf. 10 et 11). D'une part le fait de disposer d'une électrode propre et indéfiniment renouvelable de façon identique (qualités dont sont dépourvues les



électrodes solides) a permis d'étudier le mécanisme de réduction (ou dans une moindre mesure, d'oxydation) de nombreux composés organiques. D'autre part, la polarographie a donné naissance à de nombreuses autres méthodes (voir par exemple les réf. 12 et 16b), dont l'une au moins, la voltamétrie à variation linéaire de tension, est un outil précieux pour l'étude des phénomènes à l'électrode. Dans les années récentes, de grands progrès ont été faits grâce au développement général des méthodes analytiques (chromatographie, R.M.N., R.P.E., méthodes optiques, emploi de radiotraceurs, etc.) employées pour l'examen de produits formés ou de l'adsorption à l'électrode.

En ce qui concerne l'instrumentation, ce n'est guère qu'après 1950 que le développement de l'électronique devait permettre la réalisation du potentiostat, appareil capable de fournir du courant sous une tension régulée déterminée. De nouveaux matériaux sont apparus (6), soit pour la réalisation de diaphragmes de séparation des compartiments cathodiques et anodiques (céramiques, membranes à échange d'ions), soit pour la construction des cellules, soit enfin pour la réalisation d'électrodes (semiconducteurs, bronzes de tungstène, borures, nitrures, carbures).

Les progrès réalisés et le regain d'intérêt porté actuellement à l'électrochimie organique sont attestés par la publication dans ces toutes dernières années de nombreux ouvrages (3-9) et par des articles d'ensemble nombreux (10-40c) (on consultera également avec profit les réf. 15 et 16).

Nous passerons en revue les facteurs importants permettant le contrôle de la réaction électrochimique, les avantages et les désavantages de la méthode, et ses principales possibilités, en vue principalement d'applications au laboratoire, les applications industrielles faisant intervenir en outre des problèmes technologiques et économiques spécifiques.

## I. Facteurs importants

Nous examinerons de façon très résumée les facteurs les plus importants susceptibles d'affecter le cours de la réaction électrochimique.

### 1.1. Cinétique de la réaction électrochimique

La constante de vitesse de la réaction électrochimique peut s'écrire approximativement dans le cas d'une réduction (voir par exemple la réf. 13) :

$$k_c = k_c^0 \exp[-E_c/RT] \exp[-\alpha nF\Phi/RT] \quad (1)$$

ou  $k_c = k'^0 \exp[-\alpha nF\Phi/RT]$

$E_c$  étant une énergie d'activation,  $n$  le nombre d'électrons,  $\Phi$  le potentiel de l'électrode et  $\alpha$  (coefficient de transfert) un nombre compris entre 0 et 1, et souvent voisin de 0,5.

Le courant de réduction  $i_c$  est proportionnel à  $k_c$  ( $i_c = nFAk_cC_O^0$  en considérant comme positifs les courants de réduction),  $A$  étant la surface de l'électrode et  $C_O^0$  la concentration en forme oxydée à la surface de l'électrode. La réaction anodique (oxydation) s'écrit de la même façon :

$$k_a = k_a^0 \exp[-E_a/RT] \exp[(1-\alpha)nF\Phi/RT] \quad (2)$$

ou  $k_a = k_a'^0 \exp[(1-\alpha)nF\Phi/RT]$

et  $i_a = -nFAk_aC_R^0$ , en considérant comme négatif les courants d'oxydation. Pour une réaction chimique en phase homogène, la constante est de la forme

$$k = k^0 \exp(-E/RT) \quad (3)$$

et seule une élévation de température permet d'augmenter la vitesse. Une caractéristique essentielle de la réaction électrochimique est donc que l'augmentation de la vitesse peut être faite en augmentant le potentiel négativement pour une réduction et positivement pour une oxydation (fig. 1).

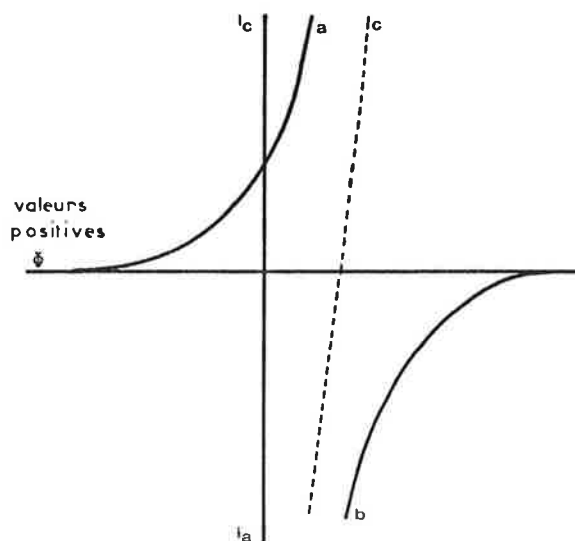


Figure 1.1.

- a. Courant de réduction (Ox. seul en solution).  
b. Courant d'oxydation (Red. seul en solution).  
c. Courant quand Ox. et Red. sont tous deux présents en solution.

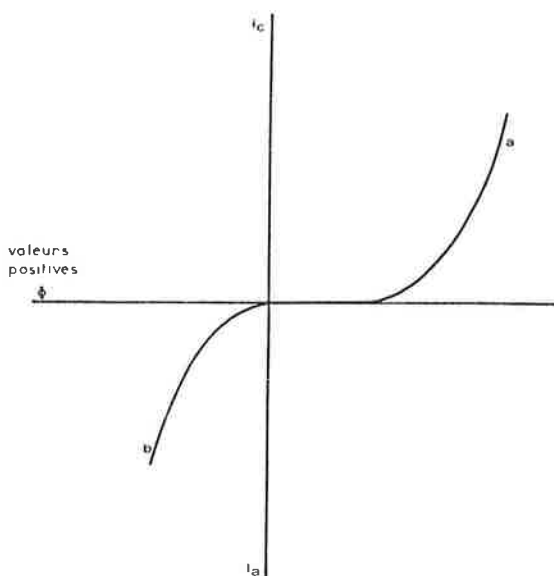


Figure 1.2. Les échelles sont les mêmes que pour la figure 1.1.

- a. Courant de réduction (Ox. seul présent en solution).  
b. Courant d'oxydation (Red. seul présent en solution).  
c. Le courant se confond avec a et b quand Ox. et Red. sont tous deux présents en solution.

Si  $C_O^0$  et  $C_R^0$  sont constants et qu'aucune cause autre que la vitesse de la réaction n'intervient pour limiter le courant, celui-ci a donc également la forme d'une exponentielle (fig. 1).

La réaction est dite rapide si  $k_c'^0$  et  $k_a'^0$  sont grands (fig. 1.1) ; les exponentielles sont décalées l'une vers l'autre, et les réactions de réduction et d'oxydation ont lieu en même temps sur l'électrode. Si  $k_c'^0$  et  $k_a'^0$  sont petits, les exponentielles s'éloignent, et les réactions de réduction et d'oxydation ont pratiquement lieu dans des zones de potentiel distinctes (fig. 1.2).

### 1.2. Transport de matière

La disparition par électrolyse d'une espèce (par exemple Ox dans le cas d'une réduction) à la surface

de l'électrode provoque un appauvrissement en cette espèce au voisinage de l'électrode. L'électrolyse ne peut se poursuivre que grâce à l'apport de nouvelles molécules du sein de la solution (fig. 2a). Si l'électrode et la solution sont immobiles, cet apport ne pourra

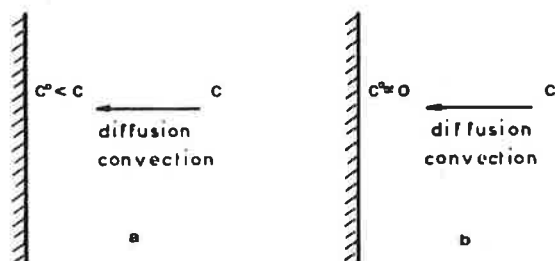


Figure 2. Transport de matière vers l'électrode.  $C^0$  concentration au voisinage de l'électrode.  $C$  concentration au sein de la solution.

se faire que par diffusion (due à l'agitation thermique des molécules), qui est un processus assez lent. Le transport sera accéléré grâce à la convection, soit que l'on agite ou que l'on fasse circuler la solution, soit que l'on donne à l'électrode un mouvement par rapport à la solution.

Dans tous les cas, le courant  $i_e$  au lieu de croître exponentiellement atteindra une limite; en effet, lorsque le potentiel devient de plus en plus négatif, la vitesse de la réaction croît; le réactif est consommé en plus grande quantité; la concentration  $C^0$  au voisinage de l'électrode diminue et devient rapidement voisine de zéro (fig. 2b et 3). Toute augmentation de potentiel reste

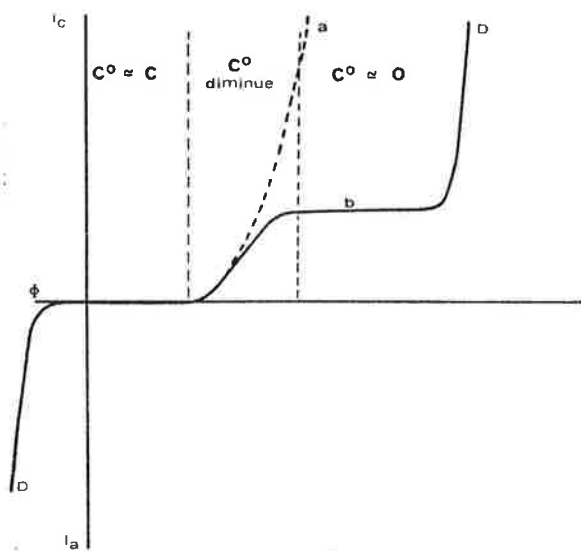
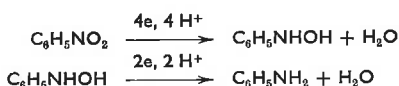


Figure 3.  
a. Exponentielle de la figure 1.2.  
b. Courbe obtenue réellement par suite de la limitation due au transport de matière vers l'électrode.  
D. Limitation du domaine de potentiel.

ensuite sans effet; seul le transport de matière limite le courant, et s'il se fait de façon régulière,  $i_e$  atteint une limite (fig. 3), proportionnelle à la concentration et au nombre d'électrons. Cet exposé intuitif n'est valable que dans le cas d'une réaction électrochimique lente, mais pour une réaction rapide, on montre que la forme de la courbe est analogue.

Chaque réaction, ou chaque étape d'une réaction s'effectue à un potentiel propre (fig. 4). Comme exemple connu d'une réaction en deux stades, citons celui des dérivés nitrés aromatiques :



On obtient une courbe du type de celle de la figure 4.

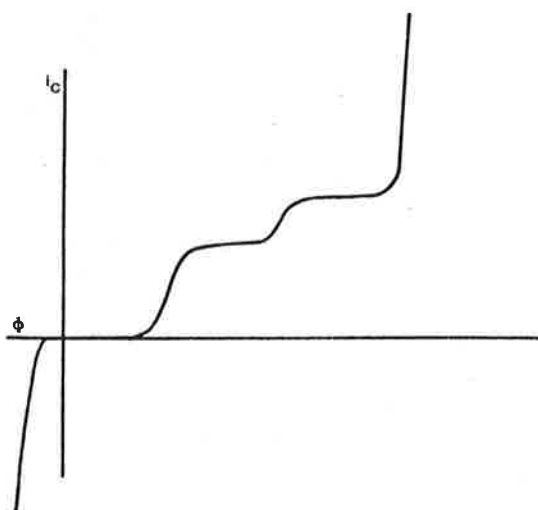


Figure 4. Réduction en deux stades.

Le potentiel de réduction ou d'oxydation dépend en particulier de la structure de la molécule : la réduction ou l'oxydation auront lieu plus ou moins facilement suivant que la molécule est aliphatique, aromatique, hétérocyclique, etc. (voir par exemple réf. 10). Un autre facteur important est la substitution; la présence d'un substituant modifie généralement le potentiel ou même dans certains cas, le mécanisme (pour une discussion des effets de la substitution, on consultera en particulier la réf. 17).

### 1.3. Réactions de protonation

Il faut distinguer entre milieu protique et milieu aprotique.

Considérons par exemple le cas d'une réduction en milieu protique (milieu aqueux ou aqueux-organique en particulier). Les protons étant en grande quantité peuvent réagir soit avec la molécule de départ, préalablement à la fixation d'un électron, soit avec le produit formé à l'électrode après fixation de l'électron. La molécule obtenue dans ce premier stade sera souvent dans les deux cas plus réductible que la molécule de départ; donc un deuxième électron (plus éventuellement un proton), se fixera au même potentiel, etc.; il n'y aura donc pas séparation des divers stades de la réduction : les espèces obtenues à l'électrode se transforment au fur et à mesure de leur formation.

Dans les solvants aprotiques au contraire, le proton n'interviendra pas; la fixation du premier électron rend en général celle du second plus malaisée, et on observera plusieurs stades successifs à des potentiels différents. On a donc en quelque sorte, par rapport au milieu protique, une stabilisation des espèces formées, que l'on pourra ensuite amener à réagir avec d'autres espèces que le proton. Les nombreuses possibilités ainsi ouvertes par l'emploi de ces solvants en vue de synthèses électrochimiques feront l'objet d'un article ultérieur (44). Un raisonnement analogue s'applique évidemment au cas d'une oxydation.

La position des courbes  $i = f(\Phi)$  dépend souvent de la quantité de protons présents (la position est invariante pour certaines réactions, comme la réduction des dérivés halogénés). Pour une réduction par exemple, dans un solvant protique, la courbe se déplace vers les potentiels positifs quand le pH diminue. Dans un solvant aprotique, en présence d'un donneur de protons on observera un déplacement analogue, ou bien le second stade pourra venir se confondre avec le premier.

La nature des produits formés peut dépendre du pH : les N-nitrosamines (45) et les N-nitramines (46) conduisent à des hydrazines substituées en milieu acide

tandis qu'en milieu alcalin le départ du groupement NO ou NO<sub>2</sub> conduit à la régénération de l'amine de départ. Pour les cyanopyridines (47), il y a saturation de la triple liaison C ≡ N en milieu acide et départ du groupement CN en milieu alcalin. Un dernier exemple, bien connu, est celui des aldéhydes et des cétones, dont la réduction conduit à des alcools ou à des pinacols suivant le pH. Des effets du même type se constatent en milieu aprotique (48).

Enfin, à certains pH peuvent se produire des évolutions chimiques du produit de l'électrolyse : la réduction de l'azobenzène en hydrazobenzène, par exemple, est suivie en milieu acide du réarrangement benzidinique.

#### 1.4. Matériau de l'électrode

Le matériau de l'électrode joue (avec le solvant et l'électrolyte support, cf. plus loin) un rôle dans la limitation du domaine des potentiels accessibles. Cette limitation est due de façon générale à la présence d'une espèce réductible ou oxydable en quantité pratiquement illimitée, ce qui conduit à un courant de décharge important : réduction des ions H<sup>+</sup>, d'un ion métallique ou du solvant du côté cathodique ; oxydation du métal de l'électrode, d'un anion ou du solvant du côté anodique. Le rôle du métal à cet égard est surtout lié à l'existence d'une surtension de la réaction de décharge des ions H<sup>+</sup> (2 H<sup>+</sup> + 2e → H<sub>2</sub>) surtension qui est différente suivant les métaux (limitation cathodique) et à leur plus ou moins grande facilité d'oxydation (limitation anodique) (fig. 5). Par exemple, en milieu aqueux le mercure, le plomb, le zinc permettent d'atteindre des potentiels assez négatifs, et le platine ou le carbone des potentiels assez positifs, etc.

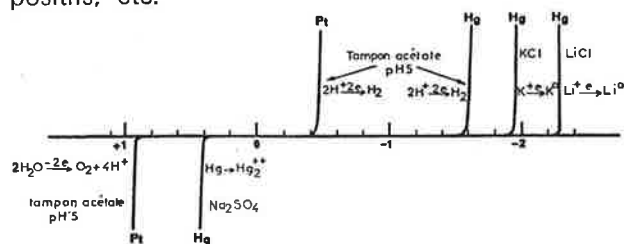
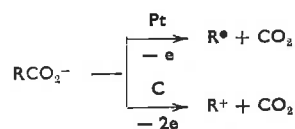


Figure 5. Exemples de limitation du domaine de potentiel en milieu aqueux (les potentiels sont indiqués par rapport au potentiel de l'électrode au calomel saturé).

Les diverses possibilités d'adsorption de l'hydrogène, de radicaux OH<sup>•</sup>, des composés à électrolyser ou des produits de la réaction, et de la formation d'oxydes suivant le métal choisi peuvent également jouer un rôle important.

Dans certains cas, on observe des effets spécifiquement liés au matériau de l'électrode. Un cas bien connu est celui de la réaction de Kolbe (oxydation d'un ion carboxylate aliphatique). Sur électrode de platine on obtient un radical libre et sur électrode de carbone un carbocation (49) :



Enfin le métal de l'électrode peut participer à la réaction électrochimique, ce qui peut permettre entre autres d'effectuer la synthèse de dérivés organométalliques.

#### 1.5. Solvant et électrolyte support

Le solvant, comme nous l'avons déjà mentionné, joue un rôle dans la limitation du domaine des potentiels

accessibles, suivant qu'il sera plus ou moins aisément oxydable ou réductible (voir réf. 9 et 34, par exemple).

Il peut également intervenir dans le déroulement de la réaction, suivant ses propriétés acides ou basiques, ou ses propriétés solvatantes. Il peut également participer directement à la réaction globale en réagissant sur les espèces formées à l'électrode, comme dans la réaction (50) :



Il peut lui-même fournir des espèces réagissantes par oxydation (par exemple radicaux méthoxy ou éthoxy) ou par réduction.

L'électrolyte support est un sel ajouté à une concentration assez grande, et dont le rôle principal est d'assurer la conductivité du milieu. Il joue un rôle dans la détermination des limites de domaine de potentiel, cathodiquement par la réduction de son cation, anodiquement par l'oxydation de son anion. Il peut également fournir des espèces susceptibles de participer à la réaction (par exemple NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → NO<sub>2</sub><sup>•</sup> (51), ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> → ClO<sub>4</sub><sup>•</sup> (52), etc.).

Un résultat d'un intérêt particulier concerne l'utilisation de sels support chiraux en vue de réaliser des synthèses asymétriques. La réduction de divers composés en présence de tels sels permet d'obtenir l'un des énantiomères de façon prépondérante ; les rendements optiques peuvent atteindre 17 % (53, 54). Ces résultats ne sont encore que très imparfaitement expliqués, mais ils pourraient être liés à des phénomènes d'adsorption à la surface de l'électrode.

#### 1.6. Adsorption

Les phénomènes d'adsorption jouent certainement un rôle important, encore que celui-ci soit de façon générale mal connu à l'heure actuelle. Par exemple l'adsorption d'une molécule à la surface de l'électrode conduit à une orientation qui devrait en principe se traduire par des influences stéréochimiques sur le cours de certaines réactions. Dans les divers cas étudiés jusqu'ici cependant (voir par exemple la réf. 5), on ne peut attribuer avec certitude les effets constatés à l'adsorption.

D'autres effets peuvent être liés à l'action de films adsorbés sur la réaction électrochimique. De tels films, par exemple, auraient une importance déterminante en ce qui concerne le mécanisme de la réaction de Kolbe (55-57).

## II. Avantages et inconvénients

Il résulte des formules (1) et (2) que les réactions électrochimiques peuvent en général être effectuées à température ordinaire, avec tous les avantages que cela comporte, grâce à l'action du potentiel sur la vitesse, qui trouve son équivalent pour une réaction chimique en phase homogène dans l'action de la température. On peut calculer facilement que dans des conditions moyennes, un accroissement de potentiel de 1 V correspond à une augmentation de température d'environ 300° (14).

Un autre avantage est la sélectivité qui résulte du contrôle du produit de la réaction par l'ajustement du potentiel. On pourra ainsi facilement s'arrêter à un stade intermédiaire (par exemple une aryl hydroxylamine dans le cas de la réduction d'un dérivé nitré aromatique), ou procéder à la réduction ou à l'oxydation de certains groupes en présence d'autres dans une même molécule, ou encore oxyder ou réduire sélectivement un produit en mélange avec d'autres.

La pureté des produits peut être plus grande, par suite de l'absence de réducteurs ou d'oxydants chimiques, ou parce que la plus grande sélectivité permet d'éliminer des réactions secondaires indésirables.

Certaines préparations sont plus aisées à réaliser électrochimiquement, par exemple la génération de radicaux libres, ou les réactions de perfluoration (40a, b, c). Les méthodes électrochimiques présentent cependant certains inconvénients. Le principal est que la réaction s'effectue en surface, c'est-à-dire bidimensionnellement, alors que la réaction chimique en phase homogène a lieu dans un espace à trois dimensions. La vitesse globale de la réaction est donc plus faible pour le même encombrement du réacteur. L'emploi de lits fluidisés (électrode formée de sphères métalliques entre lesquelles circule le liquide électrolytique), ou d'électrodes poreuses, ou de nombreuses électrodes très rapprochées devrait permettre de remédier au moins partiellement à cet inconvénient.

### III. Espèces intermédiaires obtenues électrochimiquement

Les espèces intermédiaires qui se forment lors de la réaction électrochimique sont de façon générale les mêmes que celles que l'on considère pour interpréter les réactions chimiques homogènes : radicaux neutres, biradicaux, radicaux anions ou cations, carbanions ou carbocations. On a pu dans certains cas les mettre directement en évidence, par des méthodes spectroscopiques ou électrochimiques, surtout en milieu aprotique, où ils sont plus stables qu'en solution aqueuse.

Les radicaux neutres peuvent par exemple se dimériser, s'additionner à une double liaison, initier des polymérisations, s'oxyder en carbocations, réagir avec le métal de l'électrode, se réduire en carbanions, etc. Les carbanions peuvent se réduire, se dismuter, réagir avec  $H^+$ , conduire à des dimères ou à des polymères, réagir avec  $CO_2$ , etc. Les carbocations peuvent réagir avec des nucléophiles, conduire à des oléfines par perte de  $H^+$ , réagir avec le solvant, conduire à des dimères ou à des polymères, etc. Mentionnons enfin le phénomène d'électrochimiluminescence, émission de lumière obtenue par réaction d'un radical cation et d'un radical anion (voir réf. 5 p. 146 et réf. 76, 77 par exemple) :



La réactivité de ces différentes espèces peut cependant différer de celle habituellement observée, par suite de leur adsorption éventuelle à l'électrode. D'autres espèces importantes peuvent aussi être générées électrochimiquement. Certains ions métalliques obtenus à des états d'oxydation instables comme  $Ag^{++}$ ,  $Mn^{+++}$ ,  $Co^{+++}$ ,  $Mg^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Al^+$  pourront être utilisés comme oxydants. L'électrolyse du solvant ou de l'électrolyte support pourra également donner naissance à des intermédiaires réactifs, comme des radicaux ( $ClO_2^{\bullet}$ ,  $NO_2^{\bullet}$ ) ou des cations ( $NO_2^+$ ,  $I^+$ ). On peut encore mentionner l'ion superoxyde  $O_2^{\bullet-}$  et l'électron solvaté, obtenu dans des solvants tels que l'ammoniac, des amines ou l'hexaméthylphosphoramide.

### IV. Exemples de réactions électrochimiques organiques

Nous donnerons dans ce qui suit quelques exemples des divers types de réactions qu'il est possible de réaliser électrochimiquement. La classification que nous présentons contient une part d'arbitraire, car certaines réactions peuvent entrer dans plusieurs catégories suivant les critères retenus (par exemple suivant que l'on considère le mécanisme, ou le produit de la réaction,

ou l'entité primitivement formée); d'autre part des conditions différentes peuvent conduire, à partir du même composé initial, à un produit final différent. Nous ne pouvons donner qu'une description très schématique des différentes réactions considérées. Les quelques exemples donnés sont choisis parmi les plus représentatifs, mais ne sont donnés qu'à titre d'illustration. Les travaux cités ne sont pas nécessairement les premiers ni les plus originaux. Pour d'autres exemples et une discussion détaillée, on consultera plus particulièrement les références 3 à 5, 7 à 9, 18 à 40c.

#### IV.1. Transformation d'un groupement fonctionnel en un autre

##### Transformations cathodiques

De nombreux groupements peuvent être réduits électrochimiquement; nous donnons les principaux ci-dessous. Le produit obtenu dépend des divers facteurs que nous avons déjà mentionnés : potentiel, matériau de l'électrode, pH, structure de la molécule. En ce qui concerne cette dernière, soulignons qu'elle peut déterminer l'élimination d'un groupement qui est habituellement réduit : c'est ainsi, par exemple, que l'un des groupements  $NO_2$  est éliminé et non pas réduit dans le cas du dinitropropane-2,2 (58). Nous indiquons entre parenthèses, les groupements qu'il est possible d'obtenir suivant les composés; el. signifie que le groupement peut être éliminé.

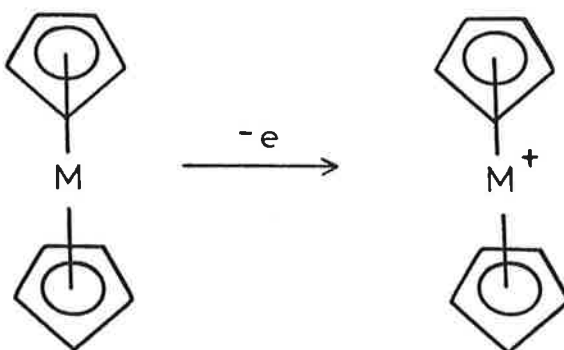
CO (cétone ou aldéhyde) (CHOH, pinacol, composés organomercuriques);  $CO_2H$  ( $CH_2OH$ , CHO,  $CH_3$ );  $CONH_2$  (CHO, amine, alcool); oximes, semi et thiosemicarbazones, etc. (amine, hydroxylamine, hydrazine, imine);  $CN$  ( $CH_2 - NH_2$ , el.);  $C - NO_2$  ( $C - NHOH$ ,  $C - NH_2$ ,  $\bar{C} - NO$ , el.);  $N - NO_2$  ( $N - NH_2$ ,  $N - NO$ , el.);  $N - NO$  ( $N - NH_2$ , el.);  $-N = N - (NH - NH)$ ;  $-N(O) = N - (NH - NH)$ ;  $C = C(CH - CH)$ ; cétones insaturées (cétones saturées, alcool insaturé, dimères, composés organomercuriques); cétones  $\alpha$ -acétyléniques (cétone saturée, alcool  $\alpha$ -acétylénique, dimères); imines (amines, dimères).

On peut également mentionner ici les réductions de cycles aromatiques ou aromatoïdes (benzène, pyridine, pyrroles, cinnolines, phtalazines, phtalimides, chromones, chromannones, cobaltocène, nickellocène, etc., qui conduisent à une saturation plus ou moins partielle du cycle.

##### Transformations anodiques

On peut passer d'un alcool à un aldéhyde, d'un sulfure à un sulfoxyde, d'un dérivé iodé à un dérivé iodose ou iodoxy.

Nous mentionnerons à part les réactions d'oxydo-réduction réversibles concernant les molécules du type sandwich (ferrocène/ferricinium; cobaltocène/cobalticinium; nickellocène/nickellocénium, etc.).



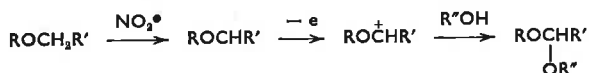
## IV.2. Substitutions

Nous la définirons comme le remplacement d'un groupe X ou d'un hydrogène par un groupe Y (à l'exclusion de l'hydrogène).

On ne trouve guère d'exemples de substitutions cathodiques.

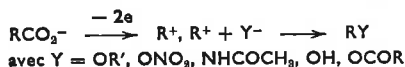
### Substitutions anodiques

De nombreuses substitutions anodiques ont été étudiées. Deux mécanismes principaux peuvent être considérés : *a.* la formation, par oxydation du solvant ou de l'électrolyte support, d'un radical, qui attaquerait ensuite le composé à substituer; *b.* la formation, par oxydation du composé à substituer, d'un carbocation ou d'un cation radical qui réagirait ensuite sur un anion  $Y^-$  présent en solution pour donner le produit substitué. Si quelques réactions semblent être de nature radicalaire, la plupart ont cependant lieu suivant le second mécanisme. Ceci en particulier est le cas pour les acétoxylation, cyanations, bromations, pyridinations. Parmi les réactions obéissant probablement au mécanisme *a*, citons par exemple des alcoxylation initiées par un radical  $NO_2^\bullet$  obtenu par oxydation d'un nitrate (59)

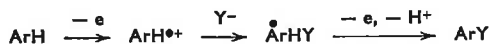


Un autre cas est donné par la réf. (51).

La substitution sur un reste alkyle R se fait suivant le mécanisme *b*, par l'intermédiaire d'un cation obtenu grâce à la réaction de Kolbe



La substitution sur un noyau aromatique  $ArH$  se fait également suivant le mécanisme *b*, par l'intermédiaire d'un cation radical généré directement à l'électrode, une addition suivie d'une réoxydation conduisant au produit final :



On peut ainsi substituer par les groupements  $Y = OCOR, CN, SCN, OCN, Br, SO_3H$ . Le mécanisme de l'iodation est différent.

La substitution sur une chaîne latérale alkylée a lieu suivant un mécanisme analogue, avec  $Y = NHCOCH_3, OR, OAc$ .

La réaction de fluoration a une importance particulière car elle constitue actuellement une voie aisée d'obtention de certains composés perfluorés mais son mécanisme n'est pas connu (voir pour une discussion complète les références 40a, b, c).

Citons enfin la réaction de transmetallation



La préparation de  $Pb(CH_3)_4$  par électrolyse du chlorure de méthylmagnésium sur électrode de plomb par exemple, a une importance industrielle (procédé NALCO) (voir réf. 6).

## IV.3. Additions

### Additions cathodiques

On peut additionner  $CO_2$  sur divers anions obtenus par réduction de composés carbonylés, d'oléfines, ou de composés halogénés : la benzophénone conduit ainsi à

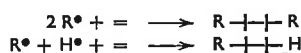
l'acide benzilique (60), le chlorure de benzyle à l'acide phénylacétique (61) et le stilbène à l'acide diphénylsuccinique (62).

La réaction d'un halogénure d'alkyle  $RX$  sur un anion conduit également à une addition de R (mono ou dialkylation de cétones ou d'imines par exemple) (60, 63).

### Additions anodiques

Le mécanisme de l'addition anodique peut faire intervenir soit *a.* la formation d'un radical  $R^\bullet$  (ou d'un électrophile) qui vient ensuite attaquer une double liaison, soit *b.* la formation d'un cation radical par oxydation d'un oléfine, ou d'un composé aromatique, radical qui est ensuite attaqué par un nucléophile présent dans la solution :

*a.* Un radical aliphatique  $R^\bullet$  peut être obtenu par oxydation d'un acide carboxylique aliphatique (réaction de Kolbe), d'acides dicarboxyliques, de nitriles, de dérivés nitrés et de réactifs de Grignard. Il peut s'additionner ensuite sur une double liaison (butadiène, isoprène, styrène, etc.) suivant :



La réaction sur l'oléfine peut également donner naissance à un nouveau radical, qui peut se dimériser en donnant naissance à un produit de duplication disubstitué de l'oléfine ou se polymériser.

*b.* L'addition par l'intermédiaire d'un radical cation obtenu par oxydation d'une oléfine ou d'un composé aromatique a surtout donné lieu à des alcoxylation, des acyloxylation ou des pyridination, par exemple (64) :

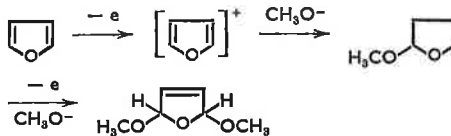


Schéma 1

## IV.4. Réactions de couplage

Les réactions de couplage font essentiellement intervenir des radicaux, qui peuvent se dimériser directement, se coupler avec le produit de départ, ou conduire par attaque sur une double liaison, à un nouveau radical susceptible de se dimériser (cf. paragraphe précédent). On peut aussi classer parmi les réactions de couplage les réactions de deux espèces produites électrochimiquement : un exemple connu est celui de la préparation d'azoxybenzènes par condensation d'une phénylhydroxylamine et d'un nitrosobenzène obtenus à partir du nitrosobenzène.

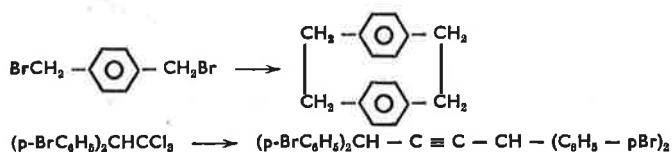
Les réactions de couplage permettent d'obtenir non seulement des dérivés symétriques, mais aussi des dérivés dissymétriques lorsque par exemple on oppose deux radicaux différents, ou que le couplage, à partir d'une même molécule de départ, se fait « tête à queue ».

### Couplages cathodiques

On a surtout procédé à des hydrodimérisations (dimérisations, plus addition d'hydrogène, à partir d'une double liaison) : les dérivés carbonylés conduisent ainsi à des pinacols, les bases de Schiff à des diamines. Le même type de réaction s'effectue à partir d'oléfines activées du type  $-C=C-Y$  (avec  $Y = CN, RCO,$

$CO_2R, CONH_2$ ); cette réaction est particulièrement intéressante, car elle a donné lieu à une application industrielle bien connue : l'électrodimerisation de l'acrylonitrile en adiponitrile (procédé Baizer) (65). Des réactions de dimérisation peuvent s'observer lors de

la réduction de dérivés halogénés : c'est ainsi que l'on obtient du bibenzyle à partir du bromure de benzyle (66), du butane à partir de l'iodure d'éthyle (67), etc. Deux autres exemples intéressants sont les suivants (68, 69) :



#### Couplages anodiques

Les réactions de couplage anodique s'effectuent à partir de radicaux neutres ou de cations radicaux. Les radicaux neutres peuvent être générés par la réaction de Kolbe, ou par l'oxydation de diacides, de dérivés aliphatiques nitrés, d'oximes, d'alcynes, de thiolates, de phénols ou de composés organométalliques (réactions de Grignard ou dérivés lithiés aliphatiques). Les cations radicaux sont obtenus par oxydation de composés aromatiques, d'amines aromatiques, de phénols ou d'oléfines.

#### IV.5. Réactions d'élimination

Nous considérerons comme réactions d'élimination les cas où il y a départ d'un groupement X avec coupure de la liaison groupement-molécule. Il peut y avoir ensuite soit remplacement par un hydrogène (substitution de X par H), soit formation de nouvelles liaisons intramoléculaires si deux groupements voisins sont éliminés. Le cas de la formation de dimères a été considéré dans le paragraphe précédent, et le remplacement de X par un autre groupement Y (H étant exclu) a été classé comme une substitution.

#### Éliminations cathodiques

Parmi les groupes les plus simples susceptibles d'être éliminés par réduction, citons : F, Cl, Br, I, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>, P<sup>+</sup>R<sub>3</sub>, As<sup>+</sup>R<sub>3</sub>, SCN, CN, etc. On peut aussi effectuer des coupures métal/molécule (phénylmercure → benzène, élimination du métal de certaines molécules sandwich avec destruction de la molécule). Les N-oxydes régénèrent l'amine de départ par coupure de la liaison N → O. Des molécules plus complexes peuvent également être scindées (semi et thiosemicarbazones, cétones substituées en α du CO, liaisons O — X, etc.). Il ne faut pas perdre de vue, comme nous l'avons déjà mentionné, que le résultat de la réaction dépend de divers facteurs (structure de la molécule, pH...). Le groupement NO<sub>2</sub> par exemple est beaucoup plus souvent réduit qu'éliminé ; l'élimination de CN a généralement lieu en milieu alcalin et sa réduction en milieu acide, etc.

L'élimination d'halogènes voisins (ou aussi de groupes cyano) a permis d'obtenir la formation de liaisons intramoléculaires, comme le montrent les quelques exemples suivants :

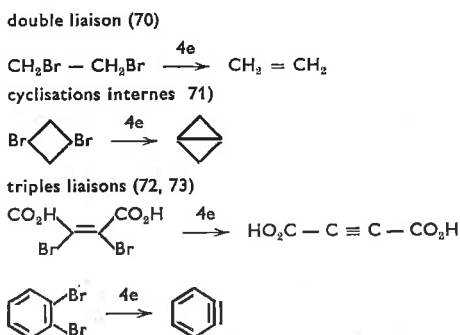


Schéma 2

#### Éliminations anodiques

Il est possible par exemple de déalkyler des amides, de couper des amines primaires (RCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> → RCH<sub>2</sub><sup>+</sup>+NH<sub>2</sub><sup>-</sup>), de passer d'un pinacol à la cétone de départ, ou d'un alcool tertiaire à une cétone.

L'élimination de deux groupes voisins (CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>H ou CO<sub>2</sub>H, H) peut conduire à la formation de doubles liaisons ou à des cyclisations ; deux exemples sont donnés ci-dessous (74, 75) :

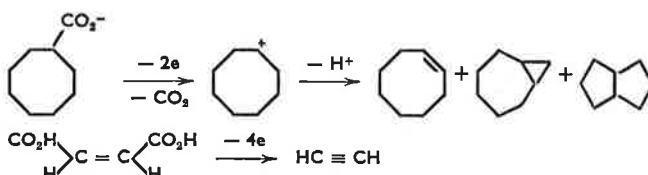


Schéma 3

#### IV.6. Cyclisations

Les réactions de cyclisations constituent de façon générale un cas particulier des divers types de réaction envisagés ci-dessus. On peut cependant les considérer à part, de par les possibilités de synthèse qu'elles offrent. La formation d'un cycle peut par exemple résulter d'une réaction de bisélimination (cf. paragraphe précédent), d'une réaction radicalaire interne, du réarrangement d'un carbocation, de la réaction chimique de deux ou plusieurs groupes après leur transformation électrochimique, etc.

Quelques exemples sont donnés ci-dessous (seuls le composé de départ et le produit sont donnés (78-81).

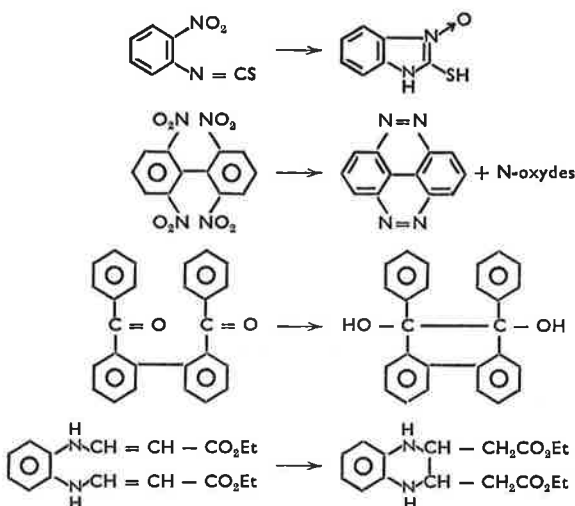


Schéma 4

Pour d'autres exemples, on consultera plus particulièrement les références 31 et 40.

#### IV.7. Méthodes indirectes

Nous mentionnerons pour terminer ces méthodes, qui consistent à générer électrochimiquement un réactif (ion métallique, amalgame, réactifs nucléophiles, halogène...) (voir par exemple la réf. 5).

On peut obtenir électrolytiquement des ions métalliques à un degré d'oxydation instable (Ag<sup>++</sup>, Mn<sup>+++</sup>, Co<sup>+++</sup>, Mg<sup>+</sup>, Al<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>) qui peuvent être utilisés comme oxydants. Parmi les avantages de la méthode, on peut citer la spécificité de certaines oxydations, et la possibilité de régénération de l'oxydant, dont de faibles quantités sont ainsi consommées.

Des amalgames formés électrolytiquement ont été utilisés pour la réduction de composés organiques.

Des peroxydes ont été préparés par réaction de l'ion superoxyde généré électrochimiquement sur un

halogénure d'alkyle. L'ion superoxyde a été également utilisé en tant que base.

La génération électrochimique de chlore est à la base d'un procédé de préparation de l'oxyde de propylène à partir du propène.

#### IV.8. Organométalliques

(voir en particulier la réf. 32a)

Les radicaux obtenus par réduction peuvent réagir avec le métal de l'électrode pour donner des dérivés organométalliques (composés du mercure, du plomb, du thallium, de l'étain, etc.).

Les réactions anodiques de transmetallation ont été mentionnées plus haut.

#### Conclusion

Les progrès récemment accomplis par l'électrochimie organique font bien augurer de son développement futur. Les applications industrielles sont subordonnées entre autres à des considérations technologiques et économiques; elles seront passées en revue dans un article ultérieur (44). Au laboratoire, où les conditions sont moins contraignantes, l'électrochimie organique devrait trouver des applications de plus en plus nombreuses. La réalisation pratique ne devrait pas se heurter à trop de difficultés, maintenant que l'on dispose de potentiostats d'un prix raisonnable et d'une extrême simplicité d'emploi; peut-être cependant des progrès pourraient-ils être faits vers la réalisation de cellules, disponibles commercialement, simples et pouvant être utilisées directement avec divers types d'électrodes. Signalons cependant que l'on trouve dans la littérature des modèles de cellules assez faciles à réaliser (82-85).

Restent les obstacles « psychologiques », auxquels nous avons fait allusion au début de cet article: la possibilité d'effectuer de nombreuses réactions par voie électrochimique n'est guère indiquée dans les cours de chimie organique; parmi les traités de chimie organique, seuls quelques ouvrages récents (25, 27-29) font une certaine place à l'électrochimie organique. Dans ces conditions le chimiste organicien ne peut donc être blâmé de ne pas songer à utiliser les possibilités d'une méthode qui n'entre pas dans les matières qu'on lui a enseignées; mais il semble qu'un développement des applications au laboratoire passe par une meilleure diffusion de la méthode.

#### Bibliographie

##### Livres

- (1) F. Fichter, *Organische Elektrochemie*, Theodor Steinkopff Verlag, Dresde, 1942.
- (2) M. J. Allen, *Organic electrode processes*, Chapman and Hall, Londres, 1958.
- (3) A. P. Tomilov, S. G. Mairanovskii, M. Ya. Fioshin et V. A. Smirnov, *Electrochemistry of organic compounds*, Halsted Press, New York, 1972. Édition russe, Izd. Khimiya, Leningrad, 1968.
- (4) A. N. Frumkin et A. B. Ershler, *Progress in the electrochemistry of organic compounds*, Plenum Press, New York, 1971. Édition russe, Izd. Nauka, Moscou, 1969.
- (5) L. Ebersson et H. Schäfer, *Organic electrochemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1971.
- (6) A. T. Kuhn, *Industrial electrochemical processes*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- (7) A. J. Fry, *Synthetic organic electrochemistry*, Harper and Row, New York, 1972.
- (8) M. M. Baizer, *Organic electrochemistry. An*

*Introduction and a guide*. Marcel Dekker, New York, 1973.

(9) C. K. Mann et K. K. Barnes, *Electrochemical reactions in non aqueous systems*, Marcel Dekker, New York, 1970.

(10) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience, New York, 1952.

(11) J. Heyrovsky et J. Küta, *Principles of polarography*, Academic Press, New York, 1966.

(12) P. Delahay, *New instrumental methods in electrochemistry*, Interscience, New York, 1954.

(13) K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer Verlag, Berlin, 1961.

(14) J. O'M. Bockris et D. Drazic, *Electrochemical science*, Taylor and Francis, Londres, 1972.

(15) P. Delahay and C. W. Tobias, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, Interscience, New York, Vol. 1-8 parus.

(16) A. J. Bard, *Electroanalytical chemistry*, Marcel Dekker, New York, Vol. 1-6 parus.

(16a) A. Weissberger and B. W. Rossiter, *Electrochemical methods, in Techniques of Chemistry*, Wiley, New York, 1971, Vol. I, part II A and II B.

(17) P. Zuman, *Substituent effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York, 1967.

##### Articles d'ensemble de parution régulière

(18) *Annual Reports of the Chem. Soc., B. Electroorganic Chemistry*, 1968, **65**, 231; 1969, **66**, 217; 1970, **67**, 219; 1971, **68**, 297.

(19) G. J. Hills, *Electrochemistry* (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, Londres, vol. 1, 1971; vol. 2, 1972.

(20) *Organic polarography (Analytical Chemistry Reviews)*, 1949, **21**, 61; 1950, **22**, 30; 1952, **24**, 32; 1954, **26**, 65; 1956, **28**, 638; 1958, **30**, 661; 1960, **32**, 144 R; 1962, **34**, 182 R; 1964, **36**, 220 R; 1966, **38**, 278 R; 1968, **40**, 194 R; 1970, **42**, 139 R; 1972, **44**, 457 R.

##### Articles d'ensemble

(21) M. M. Baizer et J. P. Petrovich, *Electrolytic Reductive Coupling, in Progress in Physical Organic Chemistry*, vol. 7, p. 189, Interscience Publ., New York, 1970.

(22) M. Fleischmann et D. Pletcher, *The Electrode Reactions of Organic Molecules, in Reactions of Molecules at Electrodes*, Ed. N. S. Hush, Wiley-Interscience, New York, 1971.

(23) F. D. Popp et H. P. Schultz, *Electrolytic Reduction of Organic Compounds, Chem. Rev.*, 1962, **62**, 19.

(24) N. L. Weinberg et H. R. Weinberg, *Electrochemical Oxidation of organic Compounds, Chem. Rev.*, 1968, **68**, 449.

(25) F. Müller, *Elektrochemische Reaktionen, in Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), vol. 4/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

(26) S. Wawzonek, *Electroorganic Syntheses, Synthesis*, 1971, p. 285.

(27) H. Lund, *Electrochemistry of the Hydroxyl Group, in Chemistry of the Hydroxyl Group*, Ed. S. Patai, p. 253, Interscience, New York, 1971.

(28) H. Lund, *Electrochemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, in Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, p. 505, Ed. S. Patai, Interscience, New York, 1970.

(29) L. Ebersson, *Electrochemical Reactions of Carboxylic Acids and Related Processes, in the Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, p. 53, Ed. S. Patai, Interscience, New York, 1969.

(30) J. Chang, R. F. Large et G. Popp, *Electrochemical*

- Synthesis, in Techniques of Chemistry*, A. Weissberger and B. W. Rossiter Ed., Wiley, New York, 1971, vol. I, part II B.
- (31) H. Lund, *Electrolysis of N-Heterocyclic Compounds, in Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 12, p. 213, Academic Press, New York, 1970.
- (32) F. Beck, *Entwicklungsstand der Elektrosynthese organischer Verbindungen*, *Chem. Ing. Techn.*, 1970, **42**, 153.
- (32a) H. Lehmkuhl, *Preparative scope of organometallic Electrochemistry, Synthesis*, 1973, p. 377.
- (33) O. R. Brown et J. A. Harrison, *Reactions of cathodically generated radicals and anions*, *J. Electroan. Chem.*, 1969, **21**, 387.
- (34) G. Cauquis, *Quelques aspects récents de l'électrochimie organique*, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 459.
- (35) M. E. Peover, *Electrochemistry. Developments in organic Synthesis, Chem. Engineer (Londres)*, 1967, p. 192.
- (36) H. Lund, *Elektrolyse bei konstantem Potential in der organischen Chemie, Österreich. Chem. Zeit.*, 1967, **68**, pp. 44 et 152.
- (37) K. Sasaki et W. J. Newby, *Anodic reactions of aromatic compounds*, *J. Electroan. Chem.*, 1969, **20**, 137.
- (38) B. E. Conway, *Some aspects of anodic oxidation of organic compounds*, *Rev. Pure Appl. Chem. (Aust.)*, 1968, **18**, 105.
- (39) A. K. Vijh et B. E. Conway, *Electrode kinetic aspects of the Kolbe reaction*, *Chem. Rev.*, 1967, **67**, 623.
- (39a) P. E. Iversen, *Organisk Elektrosyntese, Dan. Kemi*, 1971, **52**, 161.
- (40) J. D. Anderson, J. P. Petrovich et M. M. Baizer, *Electrochemical Preparation of cyclic Compounds, in Advances in Organic Chemistry*, Vol. 6, p. 257, Interscience Publ., New York, 1969.
- (40a) G. Zuliani et G. Pizzolotto, *Fluorizzazione Elettrochimica di composti organici*, *Nuova Chim.*, 1971 (2), p. 3.
- (40b) S. Nagase, *Electrochemical Fluorination*, *Fluor Chem. Rev.*, 1967, **1**, 67.
- (40c) M. Schmeisser et P. Sartori, *Die elektrochemische Fluorierung*, *Chem. Ing. Techn.*, 1964, **36**, 9.
- Articles**
- (41) M. Faraday, *Poggendorffs Ann.*, 1834, **33**, 438.
- (42) F. Haber, *Z. Elektrochem.*, 1898, **4**, 506.
- (43) J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, 1922, **16**, 256; *Philos. Mag. J. Sci.*, 1923, **45**, 303.
- (44) G. Cauquis, à paraître dans *l'Actualité chimique*.
- (45) H. Lund, *Acta Chem. scand.*, 1957, **11**, 990.
- (46) E. Laviron et P. Fournari, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 518.
- (47) A. M. Kardos, P. Valenta et J. Volke, *J. Electroan. Chem.*, 1966, **12**, 84.
- (48) J. J. O'Connor et I. A. Pearl, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**, 335.
- (49) W. J. Koehl, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 4686.
- (50) L. L. Miller et A. K. Hoffmann, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 593.
- (51) S. D. Ross, M. Finkelstein et R. C. Petersen, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 4657.
- (52) A. H. Maki et D. H. Geske, *J. chem. Phys.*, 1959, **30**, 1356.
- (53) R. N. Gourley, J. Grimshaw et P. G. Millar, *Chem. Commun.*, 1967, p. 1278; *J. chem. Soc.*, 1970, C, 2318.
- (54) L. Horner et D. Degner, *Tetrahedron Lett.*, 1968, p. 5889; 1971, p. 1245.
- (55) T. Dickinson et W. F. K. Wynne-Jones, *Trans. Farad. Soc.*, 1962, **58**, 400.
- (56) J. E. Dubois et F. Bruno, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, **271C**, 791.
- (57) F. Bruno et J. E. Dubois, *Bull. Soc. chim.*, 1973, p. 2270.
- (58) J. T. Stock, *J. chem. Soc.*, 1957, p. 4532.
- (59) T. Shono et Y. Matsumura, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 2803.
- (60) S. Wawzonek et A. Gundersen, *J. Electrochem. Soc.*, 1960, **107**, 537.
- (61) S. Wawzonek, R. C. Duty et J. H. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**, 74.
- (62) S. Wawzonek et D. Wearing, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 2067.
- (63) H. Lund et J. Simonet, *Bull. Soc. chim.*, 1973, p. 1843.
- (64) N. Clausen-Haas, F. Limborg et K. Glens, *Acta chem. scand.*, 1952, **6**, 531.
- (65) M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**, 215.
- (66) L. W. Marple, L. E. I. Hummelstedt et L. B. Rogers, *J. Electrochem. Soc.*, 1960, **107**, 437.
- (67) R. E. Plump et L. P. Hammett, *J. Electrochem. Soc.*, 1938, **73**, 523.
- (68) F. H. Covitz, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 5403.
- (69) K. Brand et D. Krücke-Amelung, *Ber.*, 1939, **72**, 1029.
- (70) M. von Stackelberg et W. Stracke, *Z. Elektrochem.*, 1949, **53**, 118.
- (71) M. R. Rifi, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 4442.
- (72) I. Rosenthal, J. R. Hayes, A. J. Martin et P. J. Elving, *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 3050.
- (73) S. Wawzonek et J. H. Wagenknecht, *J. Electrochem. Soc.*, 1963, **110**, 420.
- (74) J. G. Traynham et J. S. Dehn, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 2139.
- (75) F. Fichter et A. Petrovitch, *Helv. chim. Acta*, 1941, **24**, 549.
- (76) D. M. Hercules, *Accounts Chem. Res.*, 1969, **2**, 301.
- (77) R. E. Visco et E. A. Chandross, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 5350.
- (78) H. Lund et L. G. Feoktistov, *Acta Chem. Scand.*, 1969, **23**, 3482.
- (79) E. Laviron, D. Bernard et G. Tainturier, *Tetrah. Lett.*, 1972, p. 3644.
- (80) R. N. Gourley et J. Grimshaw, *J. Chem. Soc.*, 1968 C, p. 2388.
- (81) J. D. Anderson, M. M. Baizer et J. P. Petrovich, *J. Org. Chem.*, 1966, **31**, 3890.
- (82) P. E. Iversen et H. Lund, *Acta chem. Scand.*, 1965, **19**, 2303.
- (83) C. Barry et G. Cauquis, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 1032.
- (84) C. Moinet et D. Peltier, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, p. 690.
- (85) F. Beck et H. Gutke, *Chem. Ing. Techn.*, 1969, **41**, 943.



### Méthodes thermodynamiques d'étude des équilibres d'association dans les systèmes biologiques \*

par R. L. Biltonen

*(Département de biologie et de pharmacologie,  
Université de Virginie, École de Médecine,  
Charlottesville, Virginie, 22901, U.S.A.)*

#### Introduction

Beaucoup de phénomènes biologiques traduisent l'existence d'états d'équilibre thermodynamiquement définis : l'importance d'une réponse biologique est directement proportionnelle à la « position » thermodynamique d'une réaction atteignant rapidement son état d'équilibre. Un tel système peut être écrit, par exemple, par



M représente une macromolécule, X un certain ligand et MX le complexe macromoléculaire qui détermine la réponse biologique. Comme exemple simple, on peut citer la formation d'un complexe enzyme-substrat qui, par un chemin catalytique prédéterminé, conduit à un nouveau composé chimique ou métabolite du système.

C'est au niveau de l'étape de l'équilibre que le système complet exerce un contrôle le plus efficace du processus biologique. Tant que la concentration de la macromolécule ou du ligand commande la position de l'équilibre, un contrôle biologique de la quantité de ces espèces peut influencer le niveau de la réponse.

De même, la température, d'autres réactions couplées, comme celles qui interviennent dans un contrôle par rétroinhibition (inhibition par les produits, par exemple), la nature du solvant peuvent avoir une influence sur le taux de formation du « complexe intermédiaire réversible » et, donc, commander la réponse biologique.

Comme exemples évidents de tels phénomènes, on peut citer l'influence du pH sur le transport de l'oxygène par le sang, les processus de contrôle allostérique des enzymes et les interactions drogue-récepteur.

Il devient évident que la compréhension de l'ensemble des équilibres impliquant des macromolécules biologiques et des ligands constitués de petites molécules est essentielle pour la description complète de tout système biologique.

Dans cet article, nous examinerons quelques méthodes thermodynamiques permettant d'obtenir des

\* Exposé présenté au cours de la « Conférence de thermodynamique biologique » organisée par la Division de chimie analytique (Assemblée annuelle), le 23 mai 1973, à Marseille.

informations sur les phénomènes d'association et l'analyse de ces informations en vue d'aboutir à une description détaillée du système en interaction.

### Activité thermodynamique

Afin de décrire les méthodes thermodynamiques utilisées pour mesurer le degré d'association entre ligand et macromolécules, considérons d'abord le cas le plus simple, celui d'une macromolécule possédant un seul ensemble de sites d'association indépendants et équivalents. Dans un tel cas, le nombre moyen  $r$  de sites occupés par macromolécule est donné par la relation :

$$r = NK[L]/(1 + K[L]) \quad (I)$$

$K$  représente la constante d'association intrinsèque par site,  $[L]$  la concentration du ligand libre et  $N$  le nombre total de sites d'association par macromolécule.

L'analyse mathématique de tels systèmes est évidente et plusieurs représentations différentes peuvent être utilisées. Par exemple, la représentation de Scatchard :

$$r/[L] = NK - rK \quad (II)$$

De cette équation (II), on peut déduire que le graphe représentant la variation de  $r/[L]$  en fonction de  $r$  est une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne  $N$ , nombre de sites par molécule et dont la pente est égale à  $-K$  ( $K$  constante d'association intrinsèque).

Une méthode simple pour obtenir des données concernant l'association consiste à déterminer le potentiel chimique du ligand en présence de la macromolécule. Cette mesure peut être réalisée directement à l'aide d'électrodes spécifiques comme on l'a fait pour l'association cation divalent-acides nucléiques (2). Une méthode classique (3) consiste à mesurer la concentration totale du ligand sur chacune des deux faces d'une membrane de dialyse dans laquelle une solution de macromolécule est équilibrée avec une solution de ligand ; la différence de concentration est une mesure directe de la quantité de ligand fixée.

Dans certains cas, il est possible de mettre à profit la modification des propriétés physiques du ligand et/ou de la macromolécule dans l'association pour étudier indirectement cette liaison. Comme exemples, on peut citer l'étude des variations du spectre du ligand, l'extinction de la fluorescence de la protéine par le ligand comme on l'a fait dans le cas des systèmes haptène-anticorps (4). Dans tous ces cas, on admet généralement que le changement de propriété est directement « proportionnel » au degré d'association.

Quelle que soit la méthode utilisée pour mesurer ce degré d'association l'analyse des données concernant un « isotherme » fournit seulement, au mieux, la stœchiométrie et la constante d'équilibre de la réaction. Si l'on souhaite obtenir d'autres renseignements thermodynamiques, il est nécessaire d'analyser l'influence de la température sur le degré d'association. Cela exige une expérimentation supplémentaire mais présente aussi un inconvénient : si le modèle d'association postulé est inexact, la chaleur de réaction déduite de l'application de la loi de Van't Hoff ne représente pas exactement une grandeur thermodynamique.

Par exemple, si les sites d'association de la macromolécule appartiennent à un ensemble de sites indépendants et identiques, il est très difficile de déduire de l'isotherme d'association les véritables constantes d'équilibre.

Dans de tels cas, les diagrammes de Scatchard ne sont pas linéaires : les différentes pentes et points d'intersection sont, en fait, les « moyennes pondérées » des diverses constantes d'équilibre intrinsèques (5).

### Études calorimétriques de l'association d'un ligand

Si l'on mélange, dans un calorimètre, une solution contenant la macromolécule à une solution contenant le ligand, la quantité de chaleur libérée est proportionnelle au degré d'association entre le ligand et la macromolécule (après correction tenant compte des chaleurs de dilution). Si tous les sites sont identiques et équivalents,  $Q$ , quantité de chaleur rapportée à une mole de macromolécule, constitue une mesure du degré d'association et la relation :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max}K[L]} \quad (III)$$

s'applique au cas d'un ensemble unique de sites d'association (6). Dans cette relation,  $Q_{\max}$  représente la quantité de chaleur correspondant à l'association d'une mole de macromolécule à  $N$  ligands. Ainsi, un graphe représentant  $Q^{-1}$  en fonction de  $[L]^{-1}$  permet d'estimer, à la fois, constante d'équilibre et accroissement d'enthalpie de la réaction : une description thermodynamique complète en terme d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie peut être réalisée.

En outre, si l'on effectue des études semblables à plusieurs températures, l'accroissement de capacité calorifique  $\Delta C_p$  lié à la réaction peut être déduit de l'application de la relation :

$$\Delta C_p = \frac{d}{dt} (\Delta H)_p \quad (IV)$$

Sturtevant et ses collaborateurs (7) ont réalisé plusieurs études de ce type sur un grand nombre de systèmes macromoléculaires. Ils ont montré que l'association d'une petite molécule aux macromolécules est généralement accompagnée d'une décroissance de la capacité calorifique du système. Ce résultat peut avoir une importance déterminante pour l'interprétation de tels phénomènes. Il faut noter que les variations d'enthalpie et de capacité calorifique estimées calorimétriquement représentent des variations totales par mole de macromolécule.

$$Q_{\max} = N \langle \Delta H_s \rangle \quad (V)$$

Dans cette relation,  $\langle \Delta H_s \rangle$  est égal à la variation d'enthalpie moyenne par site.

Par ailleurs, cette méthode d'estimation n'exige pas que le modèle exact du processus d'association soit connu. En fait, la comparaison entre ces quantités de chaleur exactes et celles déduites de l'application des méthodes de Van't Hoff doit être utile pour la description thermodynamique de la réaction.

Une combinaison de deux expériences calorimétriques peut aussi fournir une valeur approchée de la stœchiométrie de la réaction.

Supposons que tous les sites d'association soient identiques. Dans ce cas, la quantité totale de chaleur résultant du mélange du ligand en excès à la macromolécule correspond à  $Q_{\max}$ . Si l'on effectue une autre expérience au cours de laquelle un excès de macromolécule est mélangé au ligand, la quantité de chaleur mesurée est :

$$Q'_{\max} = \langle \Delta H_s \rangle$$

La comparaison des deux quantités  $Q_{\max}$  et  $Q'_{\max}$  fournit une valeur approchée de  $N$ , nombre de sites. Cette

technique a été appliquée par Bolen et ses collaborateurs au système de la ribonucléase A (6).

### Dérivées des courbes d'association

Supposons qu'un système en équilibre, décrit par l'équation (I), soit soumis à une petite perturbation thermique, la concentration en ligand libre restant constante. Le déplacement de l'équilibre qui en résulte est décrit par l'équation (VI) dans laquelle  $\Delta H$  représente l'enthalpie de la réaction, R la constante des gaz parfaits et T la température :

$$\Gamma = \frac{dr}{dt} = \frac{K[L]}{(1 + K[L])^2} \cdot \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (VI)$$

Si nous considérons l'expression mathématique de cette fonction de perturbation  $\Gamma$  en fonction du logarithme de la concentration en ligand libre (L), plusieurs propriétés importantes apparaissent :

$$\Gamma = \frac{Ke^\gamma}{(1 + Ke^\gamma)^2} \cdot \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ avec } \gamma = \text{Ln}[L]$$

On peut d'abord montrer que cette fonction est proportionnelle à la dérivée de la fonction d'association par rapport à  $\gamma$ . Ensuite, comme cette fonction est toujours positive mais égale à 0 lorsque  $\text{Ln}[L]$  tend vers  $\pm \infty$ , elle doit prendre une valeur maximale pour une certaine valeur de la concentration [L]. Cette valeur maximale est atteinte lorsque :

$$[L] = 1/K$$

En outre, cette fonction est symétrique par rapport à ce point. La démonstration expérimentale de ces propriétés est donnée par la figure 1 pour le système proflavine-chymotrypsine.

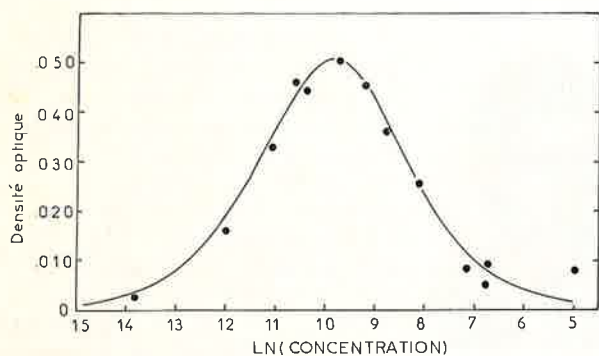


Figure 1. Courbe d'association liée à une « perturbation thermique » pour le système proflavine-chymotrypsine à pH 8.

La variation de densité optique est proportionnelle à la variation du degré d'association. Dans cette expérience, la concentration de la proflavine était maintenue constante alors que celle de la protéine variait. Le diagramme a été calculé en accord avec l'équation (VI) en supposant que  $\text{Log } K = 9,7$ .

Ainsi, si la dérivée de la fonction d'association est connue, on peut déduire de sa valeur maximale la constante d'association de la réaction. Dans ce cas particulier, on obtient des renseignements supplémentaires : en effet, lorsque le produit  $K[L]$  est égal à 1, la fonction dérivée  $\Gamma$  est égale à  $\frac{\Delta H}{4RT^2}$  ainsi, l'enthalpie de la réaction peut être estimée à partir de la valeur maximale relevée sur la courbe de perturbation thermique. Ce type d'analyse des informations liées à une perturbation thermique a déjà été illustré par Winkler (8) et Thusius (9).

Les dérivées des courbes d'association apportent des informations utiles par elles-mêmes sur des systèmes définis; elles apportent également le moyen d'obtenir des renseignements plus détaillés sur les systèmes d'association sans faire intervenir d'hypothèse

*a priori* sur le modèle d'association.

D'abord, si la macromolécule possède un seul ensemble de sites indépendants, la dérivée de la courbe d'association doit être symétrique. Dans le cas où il existe une association de type coopératif, la courbe d'association peut également être symétrique.

Un exemple spécifique est fourni par un système dans lequel le degré d'association est donné par :

$$r = NK[L]^v / (1 + K[L]^v) \quad (VII)$$

expression dans laquelle  $v$  est représentatif du degré de coopérativité. Il est cependant facile de montrer que le moment centré d'ordre deux de la dérivée de la courbe d'association dans ce cas général est proportionnel à  $\frac{1}{\sqrt{v}}$ . Ainsi, le moment d'ordre deux de la courbe

apporte des renseignements sur le degré de coopérativité.

Comme nous l'avons indiqué précédemment (7), les dérivées des courbes d'association sont symétriques dans le cas de système décrit par les équations (I) et (VII).

Cela signifie que leur moment centré d'ordre 3 doit être égal à 0. Au contraire, si le système considéré est constitué de plusieurs (plus de 2) ensembles de sites indépendants et équivalents, on doit attendre une courbe dérivée non symétrique. Ainsi, par l'analyse du moment d'ordre 3 de la dérivée de la courbe d'association, un critère de symétrie apporte des renseignements complémentaires sur le système considérée. Il apparaît également qu'une analyse plus précise de la forme des dérivées des courbes d'association peut donner des informations sur la distribution des différents sites d'association (10).

Un examen approfondi de l'utilité des dérivées des courbes d'association est actuellement réalisé dans notre laboratoire.

Bien que les techniques de perturbation thermique fournissent les informations nécessaires, une étude récente (11) des techniques calorimétriques à flux de réactif montre qu'elles permettent d'obtenir des renseignements de qualité suffisante pour en déduire des courbes dérivées exactes.

L'auteur pense actuellement que ces approches de l'équilibre d'association aideront de façon considérable à comprendre les systèmes d'association complexe.

### Remerciements

La plus grande partie du travail décrit dans cet article a pu être réalisée grâce à des contrats du National Science Foundation et du National Institute of Health.

### Bibliographie

- (1) G. Scatchard, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1949, **51**, 660.
- (2) C. Sander et P. T'so, *J. mol. Biol.*, 1971, **55**, 1.
- (3) I. Klotz, dans « The Proteins », 1<sup>re</sup> édition, 1953, p. 727.
- (4) S. Velick, C. Parker et H. Eisen, *Proc. natl. Acad. Sci., U.S.*, 1960, **46**, 1470.
- (5) I. Klotz et D. Hunston, *Biochemistry*, 1971, **10**, 3065.
- (6) D. Bolen, M. Flogel et R. Biltonen, *Biochemistry*, 1971, **10**, 4136.
- (7) H. Hinz, D. Shaio et J. Sturtevant, *Biochemistry*, 1971, **10**, 1347.
- (8) S. Velick, J. Baggot et J. Sturtevant, *Biochemistry*, 1971, **10**, 779.
- (9) R. Winkler, Thèse de doctorat, Göttingen, 1969.
- (10) D. Thusius, *Biochimie*, 1973, **55**, 277.
- (11) T. Sturgill, résultats non publiés de notre laboratoire.
- (12) D. Mountcastle, résultats non publiés de notre laboratoire.

### **Liaison pédagogique « mathématiques- sciences physiques » Autopsie d'une expérience concrète**

**par Maurice Gomel et Alexis Vasseur**  
(Professeur de chimie-physique et assistant de mathématiques de l'Université de Poitiers)

Les premiers résultats de cette étude ont été présentés le 5.5.1973 à l'Université de Poitiers au cours d'une conférence-débat organisée par l'Association des Professeurs de Mathématiques de l'Enseignement Public.

#### I. Objectifs



Maurice Gomel

Un premier objectif de l'étude entreprise consistait à rechercher et analyser les secteurs de recouvrement des programmes de chimie (d'un niveau précis : 1<sup>re</sup> année de D.U.E.S. Physique-Chimie) et de mathématiques. Ce recouvrement étant défini, un second objectif consistait en l'organisation d'une expérience concrète de liaison pédagogique Mathématiques-Chimie, sur l'un de ces points de

recouvrement, et en l'évaluation de ses effets (cette liaison satisfaisait-elle un besoin chez l'étudiant, l'aidait-elle à appréhender les concepts ainsi enseignés, et méritait-elle d'être poursuivie, étendue).

#### II. Cadre de l'expérience. Méthode adoptée

##### Cadre de l'expérience

1<sup>re</sup> année de D.U.E.S., P.C., Enseignement de chimie.  
Fraction de programme de chimie retenue : Acides et bases de Brönstedt, pH (notion mathématique nécessaire : relation d'ordre) cf. ci-dessous.

##### Méthode adoptée

L'enseignant de chimie a commenté comme pour les autres parties du cours, un document distribué aux étudiants sur les acides et les bases, sans rien modifier à sa présentation habituelle.

A sa suite l'enseignant de mathématiques a rappelé les points essentiels relatifs à la notion de relation d'ordre, et a commenté un second document (distribué également) destiné à faire apparaître la structure d'ordre

sous-jacente à la classification des réactions acides-bases vue avec l'enseignant de chimie. L'évaluation des résultats relatifs à l'intérêt de cette liaison pédagogique a été tentée de la manière suivante :

1. Questionnaire anonyme d'évaluation rempli par les étudiants (questionnaire d'opinion). Ce questionnaire comportait aussi un test à caractère plus objectif destiné à rechercher si les étudiants ainsi « alertés » sur le concept mathématique sous-jacent étaient capables de le transférer à une autre classification de réactions chimiques (réactions oxydant-réducteur dont la classification repose sur des bases analogues à celle des réactions acide-base).
2. Un débat (enregistré au magnéscope) a été organisé entre les deux enseignants et les étudiants. Les principales remarques formulées par les étudiants en groupe ont pu ainsi être relevées.

### III. Les relations mathématique-physique-chimie du point de vue du chimiste Quelques notions triviales relatives à l'enseignement (1<sup>re</sup> cycle de l'enseignement supérieur)

Au sens traditionnel des disciplines la chimie fera surtout appel à des éléments de physique (par exemple en électrostatique : champ, dipôle, etc...). A travers ces éléments existe donc déjà un besoin mathématique qu'un physicien saurait mieux définir.

Mais la chimie recouvre directement une activité d'ordre mathématique, même si elle reste élémentaire, à quatre niveaux qu'il est commode de distinguer.

1. Niveau des structures mathématiques sous-jacentes aux phénomènes physico-chimiques étudiés (exemple : relation d'ordre dans la classification des couples acido-basiques ou des couples redox).
2. Niveau des techniques de calcul mathématique (exemple : maîtrise des intégrales simples en cinétique formelle).
3. Niveau de représentation structurée de l'espace (exemple : problèmes de structure moléculaire ou cristalline).
4. Niveau du calcul numérique (exemple : calcul de log pour les pH).

Les programmes officiels de mathématiques ne distinguant pas toujours clairement ces quatre niveaux qui ne correspondent pas, vraisemblablement, à une nécessité pour le mathématicien, le document suivant ne peut présenter à titre d'exemple, terme à terme, qu'une mise en relation des parties du programme officiel de chimie de 1<sup>re</sup> année du 1<sup>er</sup> cycle de l'enseignement supérieur avec les programmes de mathématiques (second degré et 1<sup>er</sup> cycle de l'enseignement supérieur).

N.B. : Le malentendu sous-jacent au débat actuel entre certains mathématiciens et certains physiciens apparaît simplement à l'analyse des quatre niveaux énumérés. Certains physiciens auraient voulu réduire la finalité de l'enseignement des mathématiques aux trois derniers niveaux et certains mathématiciens ont pu ne s'intéresser en fait qu'au premier niveau. Enfin les conditions matérielles de la réforme en mathématiques (préparation des maîtres encore insuffisante) et l'ambition des programmes ont peut-être contraint plusieurs professeurs de mathématiques à ne développer, en pratique que le premier niveau.

### IV. Les relations mathématiques-sciences expérimentales du point de vue du mathématicien

Ces relations peuvent être recherchées, soit pour des projets attendus dans la formation mathématique des

étudiants, soit pour des projets attendus dans la formation des étudiants à leur discipline principale, la chimie par exemple.

#### A. Profit pour la formation dans la discipline expérimentale

A.1. Améliorer la pratique des « sciences auxiliaires de la chimie » (au sens où l'on parle des sciences auxiliaires de l'histoire), c'est-à-dire développer des techniques mathématiques indépendamment de l'édifice mathématique et des attitudes proprement mathématiques.

A.2. Fournir des concepts mathématiques pour l'expression et la transmission de la chimie par des modèles inspirés de l'algèbre (structures diverses), de l'analyse des probabilités, du traitement de l'information. On profitera ici de l'universalité du langage et de son caractère analytique. Il est frappant de constater que des trois axiomes qui génèrent la structure révélée par l'étude de l'acidité, l'un (réflexivité) exprime une précision de la définition (réflexivité), un autre une exigence a priori du constructeur du modèle (l'antisymétrie), et le troisième (transitivité) est un théorème de thermodynamique.

#### B. Profit pour la formation mathématique

B.1. Pour les étudiants qui connaissent déjà la théorie mathématique, ces applications sont nouvelles : non seulement ces « exercices » n'ont pas été vus auparavant, mais ils sont « déconcertants » pour les étudiants. Ainsi on a d'une part l'occasion de tester l'aptitude à transférer les connaissances mathématiques à des objets nouveaux, et d'autre part l'occasion d'affirmer cette aptitude.

B.2. Lorsque le concept (ce serait ici la structure d'ordre) est inconnu des étudiants, son étude en « situation » prend des aspects que l'on peut vouloir cultiver pour eux-mêmes.

- a. La mathématique n'est plus la seule discipline présente, et sa méthode (formalisme, déduction) est mieux perçue lorsqu'elle contraste avec une autre.
- b. La mathématique n'est plus à elle-même sa propre motivation, et la présence du problème à résoudre justifie mieux le travail mathématique qu'on ne pourrait le faire en tentant de présenter les circonstances historiques de la création de ce concept.
- c. La place de la mathématisation est étendue, et la place du « produit mathématique achevé » est réduite, tant dans le temps consacré que dans le système de valeurs transmis par l'enseignement.

Les motivations de l'enseignant de mathématiques pour l'établissement de ces relations sont diverses : les relations de type B seront recherchées pour la promotion de l'aspect appliqué de la mathématique dans l'enseignement, et les relations de type A pour le développement d'une culture par la mathématique chez des étudiants qui ne sont pas appelés à acquérir de culture mathématique.

### V. Relations entre un programme de chimie de 1<sup>re</sup> année de 1<sup>re</sup> cycle (enseignement supérieur) et les programmes de mathématiques (second degré et 1<sup>re</sup> cycle enseignement supérieur)

Atome, molécule, ion, corps simple et corps composé, élément. Modèle atomique; noyau et cortège électronique.

*Intégrales doubles et triples. Valeurs propres. Analyse vectorielle. Espaces de probabilité. Fonction de partition (cf. classe Terminale D).*

Isotopes, classification périodique.  
Relation d'équivalence (cf. classe Seconde C et T).

Liaisons interatomiques : caractéristiques énergétiques, géométriques et électriques des liaisons.  
Bipoints et vecteurs (cf. classe Seconde C et T).

Notions de stéréochimie et d'isomérie.  
Éléments de géométrie euclidienne (cf. classe Terminale C).

État d'un système : variables d'état, fonction d'état.  
Principes de la thermodynamique.  
Potentiels. Résidus (cf. cours de PC<sub>1</sub> et PC<sub>2</sub>).

Équilibres en phase homogène et en solution ; application aux solutions aqueuses, acides et bases de Brönstedt, potentiel d'oxydo-réduction, pH, complexes.  
Relation d'ordre (cf. classe Seconde C).  
Calcul log (cf. classe Terminale C).

Vitesse de réaction, ordre, énergie d'activation. Réactions élémentaires et réactions complexes, catalyse.  
Calcul des primitives (cf. cours de PC<sub>1</sub>).

## VI. Documents

1. Fiche A (présentée par le chimiste).
  2. Fiche A' (présentée par le mathématicien).
- Ces documents sont disponibles sur demande adressée au Secrétariat de l'I.P.E.S. Sciences, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers.

## VII. Essai d'évaluation

### A. Questionnaire d'évaluation sur la séance de « math-chimie ».

1. Aviez-vous étudié au lycée les réactions acido-basiques à partir de la notion base = corps libérant des ions OH<sup>-</sup> en solution aqueuse? ..... 25  
ou base = corps captant des ions H<sup>+</sup>? ..... 29  
Rayer la mention inutile.  
sans réponse ..... 5
2. Étiez-vous alors « à l'aise » face à la notion de réaction acido-basique?  
oui ..... 33  
non ..... 21  
sans réponse ..... 5
3. Sur la base du seul exposé « chimie » avez-vous eu l'impression d'avoir compris le concept « couple acide-base conjugué » et le principe de classement retenu (destiné lui-même à prédire le sens prépondérant des réactions acido-basiques)?  
oui ..... 45  
non ..... 10  
sans réponse ..... 4
4. Aviez-vous étudié au lycée le concept de « relation d'ordre »?  
oui ..... 53  
non ..... 5  
sans réponse ..... 1
5. Les rappels succincts donnés lors de la séance « math-chimie » et concernant la relation d'ordre étaient-ils nécessaires?  
oui ..... 24  
non ..... 32  
sans réponse ..... 3

6. Percevez-vous maintenant une structure d'ordre sur les « couples : acide-base conjugués », réglant le classement de ces couples?

- oui ..... 21  
non ..... 34  
sans réponse ..... 4

Si oui,

1. Le fait d'avoir entrevu la structure mathématique sous-jacente, vous a-t-il aidé à mieux situer et fixer les concepts chimiques correspondants (classement des couples)?

- oui ..... 6  
non ..... 15

2. Le fait d'avoir entrevu la structure mathématique sous-jacente vous aiderait-il à situer et fixer (avant même que ce soit traité en cours) le concept de couple « réducteur-oxydant conjugués », le classement possible de ces couples et l'utilité éventuelle d'un tel classement?

- oui ..... 5  
non ..... 13  
sans réponse ..... 3

Si oui, et en traitant les réactions d'oxydo-réduction de manière analogue aux réactions acido-basiques : rappeler une définition rationnelle du réducteur, de l'oxydant

donner une définition (et un exemple) de l'élément « couple réducteur-oxydant conjugués »

mettre en évidence sur l'ensemble de ces couples une relation

proposer sur un exemple imaginaire ou non une exploitation du caractère de cette relation.

N.B. : Aucun(e) des 5 étudiant(e)s ayant précédemment répondu « oui » n'a pu donner les précisions demandées à ce niveau.

7. Les enseignements divers (mathématiques, physique, chimie, etc...) que vous avez suivis au lycée vous paraissaient-ils :

- assez liés entre eux? ..... 20  
plutôt sans relation? ..... 36

sans réponse ..... 2

et en PC<sub>1</sub>?  
assez liés entre eux? ..... 20

plutôt sans relation? ..... 33

sans réponse ..... 5  
(rayer les mentions inutiles).

8. Ressentez-vous le besoin de voir des relations plus précises s'établir entre ces enseignements?

- oui ..... 46  
non ..... 9

sans réponse ..... 3

Si oui,

pensez-vous que des séances telles que celle de « math-chimie » puissent contribuer à établir ces liens?

- oui ..... 30  
non ..... 14

sans réponse ..... 2

Si oui,  
devraient-elles être assez fréquentes (3 par mois par exemple pour l'ensemble des disciplines)?

devraient-elles être assez peu fréquentes (par exemple, 1 par mois ou moins pour l'ensemble des disciplines)?

- 16  
sans réponse ..... 2  
(rayer la mention inutile).

## Essai d'analyse des réponses au questionnaire

Les tableaux croisés présentent souvent une situation d'indépendance mutuelle des données.

Par exemple, les 52 étudiants qui ont répondu aux questions 2 et 3 se redistribuent en un tableau réel 1, très voisin du tableau 2 reconstitué à partir des marges sous l'hypothèse d'indépendance.

		Question 1					Question 1		
		Oui	Non		Oui	Non			
Question 2	Oui	26	16	42	Oui	25,04	16,96	42	
	Non	5	5	10	Non	5,96	4,04	10	
		31	21		31	21			

Tableau 1  
État réel

Tableau 2  
État hypothétique

Il faut donc admettre que la compréhension de l'exposé de chimie est indépendante de « l'aisance » éprouvée dans le secondaire, autrement dit que, à propos des réactions acido-basiques, les résultats obtenus du secondaire ne fournissent ni préparation aux études supérieures, ni même un pronostic de la réussite dans le supérieur.

On observe la même indépendance entre les affirmations :  
— avoir perçu une structure d'ordre sur les couples acide-base conjugués » (question 6)  
— avoir compris le classement de ces couples (compréhension évaluée par le nombre total des réponses oui aux questions 2 et 3).

		Questions 2 et 3				Questions 2 et 3				
		2 (oui)	1 (peu)	0 (non)		2 (oui)	1 (peu)	0 (non)		
Quest. 6	Oui	9	9	1	19	Oui	9,12	7,98	1,9	19
	Non	15	12	4	31	Non	14,88	13,02	3,1	31
		24	21	5		24	21	5		

Tableau 3  
État réel

Tableau 4  
État hypothétique

Ainsi donc, « avoir compris » ce classement est indépendant du fait « d'y avoir perçu une structure d'ordre ».

Voici les deux tableaux obtenus en rapprochant les questions 5 et 6.

		Question 6					Question 6		
		oui	non		oui	non			
Quest. 5	Oui	12	8	20	Oui	8,24	11,76	20	
	Non	9	22	31	Non	12,76	18,24	31	
		21	30		21	30			

Tableau 5  
État réel

Tableau 6  
État hypothétique

Ces 51 étudiants montrent une association des réponses oui et une association des réponses non vraisemblablement beaucoup trop forte pour être attribuée à un effet de hasard. On admettra donc que la perception est liée à la reconnaissance de l'utilité du rappel.

Le questionnaire ne permet pas de choisir entre les interprétations suivantes :

ceux qui n'ont pas vu la structure ont été plus que d'autres de déclarer le rappel inutile, et ceux qui ont vu cette structure...

le goût — positif ou négatif — pour les mathématiques est la cause cachée influençant les réponses fournies

ceux qui ont accepté un point de vue appliqué en Math ont été mieux armés que les autres pour percevoir la structure

...

En résumé :

90 % se souviennent avoir étudié l'ordre au Lycée

41 % estiment le rappel nécessaire

56 % étaient, au Lycée, à l'aise avec les acides et bases

76 % ont compris, dès l'exposé chimie, le classement des couples acide-base

36 % perçoivent maintenant une structure d'ordre; 29 % de ceux-là, soit 10 % du total, en ont été aidés.

### B. Remarques notées au cours du débat

1. Les étudiants semblent avoir trouvé insolite le souci des enseignements de mathématiques et de chimie d'assurer une coordination dont ils ne semblent pas eux-mêmes (habitude?) ressentir la nécessité.

2. Les étudiants ne paraissent pas avoir conservé une opinion flatteuse de leurs acquisitions en mathématiques au niveau du lycée (rappelons toutefois qu'il s'agit d'étudiants de PC et non de MP).

3. Plutôt qu'une action coordonnée des enseignants, certains étudiants expriment le désir de la « polyvalence » de chacun des enseignants. De plus ces étudiants jugent peu réaliste la multiplication d'interventions conjointes d'enseignants de diverses disciplines.

4. Certains étudiants pensent qu'il est inutile de chercher à faire apparaître les liens entre les disciplines surtout au niveau du 1<sup>er</sup> cycle de l'enseignement supérieur. Ils estiment que ces liens leur apparaîtront naturellement en fin d'études supérieures, même si les enseignements suivis restent cloisonnés.

5. L'impression générale se dégageant du débat semble la suivante. « Ce type d'action est très sympathique. Mais nous n'y croyons pas, et dans tous les cas, nous n'en ressentons pas la nécessité de manière cruciale ».

### VIII. Premières conclusions

Dans le cadre limité d'expérience que nous nous étions donnés, nos premières conclusions seraient les suivantes :

1. Le « recouvrement » direct entre notions de chimie (de 1<sup>er</sup> cycle d'enseignement supérieur) et de mathématiques existe à tous les niveaux que nous avons définis (structures, techniques, espace, calcul, cf. p. 4).

2. Une action limitée destinée aux étudiants, de mise en évidence de ce recouvrement a permis d'observer que :  
a) cette liaison pédagogique n'est que modérément ressentie comme une nécessité par les intéressés ;  
b) la formulation mathématique ne constitue pas explicitement un outil applicable à un autre champ.

Ces considérations nous inciteraient à penser que, les étudiants étaient déjà installés (quasi irréversiblement) dans une situation de « disjonction » des univers propres à chaque discipline. Cette situation incite à rechercher des solutions à un autre niveau, plus difficile à cerner, car relatif aux attitudes des enseignants et des élèves ou des étudiants. Tel est l'objet des considérations suivantes.

#### Liaison pédagogique mathématique-sciences physiques vrais et faux problèmes

Ces problèmes se posent à notre sens, un peu de la même manière que ceux de la rénovation de l'enseignement des sciences physiques comparée à celle de l'enseignement des mathématiques (cf. éditorial de M. Gomel dans le n° 1 du bimensuel de la Société Chimique de France « La rénovation de l'enseignement de la chimie. Vrais et faux problèmes »).

Le premier faux problème consiste à considérer que physiciens et chimistes doivent en particulier apprendre des mathématiques (se « recycler » en mathématique) pour établir la liaison en rénovant les sciences physiques. Cette attitude est aussi inopérante que celle des physiciens nostalgiques du passé qui rêvent encore à la colonisation de mathématiques asservies à la simple fourniture des recettes nécessaires aux calculs douteux, mais présumés efficaces, des physiciens et chimistes. Certes, un problème de base subsiste au niveau du vocabulaire et du savoir-faire de base mis actuellement à la disposition des élèves en mathématique et dont ne disposent pas encore tous les professeurs de sciences physiques. Mais ce problème est limité et il peut être résolu sans difficulté majeure à l'aide de solutions traditionnelles (« recyclages » limités).

Dans tous les cas, plus la science progresse, plus il devient illusoire qu'un physicien ou chimiste connaisse les mathématiques (au sens où l'entendent les mathématiciens), comme il serait absurde d'exiger du mathématicien qu'il étudie les sciences physiques.

Le vrai problème à ce sujet consisterait en fait à constituer, au niveau de l'établissement, de réelles équipes pédagogiques, au sein desquelles la pratique de travail en commun (travail préparatoire à des séances interdisciplinaires par exemple), constituerait le moyen le plus efficace pour chaque enseignant, d'apprendre un peu à l'extérieur de sa discipline, de prendre conscience des liaisons avec les disciplines de ses Collègues, et d'assurer au mieux cette conscience chez l'élève ou l'étudiant.

Un vrai problème réside donc à ce niveau du travail en commun, au sein de l'équipe d'enseignement.

Un autre faux problème consiste, et nous venons nous-mêmes de nous y arrêter, à disséquer minutieusement les programmes, les « contenus » de l'enseignement, à dépenser une énergie invraisemblable à organiser leur déroulement cartésien, satisfaisant à la logique de la discipline (et non à celle de l'élève ou de l'étudiant, pas plus qu'aux nécessités des liaisons avec les autres disciplines).

Le vrai problème se situerait plus au niveau des méthodes d'enseignement qui, si elles étaient enfin et toutes plus actives, assureraient au niveau fondamental

de la méthodologie plus de liaisons entre les disciplines que toutes les liaisons formelles de contenu.

En d'autres termes, la meilleure manière d'assurer une liaison entre les enseignements de mathématiques et de chimie ne serait-elle pas de favoriser dans les deux cas l'adoption de méthodes favorisant l'initiative, l'esprit de recherche, le travail en groupe, l'autonomie croissante à l'égard du maître ?

En effet, en ce cas, on pourrait espérer que les élèves ou les étudiants assureraient peut-être de façon plus efficace et éventuellement plus durable, les liaisons pédagogiques entre mathématique et chimie qui nous l'avons vu, sont si laborieuses à faire apparaître dans un contexte pédagogique plus traditionnel.

On ne saurait sur le chapitre de l'indispensable mutation des méthodes pédagogiques être plus explicite que l'A.P.M.E.P. elle-même (Charte de Caen, 1972 ; et Éditorial de G. Walusinski,  $E = mc^2$ , Chantiers de pédagogie mathématique, Cahier 22-24, 1972).

En conclusion, aucune instance nationale, si prestigieuse soit-elle, ne saura définir valablement par un travail byzantin sur les programmes ou instructions les conditions concrètes de la rénovation de l'enseignement de chacune des disciplines ni celles de l'établissement des nécessaires liaisons entre elles.

De même les « recyclages » qui privilégient l'aspect « contenu » de la discipline semblent à cet égard assez inopérants. Seul un travail à la base, des enseignants eux-mêmes, travaillant en équipe, et rénovant profondément en commun leurs méthodes d'enseignement permettra l'évolution recherchée. Si, dans l'intervalle, l'ennui n'a pas vidé Lycées et Universités du petit peuple qui y somnole, initié à la passivité, en partie par les enseignants eux-mêmes. L'un des facteurs nécessaires à la rénovation des méthodes d'enseignement apparaît alors nettement : il s'agit de l'instauration d'une réelle formation pédagogique à donner en commun à tous les enseignants.

Une analyse plus approfondie ferait apparaître d'autres conditions de la rénovation, liées aux précédentes (redéfinition du rôle et des fonctions de l'inspection et de l'enseignement supérieur, amélioration des conditions de travail dans l'enseignement du second degré, problème des multiples catégories d'enseignant dans le second degré, auxiliaires en particulier, etc...). Il ne saurait être question de passer sous silence toutes ces conditions et laisser ainsi croire selon la mode officielle du moment que les problèmes pédagogiques rencontrés sont essentiellement d'ordre qualitatif. Réciproquement il serait illusoire d'attendre de l'indispensable amélioration des conditions matérielles de l'enseignement, qui s'imposent, une solution de l'ensemble des problèmes rencontrés, dont certains exigent une indéniable et difficile modification de nos attitudes d'enseignant. Car changer de programme est une chose relativement facile. Un recyclage peut suffire. Renoncer à son individualisme d'enseignant pour travailler en équipe, et accepter aussi de s'effacer un peu, pour favoriser l'autonomie consciente et croissante de l'élève ou de l'étudiant, sont des évolutions qui engagent la personnalité entière : seule une prise de conscience de l'enseignant, favorisée par le travail en commun peut être déterminante.



### Recherche Développement Appareils Produits nouveaux

#### To Hansch or not to Hansch \*?

Depuis plusieurs années, cette question obsède bon nombre des spécialistes de la chimie thérapeutique. L'aventure a commencé en 1964 lorsqu'un organicien classique, Corwin Hansch (1) (Pomona College, Claremont, U.S.A.), a publié en collaboration avec Toshio Fujita (Université de Kyoto, Japon), spécialiste des herbicides, une méthode pour la recherche de corrélations quantitatives entre l'activité biologique et la structure chimique des dérivés appartenant à une même série.

Les auteurs proposaient de décrire la contribution structurale des substituants par deux paramètres : l'un électronique ( $\sigma$ ) et l'autre hydrophobe ( $\pi$ ). Plus que l'emploi du paramètre  $\sigma$  de Hammett (2) (depuis longtemps utilisé en chimie organique) celui de  $\pi$ , facilement déterminé à partir du coefficient de partage octanol-eau, constituait une innovation. En outre,  $\pi$  représentait une propriété additive constitutive. Les créateurs de la méthode suggéraient d'exprimer les activités biologiques par les valeurs  $\log \frac{1}{C}$  ( $C$  = concentrations moléculaires produisant le même effet). Dans ces conditions, il s'agissait enfin, par des régressions multiples, de rechercher des corrélations de la forme :

$$\log \frac{1}{C} = f(\pi, \sigma).$$

Les modèles établis — et retenus pour leur signification biologique — appartenaient à cinq types principaux :

$$(I) \log \frac{1}{C} = a\pi + b$$

$$(II) \log \frac{1}{C} = -a\pi^2 + b\pi + c$$

$$(III) \log \frac{1}{C} = \rho\sigma + c$$

$$(IV) \log \frac{1}{C} = a\pi + \rho\sigma + c$$

$$(V) \log \frac{1}{C} = -a\pi^2 + b\pi + \rho\sigma + c$$

\* Un séminaire animé par Corwin Hansch, organisé à Paris les 25 et 26 mars 1974 par le groupe Droit et Pharmacie, a permis aux spécialistes européens de faire le point sur ce sujet très actuel.

( $a, b, c, \rho$  sont des constantes dépendant de la série considérée).

Au cours de ce premier article de synthèse, Hansch et Fujita avaient étudié plusieurs séries appartenant à des classes pharmacodynamiques variées. L'une d'entre elles (celle des dérivés de la thyroxine, tableau 1) retint particulièrement l'attention. Un an plus tard, Jorgensen (3) publiait un travail laissant supposer la valeur prévisionnelle du modèle. Par extrapolation, on avait pu évaluer assez exactement l'activité d'un produit jusqu'alors inconnu.

#### L'âge d'or du Drug Design \*

Ce n'était pas la première prévision de la chimie thérapeutique. Plusieurs autres corrélations avaient été proposées depuis plus d'un demi-siècle. L'intérêt du coefficient de partage solvants organiques/eau était connu. De nombreux auteurs avaient déjà utilisé des paramètres électroniques.

Pourtant, le travail de Hansch et Fujita ouvrait, dans le domaine des relations structure-activité, des perspectives plus prometteuses qu'aucun de ceux qui l'avaient précédé.

L'additivité de  $\pi$ , l'approche multiparamètre, un certain souci du mécanisme d'action et des applications multiples séduisaient.

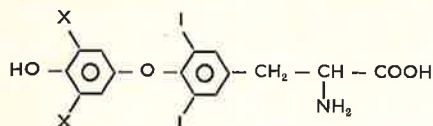
Simple et concrète, la « méthode de Hansch » avait « tout pour réussir » auprès des chimistes-thérapeutes, dont le rôle dans la création des médicaments était de plus en plus contesté par leurs collègues pharmacodynamistes ou cliniciens. Pour la première fois sans doute, ces chimistes ont pu penser qu'ils allaient posséder l'outil dont ils rêvaient. Ils pourraient bientôt écrémer les séries actives en limitant leur recherche à la synthèse d'un nombre réduit de substances.

Il fallait pour cela confirmer la méthode et en étendre les moyens : très vite, les travaux se sont multipliés. Les uns constituaient des tables de paramètres  $\pi$  et  $\sigma$  permettant de décrire a priori tous les substituants, d'autres recherchaient systématiquement l'usage de nouvelles grandeurs physicochimiques, certains apportaient des perfectionnements à l'approche statistique, bien peu se préoccupaient d'affiner les réponses biologiques, et enfin, la plupart se contentaient d'applications dans les classes chimiques ou thérapeutiques les plus diverses.

Le créateur ayant lui-même apporté une contribution majeure, « la méthode de Hansch » semblait avoir fait place nette,

\* Terme anglo-saxon désignant l'ensemble des méthodes rationnelles de mise au point des médicaments et plus particulièrement la méthode de Hansch.

Tableau 1



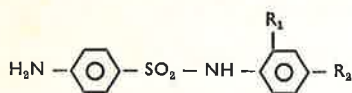
	Fonction		$\Sigma_\sigma$	$\Sigma_\pi$	Log 1/C		$\Delta \log 1/C$
	X	X			observé	calculé	
1	H	I	0,28	1,16	2,201	2,74	0,539
2	H	Br	0,23	0,85	1,463	2,30	0,837
3	I	I	0,56	2,30	1,705	2,00	0,295
4	F	I	0,34	1,36	2,188	1,45	0,738
5	Br	Br	0,46	1,70	1,585	1,00	0,585
6	H	F	0,06	0,21	0,243	0,38	0,137
7	F	F	0,12	0,42	0,678	0,26	0,418
8	Cl	Cl	0,46	1,30	-0,035	-0,05	0,015
9	H	H	0,00	0,00	-0,290	-0,43	0,140

Corrélation :  $\log 1/C = -1,134 \pi^2 + 7,435 \pi - 16,323 \sigma - 0,287$ .

#### Action de quelques dérivés de la thyroxine chez les Rongeurs

En 1964, au cours de l'une de leurs premières publications, Hansch et Fujita ont établi une corrélation entre l'activité d'une série de produits thyroxine-like et les paramètres (électroniques et hydrophobes) décrivant ces produits. De la sorte, l'intérêt du substituant tertibutyle a pu être prévu. Ultérieurement, le dérivé correspondant a été préparé : son activité s'est avérée du même ordre que celle de la thyroxine.

Tableau 2



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M.I.C. μ Mol/l	1/2 vie heures
Produit de départ	H	H	8,0	—
Amélioration activité	CN	H	1,4	7,9
Amélioration 1/2 vie	Cl	H	1,0	48
	Cl	Cl	1,4	61

#### Sulfamides

Étudiant une série de sulfamides, Seydel et coll. ont successivement amélioré l'activité (M.I.C.), puis la durée d'action (1/2 vie) de ces produits, établissant des corrélations distinctes pour chaque paramètre biologique.

prenant le pas sur d'autres recherches qui lui étaient contemporaines telles celles de Free et Wilson ou encore de Zahradnik, Bocek et Kopecky. Tous les auteurs avaient tendance à utiliser le formalisme de Hansch.

Dès lors, plusieurs dizaines de corrélations furent publiées chaque année, concernant des classes thérapeutiques très variées : sympatholytiques, parasympatholytiques, antispasmodiques, antihistaminiques, antibactériens, analgésiques, hypnotiques, anti-convulsivants, anesthésiques locaux, etc...

#### Les procès actuels

Parallèlement à tout ce travail d'application, en même temps que les tables de substituants sont devenues plus complètes, les jeux de valeurs se sont multipliés, entraînant parfois une certaine confusion.

Ainsi par exemple, en matière électronique, on peut tout à la fois se référer aux divers types de paramètres dérivant des relations linéaires d'énergie libre (Hammett et Taft, Swain et Lupton, etc...), à des données physico-chimiques expérimentales (U.V., I.R., R.M.N., pK, etc...), ou encore au résultat de calculs de chimie quantique (charge et énergie).

Ajoutons qu'au surplus, le souci d'utiliser des termes stériques (de Taft ou de Hancock) s'est constamment manifesté en dépit des multiples critiques dont ces valeurs sont habituellement l'objet.

Mais il y a plus grave encore : alors que le paramètre  $\pi$  était presque exclusivement utilisé pour décrire l'hydrophobie, son additivité (qui constituait une qualité majeure) pose à son tour certains problèmes. Les erreurs observées par application de la méthode de Hansch sont parfois si considérables qu'un nouveau procédé d'évaluation de  $\Sigma_\pi$  a été proposé par les Hollandais Nys et Rekker (5).

Outre ces difficultés de base qui préoccupent largement les spécialistes partisans de la méthode, la critique vient également de l'extérieur. Manipulées essentiellement par des chimistes, les relations structure-activité quantitatives traduisent une tendance permanente à sous-estimer la complexité des phénomènes pharmacodynamiques. Bien des biologistes contestent la validité des interprétations données. Dérivant de la chimie organique, la méthode est appliquée à des systèmes complexes mettant en jeu un grand nombre de réactions moléculaires dont

l'agencement est tout aussi important que la nature élémentaire. Dans de nombreux cas, les réponses biologiques traduisent trop de phénomènes distincts et mal définis : aucune valeur explicative ne doit alors être attribuée aux corrélations obtenues.

Certains groupes ont eu la sagesse de rechercher des relations structure-activité quantitatives dans les seuls domaines qui permettent d'accéder à des paramètres biologiques simples et moléculaires si possible. C'est ainsi par exemple que Seydel et coll. (6) s'attachent à dissocier les paramètres de la phase pharmacocinétique de ceux correspondant à la phase pharmacodynamique (tableau 2). Plus encore, ils s'efforcent de cerner un nombre maximum d'étapes moléculaires. Le choix de meilleures structures devient alors un compromis entre plusieurs séries d'impératifs ayant chacun une signification fondamentale. Il permet également de définir un profil thérapeutique souhaitable.

De la sorte, Seydel et coll. ont prévu l'activité de plusieurs sulfamides. L'un de ceux-ci avait une durée d'action très remarquable. Malheureusement, ce produit s'est avéré toxique au niveau hépatique dans les essais à long terme, si bien qu'il n'a pu être commercialisé.

Dix ans après l'impulsion donnée par Hansch aux relations structure-activité quantitatives, cette tendance est loin de faire l'unanimité. Si toutes les difficultés actuelles étaient résolues, il est certain que l'approche quantitative resterait impuissante pour améliorer autre chose que la réponse biologique choisie. Il faut que cette dernière soit appréciée avec l'esprit critique qui convient. Les pharmacologues sont les premiers à souligner les vertus prévisionnelles limitées de leurs tests, particulièrement lorsqu'il s'agit d'une technique isolée.

Enfin, on ne peut nier les difficultés que rencontre l'analyse de Hansch dans le domaine des effets biologiques très spécifiques.

Des centaines de corrélations ont été publiées et bien plus nombreuses sont celles restées dans les tiroirs des laboratoires. Pourtant, si on relève dans la littérature une dizaine d'exemples de prévisions couronnées de succès, aucun grand médicament par contre ne semble avoir été découvert de cette façon. Après une si longue expérience, cela constitue certainement une lacune considérable aux yeux des adversaires de la méthode.

Les relations structure-activité ne sont plus un mythe. Nul ne songe aujourd'hui à faire de ces recherches une panacée. Inversement, beaucoup estiment qu'on ne peut plus négliger leur intérêt aussi bien sur le plan fondamental qu'en matière d'application.

#### Bibliographie

- (1) C. Hansch and T. Fujita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 1616.
- (2) H. H. Jaffe, *Chem. Rev.*, 1953, **53**, 191.
- (3) E. C. Jorgensen and A. W. Reid, *J. Med. Chem.*, 1965, **8**, 533.
- (4) C. Hansch in « Drug Design », I, p. 271 (E. J. Ariens), Academic Press, 1971.
- (5) G. C. Nys and R. F. Rekker, *Chim. Thérap.*, 1973, **5**, 521.
- (6) J. K. Seydel in « Drug Design », I, p. 343 (E. J. Ariens), Academic Press, 1971.

A. Rey.

#### Développement et applications des pompes à chaleur

Le développement des pompes à chaleur à des fins de chauffage des locaux domestiques agricoles ou industriels, des bâtiments

d'élevage et des serres, présente un intérêt économique majeur. Cette technique permet de remplacer une chaudière au fuel par un compresseur entraîné par un moteur diesel ou un moteur électrique et de récupérer les calories des eaux de refroidissement industriel ou de refroidissement des centrales thermiques classiques ou nucléaires. De plus l'utilisation des pompes à chaleur contribue à la lutte contre les pollutions de l'air et de l'eau en diminuant la consommation des combustibles.

Les travaux de recherche et d'expérimentation menés depuis plusieurs années par le Commissariat à l'Énergie Atomique en ce domaine permettent aujourd'hui de passer au stade du développement industriel. Le chauffage décentralisé de l'habitat par pompe à chaleur est développé en collaboration avec la Compagnie Industrielle d'Applications Thermiques (C.I.A.T.) de Culoz.

C'est Lord Kelvin qui le premier, décrit en 1842, l'utilisation de ce mode de transfert de calories comme moyen de chauffage. Mais il fallut attendre 1927 pour voir se réaliser en Écosse la première installation de chauffage utilisant ce procédé. Ce n'est certainement pas le manque de connaissances techniques qui freina le développement de la pompe à chaleur, mais bien plutôt les problèmes technologiques et économiques à résoudre.

Une pompe à chaleur est une machine qui permet, grâce à un apport de travail, de prélever des calories à une source froide pour les restituer à une température supérieure au milieu à chauffer, le travail étant lui-même converti en chaleur. Son efficacité (rapport de la puissance thermique recueillie sur la puissance mécanique fournie) est toujours supérieure à 1 et couramment supérieure à 3; elle est fonction du relèvement de température à obtenir.

La pompe à chaleur se compose essentiellement d'un circuit comprenant un compresseur, des échangeurs (un évaporateur et un condenseur), et un dispositif de détente.

Par exemple, un tel circuit constitue le groupe frigorifique à compression équipant un réfrigérateur domestique lequel, comme chacun le constate, dégage de la chaleur : des calories à basse température sont prélevées par l'évaporateur dans l'armoire et restituées à une température supérieure à la température ambiante par le condenseur situé à l'extérieur de l'armoire. En principe ce même circuit pourrait également servir à chauffer une cuisine à condition de faire traverser par un circuit d'eau l'intérieur de l'armoire : les calories recueillies au condenseur servent alors au chauffage de la pièce. En fait, les échangeurs doivent être redessinés pour cette nouvelle utilisation.

D'une manière générale, l'utilisation de l'eau comme source de calories : cours d'eau, nappe phréatique, nappe du Dogger (région parisienne), lac, mer, eau de rejet des centrales permet à très bas coût de relever le niveau thermique des calories disponibles sur les lieux mêmes de leur utilisation. En cas de transport par conduite, celui-ci s'effectue dans des tuyaux classiques, sans aucun calorifugeage, tout au moins dans les terrains secs. Si l'on utilise les calories d'une nappe phréatique (température moyenne et constante comprise entre 10 et 15°) on peut disposer à l'utilisation d'une eau de 40 à 50 °C.

Les températures des eaux de refroidissement industrielles ou des centrales thermiques se situant entre 20 et 30° permettent d'obtenir des températures d'utilisation plus élevées.

Le chauffage par pompe à chaleur est dans le cas du chauffage d'habitation compétitif avec les autres modes de chauffage, à condition que le coût de l'eau industrielle n'excède pas 0,40 F/m<sup>3</sup> au lieu d'utilisation.

L'efficacité du système étant supérieure ou égale à 3, la puissance électrique consommée est au plus égale au tiers de la puissance thermique installée.

Le chauffage par pompe à chaleur qui utilise les basses calories des eaux de rejet permet de contribuer à la lutte contre la pollution atmosphérique : le chauffage par combustion est en effet responsable de 60 % de la pollution atmosphérique des villes.

Dans ce type de chauffage, le système peut être modulaire et décentralisé soit au niveau de l'appartement, soit au niveau de chaque pièce.

Parmi les applications de la pompe à chaleur, une des plus prometteuses est le chauffage des serres pour l'agriculture.

## Recherches sur la pollution atmosphérique

Pour assurer sans risque le développement de ses activités, le Commissariat à l'Énergie Atomique a entrepris dès son origine les recherches nécessaires pour déceler, étudier et contrôler la pollution atmosphérique radioactive.

Les secteurs où le C.E.A. a obtenu les meilleurs résultats concernent l'effet des polluants sur les végétaux (4 études), la réduction des imbrûlés solides dans les gaz de combustion (1 étude), la métrologie des polluants et l'étude de leur comportement et de leur interaction (4 études), le transfert des dérivés soufrés à longue distance (1 étude concernant l'utilisation d'un réseau de stations de prélèvements). Ces études ne sont pas actuellement terminées, mais dès maintenant quelques résultats intéressants ont été obtenus soit dans le cadre de ce programme, soit au cours d'actions menées en association avec d'autres organismes. Par exemple : l'étude de l'action du SO<sub>2</sub> sur les plantes a permis de déceler des effets à long terme sur le haricot pour des teneurs de SO<sub>2</sub> inférieures au seuil admis jusqu'à présent; le millepertuis a été reconnu comme étant particulièrement sensible au fluor atmosphérique et a permis de dresser avec le Centre d'Études Techniques du Génie Rural et des Eaux et Forêts (C.E.T.E.G.R.E.F.) des cartes d'isoconcentration dans les vallées alpines; l'étude du comportement du SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère réalisée en laboratoire a mis en évidence les phénomènes de photolyse et de radiolyse qui ont permis d'aborder les phénomènes de formation de noyaux de condensation dans les gaz de combustion des réacteurs d'avions supersoniques (action C.O.V.O.S.) et la cinétique chimique des mélanges gazeux à la sortie des cheminées des centrales thermiques (contrat E.D.F.); des données spectrales de référence des principaux polluants présents dans l'air ont été obtenues et ont permis d'aborder l'étude des réactions entre polluants; la combustion des imbrûlés a été réalisée sur des filtres spéciaux (dans des chambres de post-combustion) et les résultats permettent d'envisager la suppression des fumées noires; la mise au point d'un laser à double fréquence pour mesurer par absorption infrarouge la composition de l'atmosphère le long du rayon lumineux; les études relatives aux odeurs effectuées pour le compte du Ministère chargé de l'Environnement (Direction de la prévention des pollutions) contribueront à l'établissement de normes pour cette nuisance dont les bases sont encore incertaines.

## Lutte contre la pollution radioactive

Même lorsqu'elles fonctionnent normalement, les centrales nucléaires déversent une certaine quantité de gaz radioactifs

dans l'atmosphère, en particulier du xénon 133 et du krypton 85.

Grâce à un procédé chimique simple, que viennent de mettre au point des chimistes américains, le xénon pourra désormais être totalement capturé au lieu d'être rejeté dans l'air comme c'était le cas jusqu'à présent !

Le xénon est le moins dangereux des gaz libérés et il ne fait pas partie des substances nocives qui entrent dans la chaîne alimentaire. De plus, bien qu'elle soit relativement grande (environ 13 000 curies de xénon 113 rejetées dans l'air par chaque centrale, en une année) cette pollution radioactive ne représente qu'un danger mineur par rapport au problème des déchets, cette grande faiblesse de l'énergie nucléaire, que contribueront certainement à résoudre physiciens et chimistes dès qu'on leur en donnera les moyens...

La méthode mise au point par Lawrence Stein, chimiste au laboratoire d'Argonne, près de Chicago, est fort élégante. Elle consiste à faire réagir le xénon, gaz jadis tenu pour inerte, avec une nouvelle substance l'hexafluoroantimonate de dioxygène. Il se forme alors un composé solide, ce qui permet d'immobiliser le gaz jusqu'à ce que sa radioactivité soit tombée à un niveau considéré comme tolérable, à la suite de quoi il peut être libéré dans l'atmosphère. Le xénon, par exemple, dont la radioactivité décroît de moitié tous les cinq jours et qui est efficacement retenu par ce procédé, devient très rapidement inoffensif et peut être libéré assez vite.

La méthode n'est pas encore applicable au krypton 85, dont la radioactivité ne diminue que très lentement, ce qui le rend plus dangereux. Le chimiste d'Argonne ne désespère cependant pas de trouver une autre substance capable de « fixer » le krypton, dont les propriétés chimiques sont fort semblables à celles du xénon.

Ce nouveau procédé pourra probablement être appliqué aux mines d'uranium, où le radon 222 radioactif constitue une grave danger pour la santé des mineurs. Jusqu'à présent on se contentait en effet de « bien ventiler » les mines, afin de réduire la concentration de ce gaz toxique, alors que la méthode de Lawrence Stein permettrait désormais de « piéger » le gaz sur place, et de l'évacuer ensuite globalement ! Loin de régler le débat qui oppose partisans et adversaires des centrales nucléaires, cette découverte des chimistes américains n'en constitue pas moins un progrès appréciable dans la lutte contre la pollution radioactive.

François Noiret.

## Les techniques isotopiques en hydrologie des eaux souterraines

Le Colloque sur l'emploi des techniques isotopiques dans l'hydrologie des eaux souterraines, réuni à Vienne, du 11 au 15 mars, au Siège de l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (A.I.E.A.), a regroupé quelque 250 scientifiques de 45 pays et de 8 organisations internationales, dont la F.A.O. et l'U.N.E.S.C.O.

Ce colloque a eu pour objet de présenter, comparer et discuter les résultats que divers pays ont obtenus dans l'application de techniques isotopiques confirmées à l'étude des problèmes que posent les eaux souterraines, et de présenter des mémoires sur des innovations éventuelles en matière de techniques.

Depuis peu, les techniques isotopiques contribuent très utilement à l'étude des problèmes de la pollution des eaux. En particulier, elles permettent de trouver

l'origine des polluants et de prédire leur sort dans les eaux souterraines, problème chaque jour plus important dans la société moderne.

## La vaccination contre la carie dentaire serait bientôt possible

Le professeur Schwick, parlant à un groupe de journalistes scientifiques de la République fédérale d'Allemagne, a annoncé que les recherches sur la vaccination contre la carie dentaire progressent. On espère que, d'ici dix ans environ, cette maladie infectieuse, qui affecte presque toute l'humanité, sera vaincue.

On a établi que le mécanisme de la carie est engendré par l'action d'acides qui attaquent et détruisent l'émail protégeant la dent, ouvrant ainsi la voie à l'infection. Ces acides proviennent de la fermentation des glucides contenus dans l'alimentation quotidienne (sucre, douceurs, pommes de terre, etc.). Cette fermentation est le fait d'un microbe, le streptococcus mutans. Des expériences ayant montré que la carie dentaire ne se développe pas en l'absence de cette bactérie, il s'agit bien d'une maladie infectieuse pareille à la diphtérie ou à la rougeole.

L'effet immunologique du produit, à l'étude depuis deux ans et qui pourrait être administré sous forme de vaccin, parvient à empêcher le processus de fermentation des glucides dans la bouche en bloquant l'action de la bactérie.

Des recherches ont été entreprises sur divers animaux avec un vaccin rudimentaire, impropre encore à l'usage de l'homme. Ce produit s'est révélé très efficace comme moyen de réduire l'incidence des caries chez les singes utilisés comme sujets d'expériences. Un groupe de ces animaux, préalablement infectés par des streptocoques cariogènes et alimentés avec un régime riche en glucides, ont rapidement succombé à une carie galopante. L'administration de doses de vaccin à un autre groupe de singes, également infectés et alimentés de la même façon, a montré que ce produit était efficace.

Compte tenu du fait que, pour l'homme, la carie n'est pas mortelle, l'innocuité totale du vaccin sur l'organisme doit être encore prouvée de façon absolument indubitable. Les essais vont donc se poursuivre sur des animaux durant encore deux ans. On espère alors pouvoir entreprendre des tests cliniques, qui ne pourront conduire à des conclusions qu'après cinq ans, notamment pour déterminer la durée d'action du nouveau vaccin.

Ce n'est donc pas avant une dizaine d'années que l'on pourra disposer du produit pour entreprendre une prévention systématique dans la population préscolaire et scolaire. Ce sont ces classes d'âge qui sont les plus atteintes par la carie dentaire, maladie infectieuse qui s'avère ruineuse pour la communauté.

Dr. Odous.

## Cédopharm

Une étude destinée aux chefs d'entreprises et aux chercheurs de l'industrie pharmaceutique, Cédopharm (1) vient d'être éditée par Cédopi, Centre d'Études Documentaires de Propriété Industrielle.

Cédopharm, Profil de la recherche mondiale dans l'industrie pharmaceutique (220 pages, format 300 x 210 mm) est le premier et le seul ouvrage de ce type réalisé dans le monde pour cette branche industrielle. On y trouve la totalité des 4 500 brevets

divulgués en France en 1972 et 1973 (Décembre 1973 inclus), émanant de près de 1 000 déposants de tous pays.

L'ouvrage, en deux parties, donne : Pour chaque déposant : la liste comparative des brevets publiés en 1972 et 1973 classés par domaine thérapeutique. Pour chaque domaine thérapeutique : les brevets par déposant pour les années 1972 et 1973.

Cédopharm apporte ainsi la réponse aux deux questions que chaque entreprise ou chercheur se pose :

*Qui fait quoi ?*

*Quoi est fait par qui ?*

Le potentiel documentaire contenu dans cet ouvrage le rend d'un intérêt exceptionnel. Il permet aux dirigeants de l'industrie pharmaceutique et à tous ceux qui contribuent à la recherche dans ce secteur d'avoir en main un outil de travail sans précédent. Signalons que Cédopharm n'a pu être réalisé dans des délais aussi rapides que grâce à la remarquable publication mensuelle Pharmsearch : An Analysis of New Pharmaceutical Patent Applications (Études analytiques des molécules contenues dans les brevets du domaine pharmaceutique divulgués le mois précédent).

(1) Cédopharm (220 pages, format 300 x 210 mm, en vente au prix de 1 400 F). Vente : Cédopi, 21, rue de Léningrad, 75008 Paris. Tél. : 292.25.14. Télex 27618 Office Paris (Sce 229).

## Spectroscopie d'émission moléculaire \*

Cet appareil d'analyse par émission moléculaire en cavité (M.E.C.A.) utilise une méthode par flamme à la fois plus simple et moins onéreuse que les techniques spectrales d'émission ou absorption atomique, ou d'autres techniques similaires.

Cet instrument permet de travailler sur les anions qui normalement n'émettent pas dans une flamme, et ce avec des quantités de liquide de l'ordre du microlitre. L'appareil « M.E.C.A. » comporte une petite cavité située au bout d'un support où les échantillons sont déposés. Ensuite, on provoque la rotation de cette cavité vers une position déterminée dans la flamme, en ligne avec

le détecteur, et l'émission moléculaire résultante est enregistrée.

Des temps de séjour importants pour des échantillons, dans la flamme à diffusion d'hydrogène à basse température dans l'enceinte de la cavité, avec en plus intensification du phénomène sur les parois, confèrent à cette méthode une exceptionnelle sensibilité et une grande souplesse d'utilisation.

\* Recomat, 7, rue des Épinettes, 75017 Paris.

## Communiqué

La division I.C.D. du groupe Albright & Wilson annonce avoir transféré à Marchon France S.A. (filiale de la division Marchon du même groupe) son agence française à compter du 1<sup>er</sup> mai 1974.

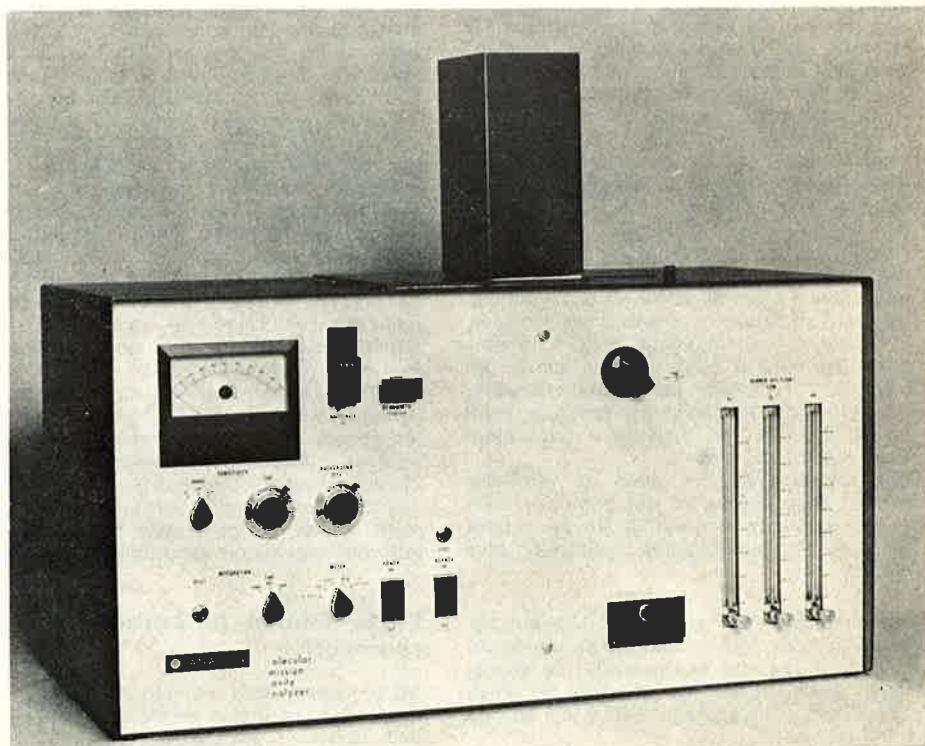
La responsabilité des ventes des plastifiants restera entre les mains des établissements Ravaud et Mouscadet.

## Nouveau filtre « Pall » entièrement en polypropylène

Pall Europe Ltd, Walton Road à Portsmouth (Angleterre), vient de mettre sur le marché un dispositif de filtration, entièrement en polypropylène, qui a été spécialement conçu afin de permettre la filtration efficace et économique d'une grande variété de liquides et d'effluents industriels, qu'il s'agisse d'eau de mer, d'acides, de bases, etc.

Ce nouveau dispositif de filtration comprend une gaine de polypropylène armée de fibre de verre, destinée au traitement de liquides et dans laquelle on peut insérer, au choix, une des trois cartouches de milieu filtrant PALL « Rigifelt » doté chacun d'un pouvoir filtrant différent. Pour le traitement d'effluents gazeux, il suffit d'insérer une de ces cartouches dans une quelconque des gaines métalliques qu'offre le large éventail PALL de gaines standards.

Ces trois milieux filtrants différents sont individuellement disposés, en replis successifs, dans des cartouches de longueur standard, offrant ainsi une surface filtrante effective de 0,35 m<sup>2</sup> ; le tout, scellé à chaud



aux coiffes d'obturation et aux noyaux en polypropylène, forme ainsi un ensemble monobloc.

Le débit des filtres en polypropylène varie en fonction du produit filtré et des conditions qui prévalent en cours de filtration. Ainsi une cartouche de milieu filtrant « YT » traitera 65 l/mn d'acide chlorhydrique clair ou 45 l/mn de solution de placage.



Le nouveau dispositif de filtration « PALL », entièrement en polypropylène, est reproduit ici, démonté en ses principaux constituants. Le filtre permet de résoudre, efficacement et économiquement, les problèmes que pose la filtration d'effluents industriels corrosifs.

### Chromatographe en phase gazeuse automatique et portatif \*

Ce chromatographe en phase gazeuse, portatif et entièrement automatique, utilise un détecteur à conductibilité thermique ou un détecteur par ionisation de flamme d'hydrogène. Il permet l'analyse d'échantillons gazeux ou vaporisables, dont l'injection peut être réalisée soit à l'aide de la vanne automatique intégrée dans l'appareil, soit à l'aide d'une seringue.

Les caractéristiques de ce matériel : poids, prix, faible encombrement, possibilité d'adjoindre un four, alimentation sur batteries, etc... en font un outil indispensable pour des mises au point analytiques en labo-

atoire, le remplacement temporaire d'un chromatographe industriel et pour le contrôle de matières premières ou d'atmosphères.

\* Reomat, 7, rue des Épinettes, 75017 Paris.

### Évolution des réserves et productions des minerais d'uranium, en France, en 1973

Le tableau ci-après indique l'évolution des ressources uranifères dont dispose le C.E.A. en France (somme des réserves démontrées et en perspective entre le 1<sup>er</sup> juillet 1972 et le 1<sup>er</sup> juillet 1973) exprimées en tonnes de métal contenu :

	1-7-1972	1-7-1973
C.E.A. :		
Forez-Morvan .....	2 900	2 500
La Crouzille .....	16 900	16 500
Vendée .....	6 900	7 000
Hérault .....	12 700	20 900
	39 400	46 900

Les ressources inventoriées par les sociétés privées s'élèvent au 1-7-1973 à 12 900 t (Bretagne, Massif Central). Le potentiel français actuellement connu atteint donc environ 60 000 t.

### Minerais produits et achetés par le C.E.A. en France

Origine	Production en tonnes de minerai	Teneur (%) des minerais (1)	Uranium contenu (minerais + eaux de lixiviation) (2)
C.E.A. :			
Division de la Crouzille .....	193 150	3,08	673,8
Division du Forez .....	109 900	3,34	368,3
Division de Vendée .....	227 450	1,87	485,3
Total C.E.A. ....	530 500	2,62	1 527,4
Sociétés privées (3) :			
Bretagne .....	9 200	5,30	49
Total France .....	539 700	2,66	1 576,4

(1) Teneur moyenne des minerais, hors métal contenu dans les eaux.

(2) Dont 138,8 t d'uranium de lixiviation.

(3) Minerais achetés par le C.E.A.

Ces ressources sont évaluées sur la base d'un cours très voisin de 100 F/kg d'uranium contenu dans les concentrés marchands \*, et en estimant qu'aucune difficulté particulière ne pénalisera l'exploitation ou le traitement de gisements dont la mise en valeur n'est pas encore commencée.

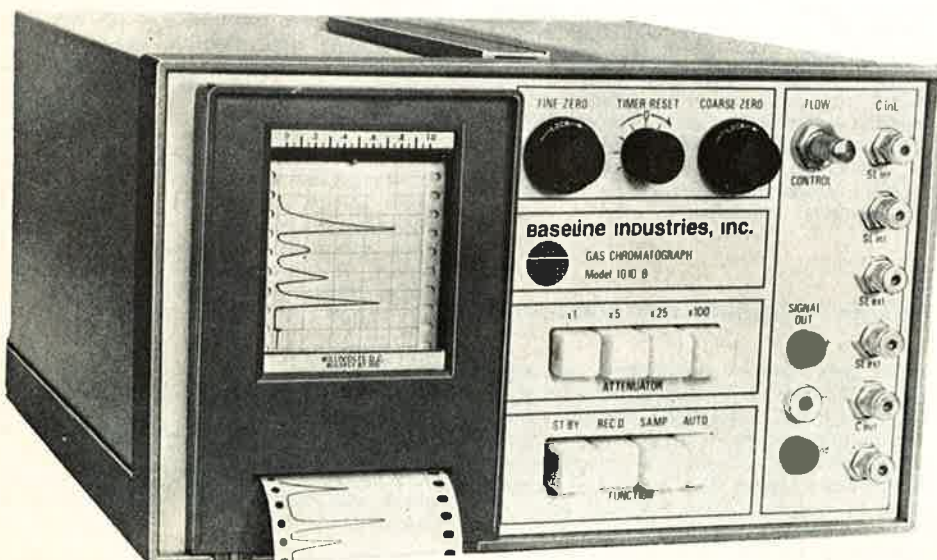
Au Gabon, les réserves sont au niveau de 20 000 tonnes.

Au Niger, les réserves démontrées s'élèvent à plus de 40 000 tonnes.

Les productions des exploitations du C.E.A. accusent en 1973 une nouvelle et sensible progression : 140 t de métal supplémentaires contenues dans les minerais (soit 10 % de l'extraction de 1972) qui proviennent essentiellement de la Crouzille et de Vendée. La teneur des minerais s'améliore à nouveau : + 5 % en moyenne, faible augmentation qui masque un bond considérable de 25 % de la teneur à la Crouzille, alors que celle du Forez et de la Vendée régressent légèrement.

La lixiviation des minerais pauvres a fourni 138,8 t de métal, soit 25 % de plus qu'en 1972.

\* Ce qui correspond à environ 8,3 \$ la livre d' $U_3O_8$  (pour un taux de change de 1 \$ = 4,60 F). Il est certain qu'une hausse appréciable des cours de l'uranium aurait pour effet d'accroître sensiblement ces chiffres, en autorisant l'exploitation des gisements à une « teneur de coupure » nettement plus basse que celle admise pour ces évaluations.



### Un consortium européen réalise un complexe de production d'engrais pour l'Indonésie

Un contrat d'un montant de 150 millions de dollars a été signé récemment entre la Société d'État indonésienne Pertamina d'une part, et un consortium formé par la Société belge Coppee-Rust S.A. et I.P.I. Contractors A.G. (Suisse) d'autre part, avec comme principaux sous-contractants la Société Chimique de la Grande Paroisse (France) et Lurgi Mineralöltechnik, pour la construction et l'installation en Indonésie d'un complexe de production d'engrais.

Ce complexe comprend une unité de production d'ammoniac de 1 500 tonnes par jour, et une unité de production d'urée de 1 700 tonnes par jour.

Construit en Europe et installé sur bateaux, donc mobile, il exploitera le gaz inutilisé jusqu'ici fourni par les puits off-shore de

la région de Santan, sur la côte orientale de Kalimantan.

La production d'engrais de ce complexe doit permettre à l'Indonésie d'économiser plus de 90 millions de dollars en devises, par an, sur la base des prix actuels.

Cette opération est financée par un consortium bancaire, international formé par l'America Express International Development Company Ltd., la Bank of America, la National Trust and Savings Association, et la Morgan Guaranty Trust Company of New York; y participent également la Banque de Suez, la Chemical Bank et la Dresdner Bank.

## Le charlatanisme alimentaire est coûteux

Il n'est pas de pays où la valeur des aliments et leur influence sur la santé ne soient l'objet d'idées préconçues. Malgré les progrès de la science et de l'information, l'homme ne s'est pas encore débarrassé de croyances millénaires en la vertu occulte de certaines nourritures. Mal renseigné sur les données du problème, il devient la proie facile des colporteurs d'une pseudo-science de la nutrition dont les promesses et les représentations fallacieuses ne font qu'abuser de sa crédulité.

Dans le domaine de la santé publique, le charlatanisme alimentaire est le pire qui soit. Selon la « Food and Drug Administration » des États-Unis, le public américain dépense annuellement entre 0,5 et 2 milliards de dollars pour des « aliments de santé », « aliments biologiques » ou « aliments naturels » qui coûtent habituellement plusieurs fois le prix des aliments ordinaires.

Dès lors que toute substance comestible qui favorise la croissance et la santé est un « aliment de santé », le terme n'a aucun sens précis, et vous achetez toujours des « aliments de santé ».

Le mot « biologique » s'applique maintenant aux méthodes de cultures qui n'emploient ni engrais chimiques, ni pesticides. Quant au terme « naturel », il s'appliquerait plus spécialement aux denrées ne subissant aucune addition d'une substance quelconque, nutritive ou pas. Strictement parlant, l'aliment auquel on a rajouté du sucre ou du sel de cuisine n'est plus un « aliment naturel ».

Que penser des concepts qu'implique ce nouveau vocabulaire quand on sait depuis longtemps qu'il n'y a aucune différence quelconque entre la valeur nutritive des denrées obtenues par les méthodes « biologiques » et celles des denrées dont la culture a bénéficié d'engrais et de pesticides chimiques? Cette conclusion est fondée sur la recherche minutieuse effectuée par les spécialistes de la nutrition et les chimistes agricoles au cours de longues années.

Aucune recherche n'a démontré que les engrais naturels amélioreraient les qualités nutritives d'une plante. Les nitrates, les phosphates et le potassium, qui sont les substances de première nécessité pour la croissance de la plante, sont les mêmes, qu'ils soient administrés sous forme d'engrais chimique ou qu'ils proviennent de la décomposition bactérienne des composts ou des fumiers.

S'adressant aux délégués de 125 pays au cours de la seizième session de la Conférence de la F.A.O., le Dr. N. E. Borlaug, qui a reçu le Prix Nobel pour la création de nouvelles souches de blé, s'exprimait en ces termes : *Si l'agriculture se voit refuser l'utilisation des engrais et des pesticides chimiques par une législation aberrante, actuellement préconisée par un*

*puissant groupe de pression où militent certains maniaques de l'environnement, qui terrorisent le monde en prédisant qu'il mourra empoisonné, alors le monde en effet périra, et non pas d'empoisonnement, mais de faim. Et encore : Si, aux États-Unis, on interdisait l'usage des pesticides, on perdrait probablement la moitié des récoltes et le prix des denrées augmenterait quatre ou cinq fois. Qui se chargerait alors de nourrir les économiquement faibles? Certainement pas ceux qui ne se préoccupent que de l'environnement.*

Dr. Jelia C. Witschi (Université de Harvard, U.S.A.).

## La cigarette (presque) sans tabac serait livrable en 1976

Trois entreprises de l'industrie chimique anglaise travaillent, chacune pour son compte, à trouver le moyen de remplacer en partie le tabac des cigarettes par des substances moins nocives.

En collaboration avec des firmes de cigarettes, les recherches portent sur divers dérivés à base de cellulose, parfumés au goût de tabac, dont la combustion produit moins de goudron et dont la teneur en nicotine est abaissée.

C'est en 1976, après une dizaine d'années de recherches biologiques et chimiques, que devraient apparaître sur le marché ces substituts du tabac, qui sont actuellement testés par des fumeurs, notamment aux États-Unis.

La production de ces tabacs synthétiques s'effectuerait dans des usines d'une capacité de plusieurs dizaines de milliers de tonnes par année.

## Ne jetez pas les mini-piles usées : chacune contient 1/2 gramme de mercure

Les millions de mini-piles électriques vendues chaque année pour les appareils de photo, montres, mini-calculateurs, écouteurs pour sourds, etc. contiennent chacune un demi-gramme de mercure. Dans un appel publié par la « Tribune de Genève », M. Paul Desbaumes, chimiste cantonal genevois, insiste pour que ces mini-piles usées ne soient pas jetées mais soient restituées au fabricant qui peut en récupérer le métal, opération très coûteuse au demeurant. Le mercure (50 kg par an rien qu'à Genève) aboutissant ainsi aux stations d'épuration des eaux et aux usines d'incinération des ordures ménagères ne peut être neutralisé et son accumulation dans la nature peut, à la longue, présenter des problèmes. Ceux-ci seront au centre d'un prochain congrès mondial à Barcelone; on y étudiera notamment le degré d'efficacité de certains procédés de protection contre la pollution par le mercure, question qui préoccupe également les industries chimiques.

## Le D.D.T. réutilisé aux États-Unis

Après plus d'un an de controverses assez vives, l'Agence de Protection de l'Environnement (E.P.A.) qui avait obtenu l'interdiction générale du DDT sur tout le territoire américain, devant les ravages d'une défoliatrice, l'orgye (en anglais « Tussock moth ») qui a dévasté 800 000 acres de forêts, a autorisé l'épandage de D.D.T. par hélicoptère sur 300 000 hectares de forêts.

Cette autorisation est limitée à la période mai-juin 1974.

## L'eau de neige ferait des miracles

Chimistes, nutritionnistes et biologistes soviétiques cherchent à expliquer la découverte du biophysicien russe Boris N. Rodimow. Il a pu établir que, abreuvés à l'eau provenant de la neige fondue, les porcs deviennent plus gras et les vaches meilleures laitières que lorsqu'ils boivent de l'eau de source.

## L'acide acétylsalicylique préviendrait les crises cardiaques

L'acide acétylsalicylique, mis au point il y a 75 ans par le chimiste allemand Felix Hoffmann et connu dans le monde entier sous le nom d'aspirine, n'a pas encore révélé toutes ses possibilités thérapeutiques, les mécanismes de son action étant restés inexplicables jusqu'ici.

L'intérêt des médecins se porte actuellement sur l'effet qu'aurait ce produit chimique « miracle » sur les maladies de cœur. Aux États-Unis, des études en cours depuis 1966 portent sur l'état de 776 malades, données complétées par des informations sur 13 898 autres patients cardiaques réunies par des hôpitaux canadiens, écossais, israéliens et néo-zélandais; on constate que les personnes traitées à l'acide acétylsalicylique pour une arthrite (rhumatismes) risquent cinq fois moins d'être hospitalisées pour crise cardiaque que celles n'ayant pas pris ce médicament. Des travaux comparables menés en Grande-Bretagne sur 600 personnes ont montré que le taux de mortalité des suites d'un infarctus du myocarde était de 25 % inférieur chez les patients ayant pris des remèdes anti-rhumatismaux à base de ce produit pharmaceutique.

En Californie, d'autres études portent sur les effets inhibiteurs de l'acide acétylsalicylique sur les lymphocytes, globules blancs qui jouent un rôle très important dans le système de défense immunologique de l'organisme.

## Un « alguicide » va être introduit dans les eaux anglaises

Mise au point dans des laboratoires de Bâle (Ciba-Geigy), une substance herbicide contre la flore aquatique va être introduite sur le marché des eaux anglaises, réservoirs, étangs, lacs, rivières, etc.

Ce produit est reconnu par les autorités britanniques pour détruire spécifiquement les algues, mousses et autres végétations aquatiques indésirables. De nombreux essais, qui se sont poursuivis durant plusieurs années, ont montré que cette substance (du terbutryne) est sans effet toxique sur les poissons et autres animaux aquatiques et sur le plancton. Il n'atteint pas davantage les nénuphars, roseaux et autres joncs, son action s'exerçant sur les mécanismes de photosynthèse des mauvaises herbes poussant sous le niveau de l'eau.

Le produit est bio-dégradable en 7 à 9 jours, ce qui le rend inoffensif pour l'environnement. Son application au début de la période de végétation permet d'arrêter la prolifération des herbes aquatiques qui a généralement pour effet la désoxygénation de l'eau et la « mort » des lacs et rivières. D'ici un an, il est probable que ce produit suisse sera commercialisé en dehors de la Grande-Bretagne.

## L'industrie chimique suisse est la plus fortement exportatrice au monde

L'industrie chimique suisse exporte 82 % de sa production et vient ainsi en tête des pays exportateurs, suivie de la Belgique (63 %), des Pays-Bas (52 %), et de la Norvège (48 %). L'Allemagne fédérale exporte 30 % de sa production chimique, la France 21 %, l'Angleterre 19 %, les États-Unis 8 % et le Japon 7 %.

Une étude comparative sur le marché mondial des produits chimiques, que vient de publier la Commission économique des Nations Unies pour l'Europe, montre par ailleurs que les ventes de produits chimiques à l'étranger représentent pour la Suisse 21,2 % de ses exportations totales, alors qu'elles figurent pour 12,7 % dans le commerce extérieur des Pays-Bas, 11,6 % en République fédérale d'Allemagne, 9,5 % en Belgique, 8,8 % en France, 8,8 % aux États-Unis et 6,2 % au Japon.

## Nouvelle des Communautés européennes

### Applications de l'irradiation

La conservation prolongée et la pasteurisation de certaines denrées alimentaires; la stérilisation des produits pharmaceutiques, cosmétiques et du matériel chirurgical; la lutte contre les insectes dans leur milieu naturel; l'amélioration de la production agricole: telles sont quelques-unes des multiples applications auxquelles pourrait conduire l'irradiation, c'est-à-dire le traitement de produits par des radiations ionisantes (rayons gamma, rayons X ou faisceaux d'électrons). Ces procédés sont encore peu exploités en Europe, mais des recherches sont effectuées dans la plupart des pays de la Communauté sur les possibilités de leur utilisation. Au sein des services de la Commission européenne, le bureau Eurisotop s'intéresse depuis 1961 au développement des techniques d'irradiation et il s'est attaché à coordonner, au niveau communautaire, les différentes recherches effectuées dans les pays membres de la Communauté.

### Pollution par les gaz d'échappement

Les exigences accrues de la protection de la santé publique et de l'environnement font qu'il est nécessaire de rendre plus sévères les dispositions à prendre pour lutter contre la pollution de l'air par les gaz d'échappement provenant des véhicules à moteur. La Commission européenne vient de proposer au Conseil de ministres de la Communauté de modifier une directive, qu'il avait adoptée le 20 mars 1970, et de réduire ainsi davantage, à court terme, les limites admissibles des émissions de polluants par les véhicules à moteur. La Commission européenne propose notamment une réduction de 20 % pour les limites relatives au monoxyde de carbone et de 15 % pour les hydrocarbures imbrûlés. La mise en application de ces modifications représentera une nouvelle diminution de la pollution de l'air par les véhicules à moteur et une contribution importante à l'amélioration de l'environnement urbain.

### « Pollueur-payeur »

L'application du principe « pollueur-payeur » qui a été retenue par le Conseil de ministres de la Communauté dans le programme communautaire de protection de l'environnement, est destinée à éviter que la charge de la lutte contre les pollutions ne repose sur l'ensemble de la collectivité. D'autre

part, en faisant imputer cette charge selon les mêmes principes dans tous les pays de la Communauté, l'application uniforme de ce principe évitera des distorsions de concurrence incompatibles avec un bon fonctionnement du Marché commun. Une communication de la Commission européenne au Conseil de ministres vient de définir les modalités d'application de ce principe « pollueur-payeur ».

### Pollution sidérurgique

Les problèmes de pollution (bruit, pollution de l'air et de l'eau) posés par l'industrie de la sidérurgie prennent des proportions nouvelles du fait des développements techniques de cette branche industrielle et de l'évolution des connaissances sur les effets des polluants. Devant cette situation, la Commission européenne vient de décider de mettre en œuvre un troisième programme de recherches de lutte contre les pollutions en sidérurgie. Il s'agit du plus important programme de recherches financé par la Commission européenne depuis la création de la Communauté européenne du charbon et de l'acier (C.E.C.A.).

### L'information sur les techniques nucléaires

Étant donné l'importance que prendra l'énergie nucléaire dans les prochaines années et les inquiétudes encore largement ressenties par l'opinion publique quant aux dangers résultant de l'utilisation de cette forme d'énergie, le Parlement européen a demandé à la Commission européenne de développer son effort d'information sur les techniques nucléaires et les dispositifs de sécurité. La Commission européenne a l'intention de promouvoir une meilleure information dans ce domaine, en organisant notamment un certain nombre de séminaires sur ces problèmes.

### Notes techniques

Huit nouvelles notes techniques, donnant chacune le résumé d'un résultat obtenu à l'occasion de la réalisation des programmes de recherche de la Communauté, viennent d'être diffusées par les services de la Commission européenne. Ces communications doivent permettre aux entreprises industrielles de juger de l'utilité d'une exploitation industrielle des résultats décrits. Les thèmes de ces nouvelles notes techniques sont les suivants :

- N° 2001 : Pince d'intervention à distance, pour manipulation sous vide.
- N° 2002 : Dispositif de stockage et de manutention pour matériel en barres.
- N° 2003 : Four de laboratoire universel à induction, à manipulation simple.
- N° 2004 : Joint métallique d'étanchéité.
- N° 2005 : Détecteur auto-alimenté de flux de neutrons pour mesures neutroniques continues en pile, à des températures pouvant atteindre 500 °C.
- N° 2006 : Composite thermocouple.
- N° 2007 : Viscosimètre.
- N° 2008 : Hublots à fenêtre de verre de silice.

### Huiles usagées

Actuellement, dans certains États membres de la Communauté européenne, 20 à 60 % des huiles usagées sont éliminées sans contrôle. La pollution des eaux qui en résulte représenterait 20 % de la pollution totale d'origine industrielle. Afin d'assurer une protection efficace de l'eau, de l'air et du sol contre les effets préjudiciables causés par le rejet, le dépôt et le traitement de ces huiles usagées, la Commission européenne vient de proposer au Conseil de ministres de la Communauté d'adopter une directive comprenant un ensemble de mesures cohérent, applicable dans tous

les États membres et réglementant de façon uniforme dans toute la Communauté l'élimination des huiles usagées. Une décision du Conseil de ministres sur cette proposition devrait intervenir d'ici le mois de Juillet 1974, car, sinon, les disparités actuelles des législations, qui seront renforcées par l'application de nouvelles lois prévues en France et aux Pays-Bas dans ce domaine, créeront des entraves au bon fonctionnement du Marché commun et des distorsions de concurrence.

### Le pétrole de la mer du Nord

Selon les estimations actuelles, les réserves de pétrole de la mer du Nord pourraient couvrir en 1980 environ 15 % des besoins en pétrole de la Communauté. Ces réserves offrent manifestement des avantages techniques et économiques considérables aux États membres qui exercent leur juridiction sur des parties de la mer du Nord, et, à travers ces pays, à l'ensemble de la Communauté. Dans les circonstances actuelles de pénurie d'énergie, il devient plus urgent d'entreprendre l'exploitation de ces réserves. C'est ce que déclare notamment la Commission européenne dans sa réponse à une question écrite d'un membre du Parlement européen.

### Déficit de la production de papier

Le déficit de production de papiers et cartons dans la Communauté européenne passera de 6,2 millions de tonnes en 1970 à plus de 10 millions de tonnes en 1980. La croissance de la demande, l'éventuelle pénurie mondiale de matières premières économiquement exploitables pour ce secteur au cours des années 1980, l'introduction de mesures antipollution coûteuses, sont autant de facteurs qui aggraveront, dans les années à venir, la situation actuelle du secteur papetier européen, qui souffre déjà, face à ses concurrents scandinaves, et nord-américains, d'une insuffisance de matières premières indigènes et de capacités unitaires de production trop modestes. Ce secteur a donc besoin, pour réaliser les adaptations nécessaires, de disposer d'un appui des pouvoirs publics. C'est pourquoi la Commission européenne vient de transmettre au Conseil de ministres de la Communauté une communication relative aux problèmes posés par l'industrie des pâtes à papier et des papiers et cartons.

### Améliorer l'environnement

Pour réduire les pollutions, les nuisances, et améliorer l'environnement, les services de la Commission européenne préparent les propositions suivantes qui devraient être transmises au Conseil de ministres de la Communauté au cours du deuxième semestre 1974 :

- un projet de résolution relatif à la nécessité de protéger l'environnement dans la phase d'expansion de la production énergétique que va connaître la Communauté;
- un rapport et un projet de résolution sur la lutte antipollution dans les industries du papier;
- une directive-cadre sur les déchets industriels;
- une proposition relative aux objectifs de qualité pour les eaux douces;
- une directive visant la limitation du niveau sonore de certains engins de chantiers, notamment des marteaux piqueurs;
- une directive visant à limiter le plomb dans la vaisselle;
- une directive relative aux limitations de l'emploi de certaines substances dans les peintures et vernis;
- une directive sur la mesure de la biodégradabilité des agents de surface non ioniques;
- une directive sur la limitation du niveau sonore des cyclomoteurs et motocycles.

### Il y a 100 ans... « les spectres lumineux »



Paul Émile Lecoq de Boisbaudran

C'est en 1874 que Gauthier-Villars a publié le premier ouvrage de Paul Émile (dit François) Lecoq de Boisbaudran (né le 18 avril 1838 à Cognac, décédé le 28 mai 1912 à Paris) sous le titre « Spectres lumineux. Spectres prismatiques et en longueurs d'onde destinés aux recherches de chimie minérale » (207 pages + atlas de XXIX planches).

Si nous croyons utile, aujourd'hui, de rappeler cet événement, c'est qu'il dénote tout particulièrement l'originalité de son auteur, autodidacte dont les qualités de rigueur de pensée et de travail s'alliaient à une forte créativité ainsi qu'à une véritable passion pour les sciences physiques. Les « spectres lumineux » ne constituent pas une œuvre de haute théorie, mais une tentative de vulgarisation de l'emploi du spectroscope à prisme en France. L'auteur expose avec minutie la méthode d'utilisation d'un appareil simple et pratique pour l'observation des spectres de flamme (bec Bunsen) et d'étincelle; il y joint une description bénédictine des spectres qu'il a relevés ainsi que leurs dessins, soignés dans leurs moindres détails.

Vue dans le contexte actuel, la publication des « spectres lumineux » peut paraître un acte de foi en la Science tant de la part de l'éditeur que de celle de l'auteur, de ce dernier surtout. Si l'éditeur endossait un risque financier, le risque couru par l'auteur était bien plus grand et il pouvait retirer de l'aventure, si elle tournait mal, au mieux l'indifférence du public, au pire la perte de son crédit scientifique.

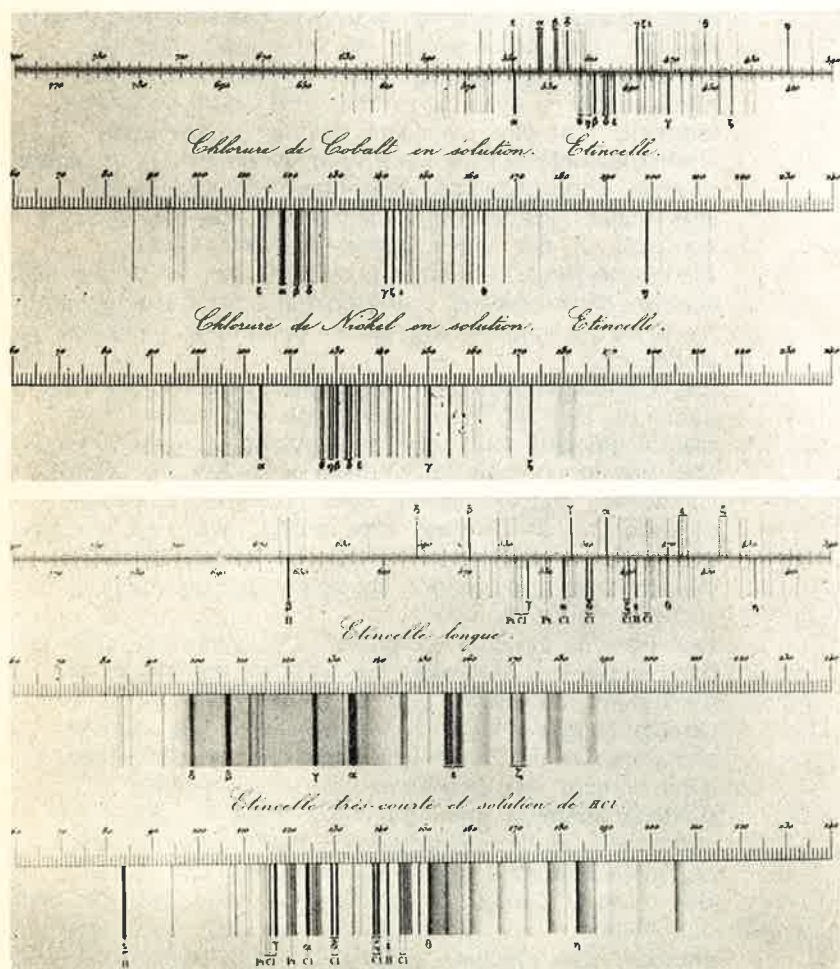


En effet, François Lecoq de Boisbaudran partait dans la vie avec un lourd handicap. Issu d'une famille protestante de l'Angoumois, ruinée à la suite de la révocation de l'Édit de Nantes et des séquelles de la Révolution, sa famille ne disposait pas de moyens suffisants pour financer ses études comme interne d'un lycée. Il acquit son éducation première grâce à ses proches, tous de culture brillante. Sa mère lui enseigna les lettres classiques, l'histoire et les langues étrangères, son oncle Scaevola les sciences et son père, d'esprit artiste, lui ouvrit les yeux sur le monde du dehors dans l'intervalle des fréquents voyages que lui imposait le développement de l'affaire qu'il avait fondée. Dès l'âge de 15 ans le jeune François est intégré à l'entreprise familiale; il consacre ses loisirs et une partie de son sommeil à étudier seul les cours de l'École Polytechnique dont il avait pu se procurer le texte. Il réussit ainsi à acquérir une très solide culture scientifique. Grâce à son ingéniosité et à son habileté il arrivait à reproduire avec des moyens de fortune et ses modestes ressources les phénomènes et expériences qu'il étudiait dans ses livres. Plus tard, grâce à la libéralité d'un de ses oncles il pu faire construire un petit laboratoire. C'est là et dans une cave, si profonde que les variations de température ne dépassaient pas quelques centièmes de degré, qu'il entreprit ses premières recherches sur la sursaturation des solutions salines et sur la formation de cristaux dans celles-ci. Ces travaux s'étendirent sur une période de 10 ans environ (1865 à 1875) et aboutirent à une étude cristallogénique très poussée, mais ils n'eurent ni l'influence, ni le retentissement qu'ils méritaient. Parallèlement au problème des cristaux, Lecoq de Boisbaudran avait abordé dès 1869 l'examen des spectres de sels et de métaux. Les recherches sur la constitution des spectres lui ont valu en 1872 le Prix Bordin, décerné par l'Académie des Sciences. C'est la somme de ses observations,

en particulier tout l'aspect technologique détaillé de la spectroscopie de flamme et d'étincelle qu'il publie dans ses « spectres lumineux ». Cette publication intervient avant qu'il n'ait abordé à fond sa propre moisson dans le domaine de la spectroscopie, fait particulièrement remarquable. Grâce à l'utilisation intensive de cette technique il réussit à découvrir le gallium en 1875, découverte qui lui valut la croix de Chevalier de la Légion d'Honneur en 1876, le titre de Membre correspondant de l'Institut en 1878, la grande médaille Davy de la Royal Society de Londres en 1879 et le Prix de la fondation Lacaze qui lui fut attribué la même année par l'Académie des Sciences. Lecoq de Boisbaudran participa très activement à l'étude des terres rares, travail concrétisé par la découverte du samarium en 1879, du dysprosium en 1886 et enfin du gadolinium (en liaison avec M. de Marignac) en 1889. En 1890 il pressentit l'euporium, par l'examen de spectres d'étincelle.

Notons enfin que parallèlement à ses travaux de cristallogénèse et de spectroscopie, François Lecoq de Boisbaudran s'est attaché à l'établissement d'une méthode de prévision des propriétés des éléments qui lui permit d'annoncer en particulier (*C.R. Acad. Sci.* du 18.02.1895) les valeurs des masses atomiques des gaz rares, à partir des seules données de l'argon, premier terme de la série à être découvert (Ar en 1894; He en 1895; Ne, Kr et Xe en 1898; Rn en 1903). Si ses qualités intellectuelles et morales, ainsi que son ingéniosité et son habileté manuelle ont permis à François Lecoq de Boisbaudran de tirer tant de profit de la méthode spectroscopique, on peut se demander si les structures actuelles de la société et leurs contraintes multiples lui permettraient encore, chercheur scientifique sans titres officiels, de réaliser une œuvre aussi importante en empruntant un chemin hors du commun.

Janus



« Spectres lumineux » illustrant le livre de Lecoq de Boisbaudran édité, en 1874, par Gauthier-Villars.

### Analyses des livres reçus

*Structure and properties of polymers,*  
par Hermann, V. Boenig,  
publié par Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 1973 ;  
283 p. ; 46 fig. ; 62 tables ; D.M. 58.

Toute modification structurale d'un polymère se traduit inévitablement par le changement d'une ou de plusieurs de ses propriétés. Partant de cet axiome, l'auteur décrit dans la première partie de son livre les divers types de structure que peut présenter un échantillon de polymère, ainsi que les paramètres qui permettent de les caractériser, puis il développe les relations entre cette description du matériau au niveau moléculaire et ses propriétés macroscopiques.

Si la structure du motif de répétition d'une macromolécule joue un rôle primordial sur ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques, bien d'autres paramètres interviennent si bien qu'un échantillon d'un polymère industriel doit être considéré comme un mélange.

L'hétérogénéité tient à l'existence de molécules de tailles diverses (*polydispersité*) présentant des irrégularités structurales (*groupements terminaux, ramifications, pontages...*), des types d'enchaînements variés (*stéréospécificité*), diverses possibilités de disposition des chaînes dans l'espace (conformation) ou d'arrangements les unes par rapport aux autres (*structures cristalline et amorphe*).

Ces caractéristiques sont rappelées dans la première partie du livre (139 p.). Les divers types de macromolécules sont brièvement passés en revue (21 p.) ainsi que les principes de synthèse des polymères (65 p.). Ce dernier chapitre assure sans doute un caractère plus général à l'ouvrage mais aurait, peut-être, pu être supprimé, ce qui aurait permis de traiter, d'une manière plus approfondie, les points abordés dans la seconde partie du livre.

Les relations structure-propriété sont examinées (134 p.) dans le cas des propriétés mécaniques, thermiques et électriques, de même que sont présentées les caractéristiques d'adhésion de résistance aux réactifs chimiques et aux radiations ainsi que les propriétés d'écoulement des polymères. Ce souci d'établir systématiquement une corrélation entre les données structurales et le comportement macroscopique des polymères aboutit à une présentation originale.

Cet ouvrage couvre un domaine si vaste qu'il ne peut naturellement pas être exhaustif pour tous les sujets abordés. Les résultats théoriques sont rappelés et

l'effet des divers paramètres illustrés par des exemples adéquats. Enfin, une abondante bibliographie permet au lecteur désireux d'approfondir ses connaissances de se rapporter aux articles originaux.

*R. Audebert.*

***Cinétique hétérogène,***

***par P. Barret,***

***publié par Gauthier-Villars, Paris, 1973; 574 p.;  
cartonné : 240 F.***

La complexité de l'évolution des systèmes chimiques hétérogènes et les difficultés inhérentes à la détermination des lois qui régissent leur vitesse ont fait que, jusqu'à présent, minime a été la place que les auteurs leur ont attribuée dans les ouvrages de cinétique chimique générale.

Dans son livre, qui comble cette lacune, le Professeur Barret s'est volontairement limité au cas des interactions solide-gaz afin d'en réaliser une étude méthodique et approfondie qui permette aux cinétiens de transposer les raisonnements à d'autres systèmes hétérogènes.

Dans la première partie de son ouvrage, l'auteur définit le degré d'avancement et la vitesse d'une réaction puis expose les possibilités des différents types de réacteurs, leurs avantages et inconvénients ainsi que les investigations à réaliser pour avoir une bonne connaissance des constituants du système hétérogène étudié.

A la suite de cela, sont analysées les diverses formes de courbe d'avancement rencontrées en cinétique des réactions solide-gaz et les modifications qu'elles subissent du fait de certains traitements ou conditions imposés aux systèmes.

La première partie se termine par un chapitre consacré à l'exploitation directe des résultats expérimentaux en vue de préciser la forme de l'équation de vitesse et les caractéristiques cinétiques de la réaction étudiée.

Dans la seconde partie du livre, l'objectif de l'auteur est d'explicitement rigoureusement l'équation d'avancement d'un système par une judicieuse combinaison des données expérimentales et de résultats théoriques. Les premiers chapitres sont donc consacrés à l'étude, d'une part des modèles de germination-croissance, d'autre part des processus élémentaires et de leurs modèles moléculaires.

Après avoir traité de la combinaison des étapes élémentaires dans l'approximation de l'état quasi-stationnaire, combinaison qui permet d'établir une équation de vitesse complète, l'auteur termine son ouvrage par un chapitre concernant la mise en évidence d'éventuelles étapes déterminantes, leur identification et les simplifications qu'elles introduisent dans la résolution des problèmes cinétiques.

Le livre du Professeur Barret est une excellente synthèse des travaux réalisés dans le domaine de la cinétique des réactions solide-gaz; la qualité de ses développements et les nombreuses références bibliographiques en feront un très appréciable outil de travail tant pour les cinétiens spécialistes des systèmes hétérogènes que pour les chimistes moins initiés comme les étudiants de troisième cycle.

*J. Gras.*

***Mainlyon Patents,***

***édité sous la direction de Felix Liebesny,***

***publié par Butterworth, London, 1972; 210 p.; £ 5,00.***

Les brevets d'invention constituent une importante source de renseignements à laquelle les chercheurs

en quête d'amélioration technique doivent se référer. Cependant, il est remarqué que ce moyen d'information n'est pas toujours exploité à fond. Le livre groupe dix exposés (écrits par huit auteurs) qui jettent la lumière sur divers aspects techniques et juridiques des brevets.

Après un exposé historique du développement des titres de propriétés, trois chapitres présentent les principaux traits des systèmes appliqués en Grande-Bretagne, aux États-Unis ainsi qu'en d'autres états industrialisés. L'étendue, la durée et quelques autres détails concernant les droits de propriété y sont présentés. On aborde ensuite une étude des difficultés commerciales, législatives et techniques posées par l'exploitation effective d'une invention ou d'un processus secret et celles concernant le droit à la connaissance des modalités technologiques. Un chapitre explique comment tirer des renseignements à partir des brevets, malgré le langage, la structure des phrases et le choix des mots peu explicites qui — en grande partie — sont responsables du profit irrationnel de ces sources d'informations. Les règles de classification et d'indexation du système britannique, la protection des marques de fabriques, des signes distinctifs et des modèles font l'objet de trois chapitres.

Bien que nous regrettions que le livre soit trop axé sur le système britannique, l'ouvrage est intéressant à consulter.

*A. Omar.*

***Fundamental Aspects and recent developments in optical rotary dispersion and circular dichroism,***

***par F. Ciardelli et P. Salvadori,***

***publié par Heyden and Son, Londres, 1973; 419 p.;  
F 30,25.***

La dispersion optique rotatoire et le dichroïsme circulaire ont pris depuis une dizaine d'années une importance considérable dans l'étude de la stéréochimie, particulièrement dans le domaine des molécules naturelles comme les stéroïdes. A la suite d'une réunion tenue à Pise en 1971, les Directeurs de la présente publication ont rassemblé et classé les différentes communications pour faire le point de la question et présenter quelques suggestions pour des études nouvelles.

Il s'agit d'un traitement très complet de l'activité chirale à la fois du point de vue théorique et des applications. L'ouvrage est à la fois didactique et documentaire. Il comprend cinq grandes divisions : une introduction décrivant les phénomènes fondamentaux et les principales applications; une partie théorique de niveau élevé; l'étude fondamentale des relations entre les propriétés optiques chirales et la structure; l'application de la dispersion optique rotatoire et du dichroïsme circulaire aux problèmes de l'analyse des conformations et finalement les perspectives de développement.

Bien que d'assez nombreux ouvrages traitent de ces questions, le présent ouvrage semble d'un intérêt particulier. Il est très récent, très complet et particulièrement bien présenté. Il est aussi facile à un lecteur non informé, ou peu informé dans ce domaine, de lire quelques chapitres fondamentaux, qu'à un spécialiste de retrouver rapidement des informations sur un point particulier.

*M. Durand.*

***Paint Testing Manual physical and chemical examination of paints, varnishes, lacquers and colors, Thirteenth edition,***  
**par G. G. Sward,**  
**publié par American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 599 p.**

Continuant l'œuvre de H. A. Gardner, l'American Society for Testing and Materials a constitué en 1967 un groupe permanent pour diriger la préparation des nouvelles éditions du « Gardner-Sward Handbook ». Ainsi, dix ans après l'édition précédente, cet ouvrage apporte toujours une présentation très détaillée des méthodes actuelles d'analyse et d'essai des peintures et matériaux apparentés.

Les méthodes standard décrites dans les recueils A.S.T.M. y sont décrites en indiquant, à chaque fois, le principe des opérations, les techniques de base et les appareils ainsi que les domaines d'utilisation. Les méthodes d'essai particulièrement importantes, autres que les méthodes A.S.T.M., y sont étudiées plus en détail. L'ouvrage est divisé en onze parties : propriétés optiques, matières premières, propriétés physiques, propriétés mécaniques et propriétés chimiques des films, essais climatiques, produits particuliers, analyse des peintures, méthodes instrumentales d'analyse et spécifications.

Les quelques quarante-trois auteurs qui ont contribué à ce travail sont des spécialistes réputés. On appréciera la précision de leurs explications ainsi que le nombre et la clarté des photographies et schémas. Une bibliographie complète chaque sujet traité. L'ensemble de ce travail constitue un guide critique suffisamment étendu pour permettre, à lui seul, le choix de méthodes d'essai appropriées.

P. Fougereux.

***Organic molecules in action,***  
**par Murray Goodman and Frank Morehouse,**  
**publié par Gordon and Breach, Londres, 1973; 351 p.;**  
**£ 5,95.**

Pour de nombreuses personnes la chimie est un domaine de spécialistes. Ce livre permet d'une manière très vivante de montrer la relation qui existe entre la chimie organique et le monde qui nous entoure. Ainsi les auteurs suppriment les barrières si couramment utilisées pour cloisonner chaque science. Pour cela ils ont choisi différents thèmes formant chacun un chapitre :

*Origine des molécules biologiques, à partir des molécules les plus simples,*  
*Origines de la cellule,*  
*Les acides nucléiques et la synthèse des protéines,*  
*Les molécules géantes formées par les polymères de synthèse,*  
*Les calmants de la douleur (aspirine, morphine, etc.),*  
*Les bactéricides,*  
*Les stéroïdes (vitamines, hormones, prostaglandines),*  
*Les hallucinogènes,*  
*Les molécules liées aux sens.*

Un chapitre supplémentaire donne les connaissances de base sur les méthodes de détermination des structures par rayons X et leurs applications aux molécules biologiques (myoglobine, lysozyme). Chaque chapitre est l'occasion de montrer sur des exemples bien particuliers les diverses réactions de la chimie organique et dans la mesure du possible les effets physiologiques des produits. Une courte bibliographie permettant d'approfondir le sujet complète chaque article.

Un appendice termine utilement ce livre en rappelant les notions de liaison chimiques, celles de structure et les principaux types de réactions.

Ce livre familiarisera de nombreuses personnes avec la chimie car c'est une excellente introduction à cette science. Les chimistes eux-mêmes y trouveront de l'intérêt car il leur permettra de mieux entrevoir les relations qu'ils ont avec le monde qui les entoure.

B. Denise.

***Structure and bonding. Vol. 15: Coordinative interactions,***  
**publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 189 p.;**  
**U.S. \$ 23,00.**

Tous les physico-chimistes connaissent cette importante collection consacrée à la liaison chimique et aux propriétés structurales. Les cinq articles réunis dans ce fascicule s'adressent plus particulièrement aux chercheurs spécialisés dans les problèmes d'interaction, ils ont pour titre :

*Metal complexes of chelating olefin-group V ligands* (D. I. Hall, J. H. Ling et R. S. Hyholm, 48 p.; 66 réf.).

*Structural radii, electron-cloud radii, ionic radii and solvation* (E. C. Baugham, 18 p.; 49 réf.).

*Quantitative evaluation and prediction of donor-acceptor interactions* (R. S. Drago, 66 p.; 86 réf.).

*Redox properties: changes effected by coordination* (V. Gutman, 25 p.; 56 réf.).

*Thermodynamics of the stepwise formation of metal-ion complexes in aqueous solution* (S. Ahrland, 19 p.; 86 réf.).

Il faut noter l'intérêt de ces différentes mises au point en général fort bien documentées sur des sujets d'actualité.

S. Boileau.

***Structure and bonding. Vol. 16: Alkali metal complexes with organic ligands,***  
**publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 189 p.;**  
**U.S. \$ 23,00.**

Ce volume comprend quatre mises au point concernant les complexes des métaux alcalins avec des ligands organiques, dont les titres sont les suivants :

*Design of organic complexing agents. Strategies towards properties* (J. M. Lehn, 69 p.; 165 réf.).

*Structures of organic complexes with alkali metal ions* (M. R. Truter, 40 p.; 107 réf.).

*Specificity for alkali and alkaline earth cations of synthetic and natural organic complexing agents in membranes* (W. Simon, W. E. Morf et P. C. Meier, 47 p.; 123 réf.).

*Thermodynamics of cation-macrocyclic compound interaction* (R. M. Izatt, D. J. Eatough et J. J. Christensen 28 p.; 53 réf.).

Ces articles très bien documentés font le point sur un problème d'actualité qui intéresse aussi bien les biologistes que les physico-chimistes et les chimistes organiciens.

S. Boileau.

*Principes de chimie,*  
*par H. B. Gray et G. P. Haight,*  
*publié par Ediscience, Paris, 1973; 578 p.; 76 F.*

Ce livre de 580 pages, rédigé par deux professeurs américains H. B. Gray (California Institute of Technology) et G. P. Haight (University of Illinois), présente en 18 chapitres le programme de chimie-physique du premier cycle de l'enseignement supérieur. Ces 18 chapitres sont : Matière et théorie atomique; Les gaz : théorie cinétique; Matière chargée électriquement; La classification périodique; Conception classique de la structure moléculaire; La lumière, le spectre de l'hydrogène atomique et la théorie de Bohr; Théorie moderne de la structure atomique; Propriétés atomiques; Liaisons chimiques; Orbitales moléculaires; Les liaisons dans les phases condensées; Thermodynamique appliquée à la chimie; Dynamique classique, vitesses, équilibres et mécanismes des réactions; Équilibres acido-basiques; Chimie de coordination, réactivité, équilibre des complexes; Équilibres hétérogènes en solution aqueuse : précipitation, extraction par les solvants, vaporisation; Équilibre d'oxydo-réduction; Chimie des éléments non

métalliques : structure et réactions.

Le succès de cet ouvrage aux États-Unis a incité les Éditions Ediscience à publier une traduction française à laquelle ont participé une dizaine de professeurs d'Université ce qui suffit à prouver l'intérêt que suscite ce livre parmi des enseignants.

Par sa présentation claire et son abondante illustration, il permettra aux étudiants de maîtrise d'aborder et de comprendre aisément les concepts de la chimie moderne.

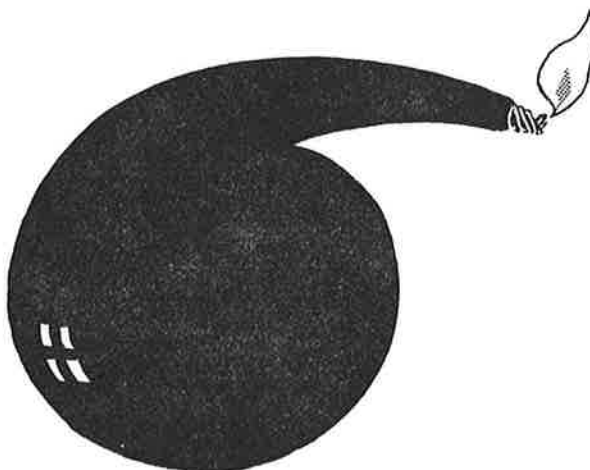
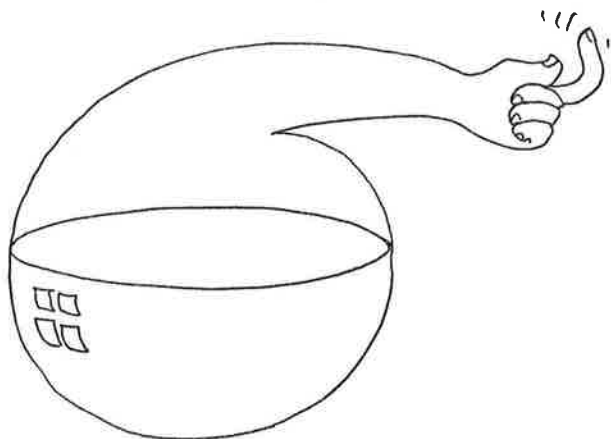
Chaque chapitre se termine par une bibliographie, des questions et des problèmes relatifs aux sujets développés. Le plus souvent une ou plusieurs « lectures » complètent et illustrent le contenu du chapitre.

La table des matières indique clairement le niveau plus élevé de certains paragraphes. Un index copieux termine le volume. Les solutions des problèmes proposés sont rassemblées dans un appendice. On peut toutefois regretter que toutes les solutions n'y figurent pas.

En résumé, ce livre peut être vivement recommandé non seulement aux étudiants, mais à tous ceux qui veulent se perfectionner en chimie.

*L. Ducret*

## CORNUES DE ZAU



### 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 10 juin 1974, M. J. Parelo (Faculté des Sciences de Montpellier) :  
*Étude modèle dans le domaine des interactions entre A.D.N. et protéines.*

Mardi 18 juin 1974, à 11 heures, M. G. D. Sargent (Université de Californie) :  
*Intramolecular nucleophilic participation by remote carbon-carbon double bonds.*

### 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<sup>e</sup>).

Lundi 24 juin 1974, à 17 heures, M. Th. L. Jacobs (Université de Californie, Los Angeles) :  
*Electrophilic addition reactions of Allenes.*

### Séminaire sur la photoénergétique

Le C.N.R.S. organise un séminaire sur ce thème, le vendredi 5 juillet 1974, à l'Université Paris VII, Place Jussieu à Paris.

Il s'agira de préciser (bilan, prospective) les problèmes touchant aux aspects fondamentaux des conversions d'énergie par interaction photon-matière, en particulier sur les thèmes suivants :

1. Mécanismes de conversion directe photo-électrique (photopiles).
2. Excitations successives à plusieurs quantas.
3. Conversions directes photomécaniques.
4. Photopolarisation des membranes.
5. Conversion en énergie thermique et stockage photochimique.
6. Transfert d'excitations ou de charges à travers une interface.
7. Photoélectrochimie.

Le but du séminaire est de permettre une information mutuelle entre chercheurs de différentes spécialités (physiciens, chimistes, biologistes) et de susciter de nouvelles recherches.

Sur chaque sujet, après un ou deux exposés introductifs, aura lieu une discussion. Les chercheurs désirant participer ou intervenir

sont priés de se faire connaître avant le 10 juin auprès des organisateurs : MM. J. Joussot-Dubien, Université de Bordeaux I, 33405 Talence, et M. Rodot C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, 92190, Meudon.

### Sessions de perfectionnement du C.A.S.T.

Le Centre d'Actualisation Scientifique et Technique organise prochainement les sessions de perfectionnement suivantes : Thermodynamique chimique, du 3 au 5 juillet et du 1<sup>er</sup> au 3 octobre.

Génie chimique, du 24 au 26 juin et du 23 au 27 septembre.

Les zéolithes et leurs applications, les 24 et 25 septembre.

Pour tous renseignements, s'adresser au C.A.S.T., I.N.S.A., bâtiment 705, 20, avenue Albert-Einstein, 69621 Villeurbanne. Tél. (78) 84.56.40 (3086).

### Cycle de perfectionnement peintures et vernis

Ce cycle de perfectionnement organisé par l'E.N.S.C.S. et l'E.N.S.A.I.S. aura lieu du 23 au 27 septembre 1974 à Strasbourg. Il est destiné aux ingénieurs chimistes et cadres de l'industrie. Les thèmes traités seront les suivants : l'industrie de la peinture, les constituants des peintures et vernis, physicochimie de la mise en œuvre des peintures, applications et développements récents, la peinture et la vie.

La date limite d'inscription est fixée au 31 juillet 1974. Pour tout renseignement s'adresser au Secrétariat du cycle de perfectionnement ou à M. J. C. Bernier, E.N.S.C.S., 1, rue Blaise-Pascal, B.P. 296/R 8, 67008 Strasbourg Cedex. Tél. 36.30.02 (poste 306).

### Séminaire R.M.N.

La Société Bruker Spectrospin S.A. organisera du 14 au 19 octobre prochain un séminaire ayant pour sujet :

L'étude des mouvements moléculaires par R.M.N. haute résolution (phénomènes cinétiques, de complexation, etc...).

Ce séminaire se tiendra au Centre de Rencontres du Liebfrauenberg, situé à 40 km de Strasbourg. Ce centre permet l'hébergement des participants en pension complète aux alentours de 50 F par jour en chambre individuelle.

Le séminaire sera ouvert par M. G. Ourisson, Président de l'Université Louis-Pasteur de

Strasbourg. Un certain nombre de spécialistes ont accepté de collaborer à ce projet, notamment MM. B. Lemanceau (Bordeaux), P. Granger (Nancy), G. Martin (Nantes), M. Ptak (Orléans), J. Riess (Nice), P. Servoz-Gavin (C.E.N. de Grenoble) et G. Weill (Strasbourg).

Les trois premiers jours seront consacrés à des conférences plénières, suivies de communications portant sur le sujet. Des tables rondes sur des sujets libres seront organisées chaque soir. Les jours suivants seront mis à profit pour effectuer à Wissembourg des mesures sur l'ensemble de la gamme de spectromètres Bruker (60 MHz à 270 MHz).

Une priorité sera donnée aux personnes désirant présenter une communication dans le cadre du sujet général annoncé. Le nombre de participants étant limité, vous pouvez, dès à présent, confirmer votre intérêt dans ce séminaire, en demandant tous les renseignements nécessaires à : Bruker Spectrospin S.A., B.P. 56, 67160 Wissembourg. Tél. : (88) 94.05.10.

### Premier symposium international sur la chimie organique du germanium, de l'étain et du plomb

Le premier symposium international sur la chimie organique du germanium, de l'étain et du plomb sera organisé par l'Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille, à la Faculté des Sciences de Marseille-Saint-Jérôme, du 15 au 19 octobre 1974.

Un Comité international a été mis sur pied pour établir le programme de ce symposium qui comportera des conférences plénières et des communications.

Les personnes intéressées peuvent obtenir des renseignements supplémentaires et recevoir la circulaire d'inscription en écrivant à l'adresse suivante : First International Symposium on Organic Chemistry of Germanium, Tin and Lead, Laboratoire des organométalliques, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4.

### Nucléosides et activités biologiques

Une table ronde internationale est organisée sur ce thème du 28 au 30 octobre 1974 à Montpellier.

Le lundi 28 et le mardi 29, les conférences suivantes seront présentées, suivies de communications, à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc :

Dr. J. J. Fox (Sloan-Kettering Institute for Cancer Research) :

*Pyrimidine nucleosides : some recent chemistry and chemotherapy.*

Dr. J. A. Montgomery (Southern Research Institute) :

*The synthesis and biologic evaluation of heterocyclic nucleosides.*

Pr. W. Pfeleiderer (Université de Constance) :

*New results in pteridine nucleoside chemistry.*

Dr. R. K. Robins (I.C.N. Nucleic Acid Corporation) :

*Synthesis of nucleosides containing a bridgehead nitrogen atom.*

Pr. G. Shaw (University of Bradford) :

*New syntheses of 5-amino imidazole nucleosides.*

Pr. L. B. Townsend (University of Utah) :

*Synthesis and chemical reactivity of certain pyrrolo 2,3-d pyrimidine nucleosides.*

Le mercredi 30, trois conférences sont prévues au Centre Régional de lutte contre le cancer de l'hôpital Saint-Éloi. Elles concernent plus spécialement les problèmes

posés par l'utilisation expérimentale et clinique de drogues à visées antinéoplasiques et seront présentées par MM. : Dr. S. K. Carter (National Cancer Institute Bethesda), Pr. G. Mathe, I.C.I.G. (Villejuif), Dr. H. Sancho (Institut Gustave-Roussy, Villejuif).

Pour tous renseignements s'adresser à M. J. L. Imbach, Laboratoire de chimie bio-organique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex.

### Propriétés des polymères à l'état solide

Le Colloque, organisé par le Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères, se tiendra à Grenoble du 13 au 15 novembre 1974. Les thèmes retenus sont les suivants :

Morphologie des polymères à l'état naissant. Comportement des polymères à très basse température.

Modification chimique des polymères à l'état solide.

Organisation et orientation moléculaire. Propriétés de surface des polymères (à l'exclusion des membranes).

Diffusion des neutrons par les polymères. Ces thèmes seront introduits pour chacun par une conférence plénière suivie de courtes communications.

La participation est de 50 F pour les membres du G.F.P. et 100 F pour les non membres. Les personnes intéressées doivent prendre contact pour les formalités d'inscription et de logement avant le 15 juillet avec M. Pineri, C.E.A.-C.E.N.G. Grenoble, D.R.F.-G/Physique du solide, B.P. 85, Centre de tri, 38041 Grenoble Cedex.

### Stage de spectrométries infrarouge et Raman

Ce stage est organisé sous le triple patronage de l'Université de Bordeaux I du G.A.M.S. et du C.N.R.S., dans le cadre du service de l'enseignement des techniques avancées de la Recherche.

Il aura lieu du 2 au 14 décembre 1974 au Laboratoire de spectroscopie infrarouge (Professeurs : Lascombe et Pineau ; Maîtres de Recherches : Mlle Forel et M. P. V. Huong) de l'Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence. Tél. : (56) 80.69.50 (poste 253).

Ce stage est divisé en deux semaines indépendantes.

La première semaine est centrée sur le calcul des fréquences et des modes normaux de vibration moléculaire. On insiste particulièrement sur l'aspect pratique de ces calculs et l'utilisation des ordinateurs.

La deuxième semaine concerne essentiellement la technique des spectroscopies infrarouge et Raman. Une part importante de l'enseignement est réservée à la manipulation des spectromètres.

La participation au stage suppose acquises les connaissances d'une licence ou d'une maîtrise ès Sciences. En outre, les stagiaires de la première semaine doivent être déjà familiarisés avec les aspects élémentaires de l'analyse des spectres.

Les stagiaires non universitaires ou qui ne sont pas membres du C.N.R.S. devront verser des frais de participation au G.A.M.S., 10, rue du Delta, Paris (9<sup>e</sup>) s'élevant à 500 F par semaine. Ceux-ci sont déductibles de la taxe de formation versée par l'entreprise dans les conditions fixées par la loi du 16 juillet 1971.

### Conférence E.U.C.H.E.M.

Une Conférence E.U.C.H.E.M. sur *La polarisation magnétique induite chimiquement* aura lieu à Saint-Pierre-de-Chartreuse (près

de Grenoble), du 21 au 23 mai 1975. Comité d'Organisation : P. Atkins, Oxford ; R. Brière, Grenoble ; R. Kaptain, Amsterdam. Le nombre de participants sera limité. Pour tout renseignement complémentaire, s'adresser, avant le 1<sup>er</sup> décembre 1974, à M. R. Brière, Département de recherche fondamentale, Laboratoire de chimie organique physique, C.E.N.G., B.P. 85, Centre de Tri, F 38041 Grenoble Cedex.

### 4<sup>e</sup> Conférence internationale de thermodynamique chimique de l'I.U.P.A.C.

Ce Congrès, organisé sous l'égide de l'I.U.P.A.C., avec la collaboration de la Société Chimique de France, de la Société de Chimie Physique et de la Société Française des Thermiciens et des Groupements ou Associations affiliés aura lieu du 26 au 30 août 1975 à Montpellier.

Les thèmes retenus sont les suivants :

1. Thermochimie.
2. Thermophysique (spécialement capacité thermique).
3. Thermodynamique aux hautes températures.
4. Thermodynamique à hautes pressions.
5. Thermodynamique des systèmes d'intérêt biochimique.
6. Thermodynamique des mélanges fluides.
7. Thermodynamique des surfaces.
8. Problèmes de thermodynamique liés à la production, à l'accumulation et à la conversion de l'énergie.
9. Développements significatifs (nouveaux) des techniques expérimentales et de l'appareillage en thermodynamique chimique.
10. Enseignement de la thermodynamique chimique.

Les aspects théorique, expérimental et industriel de ces thèmes seront discutés. Chaque auteur ne devra présenter que des résultats non publiés.

La date de la Conférence a été choisie pour permettre aux participants de se rendre à la 28<sup>e</sup> Conférence de l'I.U.P.A.C. à Madrid (2-8 septembre) et aux deux congrès sur « les plasmas » (Odeillo, France et Vienne, Autriche), s'ils le désirent.

La Conférence se tiendra à l'Université des Sciences et des Techniques du Languedoc à Montpellier. Les participants seront logés à la Cité Universitaire à moins qu'ils ne désirent une chambre dans un hôtel. Les repas de midi seront pris au restaurant universitaire.

Les langues officielles seront l'anglais, le français, l'allemand et le russe mais l'anglais est recommandé. La traduction simultanée n'est pas prévue.

Les auteurs ayant l'intention de présenter une communication au Congrès sont priés de le mentionner sur la carte jointe à la première circulaire\* en indiquant le numéro du thème choisi pour leur communication. Cette carte devra être renvoyée le 31 mai 1974 au plus tard. La deuxième circulaire ne sera adressée qu'à ceux qui auront renvoyé cette carte de préinscription.

Les prétirages des conférences plénières et des communications seront imprimés deux mois avant la conférence et adressés à chaque participant. Les conférences plénières seront publiées dans le journal officiel de l'I.U.P.A.C. « Pure and Applied Chemistry ». La publication de toutes les autres communications sera laissée à la diligence des auteurs.

Une exposition de matériel pourrait être organisée si les exposants éventuels faisaient part aux organisateurs de leur intérêt à ce sujet aussitôt que possible.

\* Pour tout autre renseignement relatif à cette conférence, veuillez écrire à M. Marc Laffitte, aux soins du Secrétariat de la 4<sup>e</sup> C.I.T.C., 26, rue du 141<sup>e</sup>-R.I.A., 13003 Marseille.

## XVIII. Colloquium spectroscopicum internationale Grenoble, 15-19 septembre 1975

A l'occasion de ce colloque, organisé par le Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse (G.A.M.S.), sera commémoré le 25<sup>e</sup> anniversaire du 1<sup>er</sup> Colloquium Spectroscopicum Internationale (C.S.I.) qui s'était tenu à Strasbourg en 1950.

Le colloque comportera des conférences invitées, des tables rondes et des communications. Une exposition aura lieu pendant le colloque ainsi que des visites techniques. Le domaine couvert par le programme scientifique comprend toutes les branches de la spectroscopie :

La spectroscopie des rayonnements électromagnétiques (émission, absorption, fluorescence, diffraction).

La spectroscopie des radiations corpusculaires (masse, spectroscopie photoélectronique, E.S.C.A.).

La spectroscopie  $\gamma$ , la spectroscopie Mössbauer.

La spectroscopie moléculaire (I.R., U.V., Visible, Raman).

La résonance magnétique nucléaire, la résonance paramagnétique électronique...

Les communications porteront sur les divers aspects du domaine spectroscopique et pourront concerner, de manière ni limitative ni exclusive, les études fondamentales et théoriques, l'instrumentation et ses progrès, les applications, l'automatisation, la spectroscopie industrielle « en ligne », les procédés divers de traitement de l'information.

Ceux qui désirent soumettre une communication au choix du Comité scientifique sont invités à faire parvenir *avant le 15 janvier 1975*, dernier délai, un texte de deux pages dactylographiées au maximum, en triple exemplaire, dans l'une des langues officielles du Congrès (français, anglais, allemand).

Propositions de communications et demandes de renseignements doivent être adressées à : M. le Directeur du G.A.M.S., XVIII. C.S.I., 10, rue du Delta, 75009 Paris.

### Prix Charles Mentzer (5000 F)

La Société de Chimie Thérapeutique a décidé de récompenser un chercheur ou une équipe de recherches en chimie thérapeutique en décernant périodiquement le Prix Charles Mentzer des Rencontres de Chimie Thérapeutique. Les membres de la Société de Chimie Thérapeutique peuvent dès à présent adresser au Secrétaire Général des propositions de candidatures, françaises ou non, en se conformant au règlement. Celles-ci, accompagnées d'un rapport justi-

ficatif seront transmises à la Commission des Candidatures.

M. C. Combet-Farnoux, Secrétaire général, 3, rue Jean-Baptiste-Clément, 92290 Chateaufort-Malabry.

## La vie universitaire

### Communiqué

La 26<sup>e</sup> Section du Comité Consultatif des Universités croit utile de préciser certains des critères qu'elle adopte en vue de proposer l'inscription sur la liste d'aptitude aux fonctions de Maître de Conférences, après avoir constaté la qualité et la diffusion des travaux scientifiques.

1. Elle considère indispensable que le candidat possède une sérieuse expérience de l'Enseignement Supérieur (de préférence travaux pratiques et travaux dirigés de 1<sup>er</sup> ou de 2<sup>e</sup> cycle). Elle attire l'attention des chercheurs du C.N.R.S. sur la possibilité qui s'offre à eux d'obtenir une telle expérience grâce à un échange provisoire de leur poste de chercheur avec celui d'un enseignant de grade équivalent (à partir du niveau chargé de recherche).

2. Elle souhaite que les candidats possèdent une culture scientifique assez étendue. Elle attache du prix à ce qu'après les recherches ayant conduit au Doctorat ès Sciences, des publications aient été réalisées sur des problèmes nettement distincts de ceux traités dans la thèse, soit par les techniques mises en œuvre, soit par l'objectif visé.

3. Elle pense qu'un séjour dans un laboratoire, différent de celui où la thèse a été soutenue, situé de préférence à l'étranger, contribue beaucoup à une telle ouverture de l'activité scientifique.

4. Elle note avec intérêt toute preuve d'aptitude à la formation de jeunes chercheurs mais n'exige pas de telles preuves, consciente du fait que le recrutement au sein des laboratoires se trouve actuellement très ralenti.

### Nominations

Par décret en date du 19 avril 1974, le titre de professeur sans chaire est conféré, à compter du 1<sup>er</sup> janvier 1974, aux maîtres de conférences des universités dont les noms suivent (disciplines scientifiques) : MM. Michel Figlarz et Pierre Lacaze (Amiens).

M. Michel Pereyre (Bordeaux I).

M. Yves Lepage (Limoges).

M. Joseph Garcia (Nîmes).

M. Edgar Wendling (Metz).

M. Robert Pointeau (E.N.S. de Mécanique de Nantes).

M. Michel Fontanille (Paris XIII).

M. André Tallec (Rennes I).

MM. Claude Benezra et Pierre Benveniste.

Par décret en date du 8 mai 1974, le titre de professeur honoraire des Universités est conféré à MM. Hubert Forestier et Jean Byé, anciens professeurs admis à la retraite.

### Admission à la retraite

Par décret, en date du 8 mai 1974, M. Robert Miquel, professeur titulaire des Universités, est admis, sur sa demande, pour invalidité, à faire valoir ses droits à pension de retraite à compter du 1<sup>er</sup> décembre 1973.

Par décret, en date du 8 mai 1974, les professeurs titulaires des Universités (disciplines scientifiques) ci-dessous désignés sont admis, sur leur demande, pour ancienneté d'âge, à faire valoir leurs droits à pension de retraite à compter du 1<sup>er</sup> octobre 1974 :

M. Jean Barriol (Nancy I).

M. Pierre Fréon (Paris XI).

M. René Thomassin (Poitiers).

M. Raymond Rohmer (Strasbourg I).

### Avis de vacance d'emplois de professeur

Un arrêté en date du 3 mai 1974 a déclaré vacants les emplois de professeur titulaire appartenant aux disciplines pharmaceutiques suivantes à compter du 1<sup>er</sup> octobre 1974.

Chimie analytique (Paris V).

Biochimie (Montpellier I).

## Nouvelles du C.N.R.S.

### Nominations

M. Paul Hagenmuller, professeur à l'Université de Bordeaux I, est nommé Directeur du laboratoire de chimie du solide, laboratoire propre du C.N.R.S., créé à compter du 1<sup>er</sup> avril 1974.

M. Pierre Potier, directeur de recherche, est nommé Sous-Directeur de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (section chimie organique) en remplacement de M. Goutarel.

M. Philippe Albert, directeur de recherche, est nommé Directeur du service du cyclotron, laboratoire propre du C.N.R.S., créé à compter du 1<sup>er</sup> février 1974 (Orléans).

M. Pierre Levêque, chef de service au C.E.A., est nommé Directeur du laboratoire « Pierre Süe », en remplacement de M. Philippe Albert.

M. Jean-José Fripiat, professeur à l'Université de Louvain, est nommé Directeur du Centre de recherches sur les solides à organisation cristalline imparfaite, en remplacement de M. Jacques Mering décédé.

Mlle Claude Lalou, directeur de recherche, est nommée Sous-Directeur du Centre des faibles radioactivités.



### **40 Réunions**

Division de chimie analytique : Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides du vendredi 13 septembre 1974, à Clermont-Ferrand

Journées des Sections de l'Ouest, du mardi 2 et du mercredi 3 juillet 1974, à Brest

### **45 Communiqués**

Division de chimie analytique  
Division de chimie organique : Notes sur le Groupe d'étude de la chimie des glucides. Journées de chimie organique d'Orsay (modèle de présentation des résumés)

Division de l'enseignement de la chimie  
Section d'Orléans : Journée sur l'application de l'E.S.C.A.

### **46 Nouveaux Membres**

### **47 Nécrologie (Pierre Souchay)**

### **48 Compte rendu des séances des Sections régionales**

### **49 Demandes et offres diverses**

### **51 Sommaires des fascicules de Mai-Juin 1974 du B.S.C.F.**

## Réunions

### Division de chimie analytique

#### Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides

Cette Journée se tiendra le vendredi 13 septembre 1974 à l'Université de Clermont-Ferrand à partir de 9 heures. Le programme comporte deux conférences et diverses communications précédant une discussion générale sur les problèmes théoriques et pratiques posés par ce type de matériels, en particulier dans le domaine de la chimie analytique. L'Université étant éloignée du centre de la ville, le repas de midi sera pris sur place (prière de remplir la fiche d'inscription de la page 53 qui devra être envoyée à M. R. Gaboriaud, Laboratoire de physico-chimie des solutions, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

#### Résumés des conférences

*Ion selective electrodes based on neutral organic ligands,*  
par M. W. Simon.

Of the different types of ion selective membrane electrodes known so far, liquid membrane sensors based on electrically neutral ligands (e.g. valinomycin, macroretrolydes) offer a wide range of accessible ion selectivities. On the basis of model calculations, a new type of electrically neutral, lipophilic molecules was designed and synthesized. By incorporating these ligands in P.V.C. membranes, ion selective electrodes responsive to  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Li}^+$  with life times of more than one year may be obtained. The theoretical treatment of the E.M.F.-response of such electrodes has progressed so far that expressions describing selectivity, linear response characteristics, and detection limit may be derived. These new ion carriers are perfectly suited for use as components in ion selective mini- and microelectrodes and are especially attractive in biomedical applications.  
(Department of organic chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland).

*Électrochimie des électrodes à échangeur d'ions liquide. Étude particulière de l'électrode Orion spécifique de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ ,*  
par M. C. Gavach.

Après avoir rappelé l'origine des potentiels de membrane, on expose pour les membranes liquides échangeuses d'ions les grandes lignes des études électrochimiques à courant nul (potentiel mono-ionique et bi-ionique, couches doubles interfaciales) et sous contrainte électrique (transport d'ions, surtensions interfaciales, comportements non ohmiques). On présente ensuite les principaux résultats d'une étude réalisée avec l'électrode Orion spécifique de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Ces travaux permettent de rendre compte de l'interférence des ions alcalins sur la réponse de l'électrode lors de mesures potentiométriques ainsi que des effets de rectifications observées également en présence d'ions alcalins lors de mesures voltampérométriques.  
(Département physico-chimie des interfaces, B.P. 5051, 34033 Montpellier Cedex).

#### Résumés des communications

*Dosage potentiométrique des nitrates dans les eaux au moyen d'électrodes sélectives,*  
par MM. J. Mertens, P. Van den Winkel, D. L. Massart.

Nous avons comparé deux méthodes d'analyse de nitrates au moyen d'électrodes sélectives. En premier lieu nous avons étudié l'application d'une électrode sélective à nitrate, du type échangeur d'ions liquide, au dosage des nitrates dans les eaux à faible concentration (0,5-5 ppm). Une électrode à fluorure a été choisie comme électrode de référence et les interférences possibles ont été étudiées. Pour les eaux contenant un excès d'ions interférants, comme par exemple l'eau de mer, une extraction sur colonne de charbon actif était nécessaire. La méthode d'addition d'incrémentes connus, tenant compte de la pente réelle, est proposée pour la zone de basse concentration où la relation entre le potentiel et le logarithme de l'activité n'est plus linéaire. La deuxième méthode est basée sur l'utilisation d'une sonde d'ammoniacale à membrane uniquement perméable aux gaz. Les nitrates sont déterminés après réduction en ammoniacale. Différentes méthodes de réduction ont été étudiées. La réduction homogène ne donnant pas de résultats satisfaisants, nous avons dû recourir à des méthodes de réduction hétérogène aux poudres d'alliages métalliques. Les différentes méthodes et la méthode préférée sont décrites. L'influence du pH sur la réduction, la quantité de la poudre réductrice et l'absorption des ions à la surface des particules métalliques sont commentées. La sonde d'ammoniacale étant moins sujette aux interférences d'ions et étant utilisable dans toutes les eaux avec une limite de détection correspondant à une concentration d'environ 70 ppb de nitrates, est préférée à l'électrode à nitrate.

*Transport sélectif de cations alcalins à travers des membranes liquides à l'aide des cryptates,*  
par MM. M. Kirch et J. M. Lehn.

Les diaza polyoxa macrobicycles synthétisés par B. Dietrich et J. P. Sauvage (1), transportent les cations alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ), à travers des membranes épaisses constituées par un petit volume de liquide organique (chloroforme, toluène) séparant deux phases aqueuses. La force motrice du transport est un gradient de concentration entre les phases aqueuses. Les vitesses de transport dépendent des constantes de stabilité des complexes, du pH des solutions aqueuses, du gradient de concentration en cation, de la concentration en ligand dans la membrane et de la lipophilie de l'anion lié au cation. Les sélectivités de transport ( $V_{0+}/V_{0'+}$ ) des ligands sont comparables à la sélectivité de la valinomycine dans le même système. Les composés couronnes de Pedersen (2) testés sont plus sélectifs. La sélectivité de transport dépend de la sélectivité de complexation; dans le cas des cryptates, elle dépend aussi du pH des phases aqueuses, et des équilibres de distribution eau/phase organique dans le cas des composés couronnes. La vitesse de transport est proportionnelle à la concentration en complexe dans la membrane.

(1) B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, 1969, **34**, 2885.  
B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, 1969, **34**, 2889.  
B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 1647.  
J. M. Lehn, *Structure and Bonding*, 1973, **16**, 1.  
(2) C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7017.  
(Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67 Strasbourg).

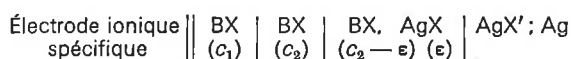
*Comportement de l'électrode à membrane de sulfure d'argent en milieu organique et application au titrage potentiométrique des thiols,*  
par MM. F. Peter et R. Rosset.

Le comportement de l'électrode à membrane de sulfure d'argent Orion 94-16 a été étudié en milieu éthanol-benzène 2 : 1. La réponse aux ions argent et aux ions sulfure est rapide, reproductible et nernstienne dans un large domaine de concentration (environ  $5 \cdot 10^{-6}$  M). Par ailleurs l'électrode est indicatrice de la concentration des thiols en raison de l'insolubilité des thiolates d'argent. Nous avons déterminé les courbes d'étalonnage de différents thiols aliphatiques primaires, secondaires et tertiaires et d'un thiol aromatique. La réponse de l'électrode est assez lente et ne suit pas toujours les prévisions théoriques. Toutefois, nous montrons qu'elle peut parfaitement être utilisée pour suivre par potentiométrie à courant nul la précipitation des thiols et des mélanges thiols- $\text{H}_2\text{S}$  par l'argent (1). Les sauts de potentiel observés au point équivalent sont comparables à ceux obtenus avec une électrode argent-sulfure d'argent classique sans avoir les inconvénients d'emploi de cette électrode. Dans le cas des réponses nernstiennes le traitement des courbes de titrage a permis de calculer les produits de solubilité apparents de quelques thiolates d'argent. Enfin nous indiquons quelques causes d'erreur dans le titrage de  $\text{H}_2\text{S}$  et des thiols par l'argent, erreurs dues à la réaction chimique de titrage et non au fonctionnement de l'électrode à membrane de sulfure d'argent.  
(Laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05).

*Application des électrodes de verre sensibles aux cations alcalins à la mesure des enthalpies libres de transfert,*  
par MM. Y. Pointud, J. Juillard, J.-P. Morel et L. Avedikian.

Après un bref rappel de la nature et des propriétés de ces électrodes, on montre qu'elles fonctionnent de façon parfaitement réversible, en milieu hydroorganique. Les sélectivités respectives pour  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et les cations alcalins ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) sont considérées. Des cellules galvaniques formées d'une de ces électrodes et d'une électrode Ag, AgCl sont utilisées pour la mesure des enthalpies libres de transfert des chlorures alcalins de l'eau aux mélanges hydroorganiques. La méthode est justifiée, moyennant quelques hypothèses, sur la base de la théorie d'Eisenman, du fonctionnement de l'électrode de verre. Une conséquence importante de la théorie, l'invariance avec le solvant de la tension de la cellule galvanique en solution saturée, est vérifiée sur quelques exemples. La méthode est simple et rapide. Elle a permis l'obtention de nombreuses valeurs d'enthalpie libre de transfert dans une dizaine de mélanges hydroorganiques. Elle conduit, là où des études ont été effectuées, par d'autres auteurs, à des résultats comparables à ceux obtenus par des mesures de tension de cellules comportant des électrodes à amalgame, des mesures de pression de vapeur, de solubilité ou de potentiel de demi-vague en polarographie.  
(Laboratoire d'étude des interactions solutés-solvant, Université de Clermont-Ferrand, 63 Aubière).

Il est possible de déterminer les nombres de transport ionique d'un électrolyte BX à l'aide de la cellule galvanique suivante :



où l'électrode indicatrice est réversible par rapport à l'un quelconque des ions de l'électrolyte.

Si nous la supposons réversible à l'ion  $B^{z+}$ , nous obtenons pour le nombre de transport de l'ion négatif  $X^{z-}$ , l'expression :

$$t_{X^{z-}} = \frac{z \cdot F}{2 RT} \cdot \frac{d[E(c_1) - E(c_2)]}{d \log a_{BX}}$$

$E(c_1)$  et  $E(c_2)$  sont les f.é.m. correspondant aux cellules galvaniques pour lesquelles  $c_1 < c_2$  et  $c_1 = c_2$  respectivement.

Cette équation peut encore se présenter sous la forme d'une expression polynomiale de degré  $n$  en  $\log a_{BX}$ , où  $a_{BX}$  est l'activité de l'électrolyte étudié.

Des mesures ont été faites à l'aide d'électrodes à membrane de verre, réversibles aux ions  $Na^+$  et  $Li^+$ . On a pu, de cette manière, obtenir les nombres de transport des électrolytes  $NaClO_4$ ,  $NaCl$  et  $LiClO_4$  dans un vaste domaine de concentrations :  $0,5 M \leq c_1 \leq 3,0 M$ ,  $c_2$  étant pris égal à  $3,0 M$ .

(\* Laboratoire de chimie générale, U.E.R. Sciences de Clermont-Ferrand, B.P. 45, 63170 Aubière et \*\* Organisk Kemi, Kungl. Tekniska Högskolan Fack, S-100 44 Stockholm 70, Sverige).

## Journées des Sections de l'Ouest Brest, 2 et 3 juillet 1974

Ces journées se tiendront à l'U.E.R. des Sciences de l'Université de Bretagne-Occidentale de Brest (6, avenue Le Gorgeu).

### Division de chimie organique

Mardi 2 juillet 1974

A partir de 9 heures :

(1) MM. M. Baboulène et G. Sturtz :  
Sur l'étude stéréochimique d'aminométhyl-1 benzoyl-2 cyclopropanes.

(2) MM. J. Bonnic, H. Bouget et J. Huet :  
Obtention de phényl-1 pyrroline-3 par déshydratation d'aminos-alcools éthyléniques.

(3) Mme A. Sauleau, MM. J. Sauleau, H. Bouget et J. Huet :  
Préparation de quelques vinylaziridines : étude préliminaire de leurs isomérisations.

(4) MM. J. Sauleau, H. Bouget et J. Huet :  
Condensations d'amines et de quelques époxydes primaires-tertiaires  $\alpha$ -éthyléniques.

(5) MM. F. Texier, M. F. Chasle-Pommeret et A. Foucaud :  
Synthèse d'oxazines par cycloaddition d'un sel de céténiminyl-phosphonium sur un anion mésomère.

(6) MM. J. C. Clément et G. Sturtz :  
Synthèse et polycondensation de diols phosphonates. Application à l'ignifugation des polyuréthanes.

A 14 h 30 :

Conférence de M. S. Julia (Directeur de Recherche, C.N.R.S.) :  
Synthèse de diverses formes masquées du groupe carbonyle à partir de carbanions d'éthers ou de sulfures et d'ylures d'ammonium ou de sulfonium  $\beta, \gamma$ -insaturés portant une fonction auxiliaire.

A partir de 16 heures :

(7) MM. B. Castro et R. Boigegrain :  
Nouvelle formation de spiroposphoranes par réaction du couple TDAP- $CCl_4$  sur les polyols.

(8) MM. J. Devillers, D. Houalla, T. Mouheich et R. Wolf :  
Pentacovalence du phosphore par fermeture intramoléculaire.

(9) MM. Nguyen Thanh Thuong et P. Chabrier :  
Nouvelle méthode de préparation des dérivés monosubstitués de l'acide orthophosphorique.

(10) M. F. Mathey :  
Les phospholes, un exemple de contrôle angulaire des propriétés chimiques d'un phosphore tricoordiné.

(11) M. E. M. Gaydou :  
Application des constantes de couplage phosphore-proton à l'étude de la stéréochimie de la réaction de Perkow.

(11 bis) MM. M. Dreux, Y. Leroux et P. Savignac :  
Le benzo-4,5 phénoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2, nouveau réactif de réduction des sulfoxydes.

Mercredi 3 juillet 1974

9 heures, Conférence de J. F. Labarre (Maître de Recherche, C.N.R.S.) :

Analyse conformationnelle théorique de quelques composés moléculaires du phosphore. Calcul CNDO/2 et expériences.

A partir de 10 h 30 :

(12) MM. B. Marszak, M. Simalty et H. Seuleiman :  
Nouvel accès aux carbures alléniques à partir des oxydes ou des sulfures de phosphines acétyléniques.

(13) MM. P. Vuillefroy de Silly, J. P. Paugam et G. Sturtz :  
Préparation et réactivité chimique de phosphonates  $\beta, \gamma$ -acétyléniques.

(14) Mme J. Seyden :  
Effet de cation et de température sur la stéréochimie de la réaction de Horner-Emmons (résumé non parvenu).

(15) M. B. Deschamps :  
Régiosélectivité d'attaque des anions en  $\alpha$  du phosphore sur les  $\alpha$ -énones (résumé non parvenu).

A partir de 14 h 30 :

(16) M. Vaultier, Mme R. Danion-Bougot, MM. D. Danion et R. Carrie :  
Réaction des aziridines, ylures d'azométhine potentiels, avec des ylures du phosphore, des ylures du soufre et divers nucléophiles. Possibilités de synthèses hétérocycliques.

(17) MM. H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman :  
Hydrolyse basique de sels de phosphoniums.

(18) MM. B. Corbel, J. P. Paugam et G. Sturtz :  
Action d'organolithiens sur des phosphates et phosphoramidates allyliques. Applications en synthèse.

### Division de chimie physique et chimie minérale

Mercredi 3 juillet 1974

A partir de 10 h 30 :

(19) MM. G. Le Borgne et D. Grandjean :  
Étude structurale d'un complexe du fer carbonyle avec la 2-mercapto pyridine.

(20) MM. R. Kergoat et J. E. Guerchais :  
Effet « trans » de la liaison multiple niobium-oxygène dans des oxo-chloro(dicétonato)niobates V.

(21) M. Guerillot :  
Études conformationnelles et interprétation de propriétés physico-chimiques à l'aide de la méthode de Hückel étendue aux électrons de valence s, p et d.

(22) MM. A. Meerschaut et J. Rouxel :  
Obtention et structure du séléniure  $NbSe_3$ .

(23) Mlle M. Th. Youinou et M. J. E. Guerchais :  
Stéréochimie de quelques nitratocomplexes de métaux de transition avec des anions organophosphorés.

### Résumés des communications

1. Sur l'étude stéréochimique d'aminométhyl-1 benzoyl-2 cyclopropanes, par MM. M. Baboulène et G. Sturtz.

Nous avons décrit récemment la synthèse d'aminométhyl-1 benzoyl-2 cyclopropanes 1



Certains composés ont montré, par ailleurs, une assez forte activité neuroleptique.

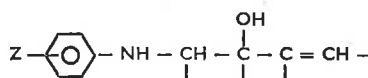
Connaissant les étroites relations qui existent entre la structure chimique et l'activité biologique, il nous a paru intéressant d'essayer d'approfondir l'étude stéréochimique de ces dérivés cyclopropaniques.

Nous développerons donc les diverses méthodes physicochimiques mises en jeu. L'analyse des résultats obtenus nous permettra d'autre part d'attribuer une structure privilégiée qui tient compte des différents centres conformationnels présents dans ces molécules.

(Laboratoire de chimie hétéroorganique, U.E.R. Sciences, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex).

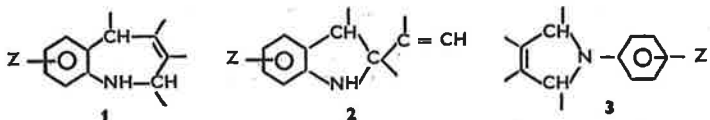
2. Obtention de phényl-1 pyrroline-3 par déshydratation d'aminos-alcools éthyléniques, par MM. J. Bonnic, H. Bouget et J. Huet.

Les amino-alcools du type :



se déshydratent sous l'action d'hydracides en solution aqueuse;

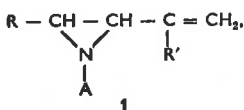
soit en benzo[b]azépine 1, pouvant se transformer dans certains cas en indoline 2, soit en phényl-1 pyrroline-3, 3.



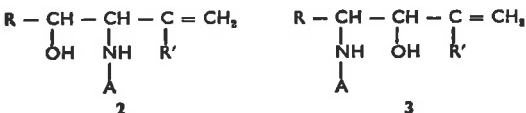
Ces deux voies réactionnelles sont compétitives et les proportions obtenues dépendent des substituants.  
(Laboratoire de chimie pharmaceutique, boulevard du Professeur-Léon-Bernard, 35043 Rennes Cedex).

3. Préparation de quelques vinylaziridines; étude préliminaire de leurs isomérisations,  
par Mme A. Sauleau, MM. J. Sauleau, H. Bouget et J. Huet.

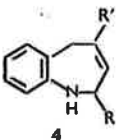
Les aziridines vinyliques du type 1 :



sont préparées par action de la dibromo triphényl-phosphine (1) sur des amino-alcools éthyléniques 2 et 3



A partir des amino-alcools thréo et érythro, il a été possible, dans certains cas, d'obtenir les aziridines de géométrie définie.  
Une étude préliminaire de leur stabilité fait apparaître les résultats suivants :  
Les aziridines thréo s'isomérisent très facilement, par catalyse acide, en benzo[b]azépine 4, quand A = φ

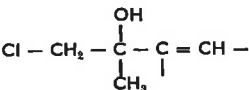


Cette transformation peut aussi être observée lors de la distillation pour certaines valeurs de R et de R'.  
Les aziridines érythro sont stables dans les mêmes conditions expérimentales.

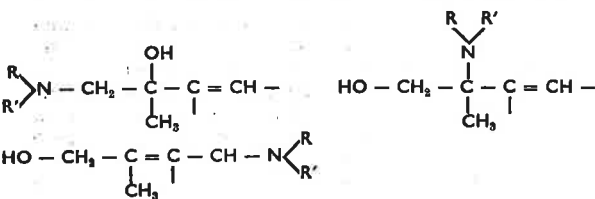
(1) I. Okada, K. Ichimura et R. Sudo, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1970, 43, 1185.  
(Laboratoire de chimie pharmaceutique, boulevard du Professeur-Léon-Bernard, 35043 Rennes Cedex).

4. Condensations d'amines et de quelques époxydes primaires-tertiaires, α-éthyléniques,  
par MM. J. Sauleau, H. Bouget et J. Huet.

L'action d'amines primaires ou secondaires sur les chlorhydrines primaires, tertiaires (ou leurs époxydes) du type :



conduit principalement à trois types d'amino-alcools :

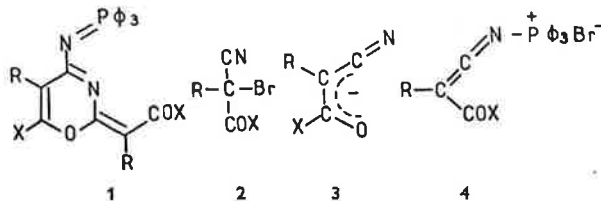


Les facteurs qui conditionnent les pourcentages relatifs de ces trois isomères : nature et géométrie des restes éthyléniques, classe, basicité et métalation éventuelle de l'amine, qualité du solvant sont discutés.  
(Laboratoire de chimie pharmaceutique, boulevard du Professeur-Léon-Bernard, 35043 Rennes Cedex).

5. Synthèse d'oxazines par cycloaddition d'un sel de céténiminyl-phosphonium sur un anion mésomère,  
par M. F. Texier, Mmes M. F. Chasle-Pommeret et A. Foucaud.

Les oxazines 1 ont déjà été préparées par action de Pφ<sub>3</sub> sur les dérivés α-cyano α-bromo carbonyles 2 (α-cyano α-bromoester et α-cyano

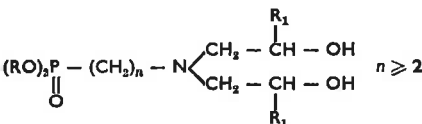
α-bromoimides). Nous montrons, dans le présent travail, que les anions mésomères 3, traités par Br<sub>2</sub>Pφ<sub>3</sub>, conduisent aussi aux oxazines 1. Lors de cette synthèse, un céténimine intermédiaire a pu être isolé, ce qui constitue un argument en faveur du mécanisme proposé, qui consiste en une cycloaddition entre l'anion mésomère 3 et le sel de phosphonium 4.



(Groupe de chimie structurale, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Université de Rennes).

6. Synthèse et polycondensation de diols phosphonates. Application à l'ignifugation des polyuréthanes,  
par MM. J. C. Clément et G. Sturtz.

Diverses méthodes d'accès sont proposées pour préparer des diols phosphonates du type



Ces composés sont polycondensés seuls, ou en additifs avec d'autres polyols, sur divers diisocyanates.  
Les polyuréthanes obtenus présentent de bonnes propriétés ignifuges. L'un d'entre eux notamment sera comparé au niveau des tests normalisés avec certains produits commercialisés.  
(Laboratoire de chimie hétéroorganique, U.E.R. Sciences, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex).

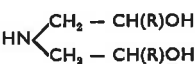
7. Nouvelle formation de spirophosphoranes par réaction du couple TDAP-CCl<sub>4</sub> sur les polyols,  
par MM. B. Castro et R. Boigegrain.

La trisdiméthylaminophosphine, en présence de CCl<sub>4</sub>, réagit sur quelques diols-1,2, primaire-secondaire ou bi-secondaire, pour former soit des époxydes, soit des spirophosphoranes à liaison P-NMe<sub>2</sub>.

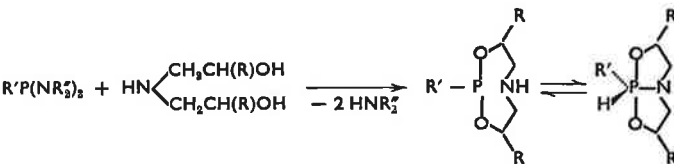
La réaction du couple TDAP-CCl<sub>4</sub> sur les α-amino-alcools, conduit soit aux sels d'alkoxyphosphonium, soit à la formation d'aziridines.  
(Laboratoire de chimie organique II, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cedex).

8. Pentacovalence du phosphore par fermeture intramoléculaire,  
par MM. J. Devillers, D. Houalla, T. Mouheich et R. Wolf.

L'action de dérivés trifonctionnels du type

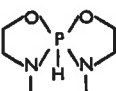


(R = H ou CH<sub>3</sub>) sur des bis(dialcoylamino)alcoyl ou arylphosphanes R' - P(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> selon le schéma réactionnel :



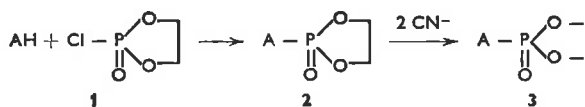
conduit, par fermeture intramoléculaire, à des phosphoranes bicycliques à liaison P-H.

Une dizaine de composés de ce type ont été obtenus et étudiés sous différents aspects (stéréochimie, etc...). L'analyse conformationnelle (R.M.N. et R.X.) de ces dérivés et de spirophosphoranes du type :



montre que l'hybridation de l'atome d'azote n'est pas la même dans les deux séries. Plusieurs propriétés corroborent ce résultat.  
(Équipe de recherche C.N.R.S. N° 82, Laboratoire de chimie-physique II, Université Paul-Sabatier, 31077 Toulouse Cedex).

9. Nouvelle méthode de préparation des dérivés monosubstitués de l'acide orthophosphorique, par MM. Nguyen Thanh Thuong et P. Chabrier.



Le chloro-2 oxo-2 dioxaphospholanne-1,3,2, d'un accès facile, s'est révélé être un réactif de phosphorylation monofonctionnel particulièrement intéressant. En effet, sa très grande réactivité, due à la tension du cycle, vis-à-vis des alcools, des phénols, des amines... permet d'obtenir souvent quantitativement les phospholannes intermédiaires 2 dont le reste éthylène peut être ensuite éliminé commodément par action du cyanure de sodium pour conduire avec de bons rendements aux dérivés monosubstitués de l'acide orthophosphorique 3. (Laboratoire de chimie organique du phosphore, S.A.B., Centre Marcel-Delépine, C.N.R.S., 45045 Orléans Cedex).

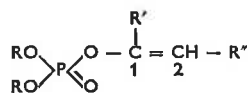
10. Les phospholes, un exemple de contrôle angulaire des propriétés chimiques d'un phosphore tricoordonné, par M. F. Mathey.

Diverses études physicochimiques (spectroscopie photoélectronique, effet Faraday, moments dipolaires) et théoriques ont montré clairement que les phospholes ne sont pas le siège d'une délocalisation électronique cyclique notable dans leur état fondamental non plan. D'un autre côté, les phospholes présentent une basicité et une aptitude à la quaternarisation et à la complexation très réduites alors que les sulfures de phospholes et les sels de phospholium sont très facilement réductibles ou déquaternarisables. Cette contradiction apparente s'explique par la structure du noyau phosphole dans lequel l'angle  $\widehat{\text{CPC}}$  intracyclique est voisin de  $90^\circ$ . En effet, dans une phosphine non cyclique l'angle  $\widehat{\text{CPC}}$  passe de  $100$  à  $106-112^\circ$  lors d'une oxydation, d'une sulfuration ou d'une quaternarisation. Dans le cas des phospholes, où l'angle  $\widehat{\text{CPC}}$  est fixé une fois pour toutes, ces mêmes transformations s'accompagnent d'une augmentation notable de la tension à l'intérieur du cycle et sont par conséquent ralenties.

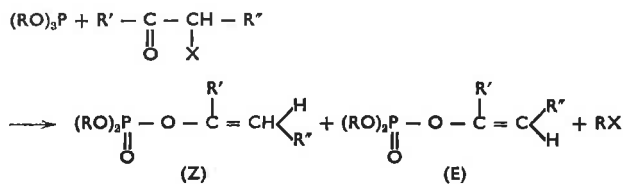
(Institut National de Recherche Chimique Appliquée, 91710 Vert-le-Petit).

11. Application des constantes de couplage phosphore-proton à l'étude de la stéréochimie de la réaction de Perkow, par M. E. M. Gaydou.

L'analyse R.M.N. d'une série de phosphates d'énoles :



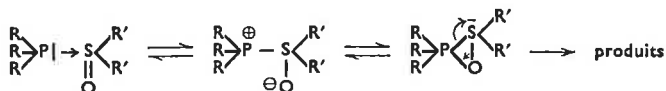
substitués ou non sur le carbone-1, nous a permis d'étudier les constantes de couplage  $^3\text{J}_{\text{PH}}$ ,  $^4\text{J}_{\text{PH}}$  et  $^5\text{J}_{\text{PH}}$  de l'enchaînement phosphono-oléfinique. La connaissance du domaine de variation des constantes de couplage cisoïde et transoïde a été utilisée pour étudier la stéréosélectivité de la réaction de Perkow :



qui peut conduire aux deux isomères (E) et (Z) suivant la nature de X. (I.U.T. d'Aix-Marseille, rue des Géranius, 13337 Marseille Cedex 3).

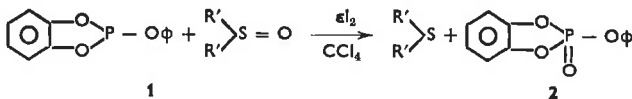
11 bis. Le benzo-4,5 phénoxy-2 dioxaphospholanne-1,3,2, nouveau réactif de réduction des sulfoxydes, par MM. M. Dreux, Y. Leroux et P. Savignac.

Le pouvoir réducteur des composés du phosphore trivalent a déjà été testé vis-à-vis des sulfoxydes :



Nous proposons un réactif 1 présentant trois qualités :  
1. facile à préparer avec des produits simples,  
2. possédant un fort pouvoir réducteur,  
3. facile à éliminer en fin de manipulation.

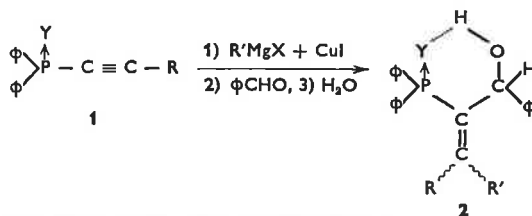
Le benzo-4,5 phénoxy-2 dioxaphospholanne-1,3,2 1 en solution dans  $\text{CCl}_4$  est un puissant agent de réduction des sulfoxydes.



Nous mettons en évidence l'influence primordiale de l'iode comme catalyseur de la réaction et discutons du mécanisme. (Laboratoire de synthèse organique E.R.A. C.N.R.S. n° 31, Université de Paris VI, tour 44-45, 3<sup>e</sup> étage, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05).

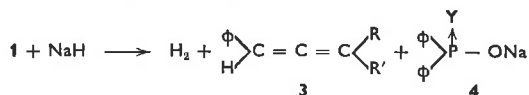
12. Nouvel accès aux carbures alléniques à partir des oxydes ou des sulfures de phosphines acétyléniques, par MM. M. Baran Marszak, M. Simalty et A. Seuleiman.

Les alcoolates de 2 (1) issus de l'addition successive d'un cuprate magnésien et de l'aldéhyde benzoïque sur les oxydes et les sulfures de phosphines acétyléniques 1 sont stables en présence d'un excès de magnésien.



R =  $\text{CH}_3$  ou  $\phi$ ; R' =  $\text{CH}_3$  ou  $\phi$ ; Y = O ou S

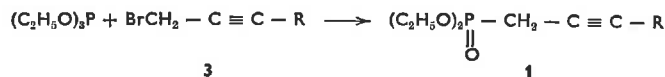
Bien que ces alcoolates puissent être considérés comme des bétaïnes de Wittig-Horner, ils ne donnent pas l'élimination conduisant aux carbures alléniques. En revanche l'action de NaH sur les alcoolates 2 conduit après dégagement d'hydrogène à la formation des hydrocarbures alléniques 3 et au sel de sodium 4.



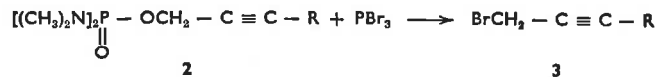
(1) M. Simalty et J. J. Moura Ramos, C.R. Acad. Sci., 1972, 274c, 2105. (C.N.R.S., Groupe de recherche n° 12 « Réactivité et mécanismes en chimie organique », 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais).

13. Préparation et réactivité chimique de phosphonates  $\beta,\gamma$ -acétyléniques, par MM. P. Vuillefroy de Silly, J. P. Paugam et G. Sturtz.

Les phosphonates  $\beta,\gamma$ -acétyléniques 1 sont aisément accessibles à partir des bromures propargyliques 3 correspondants.



Dans ce but, nous avons été amenés à mettre en œuvre un procédé original pour préparer ces dérivés. Les phosphoramidates acétyléniques 2 sont en effet facilement coupés par l'acide bromhydrique ou par le tribromure de phosphore.



Ces phosphonates sont des intermédiaires dans la préparation de  $\beta$  ou de  $\gamma$ -cétophosphonates. De plus, ils conduisent à des énynes conjugués par la réaction de Wittig-Horner. (Laboratoire de chimie hétéroorganique, U.E.R. Sciences, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex).

16. Réaction des aziridines, ylures d'azométhine potentiels, avec des ylures du phosphore, des ylures du soufre et divers nucléophiles. Possibilités de synthèses hétérocycliques (2<sup>e</sup> communication), par M. M. Vaultier, Mme R. Danion-Bougot, MM. D. Danion et R. Carrie.

L'objet de la présente communication est de compléter l'étude des réactions des aziridines ylures d'azométhine potentiels avec les ylures du phosphore et du soufre et d'exposer des résultats nouveaux relatifs à ces réactions.

1. L'étude de l'addition des  $\beta$ -cétophosphonates aux aziridines met en évidence la possibilité d'une compétition entre les comportements dipolaire 1-3 et électrophile d'un ylure d'azométhine dérivant d'aziridine. Cette compétition est discutée.

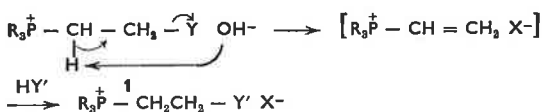
2. La réaction d'aziridines, ylures d'azométhine potentiels, avec les ylures de soufre est étendue à de nouveaux composés et conduit à des azétidines diversement substituées. La décarbométhoxylation de ces derniers composés à l'aide de la pipéridine permet la synthèse de nouvelles azétidines.

3. La réaction des mêmes aziridines avec les carbanions halogénés (exemple bromomalonate de méthyle) conduit également à des azétidines. La réactivité de ces carbanions halogénés est comparée à celle des ylures de soufre.

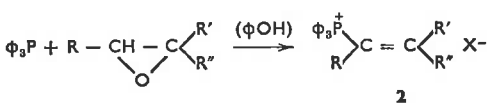
(Groupe de recherches de physicochimie structurale, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cedex).

17. *Hydrolyse basique de sels de phosphoniums,*  
par MM. H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman.

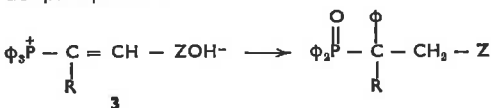
Les sels de phosphoniums 1, comportant certains substituants (Y = OH, OAc, O $\phi$ , SEt) sur le carbone en  $\beta$  de l'atome de phosphore sont décomposés par hydrolyse basique suivant un mécanisme E<sub>2a</sub>, qui diffère du mécanisme S<sub>N</sub>2P classique par le site d'attaque de l'ion hydroxyde :



L'étude de ce mécanisme E<sub>2a</sub> a permis de mettre au point une nouvelle synthèse des sels de vinylphosphoniums 2 par réaction des phosphines tertiaires avec les époxydes :



L'hydrolyse basique des sels de vinylphosphoniums 2 et 3 et la possibilité de migration d'un groupe phényle (mécanisme S<sub>N</sub>2P mig.) ont été étudiées en fonction des substituants Z (Z = alkyle, aryle, OR, SR, PR<sub>2</sub>), ainsi que des substituants sur le carbone en  $\alpha$  de l'atome de phosphore :



(Laboratoire de chimie organique E.N.S.C.M., 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex).

18. *Action d'organolithiens sur des phosphates et phosphoramidates allyliques. Applications en synthèse,*  
par MM. B. Corbel, J. P. Paugam et G. Sturtz.

Les phosphates et phosphoramidates d'allyle subissent de la part des organolithiens une substitution électrophile.

Suivant le dérivé organométallique, le cours de la réaction peut évoluer selon une prototropie ou une transposition.

L'oxanion phosphonate peut être le siège d'une nouvelle attaque électrophile pour donner un bianion.

Nous développerons les potentialités synthétiques de celui-ci.  
(Laboratoire de chimie hétéroorganique, U.E.R. Sciences, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex).

19. *Étude structurale d'un complexe du fer carbonyle avec la 2-mercapto pyridine,*  
par MM. G. Le Borgne et D. Grandjean.

Le complexe de formule brute C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>, préparé par action de Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> sur la 2-mercapto-pyridine, cristallise dans le système monoclinique (a = 9,053 Å; b = 10,812 Å; c = 29,27 Å;  $\beta$  = 97,02°), groupe spatial P 2<sub>1</sub>/n, Z = 4. La structure a été affinée jusqu'à un facteur R de 0,041 pour 2 089 réflexions indépendantes. Les intensités ont été enregistrées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4.

La structure moléculaire contient quatre atomes de fer liés deux à deux, ces liaisons étant pontées par des atomes de nature différente et présentant, de ce fait, des longueurs significativement différentes. De plus, un seul des deux cycles pyridine conserve un atome de soufre substitué en position 2, l'autre atome de soufre se trouvant tétra-coordiné aux quatre atomes de fer.

(Université de Rennes, Laboratoire de cristallographie, U.E.R. « Structure et Propriétés de la Matière », Avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cedex).

20. *Effet « trans » de la liaison multiple niobium-oxygène dans des oxochloro(dicétonato)niobates V,*  
par MM. R. Kergoat et J. E. Guerschais.

La possibilité de faire subir une hydrolyse ménagée au pentachlorure de niobium NbCl<sub>5</sub> a conduit par action de  $\beta$ -dicétones de formule

générale R — CO — CH<sub>2</sub> — CO — R' à isoler des oxochlorodicétononiobates V contenant l'ion [NbOCl<sub>3</sub>(dicet)]<sup>-</sup> (dicet : base conjuguée d'une  $\beta$ -dicétonone). La stéréochimie autour de l'ion métallique de transition est discutée. Des études par résonance magnétique nucléaire du fluor (<sup>19</sup>F) et du proton (<sup>1</sup>H) permettent de choisir dans certains cas l'arrangement relatif des différents coordinats. On met en évidence un fort effet « trans » de la liaison multiple niobium-oxygène terminal.

(Laboratoire de chimie minérale, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex).

21. *Études conformationnelles et interprétation de propriétés physico-chimiques à l'aide de la méthode de Hückel étendue aux électrons de valence s, p et d,*  
par M. Guérillot.

La méthode E.H.T. est une méthode non itérative, donc d'un coût d'exploitation réduit. Sa mise en œuvre suppose la connaissance d'une géométrie moléculaire. Lorsque celle-ci est inconnue, le recours à une géométrie standard au sens de Pople ne laisse indéterminés que les angles de torsion et les tensions éventuels. Nous avons pu vérifier que l'étude de la variation de l'énergie totale, y compris la correction électrostatique de Schuster, permettait la détermination de ces paramètres géométriques.

La méthode E.H.T. fournit alors une distribution de charges nettes, vraisemblablement homothétique de la distribution réelle, mais, en raison de son caractère non itératif, en exagère les différences. Nous avons pu vérifier, sur de très nombreux composés appartenant à des séries très diverses, que la relation

$\mu_{\text{calc}} = 0,43 \mu_{\text{exp}}$   
conduit à un accord très satisfaisant avec l'expérience.

Cette étude nous a permis, en outre, de formuler une procédure d'optimisation des paramètres de certains atomes au travers d'un calcul itératif.

La méthode E.H.T. permet la détermination d'une énergie moléculaire et, de ce fait, l'étude d'équilibres chimiques, tels que les forces acides. Ceci implique le calcul de l'énergie de solvation, dont nous avons proposé une détermination adaptée à la méthode E.H.T.

Les calculs ont porté sur les séries substituées du méthane, du benzène, de l'acide benzoïque, de l'acide diphenique, de la diphenimide, du bicyclo[2.2.2]octane et du ferrocène. Dans tous les cas, les moments dipolaires et les forces acides ont été interprétés de façon très satisfaisante.

Le programme E.H.T. utilisé, permettant des calculs sur base s, p, d et incluant les différentes corrections envisagées, est en cours de publication au Quantum Chemistry Program Exchange.

(Laboratoire de chimie théorique, Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cedex).

22. *Obtention et structure du séléniure NbSe<sub>3</sub>,*  
par MM. A. Meerschaut et J. Rouxel.

Nous avons préparé NbSe<sub>3</sub> à partir des éléments pesés en quantité stœchiométrique, en tube scellé de silice, à 700 °C pendant 15 jours. NbSe<sub>3</sub> se présente sous forme de touffes fibreuses. Un cristal a été étudié sur diffractomètre automatique CAD 3 Nonius.

NbSe<sub>3</sub> cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial Pm : Z = 6

a = 10,006 Å; b = 3,478 Å; c = 15,626 Å = 109°30'

la structure a été déterminée à partir de 433 réflexions indépendantes. Le facteur de reliabilité s'abaisse à la valeur de R = 0,048 en fin d'affinement.

La structure peut se décrire sur la base d'un ensemble de prismes à base triangulaire se développant parallèlement à l'axe b. Le niobium présente une coordination trigonale prismatique : chaque atome de niobium est donc entouré de 6 atomes de sélénium. L'atome de Nb est également coordiné avec deux autres atomes de Se se trouvant dans le même plan que lui-même. Une discussion est faite dans le cadre général des chalcogénures de niobium.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences, Nantes).

23. *Stéréochimie de quelques nitrato-complexes de métaux de transition avec des anions organophosphorés,*  
par Mlle M. Th. Youinou et M. J. E. Guerschais.

La liaison du coordinat nitrato à des ions métalliques pose en général des problèmes stéréochimiques intéressants dont l'origine peut être reliée aux différences de comportements susceptibles de se manifester dans un complexe. Qu'il soit bidentate symétrique ou dissymétrique, monodentate ou ponté, l'identification du mode de liaison n'est pas toujours aisée et les déductions basées sur la stéréochimie globale par l'étude des données spectroscopiques dans le visible en particulier ont parfois induit certains auteurs en erreur. Cependant, si les hypothèses relatives au nombre de coordination ne se sont pas toujours avérées exactes, la stéréochimie d'ensemble correspond en général à la géométrie globale décrite après étude par diffraction X. Le but de ce travail était de déceler le comportement de l'ion nitrato dans des complexes du type [Me(NO<sub>3</sub>)L] avec Me<sup>II</sup> = Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> et les conséquences de la liaison à l'ion métallique de l'anion

$\gamma$ -amino  $\beta$ -cétophosphonate

$L = [(C_2H_5O)_2POCHCOCH_2R]^-$   
avec  $R = N(CH_3)_2, N(C_2H_5)_2, N(CH_3)_4, N(CH_2)_5$

Les résultats permettant la caractérisation de quelques complexes seront exposés.

(Laboratoire de chimie minérale, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex).

## Communiqués S.C.F.

### Division de chimie analytique

#### Table ronde sur la chromatographie liquide

Les personnes qui désirent se procurer le compte rendu de la « Table ronde sur la chromatographie liquide » qui s'est tenue à Lyon, les 13 et 14 mars 1974, peuvent s'adresser à M. A. Lamotte, Laboratoire de chimie analytique, E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre, 69100 Villeurbanne (prix : 30 F).

Les chèques sont à libeller au nom de M. Alain Lamotte (sans mettre d'adresse).

#### Session d'initiation à la chromatographie liquide

Le Laboratoire de chimie analytique de l'E.S.C.I. de Lyon signale qu'il organise une session d'une semaine (du 24 au 28 juin 1974) d'initiation et perfectionnement en chromatographie liquide (cours, discussions libres, manipulation sur divers appareils). Les frais de participation à cette session (1 000 F) peuvent être déduits de la taxe payée pour la formation permanente.

En raison du nombre limité de places, les personnes intéressées doivent contacter très rapidement M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique, E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre, 69100 Villeurbanne.

### Division de chimie organique

#### Le Groupe d'étude de la chimie des glucides

##### Le passé

A l'instigation de M. Mester, un Groupe d'étude de la chimie des glucides a été créé en 1970 sous l'égide de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie Biologique. A l'origine, « il entrait dans le cadre de la Division de chimie organique et avait pour but de réunir les chimistes des glucides et tout autre membre de la Société Chimique de France s'intéressant à la chimie des glucides ». La première réunion du Groupe a eu lieu le 17 avril 1970 dans les locaux de l'A.D.E.R.P. à la Faculté des Sciences d'Orsay et l'extrait suivant du procès-verbal de cette réunion apporte quelques informations sur ses activités et sur ses buts :

« M. le Professeur A. Horeau, Président de la Division de chimie organique de la Société Chimique de France a ouvert la séance en présence de 24 membres du Groupe. Il a exposé les raisons qui ont conduit à la création du groupe. »

« Les fonctionnaires du Groupe ont été élus à l'unanimité pour deux ans : M. le Professeur L. Mester, Président; M. le Professeur F. Percheron, Secrétaire du Groupe. »

« Ensuite, le président élu a exposé le programme du Groupe :

(1) Invitation d'un conférencier chaque trimestre. Les conférences seront suivies d'un déjeuner et d'une réunion du Groupe.

(2) Coordination des réunions des Groupes anglais et français. Chaque année en Avril, comme jusqu'ici, le Groupe anglais organisera des réunions où les membres du Groupe français participeront aussi nombreux que possible. En Septembre, c'est le Groupe français qui organisera chaque année des manifestations, où nos collègues anglais prendront part. »

« M. le Professeur A. B. Foster, Président du Groupe anglais a transmis les meilleurs souhaits de son Groupe pour l'activité du Groupe français. M. Foster a été élu à l'unanimité premier membre d'honneur du Groupe. »

« M. le Professeur Horeau a rappelé que le Conseil de la Société Chimique de France a accepté le principe, permettant aux membres de la Société de Chimie Biologique et d'autres sociétés savantes, d'être membre du Groupe sans appartenir à la Société Chimique de France. Ce principe pourrait aussi résoudre le problème des publications dans le Bulletin de la Société Chimique de France et dans le Bulletin de la Société de Chimie Biologique, problème évoqué par M. le Professeur F. Percheron. »

Jusqu'à présent, aucune cotisation n'a été exigée et il suffisait, pour devenir Membre du Groupe, d'en adresser la demande à L. Mester.

##### Le présent

Actuellement, le Groupe compte 69 membres qui sont aussi bien des chimistes organiciens que des chimistes orientés vers la biologie

et la biologie moléculaire. Ce mariage est excellent et, à cet égard, les extraits ci-dessous d'un récent rapport du Professeur J. E. Courtois expriment bien « la situation actuelle du problème des symposiums sur la Chimie des Glucides ». Ces textes ont, en outre, le mérite de préciser la philosophie du Groupe et d'apporter quelques informations complémentaires :

« Depuis 1960, des symposiums (nationaux et internationaux) groupent à la fois les chimistes plus orientés sur la chimie organique, et ceux plus orientés vers la biologie. Lors de la réunion de Birmingham, il fut longuement discuté du problème de la participation aux symposiums, et il fut reconnu que c'était une excellente occasion de réunir ces deux groupes de chimistes. L'on peut dire que dans cette chimie des glucides, il n'y a pas d'organiciens qui ne soient appelés à considérer des problèmes biologiques, et inversement, des biologistes qui n'aient pas besoin d'une partie chimique importante. »

« Quelques exemples peuvent, en effet, montrer l'interpénétration de la chimie organique et de la biochimie dans le domaine des glucides. 1. A l'heure actuelle, de nombreux spécialistes dans la chimie de synthèse, s'efforcent de reproduire des antibiotiques constitués principalement de dérivés de sucres, et de synthétiser des corps analogues possédant des propriétés antibiotiques. Ces antibiotiques sont, le plus souvent, des inhibiteurs d'enzymes, car ils présentent une parenté de structure avec les principaux oses et dérivés des métabolismes généraux.

2. D'autres spécialistes de la chimie de synthèse s'efforcent de préparer des analogues de nucléosides avec des sucres distincts du ribose et du désoxyribose; ou encore avec ces deux pentoses associés à des bases diverses. Certains de ces corps ont, en effet, des propriétés antimitotiques et antivirales, et quelques-uns ont été employés dans le traitement de certaines formes de cancer.

3. La synthèse de saccharides et de glycosides est indispensable pour établir la spécificité des glycosidases.

4. L'établissement de la structure des oligosaccharides et polysaccharides fait appel à un ensemble de techniques. Certaines purement chimiques comme la perméthylation suivie d'hydrolyse. D'autres enzymatiques pour étudier l'hydrolyse partielle et établir la structure des corps obtenus. Il est enfin, maintenant, venu s'y adjoindre de plus en plus, des techniques physiques et les méthodes générales d'étude des hauts polymères. »

« Lors d'un dîner groupant un certain nombre de participants de Birmingham, il y eut une longue discussion pour savoir si ceux qui s'intéressent au problème de la chimie des glucides étaient des organiciens ou des biochimistes, et le Professeur Stacey proposa que nous adoptions la solution de moyenne de « Carbohydrate Chemist ». C'est donc ce terme qui fut appliqué aux congrès ultérieurs. »

« Les participants à ces congrès furent incités à créer des groupements nationaux réunissant les « Carbohydrate Chemists ». C'est ainsi qu'en 1970, la Société Chimique de France et la Société de Chimie Biologique prirent la décision de créer un groupe commun des glucides qui se réunit chaque année régulièrement à l'automne. Le premier Président en fut L. Mester, avec F. Percheron comme Secrétaire, et lors de la réunion de septembre dernier à Paris, c'est le Professeur Montreuil de Lille qui fut désigné comme Président. »

M. Montreuil assume donc, depuis septembre 1973, la Présidence du Groupe d'étude de la chimie des glucides, aidé par 2 secrétaires, Mlle Geneviève Spik et M. Bernard Fournet.

En outre, un Comité chargé de l'élaboration des « Journées de septembre » a été créé lors de la même réunion. Il est composé, outre le Président, de MM. J.-E. Courtois, Gero et Sinay, auxquels se sont adjoints MM. Defaye et Bourrillon.

##### Le futur

Les prochaines Journées des glucides auront lieu du 16 au 18 septembre 1974 (voir annonce ci-dessous) à la Faculté des Sciences de Villeneuve-d'Ascq. Au cours de la séance plénière, sera discuté de l'avenir du Groupe qui devrait, avant tout et dans un premier temps, faciliter les échanges nationaux. C'est pourquoi, une prospection systématique est actuellement engagée afin de dresser un catalogue complet des laboratoires publics et privés qui s'intéressent aux glucides, avec leurs spécialités techniques et leurs thèmes de recherche, dans le dessein de l'édition en tirage off-set à bon marché. Tout chercheur désireux de s'inscrire au Groupe d'Étude de Chimie des Glucides est prié d'adresser sa demande à M. J. Montreuil, Université des Sciences et Techniques de Lille I, Laboratoire de chimie biologique, B.P. n° 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq.

Dans un second temps, il serait intéressant d'étendre ces échanges au plan européen, sous la forme, par exemple, de « post meetings » lors des Congrès de la F.E.B.S.

#### Journées des glucides 1974

Les Journées des glucides 1974 seront organisées du 16 au 18 septembre à l'Université des Sciences et des Techniques de Lille par le Groupe d'étude de chimie des glucides, sous le patronage de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie Biologique. Les communications, d'une durée de 20 à 30 minutes (discussion

comprise), sont préférentiellement souhaitées dans les thèmes suivants : *Méthodologie analytique et structurale.*

*La désamination en chimie des glucides.*

*Réaction d'affinité en chimie et en biochimie des glucides.*

*Antibiotiques et antimétabolites glucidiques.*

*Glucides et glycoprotéides des milieux d'excrétion.*

Date limite d'inscription : 31 mai 1974.

Date limite d'envoi des résumés (1 page dactylographiée) : 15 juin 1974.

Frais d'inscription : Assistants et Attachés : 20 F; Maîtres-Assistants et Chargés : 30 F; Professeurs et Maîtres : 40 F.

Logement et repas en résidence universitaire (15 F par nuit; 12 F par repas).

Renseignements : J. Montreuil, G. Spik ou B. Fournet, Université des Sciences et Techniques de Lille I, Laboratoire de chimie biologique, B.P. n° 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq. Tél. 56.92.00, poste 2455.

## Journées de chimie organique d'Orsay 1974

Les Journées de chimie organique 1974 se tiendront dans les locaux de l'Université de Paris-Sud à Orsay le mercredi 18, le jeudi 19 et le vendredi 20 septembre. 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, séance qui aura lieu le mardi 17 septembre après-midi à la Maison de la Chimie, à Paris. Des conférences seront prononcées par MM. E. Eliel, A. Horeau et L. Velluz.

Six conférences, des exposés de travaux sur les thèmes : *radicaux et chimie organique biologique* et des séances de communications sont prévus pour les Journées du 18, 19 et 20 septembre. Nous sommes déjà assurés de la participation des conférenciers suivants : MM. B. Belleau, G. Cauquis, J. K. Kochi, G. Nominé, G. Quinkert et G. Stork.

Les communications seront groupées par thèmes afin de faciliter les contacts et discussions entre chercheurs d'une même spécialité. Les thèmes suivants sont proposés : *chimie organique théorique, chimie organique physique, mécanisme de réactions, synthèse générale, radicaux organométalliques, stéréochimie, produits naturels, chimie organique biologique, photochimie et chimie macromoléculaire.* Les auteurs de communications sont priés d'indiquer sur la fiche du résumé à quel thème se rapporte, selon eux, le sujet du travail présenté.

Il est souhaitable que seuls des résultats originaux soient présentés et que lorsqu'un même laboratoire soumet plusieurs communications, un ordre de préséance soit proposé.

La durée des communications sera de l'ordre de 20 minutes, discussion comprise. Les textes (titre et résumé suffisamment explicites de 20 lignes dactylographiées) devront parvenir à M. J. C. Depey, Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, avant le vendredi 21 juin, *déla* de rigueur et présentés suivant le modèle ci-dessous.

Un accusé de réception sera envoyé pour chaque demande, dans la seconde quinzaine de Juillet. Vous trouverez à la fin de ce fascicule (page 55) la fiche d'inscription à ces Journées.

## Modèle de présentation des résumés

Les résumés des communications destinés aux Journées d'Orsay (et à toutes réunions de la Société Chimique de France) doivent être présentés de la façon suivante *en respectant les « blancs » du modèle :*

*Journées de chimie organique  
Orsay, 18-20 septembre 1974.*

a) *Titre de la communication souligné* (éviter d'écrire le texte en lettres capitales).

b) *Noms des auteurs précédés de M., Mme, Mlle ou MM. ... et des initiales des prénoms, le tout souligné.*

c) Texte de la communication, d'une vingtaine de lignes au maximum, il sera séparé du nom des auteurs par un double interligne. Éviter de souligner les mots.

Les composés chimiques doivent être désignés par des chiffres arabes soulignés.

Les formules développées doivent être dessinées avec le plus grand soin.

d) *Éventuellement, la bibliographie, séparée du texte par un double interligne, doit être présentée conformément aux règles du Bulletin de la S.C.F. : noms des auteurs, titre de la revue souligné, année, numéro du tome doublement souligné, pages.*

e) *Entre parenthèses et souligné, indiquer l'intitulé du laboratoire et son adresse complète, en évitant d'écrire le texte en capitales.*

## Division de l'enseignement de la chimie

### L'enseignement de la chimie en Europe

Les divisions de l'enseignement de la « Fédération Européenne des Sociétés Chimiques » (F.E.C.S.) se sont organisées en un « Committee

on Chemical Education in Europe » (C.C.E.E.) qui s'est déjà réuni deux fois : l'une à Paris le 7 septembre 1973, l'autre à Francfort-sur-le-Main le 26 avril 1974. La première était une réunion exploratoire. Lors de la seconde, des projets de travaux ont été élaborés. Elle s'est tenue dans les locaux de la « Gesellschaft deutscher chemiker ». Étaient représentés :

U.N.E.S.C.O. (H. A. Føke, Unesco, Paris);

I.U.P.A.C. (R. M. Ratliffe, Oxford, U.K.);

Allemagne (Mlle U. Hofacker, Munich);

Angleterre (M. Frazer, Norwich et P. J. Farago, Londres);

Belgique (P. Sloomaker, Louvain);

France (H. Latreille, Lyon);

Pologne (A. Gorski, Varsovie);

Yougoslavie (Mme A. Kornhauser, Lubiana).

Il a été décidé de demander au Dr. D. P. den Os (La Haye) d'élaborer un document pour mieux informer le grand public de ce qu'est la chimie.

Sur un projet de MM. Frazer et Farago, il a été décidé de réaliser une étude sur l'enseignement de la chimie en Europe, Europe étant entendu au sens géographique large du terme incluant jusqu'à l'U.R.S.S. Cette étude sera surtout consacrée à définir les buts à atteindre par l'enseignement, ce ne sera pas un catalogue de programmes et de méthodes d'enseignement. Surtout axée sur l'enseignement supérieur, elle couvrira cependant les enseignements non universitaires et aussi le secondaire et même l'école élémentaire, car en Yougoslavie par exemple, la chimie est enseignée aux jeunes enfants. Cette publication prévue pour 1975, veut servir de mine d'idées, y compris pour les pays en voie de développement.

Pour connaître chaque pays dans son dynamisme et son actualité, le Comité doit s'appuyer sur un réseau de correspondants passionnés et actifs (actifs en anglais) qu'ils soient dans l'industrie ou dans l'enseignement. Il s'adressera évidemment aux membres du « Committee on Teaching of I.U.P.A.C. » et aux participants du « Congrès International de Wrocław » en 1973. Tous les concours individuels sont également les bienvenus : envoyez vos noms et adressez à M. Latreille, I.N.S.A., Chimie 401, 69621 Villeurbanne.

## Section d'Orléans

### Journée sur l'application de l'E.S.C.A.

La Section d'Orléans et le G.A.M.S. organisent pour le jeudi 3 octobre 1974, une journée d'étude sur l'application de la spectrométrie de photoélectrons (E.S.C.A.). La réunion aura lieu à l'U.E.R. des Sciences d'Orléans. Pour tous renseignements, s'adresser à M. Blaise, Laboratoire de chimie du solide, U.E.R. des Sciences, 45045 Orléans Cedex. Tél. (35) 66.07.25 (poste 681).

## Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

Mlle Bacquet Cathy, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Normant et Villiers).

MM. Blaise Christian, docteur ès sciences (MM. Neel et Lochon).

Boubel Jean-Claude, assistant (MM. Delpuech et Granger).

Brié Michel (MM. Michel et Pannetier).

Bricourt Jacques, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).

Brunat William, ingénieur (MM. Lichtenberger et Donnet).

Chevalier Patrick, assistant (MM. Rouxel et Tournoux).

Courteix Claude, docteur en chimie (MM. Godfroid et Wolhowki).

Crommely, ingénieur (MM. Étienne et Malafosse).

Delay Alain, docteur ès sciences (MM. Feschotte et Lerch).

Demaret Alain, assistant (MM. Guerin et d'Yvoire).

Demortier Yves, docteur en sciences (MM. d'Aguirre et van Tiggelen).

Dietsch Gabriel (MM. Bauer et Rosset).

Dieudonné Robert, ingénieur (M. Maréchal et Mlle Devaud).

Fernandez-Aharez (MM. Michel et Pannetier).

Floc'h Robert, assistant (MM. Sparfel et Lebaut).

Folcher Gérard (MM. Michel et Pannetier).

Follet Michel (MM. Daunis et Jacquier).

Friedli Claude, ingénieur chimiste (MM. Feschotte et Lerch).

Gérard François, assistant ingénieur (MM. Miginiac et Daviaud).

Glibert Jacques, docteur ès sciences (MM. van Tiggelen et van Brandt).

Mme Gosselet Martine, assistant (MM. Buvet et Périchon).

MM. Guiraud Roland, assistant (MM. Gilot et Aubry).

Habib-Labib Georges, professeur (MM. Cordier et Jung).

Hajal Issam Jean, professeur (MM. Michel et Pannetier).

Heindl Rudolf, ingénieur (MM. Loriers et Dominé).

Hennion Jean, assistant (MM. Tridot et Nicole).

Henry Eugène, maître en sciences (MM. Elguero et Tarrago).

Herlem Denyse, chargée de recherches (M. et Mme Khuong-Huu).

Hervé Gilbert, maître assistant (Mme Deltcheff et M. Contant).

Hubert Philippe-Henri, docteur ès sciences (MM. Paris et Cohen).

Hubert-Brière Yves, ingénieur (M. et Mme Khuong-Huu).

Huyge-Tiprez Gérard, maître assistant (MM. Tridot et Nicole).

Jarjoui Milad (MM. Teichner et Gravelle).

Mme Kermarec Maggy, chargée de recherches (MM. Delafosse et Michel).



MM. Khalife El-Saleh Mohamed (MM. Rouzaud et Giral).  
 Kummer Jean-Pierre, ingénieur chimiste (MM. Feschotte et Lerch).  
 Le Baut Guillaume, maître assistant (MM. Sparfel et N'Guessan).  
 Le Merrer Yves (Mlle Ficini et Depezay).  
 Le Moullec Yvon (M. Maréchal et Mlle Devaud).  
 Mme Madec-Ogez Marie-Claude (M. Maréchal et Mlle Devaud).  
 M. Mehrain Morteza, maître assistant (MM. Mascherpa et Habibi).  
 Mme Mery Josiane, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Cartraud et Cointot).  
 M. Pelerin Joël, ingénieur docteur (MM. Hatterer et Kessler).  
 Mme Pellissier Nicole, assistant (Mme Laurent et M. Mison).  
 MM. Ploquin Jean, professeur (MM. Sparfel et Le Baut).  
 Revest Lucien, ingénieur (M. Maréchal et Mlle Devaud).  
 Revial Gilbert (Milles Ficini et Touzin).  
 Mlle Rio Maryvonne, assistant (MM. Sturtz et Guglielmetti).  
 MM. Royer Jacques (M. Vilkas et Mme Bengelmans).  
 Schifter Isaac (MM. Germain et Joly).  
 Sellier Jean-Yves, ingénieur (MM. Kikindait et Marin).  
 Serratrice Guy, assistant (M. Bianchin et Mme Villernaux).  
 Soula Gérard, docteur ès sciences (MM. Perthoux et Schivachhofer).  
 Mme Tsourkas Panayota, ingénieur chimiste (MM. Sekiguchi et Monjol).  
 MM. Vandewalle Yves, assistant (MM. Tridot et Nicole).  
 Vecchionacci Jean-Paul, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Graff et Canévet).  
 Vidonne Alain, assistant (MM. Théobald et Mercier).  
 Wolfhugel Jean-Louis (MM. Michel et Pannetier).

Le 15 avril 1974.

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Arzoumanian Henri, chargé de recherche (MM. Dou et Gallo)  
 Bitoun Joseph, docteur en pharmacie (MM. Girard et Chapat).  
 Mme Boige grain Rose-Anne (MM. Fross et Castro).  
 MM. Braun Gérard, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).  
 Diab Youssef (MM. Laurent et Mison).  
 Feugier André (MM. Apparu et Barrelle).  
 Khazarian Jean-Simon (M. Azzaro et Mlle Duval).  
 Louvat Bernard (MM. Kuhry et Heitz).  
 Ofenberg Hary, maître assistant (MM. Lucquin et Lablache-Combiér).  
 Patoiseau Jean-François (MM. R. et J. C. Jacquesy).  
 Reboul Olivier (MM. Villieras et Normant).  
 Terol Alain, assistant (MM. Granger et Chapat).

Le 13 mai 1974.

## Nécrologie

### Notice sur la vie et l'œuvre du Professeur Pierre Souchay



Le mardi 5 février 1974, notre collègue et ami Pierre Souchay, Vice-Président de la Société Chimique de France, était enlevé à l'affection des siens à l'âge de 59 ans; frappé brutalement, quelques jours auparavant dans son laboratoire, il ne devait plus revoir sa maison du Vésinet.

Originaire de la Sarthe, où il avait effectué de brillantes études, il venait à Paris pour obtenir une licence de sciences physiques et était admis en deuxième année à l'Institut de Chimie de Paris (devenu l'E.N.S.C.P.) en 1937 et en sortait deuxième en 1938. Il rentrait alors au Laboratoire de chimie A de la Sorbonne auprès du Professeur Guichard et s'initiait à la recherche en préparant un diplôme d'études supérieures sous la direction du Professeur Max Geloso.

Après avoir participé à l'effort universitaire pour la Défense Nationale en 1939-1940, il était nommé en 1941 assistant au P.C.B., puis aux travaux pratiques de chimie générale et devenait chargé de recherches au C.N.R.S. après avoir soutenu sa thèse de Doctorat ès sciences physiques en 1945.

Nommé Maître de conférences à l'Université de Rennes en 1949, il y restait 4 ans avant d'être rappelé à Paris et affecté au P.C.B. En 1959, ayant été élu au poste précédemment occupé par le Professeur Job, il était nommé professeur titulaire à titre personnel et accédait rapidement à la classe exceptionnelle (1966). Durant ces dernières années, il dispensait principalement un enseignement de thermodynamique et d'électrochimie en Maîtrise de chimie et de chimie minérale en C 4 et en D.E.A.

Depuis son retour à Paris, il prenait une part effective dans l'enseignement de la chimie physique à l'École Normale Supérieure de Saint-Cloud, à l'E.N.S.E.T. et à l'E.N.S.C.P., où il assurait également les lourdes charges du concours d'entrée.

D'une activité débordante, il participait à de nombreuses Commissions et devenait membre à plusieurs reprises du Comité consultatif des Universités et des Commissions nationales du C.N.R.S.

De nombreuses distinctions allaient bientôt récompenser son travail et ses mérites : Lauréat de la Société Chimique (Prix Le Bel 1949), Palmes académiques, Lauréat de l'Institut (Prix Lacaze 1962), etc.

Malgré les multiples occupations et la direction d'un laboratoire de recherche devenant de plus en plus lourde d'année en année, il trouvait le temps d'écrire plusieurs ouvrages devenus classiques :

Thermodynamique chimique (3 éditions successives: en 1961, 1964, 1968; 1 traduction espagnole).

Cinétique chimique (avec le Professeur Pannetier) en 1965 (1 traduction anglaise).

Polyanions et polycations, en 1963 (1 traduction américaine).

Équilibres et réactivité des complexes en solution (avec le Professeur Lefebvre, en 1969).

Ions minéraux condensés, en 1969.

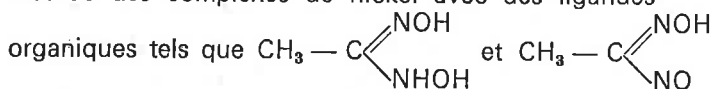
Mais c'est surtout dans le domaine de la recherche scientifique que s'épanouissent les qualités de notre collègue. Jusqu'au dernier jour son enthousiasme créateur s'était maintenu, qu'il communiquait à ses nombreux collaborateurs; directeur du laboratoire associé n° 146, il dirigeait personnellement une cinquantaine de chercheurs et participait activement à la vie scientifique des autres équipes du groupe. De nombreux scientifiques lui doivent leur formation parmi lesquels les professeurs Lefebvre et Schaal (Paris), Ostrowetsky (Orléans), Fleury et Devaud (Rouen), les docteurs Armand, Massart, Cadiot (M.), Gouzehr, etc.

Auteur de plus de 200 publications originales, le professeur Souchay s'intéressait plus spécialement à l'étude des complexes en solution à l'aide des techniques physicochimiques les plus modernes. Mais parmi celles-ci, la polarographie occupait une place de choix car il l'avait, pour la première fois en France, systématiquement appliqué dès 1943 tant en chimie organique qu'inorganique; son apport a été capital pour la résolution de nombreux problèmes très ardues comme celui posé par les isopolytungstates. Couplée à l'électrolyse à potentiel contrôlé, la polarographie a permis successive des hétéropolymolybdates et tungstates, qui constituent des systèmes redox remarquables par leur rapidité et dont l'utilité était bien connue en chimie analytique pour le dosage du phosphore; ces composés pour un degré de réduction suffisant présentent un type

de liaison supplémentaire : métal-métal, lorsque les centres métalliques sont assez proches.

En chimie minérale, le sujet principal des recherches a toujours concerné les espèces chimiques polynucléaires, comme les polyanions (paramolybdate  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ ), les hétéropolyanions (silicotungstates  $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ ), les polycations ( $[Be(OH)_3]^{3+}$ ), mais les études évoluaient ces dernières années, toujours en chimie de coordination, vers l'utilisation de ligandes organiques comme les acides amino polycarboxyliques. Parmi les résultats les plus importants obtenus dans la chimie du molybdène, du vanadium et du tungstène figurent la mise en évidence et l'étude d'espèces thermodynamiques instables de polytungstates, l'introduction de métaux de transition dans la structure des hétéropolyanions, la mise en évidence en solution de la valence IV du molybdène, la réduction progressive des atomes de molybdène et de tungstène des polyanions, l'élucidation de cas d'isomérisation propre à ces séries (modèle de Keggin).

L'étude des complexes de nickel avec des ligandes



qui forment un système Redox réversible a montré que le composé obtenu avec 1 mole de chaque ligande est beaucoup plus stable que ceux obtenus avec 2 moles de l'un ou l'autre ligande. Cette stabilité particulièrement remarquable de systèmes très peu connus semble due à l'échange d'électron entre la forme oxydée et la forme réduite par l'intermédiaire de l'ion métallique alors que le cas contraire de transmission par le ligande organique est beaucoup plus fréquent.

En chimie organique, l'application de la polarographie et de la réduction électrochimique à potentiel contrôlé a permis d'élucider les transformations des acides nitroniques, les cyclisations d'azo-oximes aliphatiques en triazoles-1,2,4 et de résoudre les problèmes posés par des dérivés hétérocycliques, les nitrocétones et les  $\beta$ -cétonitriles. Enfin, sur le plan de la chimie analytique organique, de nombreux résultats ont été obtenus sur les dérivés gem-halogénonitrés,  $\alpha$ -dinitrés éthyléniques et sur les composés présentant l'enchaînement  $-C-C-$  ou  $-C-C-$

$$\begin{array}{ccc} \parallel & \parallel & \parallel & \parallel \\ -O & N- & -N & N- \end{array}$$

De nombreuses invitations à des Congrès Internationaux pour des conférences plénières (Prague 1950, 1956; Stockholm 1962; Varsovie 1964, etc.) témoignaient de la renommée internationale de notre collègue, dont la disparition constitue une grande perte pour la recherche universitaire.

Robert Schaal.

## Compte rendu des séances des Sections régionales

### Section de Toulouse

Séances du vendredi 15 mars 1974

M. P. Courtot (Université de Brest) a présenté, le matin, une conférence intitulée : *Processus compétitifs de photoisomérisation chez les polyènes conjugués en relation avec les équilibres conformationnels.*

Au cours de la séance de l'après-midi les communications suivantes furent présentées :

*Étude cristallographique du di- $\mu$ -chloro-hexachloro-bis (éthyl-cyanoformate-N) dititanium (IV),*

par G. Constant, J. J. Cubaynes, J. C. Daran et Y. Jeannin.

Les nitriles (HCN,  $CH_3CN$ ,  $C_2H_5CN$ ) lorsqu'ils dissolvent les halogénures covalents des métaux de transition agissent comme des bases de Lewis, en se coordonnant au métal par le doublet libre de l'azote comme nous l'avons montré.

Afin de préciser la force du caractère donneur du groupement nitrile, il a paru intéressant d'entreprendre l'étude cristallographique d'un complexe obtenu à partir du cyanofomate d'éthyle; ce dernier présente en effet deux groupements donneurs potentiels, carbonyle et nitrile. Le complexe formé avec le tétrachlorure de titane est un dimère; deux atomes de titane sont liés par un double pont chlore. Ainsi chaque atome de titane est coordonné à cinq atomes de chlore, à l'atome d'azote du groupement nitrile, et non à l'atome d'oxygène du groupement carbonyle. Ceci permet donc de classer l'un par rapport à l'autre les pouvoirs donneurs de ces deux atomes engagés dans ces deux groupes fonctionnels; l'azote du groupement nitrile est plus donneur que l'oxygène du groupement carbonyle.

(Laboratoire de chimie de coordination du C.N.R.S., B.P. 4142, 31030 Toulouse).

*Obtention de coefficients de diffusion dans le mélange sulfate-disulfate de potassium fondu par deux techniques électrochimiques,*

par M. Comtat, F. Gomez et J. Mahenc.

Dans un mélange de sulfate et de disulfate de potassium fondu (95 % de disulfate), à la température de 425 °C, le coefficient de diffusion du vanadium (v) est déterminé par la technique de l'enclenchement potentiostatique de longue durée et par chronoampérométrie à intensité constante; les mesures sont réalisées sur des électrodes de platine planes ou cylindriques et nous montrons comment atteindre simultanément un coefficient de diffusion et une concentration d'espèce électroactive en solution. Les résultats obtenus par chronopotentiométrie sont exploités pour déduire quelques informations concernant la cinétique de réduction électrochimique du pentoxyde de vanadium dans le mélange de sels fondus.

(Laboratoire de chimie physique et électrochimie, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse).

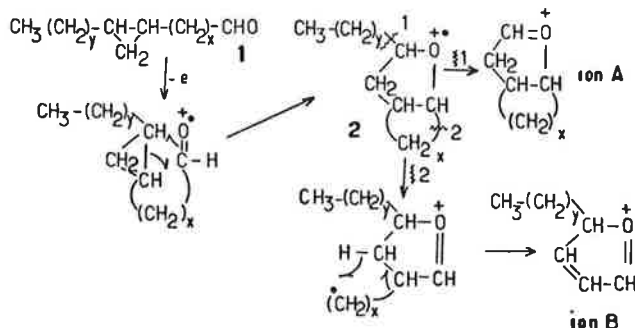
*Fragmentations des aldéhydes cyclopropaniques aliphatiques en spectrométrie de masse,*

par G. Puzo et J. C. Prome.

Nous avons étudié le spectre de masse d'aldéhydes cyclopropaniques aliphatiques de structure 1 et constaté la présence de deux pics intenses (appelés A et B) dont les analogues ne sont présents ni dans d'autres dérivés aliphatiques du cyclopropane, ni dans les aldéhydes aliphatiques saturés ou insaturés. L'intensité de ces pics est étroitement dépendante de la distance interfonctionnelle et devient très faible pour  $x = 7$ .

Par des marquages isotopiques, nous avons montré que l'ion A contient la fonction aldéhyde, la chaîne interfonctionnelle et les atomes du cyclopropane; l'ion B contient également la fonction aldéhyde et résulte de l'expulsion de la chaîne polyméthylénique  $x$  sur laquelle est transféré un atome d'hydrogène provenant, pour 60 %, du méthylène du cyclopropane. Pour expliquer ces résultats, nous proposons que, sous impact électronique, la molécule se cyclise en éther-oxydes bicycliques 2 dont les fragmentations conduisent aux ions A et B selon le schéma ci-après. Les implications de ce schéma hypothétique sont en accord avec les résultats expérimentaux, tant sur l'origine des atomes constitutifs des ions observés que sur les relations entre intensité des pics et distance interfonctionnelle.

Le fait que les deux ions répondent à la même formule générale  $[C_nH_{2n-3}O]^+$  et que leurs intensités sont dépendantes de  $x$  rend douteuse toute détermination de structure d'aldéhyde cyclopropanique effectuée sur le seul examen de son spectre de masse.



(Centre de recherche de biochimie et génétique cellulaires, Toulouse).

## Demandes et offres diverses

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1966-1972 inclus.

Bull. Soc. Chim. 1971-1972.

Écr. Soc. Chim. n° 199.

J.F. terminant ses études dans un I.N.S.A. (chimie indus.) cherche stage ou emploi rémunérés dans région Paris, période Juillet-Décembre 1974. Labo de préférence. Écrire Soc. Chim. n° 200.

A vendre :

Bulletin S.C.F., années 1946 à 1973, parfait état. Écrire à Soc. Chim. n° 201.

Maître assistant chimie Paris cherche collègue Montpellier intéressé par échange poste. Écrire S.C.F. n° 202.

A vendre :

Matériel d'exposition. Neuf avec garantie. 1 appareil d'analyse thermique différentielle Linseis, support, four et tête de mesure pour travaux de la température ambiante à + 1 550 °C.

1 dilatomètre Linseis complet pour température 1 550 °C.

1 thermobalance Linseis complète 1 550 °C.

1 enregistreur Linseis 2 voies à tracé continu avec contre-tension manuelle et automatique. Également disponibles avec ces équipe-

ments toutes les pièces de rechange souhaitées. Écrire S.C.F. n° 203.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1963-1973 inclus. Écrire Soc. Chim. n° 204.

Le Départ. de Recherche Fondamentale du C.E.N. de Grenoble recherche Chercheur confirmé (Docteur d'état) en biochimie, désireux animer groupe de recherche axé sur l'utilisation de la R.M.N. à la résolution de problèmes de biochimie. Ce travail serait effectué en coll. avec groupes de chimistes et physico-chimistes déjà utilisateurs des techniques de résonance magnétique. L'équipement est actuellement des spectromètres XL 100 Varian ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) F.T. et C.W., Cameca 250  $\text{MH}_2$  ( $^1\text{H}$ ) C.W. Écrire à : M. Daniel Dautreppe, Chef du Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex.

Le Département de Chimie de l'Université d'Ottawa (Canada) offre un poste de Professeur au niveau d'Agrégé (Associate Professor) ou d'Adjoint (Assistant Professor). Les candidats devront avoir une solide expérience en recherche sur les organométalliques. Seront également pris en considération les dossiers de candidats ayant des

intérêts en recherche dans un domaine interdisciplinaire rattaché aux organométalliques. Le candidat choisi participera à l'enseignement de Chimie générale ainsi qu'à d'autres cours de 2<sup>e</sup> (undergraduate courses) et de 3<sup>e</sup> cycles (graduate courses). L'enseignement se fera en anglais mais également en français : la faculté d'enseigner dans les deux langues constitue un avantage certain. Le salaire offert pourra aller jusqu'à \$ 17,500, suivant l'expérience du candidat. Le poste est offert de préférence à partir du 1<sup>er</sup> septembre 1974, mais il est possible de s'entendre sur une date convenant plus aux candidats. Les candidats devront adresser un curriculum vitæ complet ainsi que l'adresse de personnes pouvant les recommander à M. le Professeur H. H. Baer, Directeur, Département de Chimie, Université d'Ottawa, Ottawa, Canada K1N 6N5.

A vendre (ensemble ou séparément) : Bull. Soc. Chim. 1935-1954 (inclus) relié. Bull. Soc. Chim. 1955-1969 (inclus) relié. Bull. Soc. Chim. Biologique 1945-1970 (inclus) relié toile. Téléphoner à 577.28.38.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1926 à 1974 complet. Téléphoner à 702.74.44.

# Bulletin de la Société Chimique de France

mai-juin 1974

## SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

### CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

AGAMI (C.). Acidités et basicités en phase vapeur (Mise au point) .....	869
BESSERRE (D.) et TROQUET (M.). Éléments du calcul des moments électriques des molécules comportant un atome de phosphore trivalent .....	845
BESSERRE (D.) et TROQUET (M.). Moments électriques de quelques dérivés organo-phosphorés .....	852
COLLIN (J.-P.) et LAGRANGE (P.). Étude de la cinétique de décondensation basique de l'ion paramolybdate par la méthode du flux stoppé .....	773
COLLIN (J.-P.) et LAGRANGE (P.). Influence de la force ionique et de la température sur la cinétique d'hydrolyse de l'ion paramolybdate .....	777
CORBON (P.), BARBEY (G.), DUPRÉ (A.) et CAULLET (C.). Oxydation électrochimique de la tétraphényl-1,3,4,5 $\Delta$ pyrazoline .....	768
COUTURIER (Y.) et PETITFAUX (C.). Composition et stabilité des complexes cuivriques et cuivreux d'amines pyridiniques. III. — Cas de la 2-aminométhylpyridine et de la 2-(2-aminoéthyl)pyridine en milieu acide .....	855
COUTURIER (Y.) et PETITFAUX (C.). Composition et stabilité des complexes cuivriques et cuivreux d'amines pyridiniques. IV. — Complexes cuivriques hydroxylés de la 2-aminométhylpyridine .....	863
DA SILVA (J.-C.) et MARÉCHAL (E.). Polymérisation cationique de monomères dérivés du propényl benzène. I. — Préparation des monomères .....	779
DELAY (A.), FRIEDLI (C.) et LERCH (P.). Comportement thermique et composition des phosphates calciques basiques de Ca/P molaire inférieur ou égal à 3/2 .....	828
DELAY (A.), FRIEDLI (C.) et LERCH (P.). Comportement thermique et composition des phosphates calciques basiques de Ca/P molaire supérieur à 3/2 .....	839
DUJ (G.), BERTIN (F.) et THOMAS-DAVID (G.). Contribution à l'étude des complexes du béryllium. IV. — Célhation des ions $Be^{2+}$ par différents aminoacides: glycine, $\beta$ -alanine .....	793
GALEA (J.), FERRONI (G.), ANTONETTI (G.) et ROMANETTI (R.). Étude potentiométrique des équilibres de dissociation et de condensation du système dichromate-hydrogènochromate-chromate de sodium dans les milieux eau-acétone-perchlorate de sodium, à 25 °C .....	785
HALLE (J.-C.) et FILLEUX-BLANCHARD (M.-L.). Étude par résonance magnétique nucléaire de polynitrodiphénylaminés substitués. Relations avec les constantes d'acidité .....	797
HITZKE (J.) et GUION (J.). Préparation de dérivés perhalogénés aromatiques polyfluorés par réaction d'échange d'halogène, utilisant une phase sel fondu .....	811
KIRSCH (C.), THIROT (G.) et CAULLET (C.). Relations quantitatives entre structure et réactivité. II. — Étude des constantes de dissociation acide/base de naphthalène-sulfonamides substitués, à l'aide des facteurs de Thirot ..	765
LANGLOIS (M.-C.) et DEVAUD (M.). Étude des complexes éthyltrichlorostannane-ion sulfure .....	789
LANTELME (F.) et CHEMLA (M.). Formation d'oxyde azotique au cours de l'électrolyse des chlorures alcalins .....	762
LEMERLE (J.), MAGDELENAT (H.) et LEFEBVRE (J.). Interactions polysaccharide. Cations alcalino terreux: mise en évidence au cours des mesures de la masse molaire et du coefficient de diffusion du sulfate de chondroïtine .....	753
LIBERT (M.) et CAULLET (C.). Oxydation électrochimique d'une série de N-alkyl tétraaryl-2,3,4,5 pyrroles dans le nitrométhane .....	800
LIBERT (M.) et CAULLET (C.). Oxydation électrochimique du tétraphényl-2,3,4,5 furanne dans le nitrométhane ....	805
LUMBRISO (H.), BERTIN (D. M.) et FROYEN (P.). Moments électriques et conformation des molécules. XI. — Acyl-méthylène-triphénylphosphoranes et -triphénylarsénanes.	819
MEHRAIN (M.), DUCOURANT (B.), FOURCADE (R.) et MASCHERPA (G.). Étude par radiocristallographie et spectroscopie de vibration des tétrafluoroantimonates III $MSbF_6 M = Rb^+, Cs^+, MN_4^+, Tl^+$ .....	757
POTVIN (C.) et PANNETIER (G.). Synthèse de nouveaux composés oléfiniques du ruthénium $[RuC_2(amine)_2(diene)]$ et $[RuClH(amine)_2(diene)]$ (Note de laboratoire).	783
RAT (J. C.), VILLERMAUX (S.) et DELPUECH (J. J.). Solvation ionique dans des milieux hydroorganiques. II. — Sur la validité de l'hypothèse extrathermodynamique de l'égalité des potentiels de transfert des ions tétraphénylborate et tétraphénylarsonium .....	815
VOLAIRE (M.), VITTORI (O.) et PORTHULT (M.). Étude de la réduction du tellure IV en milieu perchlorique par polarographie classique, à tension alternative surimposée et par voltammétrie cyclique .....	823

# SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

## CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

ESCALE (R.) et VERDUCCI (J.). Facteurs influençant la tautomérie cycle-chaîne (Mise au point) .....	1203		
AMICE (Ph.) et CONIA (J. M.). Étude des petits cycles. (XXXII <sup>e</sup> Mémoire). La cycloaddition des céfals du cétène et des esters et nitrile acryliques. Synthèse des cyclobutanone-esters, - Nitrile, - acide, etc. ....	1015	FELLOUS (R.), RABINE (J.-P.), LIZZANI-CUVELIER (L.) et LUFT (R.). Action du chlorure d'allyle sur les alcools formation d'éthers $\beta$ -éthyléniques .....	923
ARNAUD (C.), NGUYEN CONG DANH et HUET (J.). Stéréochimie de la réduction par les hydrures d'aluminium de cyclohexène-2 ones-1 portant un substituant aromatique sur le carbone C-6. I. Stéréochimie et dosage des cyclohexène-2 ols-1 produits de la réduction. ....	1063	FILLIPI (M <sup>me</sup> ), VERNIN (G.), DOU (H. J. M.) et METZGER (J.). Réaction du type pseudo-Gomberg. VI. — Étude des radicaux pyridyles .....	1075
EL BACHA (R.), CRESSÉLY (J.) et TANIÉLIAN (C.). Nitration du méthylcyclohexane. I. Nitration en phase liquide par l'acide nitrique .....	1053	GARRY (R.), NYFFENEGER (L.) et VESSIÈRE (R.). Nouvelle synthèse de dihydro-2,3 pyrones-4 .....	933
EL BACHA (R.), CRESSÉLY (J.) et TANIÉLIAN (C.). Nitration du méthylcyclohexane. II. Nitration en phase vapeur par le dioxyde d'azote. ....	1058	GAUX (B.) et LE HENAFF (P.). Synthèse de (carboxy-R)-3 quinazolones-4, (carboxy-R)-3 benzo(g) quinazolones-4 et (carboxy-R)-3 pyrido(2,3-e) pyrididines-4 à partir d'acides amines et de <i>m</i> -oxazinones, en milieu de DMF ..	900
BARIEUX (J.-J.), GORE (J.) et RICHER (J.-C.). Étude de cyclohexénones par la résonance magnétique nucléaire à 220 MHz .....	1020	GELIN (R.), GALLIAUD (A.), CHANTEGREL (B.) et GELIN (S.). Synthèse et propriétés des carbéthoxy-4 (2H) furannones-3 .....	1043
BASTIDE (J.) et HENRI-ROUSSEAU (O.). Interprétation de l'orientation de la cycloaddition dipolaire-1,3. III. — Additivité et prévisions théoriques. ....	1037	GOLFIER (M.) et FRANGÉ (T.). Synthèse de buténolides deutériés. Application à la synthèse de l' $\alpha$ -méthylène-butylolactone- <i>d</i> <sub>2</sub> (principe anti-fongique du bulbe de tulipe) .....	1158
BAUMES (R.), JACQUIER (R.) et TARRAGO (G.). Recherches sur les énéhydrazines. VI. — Condensation de méthylhydrazones sur les esters acétyléniques : synthèse de carbométhoxy-pyrroles .....	1147	GRIMAUD (M.), LOUDET (M.), ROYER (R.) et PFISTER-GUILLOUZO (G.). Influence de la substitution sur la structure de la benzophénone. III. — Anisotropie optique moléculaire et conformation de la benzophénone et de ses dérivés <i>para</i> substitués. ....	1161
BELLY (A.), PETRUS (C.) et PETRUS (F.). Recherches dans la série des azoles. Réactivité des sels de méthyl-2 isoxazolium-2. Application à la synthèse d'isoxazolines-3. ....	1025	GRIMAUD (M.), LOUDET (M.), ROYER (R.) et PFISTER-GUILLOUZO (G.). Influence de la substitution sur la structure de la benzophénone. IV. — Anisotropie optique moléculaire et conformation des benzophénones <i>méta</i> monosubstituées .....	1169
BENGSCHE (E.), CORVAL (M.) et VIALLARD (R.). Réduction de l'oxyde d'éthylène par l'hydrure double de lithium et aluminium. Mise en évidence de réactions secondaires au moyen de réactifs deutériés .....	877	GRIMAUD (M.), LOUDET (M.), ROYER (R.) et PFISTER-GUILLOUZO (G.). Influence de la substitution sur la structure de la benzophénone. V. — Anisotropie optique moléculaire et conformation des benzophénones <i>méta</i> disubstituées .....	1176
BOUST (C.) et LERIVEREND (P.). Une synthèse totale et directe de l'épicamphre (Lettre à la Rédaction) .....	1201	GRIMAUD (M.), LOUDET (M.), ROYER (R.) et PFISTER-GUILLOUZO (G.). Influence de la substitution sur la structure de la benzophénone. VI. — Anisotropie optique moléculaire et conformation des benzophénones <i>ortho</i> monosubstituées .....	1183
BROWN (É.) et PATERNE (M.). Recherches sur la synthèse totale des alcaloïdes appartenant à la série des dialcyl-2,6 pipéridinols-3. IV. — Synthèse de nouvelles amphétamines .....	1001	GRIMAUD (M.), LOUDET (M.), ROYER (R.) et PFISTER-GUILLOUZO (G.). Influence de la substitution sur la structure de la benzophénone. VII. — Anisotropie optique moléculaire et conformation des benzophénones <i>ortho</i> disubstituées .....	1189
BRUGIDOU (J.), CHRISTOL (H.) et FELDMANN (M.-F.). Réaction de Beckmann en série $\alpha,\alpha'$ -dispirannique. ....	1005	JEMINET (G.), SIMONET (J.) et GOURCY (J.-G.). Électroréduction d'halogénures de sulfonyle en solvants organiques. Application à la synthèse directe de sulfones et de sulfures .....	1102
CALINAUD (P.) et GELAS (J.). Recherches dans la série des acétals cycliques. XVII. — Hétérobicyclisation de dioxolanes acétoxylés et chlorés .....	1155	KRAUS (J.-L.) et STURTZ (G.). Réactivité chimique des $\alpha$ -aldophosphates : I. Action du méthylate. II. Action de divers carbanions phosphonates .....	943
CALMON (M <sup>me</sup> M.) et CALMON (J.-P.). Étude cinétique de la coupure de dicétones éthyléniques. IV. — Influence du pH et catalyse acido-basique en milieux modérément acides ..	977	LASNE (M.-C.) et THUILLIER (A.). Chloration par le dichlorure d'iodobenzène. V. — Chloration de diènes-1,3 .....	1142
CASTANET (Y.), PETIT (F.) et ÉVRARD (M.). Équilibres d'isomérisation d'oléfinés bicycliques. I. — Acétylation dans la série du camphène .....	1097	LEGRAND (L.) et LOZAC'H (N.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXX. — Action d'amines secondaires sur des diaryl-3,4 thio-1 isocoumarines .....	1194
CHALCHAT (J. C.) et THERON (F.). Substitution nucléophile de la double liaison carbone-carbone. XI. — Nitriles et esters $\alpha$ -méthyl $\beta$ -halogénocrotoniques. Réactions avec quelques nucléophiles sulfurés et oxygénés. ....	953	LINARTE-LAZCANO (R.), PAEZ PEDROSA (M.), SABADIE (J.) et GERMAIN (J.-E.). Catalyse par les complexes de métaux de transition supportés. II. — Hydrogénation de l'alcool allylique sur résine au palladium .....	1129
DARDOIZE (F.) et GAUDEMAR (M.). Réaction de Reformatsky sur les bases de Schiff. III. — Synthèse de $\beta$ -amino-amides et d'amides $\alpha$ -éthyléniques .....	939	MALTHÈTE (J.), BILLARD (J.) et JACQUES (J.). Recherches sur les substances mésomorphes. IV. — Nouveaux esters stéroïdes présentant des propriétés cholestériques ..	1199
DA SILVA (J.-C.) et MARÉCHAL (E.). Polymérisation cationique des alcoxy propényl benzènes. II. — Polymérisation cationique des monomères .....	1029	MARTIN (R.). Études sur la réaction, de Fries. XI. — Mécanismes engendrés dans les réactions acido-catalysées. I. — L'acylation .....	983
DAUNIS (J.). Étude en série as-triazine. XV. Quaternarisation de as-triazinones-5 .....	999	MASSYN (C.), PASTOR (R.) et CAMBON (A.). Structure des $\beta$ -dicétones perfluoroalkylées .....	975
DUFOURNET (R.), COURT (J.) et BONNIER (J.-M.). Phénylation radicalaire des méthoxy-pyridines .....	1112	NGUYEN CONG DANH, ARNAUD (C.) et HUET (J.). Stéréochimie de la réduction par les hydrures d'aluminium de	
DULCÈRE (J. P.), GORE (J.) et ROUMESTANT (M. L.). Vinylallènes. I. — Synthèses d'hydrocarbures vinylalléniques. ....	1119		
ELGUERO (J.), MARZIN (C.) et PAPPALARDO (L.). Études RMN en série hétérocyclique. XIV. — Phénomènes de rotation restreinte dans quelques dérivés N — COR d'azoles et de pyrazolines-2 .....	1137		

(Voir suite au verso.)

cyclohexène-2 ones-1 portant un substituant aromatique sur le carbone C-6. II. Étude de l'influence des facteurs polaires sur le cours stéréochimique de la réduction . . . . .	1067	ROUMESTANT (M. L.), DULCÈRE (J. P.) et GORE (J.). Vinylallènes. II. — Réaction des magnésiens vinylalléniques sur les cétones saturées. . . . .	1124
NGUYEN CONG DANH, ARNAUD (C.) et HUET (J.). Stéréochimie de la réduction par les hydrures d'aluminium de cyclohexénon-1 portant un substituant aromatique sur le carbone C-6. III. — Étude de l'influence des facteurs géométriques sur le cours stéréochimique de la réduction . . . . .	1071	SABADIE (J.) et GERMAIN (J.-E.). Catalyse par les complexes de métaux de transition supportés. III. — Hydrogénation de cyclohexènes sur résine au palladium . . . . .	1133
NORMANT-CHEFNAY (M <sup>me</sup> C.) et MAITTE (P.). Les oxo-1 $\Delta_{2,3}$ octalines. Synthèse et réactivité . . . . .	1090	SAUVÉ (J.-P.) et LOZAC'H (N.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXXI. — Synthèse et structure d' $\alpha$ -(thiopyranylidène-2) cétones. . . . .	1196
PERCHE (J. C.) et SAINT-RUF (G.). Sur la synthèse et la formylation du (diméthyl-2,5 pyrrolyl-1)-3 éthyl-9 carbazole (Note de Laboratoire) . . . . .	1117	SEVIN (A.) et CENSE (J.-M.). Étude stéréochimique de la réduction des $\alpha$ -acétoxy-cyclohexanones. . . . .	918
PERUCAUD (M.-C.). Étude des mélanges d'antipodes optiques. VIII. Cas des 1,2-dichloro- et des 1,2-dibromo acénaphthènes racémiques et énantiomères . . . . .	1011	SEVIN (A.) et CENSE (J.-M.). Cinétique et stéréochimie d'époxydation de systèmes méthylénecyclohexaniques. . . . .	963
PLATZER (N.), BASSELIER (J.-J.) et DEMERSEMAN (P.). Étude du benzofuranne en RMN du carbone 13. Influences de substituants méthyles: additivité, effets stériques . . . . .	905	SEVIN (A.) et CENSE (J.-M.). Équilibre conformationnel de systèmes méthylénecyclohexaniques et des époxydes correspondants . . . . .	969
PORNET (J.) et MIGINIAC (M <sup>me</sup> L.). Étude comparative du comportement d'organométalliques vis-à-vis d'un imino-carbonate, d'une iso-urée et d'une guanidine dérivant de l'aniline. . . . .	989	SEVIN (A.), CHODKIEWICZ (W.) et CADIOT (P.). Condensation des halogénures propargyliques et allyliques avec les alcynes vrais en présence de sel cuivreux . . . . .	913
PORNET (J.) et MIGINIAC (M <sup>me</sup> L.). Étude du comportement d'organométalliques phényles, saturés et allyliques vis-à-vis des carbodiimides . . . . .	994	SLIWA (M.), SLIWA (H.) et MAITTE (P.). Recherches dans la série des flavannyl-3 carbinols. I. Synthèse et structure des diastéréoisomères thréo . . . . .	958
RANFAING (J.), COMBAUT (G.) et GIRAL (L.). Transposition de cétones en série cyclopropanique. IV. — Actions comparées de l'acide sulfurique et du chlorure d'aluminium . . . . .	1048	SMADJA (W.), PREVOST (C.) et GEORGIOULIS (C.). Contribution à l'étude structurale et cinétique de l'isomérisation basique homogène d'hydrocarbures insaturés. III. Alcadiènes acycliques. . . . .	925
RIGAUDY (J.), BARCELO (J.) et IGIER (C.). Études sur les amino-9 anthracènes. VII. L'amino-9 méthoxy-10 anthracène: autoxydation, oxydation et action de l'oxyde azotique . . . . .	1115	TONCHÉVA (V.), VÉLICHKOVA (R.) et PANAYOTOV (I. M.). Sur la formation de complexe lors de la polymérisation de monomères vinyliques en présence d'accepteurs $\pi$ -électroniques . . . . .	1033
ROCQUET (F.) et SEVIN (A.). Étude du mécanisme d'addition de l'ylure de triméthylsulfoxonium aux cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques . . . . .	881	VERNIN (G.), DOU (H. J. M.) et METZGER (J.). Les réactions de substitution radicalaire en série aromatique et hétéroaromatique. VIII. — Diazotation aprotique des amines aromatiques et hétéro-aromatiques dans les solvants aromatiques et pyridines. Mise en évidence de composés diazoaminés comme intermédiaires réactionnels . . . . .	1079
ROCQUET (F.) et SEVIN (A.). Synthèse et stéréochimie de formation de cyclopropylcétones . . . . .	888	VERNIN (G.), LEBRETON (M. A.), DOU (H. J. M.) et METZGER (J.). Les réactions de substitution homolytique en série aromatique et hétéro-aromatique. IX <sup>1</sup> . — Polarité des radicaux thiazolyl-2 diversement substitués en position -5, étude en série aromatique . . . . .	1085
ROCQUET (F.) et SEVIN (A.). Stéréochimie de réduction des cyclopropylcétones . . . . .	895	ZAHRA (J.-P.), WAEGELL (B.) et BODOT (H.). Configurations et conformations d' $\alpha$ -halogéno et d' $\alpha,\alpha'$ -dihalogéno cyclanols à structures contraintes (IR et RMN) . . . . .	1107

## Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides

### Fiche d'inscription

Afin de faciliter l'organisation de cette journée, il vous est instamment demandé de renvoyer ce questionnaire avant le 1<sup>er</sup> juillet 1974.

Le logement étant susceptible de poser des problèmes à cette époque particulière de l'année (rentrée scolaire) il semble préférable d'effectuer des réservations avec un délai suffisant. Le regroupement des participants dans quelques hôtels simplifiera, en outre, le transport entre la ville et l'Université.

Nom (Mme, Mlle, M) et fonction : .....

Prénom : .....

Adresse : .....

Tél. (professionnel) ..... Tél. (domicile) .....

Accompagné de .....

Arrivera le ..... à (ou vers) ..... heures .....

par route (\*)                      par train (\*)

Désire chambre à 2 lits (\*)

    chambre à 1 grand lit

    chambre à 1 lit

du 12 au 13 (\*)


du 13 au 14 (\*)

Classe de l'hôtel désirée .....

Prendra le repas du vendredi 13 septembre à l'Université    OUI - NON (\*).

à ..... le ..... 1974

signature

 A renvoyer pour le 1<sup>er</sup> juillet 1974 à M. Gaboriaud, Laboratoire de physico-chimie des solutions, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05.

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

## DEMANDE D'ADHÉSION

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société Chimique de France.

Nom et prénom : M., M<sup>me</sup>, M<sup>lle</sup> \* (en capitales) \_\_\_\_\_

Titres ou profession : \_\_\_\_\_

Adresse : \_\_\_\_\_

A \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_ 197

Je désire adhérer :

- \* à la Division de chimie analytique.
- \* à la Division de chimie physique et chimie minérale.
- \* à la Division de chimie organique.
- \* à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. \_\_\_\_\_

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : \_\_\_\_\_

Signature des parrains : \_\_\_\_\_

\* Rayez la mention inutile.

## 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 verser .....F

### 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<sup>e</sup> 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).





**Journées de chimie organique 1974**  
**Orsay 18-20 septembre**

**Fiche d'inscription (1)**

Nom et prénom, M. Mme Mlle \* (2) .....

Adresse (2) .....

Téléphone (2) .....

Établissement ou service (2) .....

participera aux Journées de chimie organique, qui se tiendront du 18 au 20 septembre 1974, à la Faculté des Sciences d'Orsay.

demande à être logé dans une résidence universitaire,	le mardi 17	Oui	Non*
Bures Sud et Bures Nord (3)	le mercredi 18	Oui	Non*
	le jeudi 19	Oui	Non*
	le vendredi 20	Oui	Non*
	le mardi 17 soir	Oui	Non*
	le mercredi 18 midi	Oui	Non*
	le mercredi 18 soir	Oui	Non*
prendra ses repas au restaurant universitaire de Bures (3)	le jeudi 19 midi	Oui	Non*
	le jeudi 19 soir	Oui	Non*
	le vendredi 20 midi	Oui	Non*
Signature	le vendredi 20 soir	Oui	Non*

\* Rayer les mentions inutiles.

(1) Une fiche *par participant*.

(2) En lettres capitales.

(3) Aucune réservation n'est prévue en dehors des organisations universitaires. Le prix des chambres sera payé, au Secrétariat des Journées, *uniquement* par chèque bancaire ou chèque postal à l'ordre de la Société Chimique de France (C.C.P. Paris 280-28).

La S.N.C.F. accorde aux participants une réduction de 20 % sur les billets aller-retour. Demander le ticket de réduction aux organisateurs en envoyant la fiche d'inscription.

A envoyer, *avant le 22 juin 1974*, à M. J. C. Depezay, Secrétaire de la Division de chimie organique, Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 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 .....

Ancienne référence ..... 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.

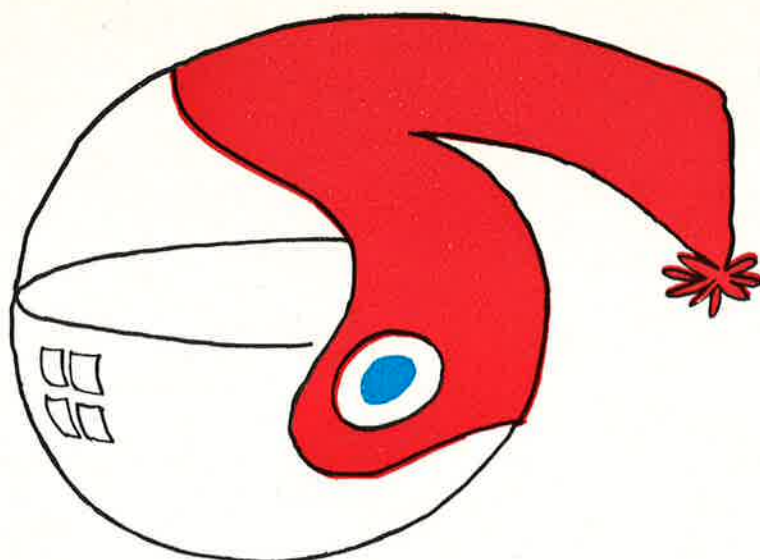
Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 5 F.

**Partie réservée à la Société Chimique de France  
(à ne pas remplir)**

Ancienne adresse .....

Ancienne référence ..... Nouvelle référence .....





**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**

**Membres de la S. C. F. : 15 F.**

**Non membres de la S. C. F. : 20 F.**

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.  
Il ne sera pas délivré de facture.

Photographie de la page 4 de couverture :  
C.E.N. Saclay

*Vue, en fond noir à polarisation, de la structure d'un hypereutectique cuivre-uranium brut de coulée. La photo montre des microretassures (en vert et vert bleu) formées par suite de la fusion préférentielle de l'eutectique cuivre-uranium laissant ces cavités interdendritiques au refroidissement.  
(Photo Masson)*

