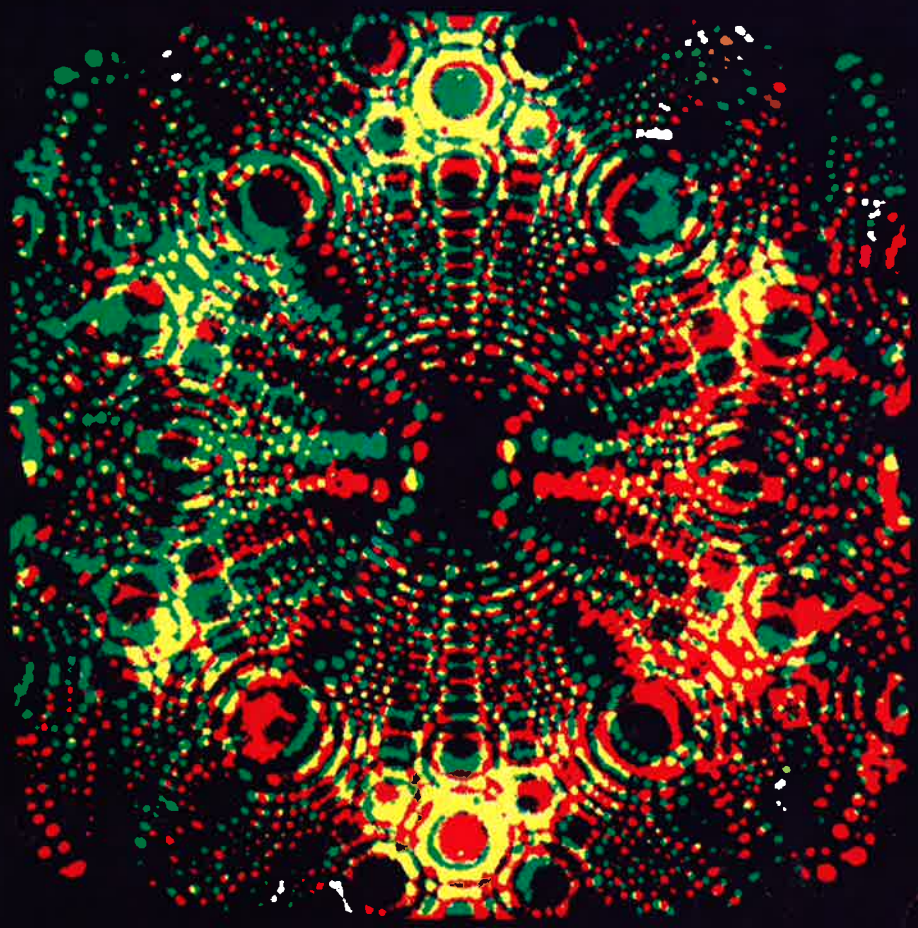
L'actualité chimique

publiée par la Société Chimique de France

avril 1975
n° 4



Édition française des règles de nomenclature pour la chimie inorganique

Un numéro spécial de 64 pages du « Bulletin », édité par la Société Chimique de France, présentant les règles formulées, en 1970, par la Commission de nomenclature en chimie inorganique de l'I.U.P.A.C.

Prix : 30 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.

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.

Sommaire

3 **Passation des pouvoirs présidentiels**
Allocutions de MM. A. Michel, A. Horeau et H. Curien

6 **Faisons le point**
Aspects de la chimie organométallique des métaux de transition. Deuxième partie : Stéréochimie statique et dynamique, et dynamique moléculaire
par Jean Tirouflet et Gérard Jaouen

17 **Méthodes et techniques**
Comment récupérer l'énergie solaire par les réactions chimiques
par Mary Archer

20 **Enseignement**
La notion de degré d'oxydation en chimie organique et son intérêt en synthèse
par Jean Mathieu et Gérard Kannengiesser

24 **Recherches. Développement. Appareils. Produits nouveaux...**

31 **Pages d'histoire**
Cannizzaro
par Chemicus

32 **Les livres**
Analyses des livres reçus

36 **Communiqués et informations**

41 **Informations S.C.F.**
Élections
Réunions
Communiqués
Nouveaux Membres
Compte rendu des séances des Sections régionales
Demandes et offres diverses

L'actualité chimique

publiée par la Société Chimique de France

avril 1975

numéro 4

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
Alain Horeau
Président de la S.C.F.
Maurice-Marie Janot
Membre de l'Institut
Paul Laffitte
Membre de l'Institut
André Michel
Ancien 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
(pour 10 numéros)

Membres de la S.C.F.
Les Membres de la Société versent une cotisation annuelle de 50 F qui leur donne droit à un abonnement préférentiel de 50 F à cette revue.

Non-membres
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 10 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.

Passation des pouvoirs présidentiels

La cérémonie de la passation des pouvoirs présidentiels a eu lieu le mardi 4 février 1975, à 17 h 30, dans le grand amphithéâtre de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, sous la présidence de M. Hubert Curien, Délégué général à la Recherche Scientifique et Technique.
On trouvera ci-dessous les textes des allocutions de M. André Michel, Président sortant, de M. Alain Horeau, Président pour les années 1975 et 1976 et de M. Hubert Curien.

Allocution de M. André Michel

Monsieur le Délégué Général,

Mes premiers mots seront pour vous remercier d'avoir bien voulu accepter de présider cette cérémonie au cours de laquelle je vais remettre officiellement mes pouvoirs de Président de la Société Chimique de France à mon collègue le Professeur Horeau.
Ces remerciements, je vous les exprime en mon nom personnel mais aussi au nom du Conseil et de tous les membres de la Société.
Tous les chimistes connaissent votre action, l'activité que vous avez déployée en leur faveur en tant que Directeur Général du C.N.R.S., puis comme Délégué général à la Recherche Scientifique et Technique. En effet, alors que beaucoup répètent à l'envie qu'il n'y a pas de barrière entre la physique et la chimie, qu'il n'y a pas une science pure et une science appliquée, vous-même, dans les deux éminents postes, celui que vous avez occupé, celui que vous occupez actuellement, vous vous êtes employé à démontrer ce que ces barrières avaient de factice, étant seulement un héritage d'un passé assez récent. Il fût en effet un moment, dans le développement des sciences, où une même personne connaissait tout de la physique et tout de la chimie, se préoccupait de promouvoir la science fondamentale et les applications.
La spécialisation à outrance a créé ces frontières et c'est bien regrettable, car rares sont ceux qui peuvent avoir des vues d'ensemble. Ces barrières artificielles vous avez été, mieux que personne, placé pour les faire tomber.
Votre spécialité scientifique, la cristallographie, vous a obligé à être au courant des progrès réalisés par les physiciens au point de vue de la connaissance de l'état solide, au point de vue des techniques d'étude de la matière mais vous avez suivi et, avec quel intérêt, les efforts des chimistes pour synthétiser des phases de haute pureté, de composition chimique strictement définie et par conséquent douées de propriétés structurales et physiques parfaitement déterminées et constantes d'un échantillon à l'autre.
Cette liaison de la physique et de la chimie que vous avez expérimentée dans vos recherches, vous avez voulu la matérialiser aussi bien en tant que Directeur général du C.N.R.S., qu'en qualité de Délégué général à la Recherche Scientifique et Technique. Les chimistes que nous sommes vous doivent beaucoup et je suis chargé d'exprimer, en quelque sorte, leur reconnaissance, en vous remettant la médaille d'argent de la Société Chimique de France, médaille frappée à l'effigie de Lavoisier qui, lui, était physicien et chimiste.

Mon cher Président,

Dans sa réunion du 30 octobre 1973 le Conseil de la Société, sur la proposition du Président Bénard, a décidé que l'élection du futur Président se ferait désormais, un an avant sa prise de pouvoir et cela dans le but d'assurer une meilleure continuité. C'est ainsi que dans sa séance du 9 avril 1974, le Conseil a proposé à ses membres que ce soit le Professeur Horeau qui soit Président pour les années 1975 et 1976. Un vote de tous les membres de la Société a ratifié cette proposition à une énorme majorité, et c'est pourquoi je vais vous remettre, mes pouvoirs de président et ceci en toute quiétude et je m'explique.
Vous êtes d'abord un scientifique de renommée mondiale. A votre sortie de l'Institut Chimique de Nancy, aujourd'hui École Nationale Supérieure de Chimie, vous avez entrepris des recherches dans le laboratoire du Professeur Vavon et soutenu en 1933 une thèse d'Université devant la Faculté des Sciences de Nancy, sur des dérivés α-substitués de la cyclopentanone et des cyclopentanols. Le Professeur Delépine, auprès duquel vous avez effectué une partie de votre service militaire vous apprit que si la chimie est une science, et avant tout une science expérimentale, il existe un art qui consiste à savoir manipuler, à réaliser de belles expériences.
Mais l'orientation de vos recherches allait surtout être marquée par vos contacts avec M. Courrier, Professeur au Collège de France, qui vous amena à vous spécialiser dans des problèmes chimiques en relation avec l'endocrinologie.
Avec M. Jean Jacques, Directeur de recherche au C.N.R.S., vous avez entrepris l'étude des molécules œstrogènes, ce qui vous conduit à votre thèse de Doctorat ès sciences physiques en 1951, sur les

relations entre la structure moléculaire et l'activité œstrogène de cétone-phénols et d'acides-phénols.
C'est dans ce domaine que vous êtes devenu un maître incontesté, de renommée mondiale. C'est à ce titre que de nombreux prix de l'Académie des Sciences, de la Société de Biologie, du C.N.R.S. vous furent attribués.
La valeur de vos recherches, la clarté de vos conceptions, celle de vos exposés, décidèrent de votre nomination en 1956 comme Professeur au Collège de France à la succession de Charles Dufraisse : vous y occupez la chaire de « Chimie organique des hormones ». Vos travaux les plus récents se situent dans le domaine de la stéréochimie. Les problèmes de configuration absolue retiennent particulièrement votre attention et vous avez mis au point une méthode qui porte votre nom. Votre enseignement vous permet d'exposer à vos auditeurs le résultat de vos recherches personnelles et de celles qui sont menées sur le même sujet dans le monde entier. L'excellence de vos exposés, la parfaite maîtrise, de plus en plus rare à l'heure actuelle, de la langue française, vous attire un auditoire important et attentif.
Mais, il faut pour que votre profil soit complet, parler de vos talents d'administrateur. La gestion des deniers de l'État est une affaire importante surtout lorsque les crédits sont strictement mesurés, mais ce sont surtout les problèmes posés par la situation des personnes qui sont difficiles à résoudre. Votre connaissance de la psychologie des hommes, le respect que vous avez de leur personnalité, la diplomatie que vous savez déployer sont tels que vos collègues vous ont élu administrateur du Collège de France et chacun se félicite de votre désignation.
Parce que vous êtes un scientifique de haute valeur, parce que vous êtes un professeur hors pair, parce que vous êtes un administrateur confirmé, je puis vous remettre en toute sérénité les rênes de la Société Chimique de France.
Au moment où je quitte la présidence de la Société, je voudrais exprimer mes plus vifs remerciements à ceux qui m'ont soutenu de leurs conseils, de leur activité au cours de ces deux ans.
Je nommerai en premier lieu les anciens Présidents qui m'ont fait profiter de leur grande expérience, ayant eu en mains les destinées de la Société Chimique. Je remercie les membres du Conseil dont les avis ont été précieux. Je veux remercier les présidents des Divisions nationales : M. Rigaudy (Chimie organique), M. Flahaut (Chimie minérale et physique), M. Pellerin (Chimie analytique), M. Collongues (Enseignement de la chimie), pour l'activité qu'ils ont suscitée chacun dans leur domaine respectif.
Je veux remercier les Présidents des Sections régionales qui ont matérialisé, dans les différents centres, l'activité de la Société.
Je tiens à dire ma reconnaissance aux personnes qui ont représenté la Société Chimique au sein d'instances internationales : M. Brocart à la Fédération Européenne des Sociétés Chimiques, MM. Guillaumont et Ansart au sein du Comité pour la chimie de la Communauté Européenne.
Je veux remercier le Professeur Pannetier, Secrétaire général de la Société, pour son inlassable dévouement, pour les heures passées ensemble à préparer des décisions, pour les conversations téléphoniques vers les 10 heures du soir où nous nous communiquions les derniers renseignements sur des questions délicates, et Dieu sait s'il y en a eu, pour les démarches qu'il a effectuées, pour l'organisation des Assemblées Générales.
Je veux remercier M. Poirier, Trésorier et son adjointe Mlle Baum pour la question des Finances, pour la présentation impeccable des bilans, pour le souci constant que représente pour eux la bonne marche de la Société.
Je veux remercier M. Ducret, Rédacteur des publications et ses adjointes Mmes De Stœcklin, Mammés, Mlle Fontanel, pour le labeur inlassable en faveur du *Bulletin* et l'essor qu'ils ont su donner à *L'actualité chimique*.
Mon cher Président, je pense que vous recevrez de toutes ces personnes, comme je l'ai reçu moi-même, une aide importante, car ce n'est qu'avec elles que vous pourrez exercer efficacement vos fonctions de président.
Je tiens à vous exprimer tous les vœux que je forme pour que, sous votre présidence, la Société Chimique soit prospère tout en vous disant que je serai toujours à votre disposition pour assumer les tâches que vous voudrez me confier.

Allocution de M. Alain Horeau

Mon cher Président,

Vous avez évoqué d'une manière exacte les étapes qui ont marqué ma carrière; mais les commentaires qui ont accompagné cette énumération me paraissent excessifs et trop flatteurs. Je les dois non seulement à notre amitié, mais aussi à l'indulgence que vous témoignez à tous vos semblables.
Je me présenterai plus simplement devant cette assistance comme le chimiste devant assurer la quatre-vingt-dixième présidence de la Société Chimique de France.
Depuis la naissance en 1857 de notre Société, la durée de cette présidence a subi de fréquentes variations. Elle a été fixée, au tout début, à un semestre, puis très longtemps à un an, puis trois ans, puis un an, elle est actuellement fixée, depuis 1946, à deux ans.
La liste des cinq premiers Présidents, pour ne citer que ceux-là, est impressionnante : Dumas, Pasteur, Balard, Sainte-Claire Deville et Wurtz.
C'est donc un grand honneur d'être Président de la Société Chimique de France, j'en suis conscient; mais c'est aussi, et surtout, une fonction avec des charges et des responsabilités accrues. Il est en effet de plus en plus difficile pour les sociétés d'effectuer les adaptations nécessaires, au rythme des transformations du monde environnant.
Si la durée de la présidence est restée invariable depuis vingt-huit ans, par contre une innovation a été introduite : le Président est désigné un an avant son entrée en fonction, ce qui permet une continuité indispensable et évite que le nouveau Président soit confronté brusquement à des problèmes qu'il peut ne pas connaître. M. Michel depuis le jour où j'ai été proposé à vos suffrages m'a régulièrement mis au courant de son activité. Grâce à lui, je connais sous les aspects les problèmes qui se posent à notre Société; hélas cela ne suffit pas pour les résoudre.
Je crois que pour les mêmes raisons de continuité, il est souhaitable que l'ancien Président reste en liaison constante avec son successeur : je compte bien le demander à M. Michel qui, il vient de vous le dire, ne me ménagera pas son appui. L'estime mutuelle que nous nous portons et notre désir commun de bien servir rendront cette collaboration poursuivie à la fois agréable et féconde.
La réunion d'aujourd'hui se tient, une fois de plus, dans les locaux de l'Institut de chimie. Je remercie vivement M. le Directeur Bénard qui les met régulièrement et généreusement à notre disposition.

Monsieur le Délégué général,

Je suis, comme mon prédécesseur, particulièrement heureux que cette transmission des pouvoirs ait lieu en votre présence. M. Michel vous a dit tout à l'heure l'estime de tous les chimistes pour votre personne et pour vos qualités humaines. Nous sommes assurés que, grâce à votre bienveillance, vous saurez nous écouter et grâce à votre compétence nous comprendre.
Une cérémonie, comme celle d'aujourd'hui, est pour le nouveau Président une occasion d'exposer les problèmes qui lui paraissent importants dans la vie de notre Société et éventuellement de proposer des solutions. M. Michel vous a dit tout à l'heure que je maîtrisais bien la langue française, c'est malheureusement la seule que je maîtrise; et ce compliment devrait m'inciter à soigner cette allocution.
Vous êtes dans l'obligation, M. le Délégué général, de nous quitter avant 18 h 15 et nous sommes convenus d'être brefs tous les trois. Aussi je ne dispose que de dix minutes pour vous présenter un plan plutôt qu'un exposé.
Il faut d'abord prendre conscience de certaines réalités avant d'envisager les remèdes :
Le nombre de nos membres, environ 5 000 est nettement insuffisant et nous devrions être beaucoup plus nombreux. Or les jeunes, qui pourraient venir nous rejoindre, n'en voient pas clairement la nécessité. Ils trouvent notre *Bulletin* dans toutes leurs bibliothèques et peuvent faire des photostats quand ils ont besoin d'un texte, ils peuvent librement assister à toutes nos réunions; alors pourquoi payer une cotisation ?
Il faut qu'ils trouvent un intérêt à leur présence parmi nous et comprennent que la Société Chimique constitue un lieu de rencontre privilégiée des hommes et des idées; *L'actualité chimique* véritable organe de liaison doit répondre à leurs questions : on pourrait, par exemple, imaginer une rubrique contenant des offres et des demandes d'emploi, sérieusement faite, regroupant les propositions de tous les organismes concernés. On pourrait donner des nouvelles de la chimie industrielle. Enfin il serait très utile de faire figurer une rubrique qui donnerait la liste des mises au point figurant dans les diverses revues internationales...
Tous les chimistes qui font de la recherche sont préoccupés par la manière dont ils peuvent faire part de leurs résultats, ce qui pose le problème de l'existence de leurs modes d'expressions. Il est vraisemblable que l'aide de l'État deviendra indispensable et il est d'ailleurs naturel qu'un petit pourcentage des sommes consacrées à la recherche soient réservées à la diffusion des résultats.
Cette aide peut entraîner une certaine forme de contrôle, sans porter atteinte au désir d'indépendance des Sociétés savantes responsables.
Cependant il est certain que les jours des publications, sous leur forme traditionnelle, sont comptés. Nos revues de chimie tendent à se spécialiser dans des domaines précis : chimie-physique, chimie analytique, chimie moléculaire, chimie du solide; cette tendance inévitable peut être bénéfique si les comités de rédaction de chacune de ces publications sont rassemblés dans un organisme plus général qui pourra rendre homogène la présentation de ces revues, décider de la répartition des mémoires et établir des critères communs, etc... Je pense que le C.N.R.S. qui sera présent dans cet organisme ne refuserait pas son aide matérielle. En attendant j'ai demandé à Guy Ourisson de nous faire profiter de sa grande expérience des publications en s'occupant, dans le cadre de notre bulletin, de la chimie moléculaire. Je le remercie vivement de son acceptation. L'aide indirecte du C.N.R.S. s'est déjà manifestée par l'attribution d'un collaborateur.
Il faudra aussi que le Bureau assisté de

son Conseil réponde aux recommandations de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes où nous sommes représentés efficacement par notre Vice-Président Jean Brocart. Cette Fédération, fondée il y a seulement cinq ans, rassemble 19 pays, 25 Sociétés savantes dont 3 françaises : la Société Chimique de France, la Société de Chimie-Physique et le G.A.M.S. Elle est le porte-parole de 150 000 chimistes. Lors de la dernière Assemblée Générale deux résolutions ont été votées : elle recommande aux Sociétés-membres d'agir, chacune dans leur pays, pour maintenir, sauvegarder et améliorer le statut du chimiste et s'assurer que la reconnaissance de ce statut est incorporée dans la législation; elle insiste d'autre part pour que les Sociétés chimiques, dans chaque pays, soient habilitées officiellement à formuler un avis qualifié sur les sujets dans lesquels la chimie ou la profession chimique joue un rôle important. Cette revendication doit être présentée fermement aux gouvernements respectifs. Ces résolutions ont été votées, malgré la diversité des objectifs habituels des diverses sociétés (diversités qui reflètent la variété des mentalités et des habitudes et qui rendent si difficiles une action commune dans d'autres domaines européens). En effet certaines sociétés sont de véritables syndicats qui font office de bureau de placement; elles conseillent les chimistes au moment de leur emploi ou s'ils sont licenciés. Dans d'autres pays ces sociétés sont sollicités en tant qu'Institution reconnue pour désigner des experts, en particulier dans les pays de l'Est. Je ne puis aujourd'hui développer cette question qui fera l'objet d'un article dans *L'actualité chimique*.

Pour résoudre tous ces problèmes, je sais que je peux compter sur les sages avis de nos anciens Présidents et profiter de leur expérience. M. Michel vous a soulignés tout à l'heure l'aide efficace que nous apporte notre Trésorier M. Poirier, notre Rédacteur en Chef M. Ducret et le personnel, peu nombreux, qui les seconde. Mais le rôle du Secrétaire Général est essentiel : M. Pannetier a apporté à la Société Chimique de France une contribution essentielle : secrétaire depuis 18 ans il a secondé dix Présidents successifs avec un égal dévouement; c'est lui qui à travers ces renouvellements présidentiels a assuré la véritable continuité de leur action. Cette activité ne va pas sans sacrifices de tous ordres, professionnels et familiaux. Aussi je n'ai pas cru devoir lui refuser sa demande d'être remplacé; il a accepté de ne rendre cette démission effective qu'au début de 1976. Dans cet intervalle il mettra au courant son successeur M. Guillaumont qui a déjà fait preuve de ses capacités à notre Division de l'enseignement. Je le remercie d'avoir accepté cette succession difficile, pour un temps qui sera limité. En vous annonçant le départ de M. Pannetier, dans quelques mois, je saisis cette occasion de lui exprimer publiquement la reconnaissance de la Société Chimique de France. Bien entendu je proposerai à vos suffrages, sûr de l'appui général, son maintien dans notre conseil où il sera indispensable.

Le Président ne peut, quel que soit son zèle et celui de son Secrétaire, résoudre tous les problèmes dont il voit l'importance et, parfois, il peut même en ignorer l'existence. Certes il est aidé, outre le Bureau, par le Conseil qui comprend quinze Membres résidant, parisiens, et quinze Membres non résidant. Ceux-ci sont remplacés par tiers tous les ans à la suite de propositions faites à tous nos Membres de la Société Chimique. Ces propositions sont toujours acceptées. Je compte apporter un soin particulier à la prospection de ces élus possibles, choisis non seulement en raison de leurs prestiges scientifiques, mais surtout en raison de leur disponibilité et des contacts qu'ils peuvent avoir avec les jeunes chimistes dont ils seront les porte-paroles. Nous avons besoin d'entendre la voix de ces jeunes.

Ainsi ce Conseil, véritable organe de décision, aura des racines profondes et puisera à la source les informations nécessaires.

Mais ce Conseil ne se réunit que deux fois par an; il comporte près de cinquante Membres : c'est trop pour que les discussions qui s'y déroulent puissent se traduire aisément par des décisions concrètes. Il faut que tous les problèmes soient préalablement examinés par un petit groupe sous tous leurs aspects et les solutions possibles mûries d'une manière collégiale avant d'être présentées au Conseil. Il est donc indispensable de constituer entre le Président et le Conseil, un organisme permanent, efficace et constamment alerté. Ce conseil restreint qui ne devra pas compter plus de 8 à 10 Membres ne peut avoir la composition exacte du Bureau, il est logique qu'il comprenne des Présidents de Division, véritables animateurs de la Société Chimique et quelques Vices-Présidents. Ce comité restreint que je compte constituer et réunir rapidement s'occupera tout de suite de l'important problème de nos publications.

Tous ces projets que je vous ai esquissés demeureront sans suite s'ils ne font pas l'objet de l'approbation et du soutien actif de tous nos membres. Si nous réalisons cette œuvre collective, les importants problèmes qui se posent à notre société trouveront, j'en suis sûr, progressivement, leurs solutions.

Allocution de M. Hubert Curien

Messieurs les Présidents,
Mes chers Collègues,
Mesdames,
Messieurs,

La qualité de votre accueil redonne tout son sens à l'expression parfois usée de « communauté scientifique », et je me sens particulièrement honoré de la médaille d'argent que vous avez bien voulu me décerner : elle va, me dites-vous, autant au chercheur que j'ai été qu'au responsable de la politique scientifique que je suis devenu et je vous remercie de souligner par là qu'il n'y a effectivement jamais eu pour moi de hiatus entre ces deux tâches.

Notre réunion est une occasion privilégiée de rappeler la place centrale de la chimie dans la recherche moderne, moins pour célébrer nos efforts, que pour réfléchir aux conditions actuelles de l'activité scientifique. Aux liens déjà anciens de la chimie avec la physique, sont venus s'ajouter plus récemment une fructueuse interpénétration des sciences biologiques, et une liaison de plus en plus évidente avec le mécanique et l'automatique à travers les problèmes du génie chimique. Science diverse et vivante, la chimie offre à tous les talents un lieu d'exercice : l'esprit de géométrie se sentira attiré par les problèmes de structures, le sens de la dynamique trouvera à se satisfaire dans l'étude des mécanismes de réaction, le goût du contact avec le concret des choses guidera vers la recherche sur les matériaux. Cette diversité des approches et le vaste champ ouvert devant une discipline en expansion permanente depuis l'époque de ses pères fondateurs, me paraît garantir que les jeunes chercheurs continueront d'être attirés par la chimie, et qu'elle saura les contenter : double mouvement qui assure par-delà des modes, la vraie continuité du savoir.

Corollaire ou conséquence de ce rayonnement scientifique, la chimie occupe dans notre économie une place également centrale. Historiquement, elle est la première discipline à avoir véritablement permis le processus moderne de l'intégration de la recherche dans l'économie industrielle d'un pays, et déjà le XIXe siècle admirait sa capacité unique à transformer la non-valeur en valeur. Intégration exemplaire en ce qu'elle a toujours procédé d'une dialectique constante entre le fondamental et l'appliqué et qu'elle témoigne contre la tentation hâtive de dissocier ces deux moments de la recherche. Et c'est bien parce que la chimie nous a aidé historiquement à concevoir la notion et la réalité d'une recherche intégrée que celle-ci peut inspirer désormais notre effort de programmation scientifique. Aussi rappelerai-je que les groupes sectoriels réunis pour la préparation du VIIe Plan ont la tâche d'envisager diagnostics et stratégies sur la transversalité entière de chaque secteur, depuis les recherches fondamentales jusqu'à l'élaboration des matériaux et techniques de base.

Ces succès historiques de la chimie, la Société Chimique de France a su les accompagner et les garantir. Et ses cent dix-huit ans sont sans doute un très bon âge pour faire le point et réfléchir aux formes modernes du rôle d'une société savante. Sa première exigence est celle de savoir se transformer, ou plutôt d'être toujours à même de suivre et d'assister les transformations rapides d'un vaste champ disciplinaire. Je soulignerai d'abord le rôle des rencontres, séminaires, écoles, mini-colloques, essentiels pour suivre et assister le renouvellement du savoir : beaucoup plus que les grandes réunions solennelles ou les colloques de masse, ces rencontres qui associent un petit nombre de participants choisis me paraissent les mieux adaptés à la diversification moderne de la connaissance scientifique. J'insisterai ensuite sur le rôle « d'agent de liaison » entre le monde universitaire et le monde industriel, qui ont tout à gagner, surtout dans le cas de la chimie, d'une connaissance réciproque plus profonde de leurs travaux et de leurs obligations propres. Et l'on doit ici se féliciter que *L'actualité chimique* ait été pensée comme l'un des organes de cette liaison. Reste le problème capital des publications scientifiques, rendu particulièrement aigu par sa dimension internationale : il est indispensable que la France dispose dans chacune des grandes disciplines, des vecteurs nécessaires à la diffusion des résultats de sa recherche au niveau mondial (le maintien du français comme langue scientifique en est notamment un enjeu). Les pouvoirs publics sont prêts à aider à la promotion des revues primaires répondant à cette exigence de qualité internationale, et je suis heureux de savoir que, dans le cas de la chimie, les projets de restructuration sont maintenant en bonne voie.

Tout ceci revient à dire, M. le Président Horeau, l'importance des responsabilités qui vous attendent, et nous nous réjouissons avec vous que M. Guillaumont viennent vous assister comme Secrétaire Général. C'en est une également que de succéder à M. le Président Michel dont l'efficacité a été unanimement reconnue. Permettez-moi, aussi, d'exprimer après vous notre vive reconnaissance à notre collègue, le Professeur Pannetier.

Le passé de la Société Chimique de France est glorieux. Cette tradition et les forces vives de la chimie française sont de sûrs garants d'un avenir brillant.

Aspects de la chimie organométallique des métaux de transition

Deuxième partie : Stéréochimie statique et dynamique, et dynamique moléculaire

par Jean Tirouflet
(Laboratoire de polarographie organique, Université de Dijon)
et Gérard Jaouen
(Laboratoire de chimie des organométalliques, Université de Rennes)

Les réactions qui entraînent la formation ou la rupture d'une liaison σ carbone-métal de transition posent un double problème : celui de la stéréochimie dynamique au niveau de l'atome de carbone et celui de la stéréochimie dynamique au niveau du métal de transition.
Toutes les informations concernant ces stéréochimies seront des critères utilisables pour l'étude des mécanismes. On connaît l'importance de ces critères en chimie organique. Dans le domaine qui nous intéresse, les acquisitions sont beaucoup plus récentes et apparaissent encore fragmentaires.
Ceci tient à plusieurs causes : difficultés d'obtention de réactifs précurseurs, instabilité des substrats organométalliques appropriés, existence de réactions parasites, absence de substrats répertoriés portant un marquage stéréochimique sur le métal.
Toutefois, au cours de ces dernières années, on a pu développer des techniques d'approche qui ne nécessitent pas nécessairement l'isolement des diverses espèces stéréochimiques (techniques R.M.N. en particulier) et on a pu atteindre des complexes organométalliques présentant une chiralité sur l'atome métallique qui correspond à une stabilité configurationnelle suffisante.
Dans le domaine stéréochimique, deux autres aspects ont fait l'objet d'études suivies : la « non rigidité structurale » de certains complexes organométalliques et le rôle des métaux de transition dans les réactions interdites par les règles de « conservation de symétrie ».

II.1. La stéréochimie dynamique au niveau de l'atome de carbone

II.1.1. Formation d'une liaison σ carbone-métal de transition au départ d'agents alcoylants anioniques (R*M) ou par attaque de dérivés organiques (R*X) chiraux

Il ne semble pas que l'on dispose actuellement d'informations stéréochimiques précises sur la réaction entre les dérivés halogénés des métaux et les agents alcoylants anioniques (RM) portant un carbone chiral contigü. Cette lacune tient aux difficultés d'accès aux réactifs organomagnésiens ou organolithiens optiquement actifs appropriés (1). Il serait peut-être possible d'étudier cette réaction sur des substrats spécifiques dont la stabilité optique a pu être établie, par exemple le méthyl-1 diphényl-2,2 cyclopropyllithium (2).
L'action d'anions métalliques sur les halogénures R*X ou sur des dérivés analogues est mieux étudiée, mais les résultats donnent encore lieu à des controverses et apparaissent parfois contradictoires.

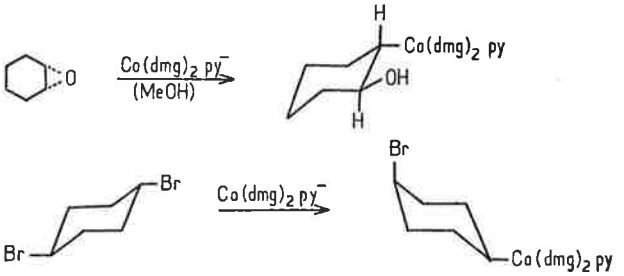
Johnson et Pearson (3) ont signalé que les trois réactions suivantes entraînaient une *inversion* de configuration sur le carbone :

$$C_2H_5\overset{*}{C}HBrCH_3 + h^5\text{-}CpFe(CO)_2^- \longrightarrow C_2H_5\overset{*}{C}H(CH_3)Fe(CO)_2(h^5\text{-}Cp)$$

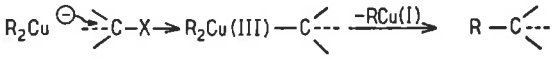
$$C_6H_5\overset{*}{C}HBrCH_3 + Mn(CO)_5^- \longrightarrow C_6H_5\overset{*}{C}H(CH_3)Mn(CO)_5$$

$$CH_3\overset{*}{C}HBrCO_2Et + Mn(CO)_5^- \longrightarrow CH_3\overset{*}{C}H(CO_2Et)Mn(CO)_5$$

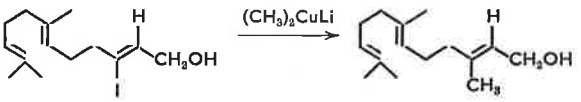
Ils estiment que la stéréospécificité est de l'ordre de 75 à 80 %. Mais cette conclusion s'appuie sur des transformations ultérieures de l'organométallique et suppose que ces transformations (en particulier une rupture finale de liaisons par les halogènes) se fait avec rétention totale et ce résultat ne peut être considéré comme définitivement acquis (cf. II.1.4.).
Ultérieurement, Dodd et Johnson (4) ont cité un exemple qui met en doute la légitimité des hypothèses précédentes. Par action du bromure (—) $C_6H_{13}\overset{*}{C}HBrCH_3$ sur le nucléophile bis (diméthylglyoximinato) pyridine cobalt (I) $[Co(dmg)_2py]^-$, ils obtiennent le complexe correspondant du cobalt (III). Ce dernier complexe réagit sur le brome en régénérant (—) $C_6H_{13}\overset{*}{C}HBrCH_3$ avec une pureté optique supérieure à 50 %. Le résultat global montre qu'il y a soit deux rétentions, soit deux inversions, mais le problème de la stéréochimie du premier stade reste posé.
Il semble établi par ailleurs (5) que le nucléophile $[Co(dmg)_2py]^-$ réagit avec *inversion* sur les dérivés du cyclohexane (selon un mécanisme SN_2) et vient occuper une position équatoriale :



Il y a de même inversion de configuration sur l'atome de carbone dans le déplacement du groupe $OSO_2C_6H_4Br$ par h^5-$CpFe(CO)_2^-$ (6).
Dans ce contexte, signalons que le diphénylcuprate de lithium réagit sur le (—) (R) bromo-2 butane avec inversion de configuration (90 % de stéréosélectivité).
Cette inversion peut s'interpréter soit dans l'hypothèse du déplacement direct de l'halogène par le groupe alcoyle, soit dans l'hypothèse d'attaque nucléophile par l'atome de cuivre (7) :

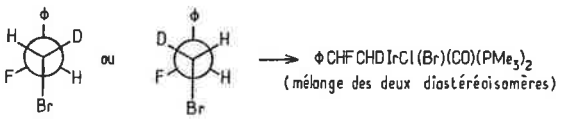


La substitution d'un halogène vinylique par $LiCuMe_2$ est également stéréospécifique, mais elle conserve la stéréochimie au niveau du carbone comme l'a montré Corey (8) dans une élégante synthèse stéréospécifique du *trans, trans* farnésol :

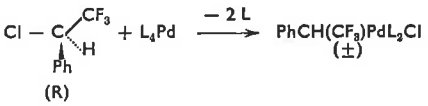


II.1.2. Réactions d'addition oxydante et d'élimination réductrice

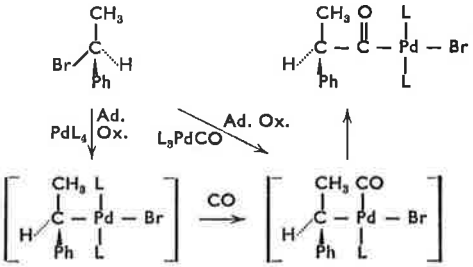
Nous avons indiqué dans la première partie la diversité prévisible pour la stéréochimie des additions oxydantes des molécules RX. Cette diversité tient à la multiplicité des mécanismes.
Pour les complexes d^8 de l'iridium, on a signalé des cas de rétention (9), d'inversion (10) et de racémisation (11, 12).
L'affirmation primitive (10) que l'action du complexe *trans* $IrCl(CO)(PMe_3)_2$ sur le *trans* et le *cis* bromo-1 fluoro-2 cyclohexane entraînait une inversion au niveau de l'atome de carbone est apparue erronée (11) car les deux substrats donnent le même produit. On a montré également (11) que les deux formes *thréo* et *érythro* du deutéro-1 bromo-1 fluoro-2 phényl-2 éthane conduisaient au même mélange par addition sur $IrCl(CO)(PMe_3)_2$.
Ce mélange correspond à des quantités sensiblement équimoléculaires des deux diastéréoisomères :



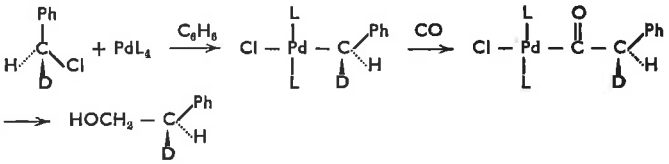
Dans ce cas, la non stéréospécificité résulte probablement d'un mécanisme radicalaire car la réaction est déclenchée par les sources de radicaux libres et retardée par les inhibiteurs.
L'addition oxydante des halogénures d'alcoyles aux complexes d^8 du cobalt entraîne une inversion sur l'atome de carbone conformément à l'hypothèse d'un mécanisme SN_2 (cf. réf. 54 de la première partie). Stille et coll. (13) ont étudié récemment l'addition des halogénures d'alcoyles aux complexes du palladium (0).
Cette réaction, qui entraîne une perte de deux ligands, se fait apparemment avec racémisation :



mais les auteurs pensent que cette racémisation résulte d'une réaction d'échange ultérieure entre le complexe formé et un dérivé du palladium (0) dans une réaction de déplacement nucléophile.
Pour empêcher cette réaction parasite, ils ont utilisé une insertion *rapide* de CO dans la liaison σ carbone-palladium. Cette insertion se fait toujours avec rétention de configuration sur l'atome de carbone (cf. II.1.3.).
La connaissance du bilan stéréochimique global permet alors d'établir que l'étape de l'addition oxydante entraîne un pourcentage d'inversion supérieur à 90 % sur l'atome de carbone. Le schéma suivant indique l'ensemble des filiations stéréochimiques (L = $P\Phi_3$) :

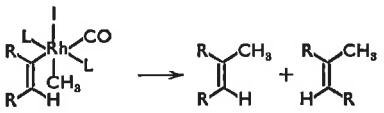


Dans un travail ultérieur (14) les auteurs cités ont pu isoler un complexe intermédiaire à liaison σ palladium-carbone benzylique. Ce complexe ne présente qu'une faible activité optique, mais il est possible d'établir une filiation stéréochimique qui met en évidence un fort pourcentage d'inversion dans l'étape d'addition oxydante :



L'activité optique de l'alcool final obtenu ne représente qu'environ 50 % de la plus haute valeur connue, mais cette perte d'activité optique peut s'expliquer par une racémisation partielle du chlorure initial dans les conditions de la réaction.
Signalons, à titre de comparaison, que l'addition oxydante des composés du silicium aux complexes d^8 et d^{10} du platine, et à certains complexes de l'iridium et du cobalt conserve la configuration au niveau de l'atome de silicium (15).

Conformément au principe de microréversibilité, on doit s'attendre à trouver une correspondance univoque entre la stéréochimie d'une *élimination réductrice* et celle de *l'addition oxydante* inverse. Il ne semble d'ailleurs pas que ce problème ait fait l'objet d'études détaillées pour des substrats portant un repère stéréochimique du type R, S. Mais, au cours de recherches sur de nouvelles méthodes de formation de la liaison C—C, Schwartz et coll. (16) ont étudié le cas de l'élimination réductrice de dérivés éthyléniques. Le complexe [iodocarbonyl bis (triphénylphosphine)méthyl-rhodium (III)] maléate de méthyle peut conduire, dans certaines conditions, stéréospécifiquement à l'un des isomères géométriques :



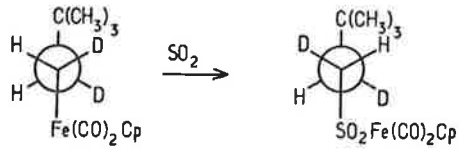
(R = CO_2CH_3; L = triphénylphosphine)

La pyrolyse à 115° donne plus de 98 % de citraconate de méthyle (dérivé *cis*). Mais la stéréosélectivité est inversée si l'élimination réductrice a lieu aux environs de 70°. On obtient alors un excès de mésaconate (dérivé *trans*).
Il est important de noter que, dans les conditions de la réaction, le dérivé *cis* ne peut être transformé en dérivé *trans*. Ce type de réaction présente un intérêt synthétique certain car le rendement est de l'ordre de 85 % et l'élimination réductrice régénère le complexe $IRh(CO)(P\Phi_3)_2$ qui est le précurseur du complexe de Rhodium (III).

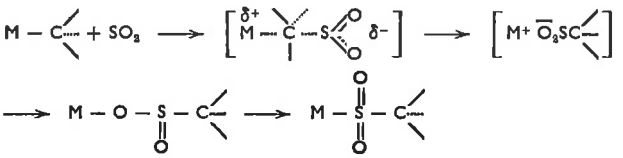
II.1.3. Réactions d'insertion et d'extrusion

Toutes les réactions de carbonylation et de décarbonylation dont la stéréochimie a été établie se font avec rétention de configuration sur l'atome de carbone (17) (cf. I.2.3., première partie).

Il en est de même pour l'insertion de $(CH_3)_3CN \equiv C$ et de l'acétylène dicarboxylate de méthyle.
Par contre l'insertion de SO_2 entraîne au moins 95 % d'inversion (17) :

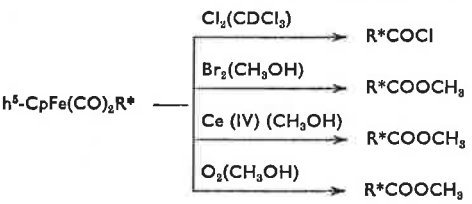


Cette inversion peut s'interpréter dans l'hypothèse d'une attaque électrophile de la liaison C — Fe du côté opposé au métal avec formation d'une paire d'ions intermédiaire :



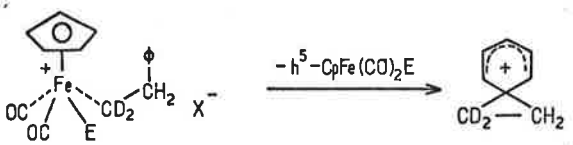
II.1.4. Autres résultats

Des résultats quelquefois contradictoires ont été observés lors des réactions de rupture de la liaison σ carbone-métal de transition par attaque électrophile.
Au départ des substrats $(CH_3)_3CCHDCHDFe(CO)_2h^5$-*Cp*, qui présentent l'avantage de donner des formes *thréo* et *érythro* facilement identifiables par spectroscopie R.M.N., Whitesides (17*a*) a trouvé que la rupture Fe —*R → R* — X réalisée par l'halogène X_2 (X = Br ou I) en solution dans le sulfure de carbone se fait avec *inversion* de configuration sur l'atome de carbone.
Au départ des substrats analogues $C_6H_5CHDCHDFe(CO)_2h^5$-*Cp*, Baird indique au contraire une *rétention* de configuration (20 bis) au niveau de l'atome de carbone par attaque des halogènes.
Par ailleurs, on observe (17*a*) une rétention supérieure à 90 % dans les quatre transformations suivantes (R = $(CH_3)_3CCHDCHD$) :



Pour les deux types de substrats précédents, la rupture électrophile de la liaison fer-carbone par $HgCl_2$ se fait avec *rétention*, mais il y a *inversion* lors de la rupture de la liaison cobalt-carbone par les ions mercuriques (20) !

Dans une publication très récente, Flood et Di Santi (20 ter) ont tenté de concilier certaines de ces contradictions. En utilisant le substrat $C_6H_5CH_2CD_2Fe(CO)_2h^5$-*Cp*, ils ont montré que la rupture de la liaison fer-carbone par Br_2 donnait un mélange équimoléculaire de $C_6H_5CH_2CD_2Br$ et $C_6H_5CD_2CH_2Br$ et ils suggèrent que le premier contraste que nous avons signalé pourrait être dû à une participation du groupe phényle. Dans l'entité cationique résultant de l'attaque de l'électrophile E^+ sur l'atome de fer, le reste h^5-$CpFe(CO)_2E$ pourrait se comporter comme un « bon groupe partant ». Il y aurait alors compétition entre le groupe phényle et X^- lors de l'attaque du carbone par l'arrière. L'attaque, par le groupe phényle donnerait un ion phénonium et la rétention observée, pour les composés de ce type tout au moins, résulterait de deux inversions successives :



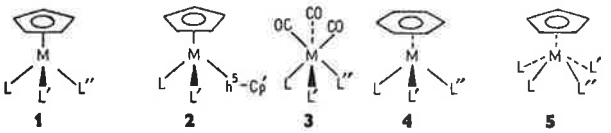
Toute tentative de généralisation apparaît actuellement prématurée. Les exemples précédents montrent qu'il faut s'attendre à des comportements spécifiques qui varieront sans doute avec le métal et avec le ligand σ-lié.
On a également étudié la stéréochimie de la rupture au niveau d'un carbone sp^2 dans le cas des complexes du rhodium
RCH = CRRh(CO)$(P\Phi_3)_2$ (18).
Dans un contexte plus général, une revue récente (19) a rassemblé un certain nombre de données stéréochimiques sur l'hydrogénation catalytique en phase homogène, la carbonylation et la décarbonylation et l'addition nucléophile ou électrophile aux alcènes et aux alcynes coordinés.

II.2. Les complexes organométalliques à chiralité centro-métallée

Les problèmes de chiralité « planaire » que l'on rencontre par exemple dans les métallocènes qui portent deux substituants différents en *ortho* et *méta*, ont été très étudiés de 1960 à 1970, en particulier aux laboratoires des auteurs *. Ils ont fait l'objet d'une revue dès 1967 (64).
Par ailleurs, les composés tétraédriques présentant un environnement asymétrique autour de l'atome central sont bien connus pour le silicium (21, 22), le germanium, l'azote, le phosphore et l'arsenic, et la chiralité autour d'un atome d'étain a été décelée sans ambiguïté sur la base d'une non équivalence magnétique. On connaît aussi de nombreux chélates octaédriques optiquement actifs.
Par contre, la synthèse et le dédoublement de structures tétraédriques ou pseudo-tétraédriques asymétriques est d'acquisition relativement récente dans la série des métaux de transition. Or de tels systèmes présentent un intérêt évident pour l'approche stéréochimique des mécanismes réactionnels.
En effet, si la stéréochimie de substitution des ligands peut être étudiée sur les bases de l'isomérie *cis-trans* dans les complexes octaédriques ou carré plan, cette approche apparaît impossible dans la géométrie tétraédrique qui exclut l'isomérie *cis-trans*. Cette approche ne peut être faite dans ce cas que sur des formes *énantiomères*, ou, tout au moins, sur des formes *diastéréoisomères* présentant un repère stéréochimique voisin du métal « asymétrique ».
On a rencontré dès le départ deux difficultés majeures pour l'accès aux complexes tétraédriques chiraux des métaux de transition.
Tout d'abord, il n'existe pas de méthodes synthétiques générales pour accéder aux espèces M(L, L', L'', L''') analogues à celles bien connues en série carbonée. D'autre part les complexes de ce type sont parfois cinétiquement instables et donnent lieu à des réactions de redistribution du type :

$$M(L, L', L'', L''') \rightarrow ML_4 + ML_3L' + ML_2L'_2 + \text{etc...}$$

Les complexes organométalliques présentant un ligand π-lié tel que h^5-C_5H_5 devaient normalement jouer un rôle important dans ce domaine car les deux difficultés signalées sont en partie surmontées pour de telles structures.
En effet, les possibilités de synthèse sont considérablement accrues dans cette série. D'autre part, les liaisons σ entre l'atome métallique et les ligands sont renforcées par rétro-coordination. Dès lors, la probabilité de la réaction de redistribution diminue. Enfin, il est possible d'introduire sur le ligand π-cyclopentadiényle un marquage stéréochimique qui permet d'atteindre la stéréochimie dynamique de la réaction de substitution sur des substrats diastéréoisomères non dédoublés.
L'utilisation d'au moins un ligand cyclopentadiényle dans la structure M(L, L', L'', L''') pose évidemment au départ des questions de principe. On admet en effet habituellement que le ligand h^5-C_5H_5 occupe trois positions de coordination sur l'atome métallique. En toute rigueur, les arrangements 1 [par ex. h^5-$C_5H_5FeCOP(C_6H_5)_3I$] et 2 [par exemple h^5-$C_5H_5h^5$-$C_5H_4RTiClOR$] devraient être considérés comme, respectivement, hexacoordinés et octacoordinés ! Mais, si l'on envisage chaque ligand h^5-Cp comme un ensemble indissociable, les structures précédentes ont les caractéristiques stéréochimiques d'un arrangement tétraédrique, et en particulier elles doivent pouvoir être isolées sous deux configurations opposées, quelles que soient les attaches existant entre le métal et le reste cyclopentadiényle.
En fait, cette propriété n'est pas propre aux structures **1** et **2**. On la retrouve par exemple dans les complexes hexacoordinés **3** et **4** et dans les complexes h^5-$CpML_2L'L''$, **5** (représentés ici sous une seule forme énantiomère) qui présentent tous la particularité de présenter quatre ligands différents.



Actuellement, on a pu dédoubler, au moins dans certains cas particuliers, des racémiques de ces divers arrangements (23, 24).
Dans ces complexes, les ligands L peuvent être CO, NO, PR_3, CNR, COOR, COR, X ou des bases de Schiff chélatantes dérivées du pyridine aldéhyde-2 ou du pyrrolaldéhyde-2.
La plupart des formes actives isolées sont optiquement stables, sous certaines conditions tout au moins, et l'étude de leurs propriétés optiques statiques ou dynamiques apparaît être l'un des centres d'intérêt récents de la stéréochimie.

II.2.1. Accès aux complexes et dédoublements

La principale difficulté synthétique à résoudre concerne la substitution spécifique des ligands pour accéder aux structures requises **1** à **5**. L'*accès aux diastéréoisomères* ne pose pas ensuite de problèmes supplémentaires spécifiques. Leur séparation se fait par les méthodes physiques conventionnelles, elle nécessite simplement une stabilité tant cinétique et thermodynamique que configurationnelle suffisante des produits. La *libération des énantiomères* purs est souvent beaucoup plus délicate.

* *Voir par exemple : J. Besançon et J. Tirouflet, Bull. Soc. chim., 1969, p. 861 ; J. Besançon, G. Tainturier et J. Tirouflet, ibid., 1971, p. 1804 ; R. Dabard et G. Jaouen, Tetrahedron Letters, 1969, p. 3391 ; G. Jaouen et R. Dabard, J. Organometal. Chem., 1970,* **21**, *P 43 et réf. citées.*

Elle fait appel à des moyens adaptés à chaque métal. La nature du métal impose également les structures **1** à **5** possibles. Pour ces deux raisons, nous examinerons tout d'abord les données relatives à chaque métal. En fait, sauf pour le groupe VI, seuls les premiers éléments de chaque colonne ont fait, à ce jour, l'objet d'approches précises.

II.2.1.1. Composés chiraux du titane et du vanadium.

Le titane pose au départ les problèmes communs aux éléments des premières colonnes : difficultés d'accès à des structures du type h^5-CpMXYZ et possibilités de réactions de redistributions par manque de stabilisation des liaisons (25).
Le premier complexe pseudo-tétraédrique chiral dérivé du titane a été synthétisé pour une structure du type **2** en réalisant successivement deux réactions de substitution sur h^5-$CpTiCl_3$ (26). La sélectivité est assurée en opérant dans des conditions rigoureusement stœchiométriques :

$$h^5\text{-}CpTiCl_3 \xrightarrow{Cp'Na} h^5\text{-}Cph^5\text{-}Cp'TiCl_2$$

$$h^5\text{-}Cph^5\text{-}Cp'TiCl_2 \xrightarrow{\Phi\text{-}ONa} h^5\text{-}Cph^5\text{-}Cp'Ti(Cl)O\Phi$$

Des couples de diastéréoisomères ont pu être isolés pour divers arrangements qui portent tous une caractéristique chirale sur le métal. Cette possibilité démontre la stabilité configurationnelle des espèces **2** dans la série du titane (27, 28).
Par ailleurs, on a pu accéder, par une réaction de destruction asymétrique, à des dérivés du titane dont l'activité optique a pour seule origine la présence d'un environnement chiral autour de l'atome métallique (29)* :

$$\underset{\text{(racémique)}}{h^5\text{-}Cph^5\text{-}Cp'Ti(X)OR} \xrightarrow[\text{(benzène)}]{\text{ac. (—) mandélique}} \underset{\text{(opt. actif)}}{h^5\text{-}Cph^5\text{-}Cp'Ti^*(X)OR}$$

+ prod. non identifiés

Dans la série du *vanadium*, seule une structure du type **5** a été signalée (30). Par irradiation de h^5-$C_5H_5V(CO)_4$ en présence d'un ligand bidentate $[(C_5H_4N)CH = N - \overset{*}{C}H(CH_3)(C_6H_5)]$, on isole un mélange de diastéréoisomères. Les produits obtenus (avec un rendement de 4 %) sont particulièrement instables à l'air et à la lumière.

II.2.1.2. Composés chiraux du chrome, molybdène, tungstène

La position « carrefour » des éléments de cette colonne leur confère une grande souplesse d'utilisation et en fait un champ d'étude privilégié. Dans cette série, on a isolé des espèces des types **1**, **3**, **4** et **5**. Des structures pseudo-tétraédriques du type **1** sont accessibles au départ de h^5-$C_5H_5M(CO)_2NO$ (31, 32, 33). La substitution d'un carbonyle par un ligand à deux électrons ($P\Phi_3$) présente l'intérêt essentiel d'être sélective. En effet, l'accroissement de la densité électronique sur le métal par effet σ-donneur de phosphine renforce l'effet π-retour sur le carbonyle restant et bloque la réaction au stade désiré. Par l'emploi d'un ligand chiral [: $C \equiv N - CH(CH_3)\Phi$] on accède facilement à des diastéréoisomères séparables. Le remplacement de ce ligand par un ligand achiral plus nucléophile (CNC_6H_{11} ou $P(C_2H_5)_3$) ne laisse plus subsister que la chiralité centrée sur le molybdène. Cette substitution se fait avec inversion de Walden (34).

L'accès aux espèces hexacoordinées **3** est rendu possible par le fait que la substitution de trois CO dans $M(CO)_6$ conduit à un complexe où les trois nouveaux ligands sont en position *cis*. Les diastéréoisomères *cis* $(CO)_3ML_1L_2L_3$ ont été séparés pour $L_1 = P\Phi_3$, et $L_2, L_3 = [(C_5H_4N)CH = N - \overset{*}{C}H(CH_3)(C_6H_5)]$ (35).

L'entité pseudo-tétraédrique **4** a été signalée avec le chrome comme métal central. On y accède au départ de dérivés du benzène chrome tricarbonyle $C_6H_6Cr(CO)_3$ par échange sélectif et successif de deux ligands à deux électrons (36, 37). Cet échange est rendu possible par la préparation de complexes à liaison Cr — CS. En effet, le ligand thiocarbonyle CS possède la remarquable propriété d'être à la fois un meilleur σ-donneur et un meilleur π-accepteur que le CO. La sélectivité de l'échange du second carbonyle est ainsi totale. Les diastéréoisomères optiquement actifs correspondant à la structure $[C_6H_4CO_2CH_3 - 1\ \ CH_3 - 2]Cr(CO)(CS)P(O\Phi)_3$ sont séparables par chromatographie. Après destruction de la chiralité planaire (réduction de CO_2CH_3 en CH_3), on libère des *énantiomères* présentant un seul élément chiral centré sur le chrome (0). Ces énantiomères ont une configuration stable à 25 °C (38).

Des paires de diasté oisomères du type **5** ont été obtenues par action d'un ligand bidenté chiral sur h^5-$CpM(CO)_3Cl$ (M = Mo ou W). Ils sont configurationnellement stables à température ambiante, mais s'épimérisent par chauffage (39, 40, 41, 42).

II.2.1.3. Composés chiraux du manganèse

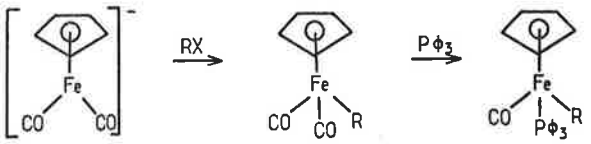
Le travail précurseur de Brunner, démontrant la possibilité d'accès à des chiralités centro-métallées, a été réalisée avec les complexes du manganèse (43). Les différents stades préparatifs des structures recherchées **1** sont maintenant bien connus.
On a montré par exemple que la substitution du ligand CO de l'espèce cationique $[h^5\text{-}CpMn(CO)_2NO]^+PF_6^-$ est plus facile que pour l'espèce neutre isoélectronique h^5-$CpCr(CO)_2NO$. L'effet π-retour métal → CO est considérablement diminué par la présence de la charge positive. Ce ligand devient ainsi plus labile et peut être facilement remplacé par L :

$$[h^5\text{-}CpMn(CO)_2NO]^+PF_6^- + L \longrightarrow [h^5\text{-}CpMn(CO)(L)NO]^+PF_6^- + CO$$

Cet effet structural de charge pourrait évidemment présenter l'inconvénient de labiliser à l'excès la liaison métal-CO résiduel. Cependant, la compensation électronique occasionnée par un ligand donneur suffit pour que la sélectivité de la monosubstitution soit excellente à la température ambiante (44, 45).
L'action de l'ion mentholate sur le cation précédent
$[h^5\text{-}CpMnCO(NO)P\Phi_3]^+$
conduit à des couples de diastéréoisomères séparables malgré une stabilité configurationnelle médiocre. Pour terminer le dédoublement, il faut éliminer le groupe menthyle. Cette élimination, possible sous l'action d'un acide, fournit $[h^5\text{-}C_5H_5MnCO(NO)P\Phi_3]^+Cl^-$ optiquement pur (46, 47).
Des couples de diastéréoisomères dont l'arrangement est la superposition de la chiralité planaire et de la chiralité centrée sur le métal ont également été isolés pour
h^5-$(C_5H_3CO_2CH_3 - 1\ \ CH_3 - 3)MnCOP\Phi_3P(OMe)_3$ (48).

II.2.1.4. Composés chiraux du fer et du cobalt.

L'accès relativement aisé aux complexes du *fer* à liaison σ métal-carbone, dont l'importance dans les phénomènes catalytiques est considérable, a motivé des recherches intensives dans ce domaine (49). Certains modes de préparation sont calqués sur ceux des complexes isoélectroniques du manganèse. Ils doivent seulement être adaptés pour tenir compte de la différence de structure électronique des deux métaux. Par exemple, on obtient directement des espèces diastéréoisomères non chargées par attaque de l'ion mentholate sur l'un des CO du complexe $[h^5\text{-}CpFe(CO)_2P\Phi_3]PF_6$ (50, 51).
D'autres voies d'approche font appel à l'action d'un halogénure d'alcoyle sur $[h^5\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]Na$ (57) suivie d'une substitution sélective d'un carbonyle par une phosphine :



R = $CH_3CH(CH_3)C_6H_5$ (52)
R = CH_2CO_2menthyl (53)

Notons encore pour l'accès à ce genre de complexes la réduction de groupes cétoniques σ-liés (54) et la décarbonylation soit photochimique, soit sous l'action de $RhCl[P\Phi_3]_3$. On peut également utiliser des réactions d'insertion (55, 70) :

$$h^5\text{-}CpFe(CO)_2CH_3 + P\Phi_3 \longrightarrow h^5\text{-}CpFeCO(P\Phi)_3COCH_3$$

Enfin, on a préparé un couple de diastéréoisomères stables et séparables par action de la (S)-(—)α-phényléthylamine sur une entité « carbénique » (56) :

$$\left[(h^5\text{-}Cp)Fe(CO)(P\Phi_3)\left\{C\begin{matrix}OEt\\CH_3\end{matrix}\right\}\right]BF_4$$

$$\longrightarrow \left[(h^5\text{-}Cp)Fe(CO)(P\Phi_3)\left\{C\begin{matrix}NHCHMe\Phi\\CH_3\end{matrix}\right\}\right]BF_4$$

La possibilité de cette transformation a d'ailleurs été considérée comme un argument en faveur d'une structure « carboxonium » plutôt que « carbenoïde » du précurseur (cf. 3e partie).
Dans la série du *cobalt* on a isolé des espèces anioniques chirales : $[(CO)(NO)CoP\Phi_3CN]^-K^+$ (58) et des diastéréoisomères optiquement actifs neutres h^5-$CpCo(C_3F_7)(NCS)CNCHMe\Phi$ (59), h^5-$CpCo(C_3F_7)$ [NN'] (60) et cationiques h^5-$CpCo(C_3F_7)$ [NN''] (60) [NN' et NN'' = bases de Schiff dérivées de la S(—)α-phényléthylamine et respectivement du pyrroaldéhyde et du pyridinaldéhyde].

II.2.2. Stabilité énantiomérique des complexes chiraux. Problème des racémisations

Le problème des racémisations des complexes actifs en solution s'est posé dès la préparation de la première molécule à chiralité centro-métallée : $(h^5\text{-}C_5H_5)Mn(NO)(P\Phi_3)$ (COO menthyl). En solution dans le benzène, chaque diastéréoisomère pur donne au bout de quelques heures un pouvoir rotatoire spécifique unique de $[\alpha]^{25}_{579} = +90°$. De plus, après dissolution du diastéréoisomère le plus soluble, $[\alpha]^{25}_{579} = +485°$, dans le pentane, le complexe le moins soluble $[\alpha]^{25}_{579} = -550°$ optiquement pur précipite et conserve sa pureté à l'état solide (43, 61).

* Le dédoublement d'un complexe pseudo-tétraédrique du titane du type **2** vient d'être réalisé (C. Moïse, J. C. Leblanc et J. Tirouflet, non publié).

La compréhension des mécanismes de racémisation serait une donnée fondamentale en chimie organométallique. Cette racémisation doit en effet être étroitement liée à la force des liaisons métal-ligand, à la réactivité et à la stéréorigidité des complexes. Tous les facteurs influant sur la molécule en solution doivent dès lors intervenir : nature du métal et des ligands, température, structure des complexes, effets stériques, électroniques et de solvants.
Par suite de la nouveauté des recherches dans ce domaine, tous les facteurs de racémisation n'ont pas encore été analysés complètement. Les résultats fragmentaires déjà disponibles permettent cependant de préciser certains aspects et même parfois de proposer les mécanismes impliqués. On peut donc espérer trouver ultérieurement les moyens d'éviter les racémisations lorsqu'elles apparaissent nocives ou inutiles.

II.2.2.1. Influence de différents facteurs sur la racémisation des complexes à chiralité centro-métallée

La possibilité d'une étude de la racémisation (ou de l'épimérisation) suppose que le phénomène apparaisse dans une zone de température accessible à l'expérience. Pour certains complexes (par ex. h^5-CpMn(NO)(CO_2CH_3)PΦ_3 et h^5-CpMo[$C_6H_5CHCH_3N = CH(C_5H_4N)$]$(CO)_2$), la racémisation peut être suivie pour des températures nettement inférieures à la température de décomposition des complexes. D'autres complexes, tels que h^5-CpFe(CO)($COCH_3$)P$Me_2\Phi$, [CNCo(CO)(NO)P$Me_2\Phi$]K et h^5-CpMo(CO)(NO)P$Me_2\Phi$ apparaissent configurationnellement stables jusqu'à leur température de décomposition (62). Remarquons que pour les substrats de cette dernière famille, la stabilité configurationnelle a pu être établie par R.M.N. en utilisant la sonde constituée par les deux méthyles diastéréotopes. Pour de telles structures, il n'est pas nécessaire de réaliser le dédoublement et cette approche analytique a été utilisée dans d'autres cas (26, *72a*, *72b*).
De toute façon, on aura toujours intérêt, lors d'essais sur des complexes nouveaux, à opérer à la plus basse température compatible avec la réactivité des produits.
L'importance de l'effet thermique sur la facilité de racémisation dépend de la force des liaisons métal-ligand en solution dans la mesure où le processus concerné est dissociatif. Il est admis qu'un ligand à 6, 5 ou 3 électrons (C_6H_6, C_5H_5 ou NO) est souvent plus difficile à déplacer qu'un ligand à deux électrons. Ainsi, lors de l'excitation photochimique de complexes du benzène chrome tricarbonyle dans le benzène comme solvant en présence de PΦ_3, on substitue un carbonyle, mais non l'arène (63). De plus, la stabilité énantiomérique des dérivés du benchrotrène ou du cymantrène à chiralité planaire est remarquable (64).

Parmi les ligands à deux électrons, on peut également établir une hiérarchie qui dépend du degré d'oxydation du métal.
Par exemple, pour les complexes de métaux (Cr ou Mn) correspondants à des faibles degrés d'oxydation, divers critères (réactivité chimique, longueur de liaisons, spectres de masse), ont conduit à la séquence suivante pour la force des liaisons (65, 66) :

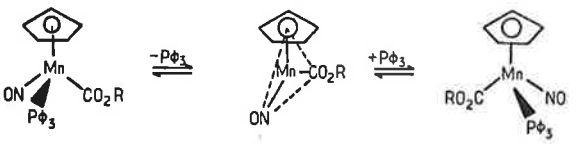
CS > CO > PR_3

L'ordre est différent si le degré d'oxydation du métal croît. La séquence devient alors avec le Cr(I) : PR_3 > CS > CO.
Pour prévoir la facilité de rupture des liaisons métal-ligand, il faudrait connaître la grandeur des effets σ et π pour les divers ligands.
A cause de la compensation électronique par effet synergique, il est difficile de séparer les effets σ et π dans les complexes, surtout pour les faibles degrés d'oxydation. Dans ce cas, on sait cependant que CS est un très fort accepteur π et un donneur σ moyen ; CO est un bon accepteur π mais un faible donneur σ ; les phosphines ont de faibles effets π-accepteurs, mais de forts effets σ-donneurs. On explique ainsi d'après les possibilités π-acceptrices les résultats obtenus avec les métaux de degré d'oxydation O. Par contre, si le degré d'oxydation croît, on assiste à une exaltation des composantes σ qui prennent la prééminence dans l'établissement de la liaison.
Ces principes, applicables sur le plan synthétique, rendent compte aussi de résultats stéréochimiques.
Par exemple, le complexe h^5-CpMn(NO)PΦ_3CO_2 Ment. possède une liaison Mn — P très labile et se racémise à la température ambiante. Par contre, le sel [h^5-CpMn(NO)PΦ_3CO]PF_6 est énantiomériquement stable par suite de l'influence de la charge sur la stabilité des liaisons métal-ligand.
Les complexes à liaison σ carbone-métal posent tout d'abord des problèmes de stabilité (possibilité de β-élimination). On a peu d'informations sur leur stabilité configurationnelle : le complexe actif h^5-CpFe(CO)(PΦ_3)Et n'a pas donné lieu dans le report préliminaire (54) à des commentaires particuliers, mais le complexe h^5-CpFe(CO)(PΦ_3)CH_2CHMeΦ a été signalé comme étant configurationnellement peu stable dans $CDCl_3$ à 25 °C (52).
Outre la nature du ligand et le degré d'oxydation du métal, l'identité du métal est une autre donnée essentielle dans la mesure où la basicité intrinsèque du métal conditionne la force des liaisons, et où son nombre de coordination impose certaines structures. Pour illustrer ceci, signalons que des composés analogues sur le plan électronique peuvent différer notablement. La stabilité configurationnelle de h^5-CpFe(CO)PΦ_3CO_2Ment. contraste par exemple avec l'instabilité de h^5-CpMn(NO)PΦ_3CO_2Ment. (50).
Par ailleurs, les complexes du molybdène à structure de pyramide tétragonale s'épimérisent facilement (par pseudo-rotation), alors que les complexes pseudo-tétraédriques sont stables (40, 34) dans la même zone de température.

II.2.2.2. Mécanismes impliqués lors des racémisations autour du métal chiral.

Les considérations précédentes ont été complétées par des évaluations des effets stériques, électroniques et de solvants. Ceci, associé à des mesures cinétiques, a contribué à l'établissement de divers mécanismes pour la racémisation (ou l'épimérisation) au niveau du métal. Nous illustrerons ces mécanismes sur quelques exemples.

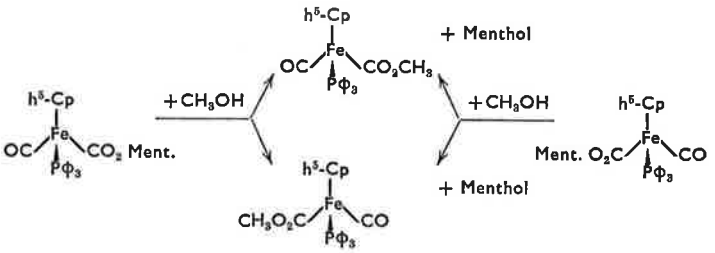
II.2.2.2.1. *Racémisation par dissociation d'un ligand.*
Le mécanisme de la racémisation de
(+) et (—) h^5-C_5H_5Mn(NO)($COOCH_3$)P(C_6H_5)$_3$
dans le benzène ou le THF, représenté ci-dessous, s'appuie sur divers critères :
a. la réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en complexe (61) ;
b. sa vitesse est indépendante de l'addition de P(C_6H_5)$_3$ (61) ;
c. elle est accélérée par des groupes R (dans COR) donneurs et ralentie par des groupes accepteurs (24) ;
d. en présence de P(C_6D_5)$_3$, le ligand deutéré est incorporé dans le produit (69) ;
e. la constante de vitesse de la racémisation est identique à celle de l'échange de produit phosphoré.
On peut donc admettre un processus dissociatif où la rupture de la liaison Mn — P est l'étape déterminant la vitesse et conduit à un état de transition où les trois liaisons issues de l'atome de manganèse se trouvent dans le même plan :



Pourtant, un examen plus détaillé du problème vient de conduire à un affinement du mécanisme (67). En fait, on a constaté une influence notable de la quantité de P(C_6H_5)$_3$ présente dans le milieu. D'autre part, si l'on ajoute de la tri-*p*-anisylphosphine au lieu de triphénylphosphine, on isole un complexe dérivé de cette phosphine qui possède la même configuration que celle du précurseur.
Ceci conduit à admettre que le processus dissociatif ne conduit pas directement à un état de transition « plan », mais génère tout d'abord un complexe [h^5-CpMn(NO)CO_2Me] « non plan » qui conserve la stéréochimie initiale et qui peut se recombiner « en l'état » sur la phosphine (avec rétention de configuration), ou évoluer vers la forme énantiomère par l'intermédiaire du complexe plan.
Ce phénomène que nous désignerons sous le vocable de « mémoire stéréochimique » devra être envisagé à l'avenir (s'il se confirme) pour les processus dissociatifs, en particulier lors de fragmentations photochimiques métal-carbonyle (63).

II.2.2.2.2. *Racémisation par inversions successives*
Bien que le pouvoir rotatoire des complexes
(+) et (—) h^5-C_5H_5Fe($COOC_{10}H_{19}$)(CO)P(C_6H_5)$_3$
dépende beaucoup de la température, on n'observe pas d'épimérisation dans le benzène jusqu'à 40 °C (température de décomposition du produit). On sait par ailleurs que
(—) h^5-C_5H_5Mn($COOC_{10}H_{19}$)(NO)P(C_6H_5)$_3$
s'épimérise plus rapidement que
(—) h^5-C_5H_5Mn($COOCH_3$)(NO)P(C_6H_5)$_3$,
sans doute par influence stérique sur le processus dissociatif. On devrait donc s'attendre à ce que (—) h^5-C_5H_5Fe($COOCH_3$)(CO)P(C_6H_5)$_3$ possède une bonne stabilité enantiomérique.

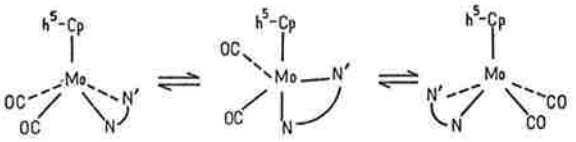
Or, la transestérification suivante conduite à température ambiante dans le méthanol pur donne un ester méthylique racémique (51) :



Cette racémisation provient du fait que le carbone du CO coordiné est plus réactif que celui du CO de l'ester vis-à-vis des réactifs électrophiles. L'attaque du méthanol sur le CO coordiné entraîne une expulsion simultanée du reste menthol du ligand CO_2 menth. et transforme ce ligand en ligand CO. Ce processus entraîne une inversion apparente.

Une succession d'échanges du même type opérant ensuite sur CO_2Me, conduit finalement à un produit racémique.
Un autre type de racémisation par inversions successives a été signalé pour les complexes h^5-$C_5H_5(CO)(NO)CNR$ (34). Ces complexes sont configurationnellement stables en solution, mais il y a racémisation en présence d'un excès de CNR. L'état de transition est du type associatif et il y a racémisation par inversions successives.

II.2.2.2.3. *Racémisation par pseudo-rotation*
Pour les complexes ayant une configuration pyramidale à base carrée et présentant un ligand bidenté et deux autres ligands identiques, on peut concevoir un chemin qui réalise une épimérisation (ou une racémisation) par un processus analogue à la pseudo-rotation de Berry (cf. II.3.1.).



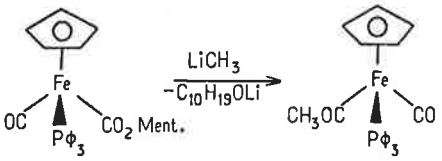
Ce cas a été étudié sur les complexes h^5-$CpM(CO)_2[N — N']$ (M = Mo et W; [N — N'] = bases de Schiff dérivées de pyridine carbaldéhydes et de S-(—)α-méthylbenzylamine) (40). La vitesse d'épimérisation dépend du métal. Pour M = W, le processus est environ dix fois plus rapide que pour M = Mo car les liaisons sont plus longues pour le dérivé du tungstène. L'introduction d'un groupe méthyle en position *ortho* du noyau pyridinique décroît notablement la vitesse d'épimérisation.

II.2.3. Réactions stéréospécifiques au niveau du métal.

Nous venons de montrer l'intérêt pour l'étude des complexes des réactions entraînant la perte de l'activité optique.
Mais les réactions hautement stéréospécifiques auront certainement à l'avenir un impact pratique plus déterminant. On enregistre déjà une floraison de résultats récents concernant la stéréochimie au niveau du métal pour des réactions fondamentales (carbonylation, décarbonylation et insertion de SO_2). Ces études, en plein développement, viennent à la suite du travail précurseur de Brunner et coll. en ce domaine.

II.2.3.1. Inversion de la configuration sur l'atome métallique

L'inversion de la configuration sur l'atome métallique peut s'effectuer *sans rupture* des liaisons métal-ligand ou par suite d'un *transfert* de ligands dans les sites vacants.
Dans le schéma ci-après, l'attaque (sans coupure de liaisons métal-ligand) de CH_3Li se fait préférentiellement sur le ligand CO et le transforme en ligand COR. Parallèlement, le ligand CO_2R' perd le groupe OR' et est transformé en ligand CO (68). L'inversion n'est en fait qu'apparente : c'est un *artefact* qui résulte d'une transformation des ligands :

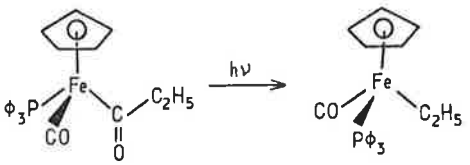


Ce résultat contraste singulièrement avec celui obtenu avec le composé isoélectronique (+) $C_5H_5Mn(NO)P(C_6H_5)_3COOC_{10}H_{19}$. Dans ce cas, lors de la transestérification avec $CH_3OH/NaOCH_3$, l'attaque nucléophile s'effectue sur le carbone de l'ester et non sur l'azote de NO. Le bilan stéréochimique est une rétention. Ce résultat permet de proposer l'ordre suivant de réactivité relative (décroissante) des ligands vis-à-vis des réactifs nucléophiles :

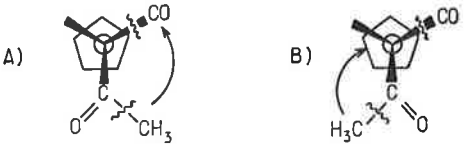
$$CO > C\begin{smallmatrix}O\\OR\end{smallmatrix} > NO$$

Les configurations relatives autour du métal sont établies par comparaison des courbes de dichroïsme circulaire dans la région de 400 nm. Bien que les transitions ne soient pas connues, l'accord est général pour considérer que cette partie du spectre reflète la chiralité métallée.
Le cas d'un état de transition associatif entraînant une inversion du type de Walden, lors de l'échange d'isocyanure dans les complexes $C_5H_5Mo(CO)(NO)(CNR)$ a été précédemment signalé (cf. II.2.2.2.2.).
Pour ce qui concerne la décarbonylation photochimique des complexes du fer, nous avons indiqué dans la première partie (réf. 105) qu'une note préliminaire de Wojcicki et ses coll. signalait que cette réaction était hautement spécifique au niveau de l'atome métallique.
Ces auteurs ont publié depuis deux mémoires qui indiquent des stéréospécificités supérieures à 64 % pour les substrats
h^5-$CpFe(CO)P\Phi_3COCH_2CHMe\Phi$ (52)
ou à 84 % pour les substrats
[h^5-$C_5H_3CH_3$ — 1C_6H_5 — 3]$Fe(CO)P\Phi_3COCH_3$) (70)
mais leurs résultats ne permettent pas d'établir s'il y a rétention ou inversion.

Par contre, Davison et Martinez ont montré tout récemment (54), et sans ambiguïté semble-t-il, que la réaction se fait avec inversion :



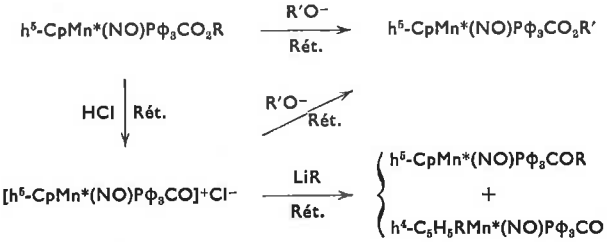
Un récent article de Brunner (71) renforce cette conclusion.
Il est important de noter que, dans ce cas, la signification du substantif inversion ne doit pas être entendue au sens de l'inversion de Walden, mais uniquement dans un sens topologique. Wojcicki (52, 70) a suggéré plusieurs « modèles » de complexes de transition pour interpréter la stéréospécificité observée :



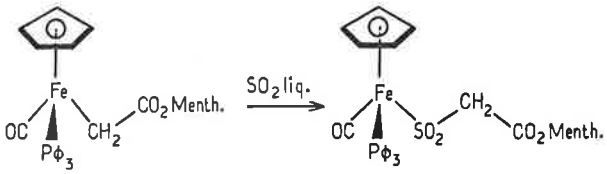
Deux modèles supposent une attaque frontale (A). Cette attaque frontale peut être un processus concerté dans lequel le groupe CO excité photochimiquement, est remplacé immédiatement par le groupe alcoyle qui migre. Elle peut également être postérieure à la rupture de la liaison Fe — C ≡ O, mais on doit nécessairement admettre que le complexe intermédiaire (qui correspond à un abaissement du nombre de coordination du fer) n'adopte pas immédiatement une configuration « plane ». Il conserverait une « mémoire stéréochimique » jusqu'au moment de l'arrivée du groupe alcoyle au site de coordination vacant.
Deux autres modèles supposent une attaque par l'arrière (B) selon un processus concerté ou non. Ils imposeraient une rétention et doivent être rejetés à la lumière des résultats de Davison et Martinez (54).
Pour la réaction de carbonylation, la seule tentative d'approche pour connaître la stéréochimie au niveau du métal de transition a été faite sur le complexe h^5-$CpFe(CO)(P\Phi_3)CH_2CHMe\Phi$ (52). Le substrat est configurationnellement instable dans les conditions de la carbonylation et aucune information n'a pu être obtenue concernant la stéréospécificité de la réaction.

II.2.3.2. Rétention de configuration au niveau de l'atome métallique

La rétention de configuration doit évidemment être la règle pour toutes les réactions qui n'entraînent pas une rupture de la liaison métal-carbone, et Brunner (24) a décrit une série de transformations de ce type au départ de h^5-$CpMn(COOR)(NO)P\Phi_3$:



On remarquera d'ailleurs que l'action du nucléophile LiR sur le complexe cationique conduit à deux produits : le composé d'addition au ligand carbonyle et le complexe *tétrahapto* qui résulte d'une addition sur le cycle.
On connaît d'autre part un cas de rétention spécifique au niveau de l'atome métallique : celui de l'insertion de SO_2 dans la liaison σ-carbone-fer.
Cette rétention a été établie par comparaison des courbes de dichroïsme circulaire des produits initiaux et finaux de la réaction (53) :



La transformation a d'ailleurs été faite sur les deux formes diastéréoisomères et il semble que l'argument configurationnel avancé soit valable car la morphologie des spectres de dichroïsme circulaire des complexes h^5-$CpFe(CO)P\Phi_3X$ est pratiquement insensible à la nature de X.
Wojcicki (52) a également établi la haute stéréospécificité de cette insertion (≥ 90 %) au départ de complexes du type
h^5-$CpFe(CO)P\Phi_3CH_2CHMe\Phi$
mais il n'a pu trancher entre l'inversion et la rétention.
L'existence de la rétention nous conduit à nouveau à une remarque

(analogue à celles déjà signalées à deux reprises) compte tenu du mécanisme admis pour l'insertion de SO_2 :

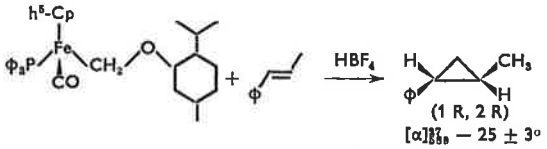
$$\text{Fe-R} \rightarrow |\text{Fe}^{+}\text{O}_2\text{SR}^{-}| \longrightarrow \text{FeS(O}_2\text{)R}$$
$$\text{ou Fe-R} \rightarrow |\text{Fe}^{+}\text{O}_2\text{SR}^{-}| \rightleftharpoons \text{FeOS(OR)} \rightarrow \text{FeS(O}_2\text{R)}].$$

La stéréospécificité globale de l'insertion exige que chaque étape soit stéréospécifique. Et ceci suppose que la paire d'ions $Fe^{+}O_2SR^{-}$ en particulier soit configurationnellement stable, donc que l'entité cationique $[h^5\text{-CpFe(CO)P}\Phi_3]^{+}$ ait une « mémoire stéréochimique ». Dans le domaine des éléments de transition des premières colonnes, les seules informations connues ont été obtenues lors de la substitution au niveau d'un atome de titane. La réaction

$$h^5\text{-Cp } h^5\text{-Cp'Ti(OMe)C}_6\text{F}_5 \xrightarrow{\text{HCl}} h^5\text{Cp } h^5\text{-Cp'Ti(Cl)C}_6\text{H}_5$$

est stéréospécifique (73, 74), mais sa caractéristique (rétention ou inversion) n'a pu être encore établie.

L'analyse précédente a montré la spécificité du comportement des complexes organométalliques chiraux lors d'une évolution stéréochimique. Les concepts bien établis de la chimie du carbone ne peuvent être transposés dans ce domaine. Si l'élucidation des mécanismes réactionnels présente un intérêt académique évident, on peut s'interroger sur les applications possibles. Ces applications sont encore au stade embryonnaire, mais elles se développeront certainement au cours des prochaines années.
Un exemple caractéristique vient d'être donné pour la synthèse des méthyl-1, phényl-2, cyclopropanes actifs (75). Les deux formes diastéréoisomères actives du complexe $h^5\text{-CpFe(CO)(P}\Phi_3)h^1\text{—CH}_2\text{O}$ Menth. (—) ont été utilisées comme réactifs asymétriques de transfert de carbène sur le *trans* phényl-1 propène :



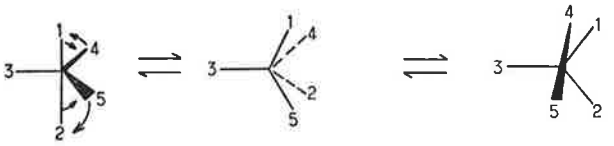
La part de la « chiralité métallique » dans l'induction asymétrique observée est certainement prépondérante, car si on utilise la forme diastéréoisomère qui ne diffère que par la configuration sur l'atome de fer, on obtient un méthyl-1 phényl-2 cyclopropane (1S, 2S) dextrogyre.

II.3. Les structures organométalliques à liaisons « fluctuantes »

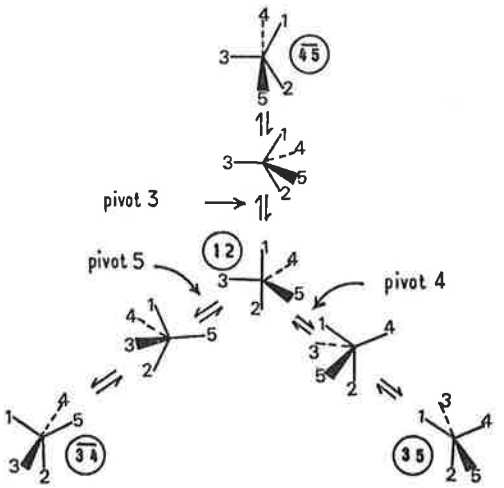
Toutes les molécules possèdent une « non rigidité » intrinsèque due à la vibration, plus ou moins harmonique, des atomes autour de la position d'équilibre, mais, dans la plupart des cas, la configuration relative reste définie. Par contre, pour certaines molécules, les déplacements thermiques des atomes sont suffisamment grands pour *permuter* les positions de ces atomes sans intervention de réactifs externes. On dit que les molécules sont « stéréochimiquement non rigides ». Si, de plus, les diverses configurations sont chimiquement équivalentes, on dit que la molécule présente un caractère « fluctuant ».
La méthode de choix pour détecter le caractère fluctuant d'une structure est la spectroscopie R.M.N. à température variable. A basse température, les déplacements ou réarrangements sont suffisamment lents pour permettre la détection des molécules de configurations différentes. A température élevée, ces déplacements sont suffisamment rapides pour que les différents arrangements donnent un seul signal caractéristique de l'environnement moyen. F. A. Cotton, à qui l'on doit de nombreuses acquisitions dans le domaine de la « non rigidité » des complexes, a utilisé dans une revue anglaise une expression « française » particulièrement suggestive pour dépeindre le phénomène; « Plus ça change, plus c'est la même chose »! (76).
Le caractère fluctuant de certaines structures moléculaires se retrouve dans tous les domaines de la chimie. Il est bien connu en chimie organique (77), mais il semble particulièrement accusé dans les complexes et les dérivés organométalliques.

II.3.1. Complexes penta-coordinés

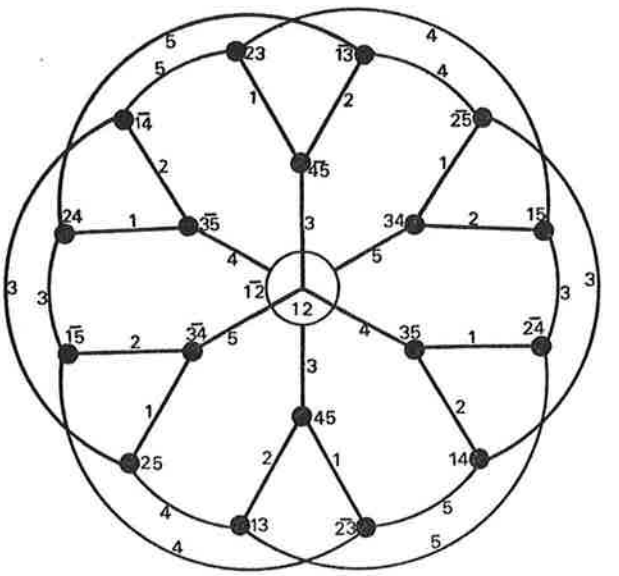
Les molécules penta-coordinées à configuration de bipyramide trigonale constituent indiscutablement l'un des exemples les plus typiques du caractère fluctuant.
Les spectres de R.M.N. (^{13}C) et (^{31}P) de $Fe(CO)_5$ et de PF_5 indiquent une équivalence des cinq atomes de carbone ou de fluor bien que d'autres données expérimentales, correspondant à une échelle de temps d'observation plus court (spectroscopie de vibration ou diffraction), confirment la structure de bipyramide trigonale.
Ce comportement s'interprête facilement dans l'hypothèse maintenant classique de la « pseudorotation » de Berry dont nous rappellerons brièvement le principe car elle a contribué à « éroder » des idées issues de la chimie organique classique et est à l'origine de concepts essentiels qui se dégagent actuellement en stéréochimie dynamique (en particulier la nécessité de distinguer le mode de permutation des ligands dans un édifice et le mécanisme d'un réarrangement donné).
L'édifice C 1 2 3 4 formé par une molécule tétraédrique présentant quatre ligands 1, 2, 3 et 4 sur un atome de carbone est stéréochimiquement rigide car l'état intermédiaire *plan* qui permettrait la transformation d'un énantiomère en son inverse optique sans rupture de liaisons aurait une énergie très élevée.
Par contre, un édifice du type M 1 2 3 4 5 (M = P, As, Sb, Fe, etc...), à configuration de bipyramide trigonale, peut se transformer facilement en un édifice stéréoisomère, sans rupture de liaisons, car il existe un édifice intermédiaire présentant une configuration de pyramide à base carrée, d'énergie relativement peu élevée :



Au départ d'une configuration donnée, il est possible par la seule pseudo-rotation de Berry, d'atteindre trois autres configurations de bipyramide trigonale en utilisant successivement les trois pivots 3, 4 et 5 :

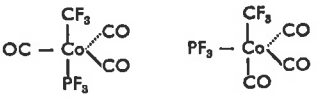


On a développé un formalisme systématique permettant de représenter chacune des configurations et les relations qui les lient. Une espèce donnée peut être définie sans ambiguïté par les deux substituants apicaux et un signe qui précise la chiralité (par exemple 12, et $\overline{12}$ pour la configuration énantiomère) et on a imaginé des graphes qui permettent de préciser les relations entre les divers isomères. Le graphe donné ici est un graphe *isomorphe* de divers graphes déjà cités dans la littérature (78). Les points représentent les 20 permutations différentes des ligands L_i, d'une espèce ML_5 à cinq ligands différents et, sur les 30 lignes ou courbes qui les lient, nous avons noté le numéro du pivot qui est utilisé dans la pseudorotation de Berry. Il est certain que ce type d'approche et les représentations matricielles qui en dérivent pour formuler les réarrangements intramoléculaires des complexes penta ou hexacoordinés (79) constitueront à l'avenir un guide de pensée pour aborder les problèmes de stéréochimie dynamique. Mais les cas concrets où ce formalisme a pu être appliqué sont encore très peu nombreux.



Représentation topologique de l'ensemble des isomérisations par pseudo-rotation (manière française à « rosace hexagonale »). A comparer avec les manières roumaine (Balaban), américaine (dessin étoilé de Mislow) et belge (tonneau de bière de Gielen et Nasielski) (Réf. 78).

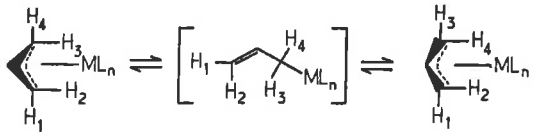
Dans le strict domaine des complexes pentacoordinés présentant une liaison σ carbone-métal de transition (autres que $Fe(CO)_5$), les exemples connus de manifestation d'un caractère fluctuant sont peu nombreux. Ils concernent des complexes du fer (O) et du cobalt (I) (80).
Par exemple, le composé $CF_3Co(CO)_3PF_3$ présente, à basse température, un spectre R.M.N. complexe de ^{19}F caractéristique de la présence des deux stéréoisomères :



Mais à la température ordinaire, l'analyse du spectre ne décèle qu'une seule espèce. L'énergie d'activation du processus d'isomérisation est de l'ordre de 11 Kcal.
Souvent, l'énergie d'activation pour une pseudo-rotation autour d'un atome de métal est trop faible pour permettre une approche expérimentale. On peut élever la barrière de potentiel en remplaçant l'un des ligands par un autre ligand n'ayant pas une symétrie « cylindrique » et on a signalé récemment le « couplage » d'une rotation d'oléfine et d'une pseudo-rotation pour les complexes $Fe(CO)_4$ oléfine (81).

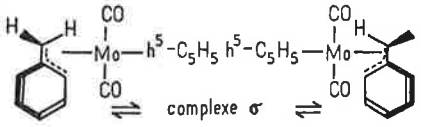
II.3.2. Complexes dérivés d'oléfines acycliques

Dans la plupart des complexes π-allyles des métaux de transition, il y a échange des protons *syn* (1, 4) et des protons *anti* (2, 3) sous certaines conditions. Cet échange a fait l'objet de recherches très nombreuses (82, 83*a*, 83*b*) et, bien que son interprétation ait donné lieu à des controverses, on admet que le mécanisme le plus courant de l'interconversion utilise un état de transition σ-lié :

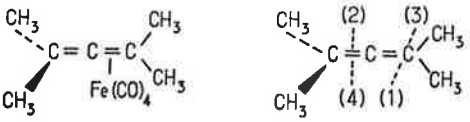


Les modes d'échange ont été étudiés plus particulièrement sur des substrats qui portent d'autres groupes magnétiquement non équivalents, par exemple (84) :

Pour les échanges qui interviennent en présence d'une base (phosphine ou pyridine), Powel (83*a*) a donné un schéma général rassemblant les différents processus possibles.
On a également mis en évidence des exemples de rotation du ligand π-allyle sans échange *syn-anti* (85), mais dans ce cas, le processus est intermoléculaire.
Les complexes du titane du type $(allyl)Ti(NMe_2)_3$ dans lesquels le groupe allyle est σ-lié présentent également un comportement dynamique avec permutation des atomes de carbone liés au titane (86).
Le cas particulier des dérivés benzyliques a été étudié en détail (87) et la permutation opère ici encore, vraisemblablement, par un intermédiaire σ-lié :



Par contre, curieusement, on n'observe pas de comportement fluctuant pour certains composés thiophéniques analogues (88).
Un autre cas spécifique est illustré par le comportement du tétraméthylallène fer tétracarbonyle. Ce composé présente vers — 60° un spectre R.M.N. caractéristique d'une structure figée (3 signaux de groupes méthyles dans le rapport 1 : 1 : 2), mais à température ordinaire on

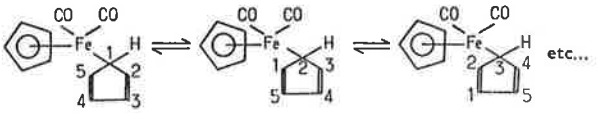


n'observe plus qu'un seul signal qui traduit la « visite » de $Fe(CO)_4$ aux quatre sites (1, 2, 3 et 4) (89).

II.3.3. Complexes dérivés de cyclopolyènes σ-liés

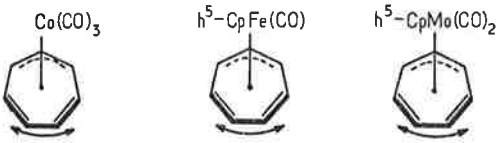
La non rigidité stéréochimique est une propriété générale des dérivés σ-cyclopentadiényles des métaux de transition et des autres éléments. Les premiers exemples ont été signalés dès 1956 par Piper et Wilkinson (90), mais l'interprétation détaillée du phénomène a été faite beaucoup plus tard (91).

L'analyse cristallographique établit tout d'abord que, dans le composé h^5-$C_5H_5Fe(CO)_2h^1$ — C_5H_5, l'un des ligands cyclopentadiényles est σ-lié. Le signal R.M.N. du groupe h^5-C_5H_5 est invariant avec la température. Par contre, le signal du groupe h^1-C_5H_5 varie considérablement : à — 80°, on observe 3 pics, mais ces trois pics évoluent lorsque la température croît et se confondent en un seul pic étroit vers + 30°. Des études détaillées (92) ont établi que le chemin le plus probable du réarrangement est une série de déplacements 1, 2 :

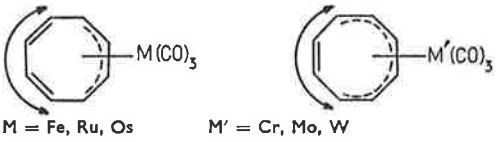


II.3.4. Complexes dérivés de cyclopolyènes π-liés

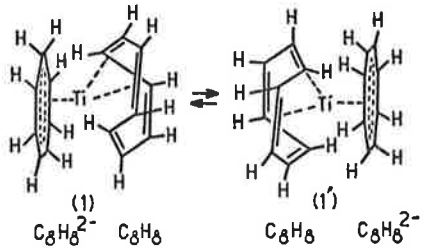
Les complexes de la série h^3-C_7H_7MLn (M = Co, Fe, Mo) sont liés au cycle à 7 chaînons par un système π-allyle. Ils présentent tous un caractère fluctuant dû à la permutation de l'enchaînement carboné qui forme le groupe π-allyle (93) :



On retrouve des permutations analogues dans les complexes *tétrahapto* ou *hexahapto* du cyclooctatétraène ou du tétraméthylcyclooctatétraène (94*a*, *d*).



Dans certains cas, l'évolution expérimentale des spectres avec la température a été comparée avec celle des spectres simulés pour différents modes de réarrangements (94*d*). Pour les dérivés méthylés le réarrangement évolue essentiellement par une série de glissements 1, 2. Mais des résultats récents, utilisant la R.M.N. de ^{13}C, montrent que, pour le complexe non substitué, l'intermédiaire doit être différent et on a suggéré une structure type « tabouret à piano » h^8-$C_8H_8Mo(CO)_3$ dans laquelle le ligand h^8-C_8H_8 est plan (94*e*).
Récemment, un nouveau type de processus fluctuant a été décrit pour le bis (cyclo-octatétraène) titane (II) $(C_8H_8)_2Ti$ (95). La structure cristalline indique la non-équivalence des deux cycles C_8H_8 : l'un est plan et l'autre est plié. A — 30°, le spectre R.M.N. présente deux singulets étroits d'égale intensité ; vers 63° on observe une coalescence et à 123° on n'observe plus qu'un seul signal. Ces caractéristiques ont été interprétées dans l'hypothèse d'un battement des cycles (ring « flipping ») consécutif à un changement de degré d'oxydation formel des deux ligands (1 ⇌ 1') :

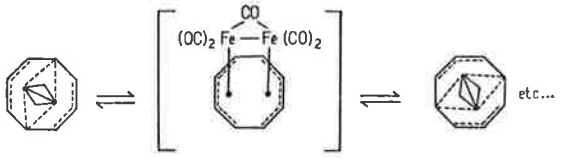


II.3.5. Complexes présentant un ou plusieurs systèmes polyéniques liés à plusieurs atomes métalliques et clusters organométalliques

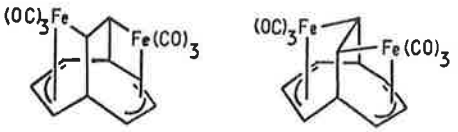
Des mesures R.M.N. à l'état *solide* (bande large) ont montré que le complexe $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ est rigide dans le cristal. Par contre le complexe $C_8H_8Fe_2(CO)_6$ a une structure fluctuante tant en solution (96) qu'à l'état solide (97). La structure du deuxième complexe apparaît

originale. Globalement, le système des liaisons peut être décrit en supposant d'abord que chaque atome métallique est lié à 3 atomes du cycle par un système du type π-allyle .La faible distance Fe-Fe (2,74 Å) conduit à admettre l'existence d'une liaison intermétallique. Si l'on tient compte en plus des orbitales et des électrons mis en jeu pour les liaisons entre les atomes de fer, le CO ponté et les CO terminaux, il reste un système délocalisé à 4 centres et 4 électrons constitué par les

deux atomes de fer et les deux atomes du cycle non engagés dans les systèmes π-allyle. La structure fluctuante résulte vraisemblablement d'un ensemble de rotations rendues possibles par l'existence d'une structure intermédiaire présentant deux systèmes π fer-butadiène classique de faible énergie.

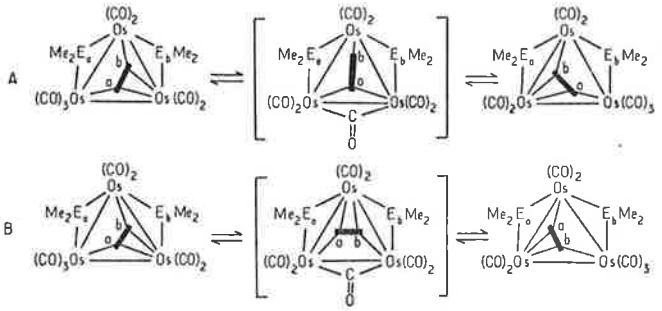


On retrouve des structures apparentées dans la série des produits obtenus par action du bullvalène sur les dérivés carbonylés du fer. En particulier, pour la paire d'énantiomères représentée ci-dessous, l'équivalence des protons allyliques indique une racémisation rapide (98) :



L'un des exemples les plus curieux de non rigidité a été observé sur un complexe $C_{14}H_{14}Co_2$ obtenu par photolyse d'un mélange de h^5-Cp h^4-C_4H_4Co et h^5-$CpCo(CO)_2$ (99). La caractère fluctuant du complexe obtenu s'interprête dans l'hypothèse d'une interconversion σ-π entre les liaisons qui lient les deux atomes de cobalt au système C_4H_4 :

Dans la série des *clusters* organométalliques, on a mis en évidence une non rigidité pour des complexes de l'osmium porteurs d'un groupe vinylidène $Os_3(CCH_2)(CO)_9H_2$ (100) ou d'un groupe benzyne $Os_3(C_6H_4)(EMe_2)(CO)_7$ (101).
Ces derniers complexes présentent un cas très spécifique dans lequel le groupe benzyne établit un pont entre les trois atomes d'osmium du cluster. Pour interprêter les caractéristiques R.M.N., on doit envisager deux modes de pivotement du groupe benzyne au-dessus du triangle Os.Os.Os (dans la figure, le groupe benzyne est représenté par un trait gras, et son plan est perpendiculaire au plan du triangle Os.Os.Os) :



Le processus A réalise l'échange des groupes E_aMe_2 et E_bMe_2 (E = P ou As) sans entraîner l'échange des atomes de carbone *a* et *b* du benzyne. Le processus B, qui est plus lent, échange à la fois les ligands EMe_2 et les atomes de carbones du benzyne.

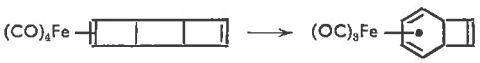
II.3.6. Non rigidité par permutation σ, π de groupes C_5H_5.

Le premier complexe présentant à la fois un groupe h^1-C_5H_5 et un groupe h^5-C_5H_5 (π-lié) attachés au même métal qui a été étudié par spectroscopie R.M.N. à température variable était le dérivé du fer $(h^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2(h^1\text{-}C_5H_5)$ (102).
Nous avons indiqué plus haut que, pour ce composé, on observe une non rigidité du groupe h^1-C_5H_5, mais il n'y a aucune manifestation d'un échange des deux cycles h^1-C_5H_5 et h^5-C_5H_5, même à des températures de l'ordre de 125°. D'ailleurs, le fait que les deux isomères $(h^5\text{-}C_5H_4R)Fe(CO)_2(h^1\text{-}C_5H_5)$ et $(h^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2(h^1\text{-}C_5H_4R)$ (103) peuvent être isolés et qu'on les retrouve inchangés après dissolution dans un solvant prouve que, si l'échange C_5H_5 π-lié, C_5H_5 σ-lié existe, il doit être très lent dans ce cas. Cette impossibilité a été attribuée au fait qu'il n'existe aucun état de transition intermédiaire de faible énergie entre la structure h^1-C_5H_5 et la structure h^5-C_5H_5 puisque la configuration à 18 électrons est déjà atteinte dans la structure rigide.

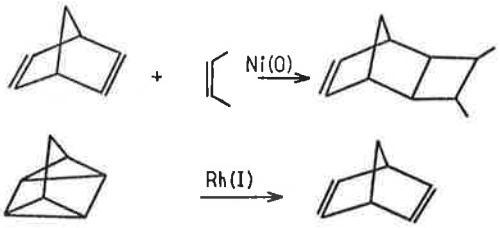
La situation est différente pour le tétracyclopentadiényl-titane. L'étude R.M.N. de ce complexe a été faite en variation de température de + 80° à — 140° (104). L'évolution des spectres s'interprête convenablement en admettant que l'état instantané de la molécule correspond à $(h^5\text{-}Cp)_2Ti(h^1\text{-}Cp)_2$. Mais elle exécute deux types de réarrangements intramoléculaires.
Aux très basses températures, les groupes h^1-C_5H_5 tournent relativement lentement mais, au-delà de — 25°, la rotation est suffisamment rapide pour donner un signal aussi fin que celui des groupes h^5-C_5H_5. Entre — 20° et + 35°, les signaux de h^1-C_5H_5 et de h^5-C_5H_5 s'élargissent puis coalescent et, à 38°, on n'observe plus qu'une seule ligne. Ce comportement traduit une permutation des groupes h^1-C_5H_5 et h^5-C_5H_5. La possibilité de cette permutation σ-π dans ce cas précis a été attribuée à la configuration particulière (à 16 électrons) du tétracyclopentadiényl-titane. Dans le complexe, il existe une orbitale vacante de faible énergie qui peut être utilisée pour stabiliser un état de transition dans lequel un groupe h^1-C_5H_5 serait lié au titane par des liens intermédiaires entre ceux d'un système h^1-C_5H_5 et ceux d'un système h^5-C_5H_5 (sans doute un état h^3-C_5H_5).

II.4. Le rôle des métaux de transition dans les réactions « interdites » par les règles de symétrie

De nombreuses réactions de réarrangement « interdites » par voie « thermique » selon les règles de la conservation de symétrie de Woodward-Hoffmann deviennent possibles en présence des métaux de transition.
Cette « modification » des règles de symétrie a été observée pour des réactions électrocycliques, des cycloadditions, et des déplacements sigmatropiques (105).
Par exemple, certains complexes du cyclobutène-fer tétracarbonyle se réarrangent dans l'hexane pour conduire aux complexes tricarbonylés du bicyclooctatriène ou du bicyclooctadiène (106) :



Cette réaction, qui comporte essentiellement une transformation « cyclobutène → butadiène », serait interdite par voie thermique selon un mécanisme concerté car elle correspond à un processus disrotatoire. Il est d'ailleurs remarquable que, pour l'exemple cité, le complexe final n'évolue pas vers la structure cyclooctatétraène-$Fe(CO)_3$. Cette transformation supposerait un processus disrotatoire « interdit » d'ouverture du cycle à quatre atomes. La présence du métal ne peut plus lever cette interdiction car aucune paire électronique intervenant dans cette transformation n'est alors directement coordinée sur le métal.
Des cycloadditions « interdites » ont été observées sous l'influence catalytique du Ni(O) (107), et on a décrit des isomérisations de valence de nombreux composés contenant un cycle cyclobutane en diènes correspondants sous l'influence des complexes du Rhodium (I) (108).



On voit d'après les exemples cités que le métal peut opérer, soit s'il est primitivement lié au substrat qui subit la transformation, soit s'il n'intervient que dans une étape catalytique.
Plusieurs interprétations peuvent être avancées pour expliquer le rôle du métal.
Selon Mango (109), un métal de transition possédant des orbitales de symétrie convenable, *et une paire d'électrons disponibles*, peut lever les restrictions imposées par la conservation de symétrie dans une addition (2 + 2), par un processus de relocalisation. Il suffit de concevoir une « *injection* » d'une paire d'électrons d'une orbitale métallique ($3d_{zy}$ par exemple) dans la combinaison antiliante $\pi^* + \pi^*$ des éthylénique avec retour *simultané* d'une paire d'électrons de la combinaison $\pi + \pi$ liante vers l'orbitale d_{zx} vide du métal :

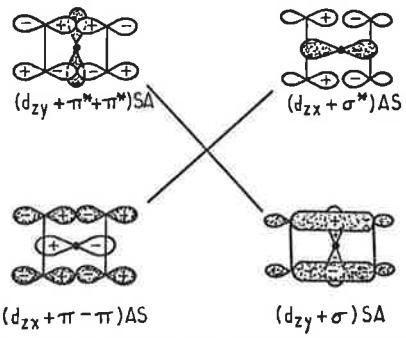
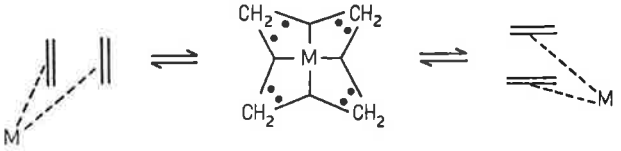
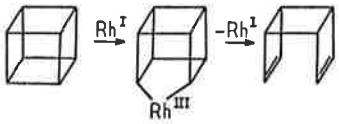


Schéma proposé par Mango pour interpréter la modification des règles de symétrie (addition 2 + 2).

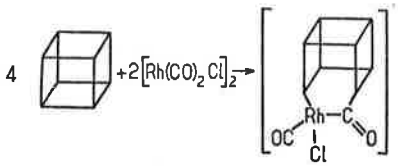
Le bilan global transforme deux ligands éthyléniques coordinés sur un métal de transition en un cycle à 4 atomes selon un processus concerté (avec formation d'une orbitale σ symétrique pleine, et une orbitale σ antisymétrique vide).
Dans la catalyse de métathèse des oléfines*, on a montré que l'intermédiaire ne doit pas être un cyclobutane « classique ». On a proposé un mécanisme qui rompt à la fois des liaisons σ et π des deux oléfines en respectant les règles de symétrie (110). Ce mécanisme suppose la formation d'un complexe intermédiaire qui résulterait d'une imbrication de 4 systèmes à 3 centres et 4 électrons (3*c*-4*e*) et qui présente des analogies formelles avec un « tétracarbène » :



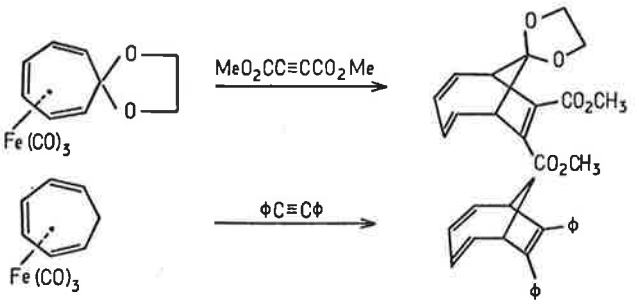
On a montré d'autre part que, dans certains cas, le mécanisme qui opère dans ces transformations n'est pas un mécanisme concerté. En particulier l'isomérisation du cubane en *syn*-tricyclooctadiène par les complexes du rhodium (I) du type Rh(diène)Cl_2 (diène = norbornadiène, *syn*-tricyclooctadiène) évolue par l'intermédiaire d'une réaction d'addition oxydante (111) :



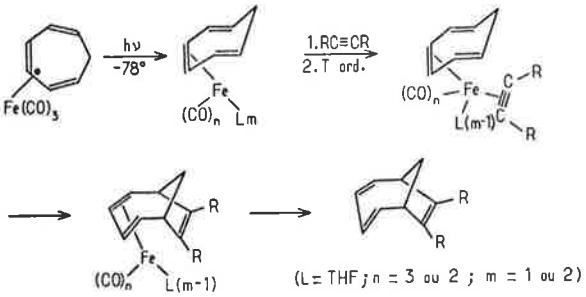
Cette interprétation s'appuie sur des données cinétiques, l'étude de la distribution des produits obtenus à partir des cubanes substitués et surtout sur le fait qu'il est possible d'isoler un composé d'addition oxydante stable entre le cubane et $[Rh(CO)_2Cl]_2$:



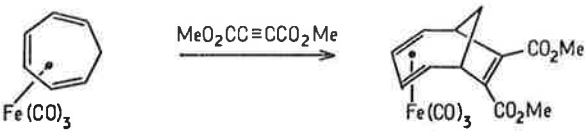
Il semble donc probable que les réarrangements analogues catalysés par le rhodium (I) (quadricyclène → norbornadiène et autres réactions interdites) (112), évoluent par l'intermédiaire de mécanismes non concertés comprenant, dans une étape, une addition oxydante.
Dans un travail récent, Pettit et col. (113) ont suggéré que, dans le cas des réactions de cycloaddition 2π + 6π interdites par voie thermique, le métal pourrait jouer un double rôle : un rôle de « séquestration » momentanée de l'un des doublets et un rôle de « lien » entre les entités réagissantes qui diminuerait le facteur entropique de la réaction.
Il irradient tout d'abord à — 78° dans le THF des complexes triéniques du fer tricarbonyle. *Après arrêt de l'irradiation*, ils ajoutent à la solution un composé acétylénique (diphénylacétylène ou acétylène dicarboxylate de méthyle) et laissent le mélange se réchauffer à la température ordinaire. Ils isolent en fin de réaction le produit d'addition du triène primitivement coordiné sur le métal et du triénophile :



Le protocole expérimental utilisé correspond donc à un processus *thermique* et non *photochimique* pour la cycloaddition. Les auteurs ont suggéré que la réaction d'addition 2 + 6 qui conduit finalement aux ligands libres utilise un complexe intermédiaire où le métal sert de lien entre les deux partenaires. L'irradiation préalable du complexe entraîne la fixation d'une ou deux molécules de THF sur le fer.
L'activation photochimique ne joue aucun rôle ultérieur. Par voie thermique, une molécule de solvant coordinée est remplacée par le composé acétylénique et la réaction de cyclisation se fait dans une situation où le triène et le triénophile sont coordinés sur le métal :



Cette hypothèse semble appuyée par le fait que, dans des conditions sensiblement différentes il est vrai (irradiation photochimique continue dans le THF à 0°), on isole un complexe où le reste acétylénique se situe sur la même face que le fer :



Il est important de noter les conditions extraordinairement douces de cette addition 2π + 6π. Elle se fait à la température ordinaire alors que l'addition permise 2π + 4π entre le diphénylacétylène et le cycloheptatriène n'a pas lieu par chauffage prolongé dans le benzène à la température ordinaire. Or, on sait que les réactions du type Diels-Alder sont caractérisées par des facteurs d'entropie fortement négatifs. Dans le processus décrit, ce facteur doit être très petit et la réaction bénéficie sans doute à la fois d'une levée d'interdiction et d'un effet d'entropie favorable.

Nous remarquerons pour conclure que la modification des règles de symétrie en présence des métaux de transition semble pouvoir s'intégrer dans le cadre global du formalisme proposé récemment par Mathieu et Rassat (114). Le mécanisme de relaxation par addition oxydante est l'équivalent du « prêt » momentané d'une paire d'électrons par le rhodium (I) qui passe à l'état de rhodium (III) ; le mécanisme proposé pour la cycloaddition 2 + 6 suppose comme intermédiaire essentiel un complexe où il y a « retrait » momentané d'une paire d'électrons hors le système triénique. Dans les deux cas, il y a changement de la *parité* du nombre des paires d'électrons pour l'ensemble des enchaînements carbonés intéressés.

Nous remercions MM. Farnier, Meyer et Tainturier qui ont bien voulu relire et critiquer le manuscrit.

Bibliographie

(1) O. A. Reutov, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1383.
(2) H. M. Walborsky, F. J. Impastato et A. E. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3283.
(3) R. W. Johnson et R. G. Pearson, *Chem. Comm.*, 1970, p. 986.
(4) D. Dodd et M. D. Johnson, *Chem. Comm.*, 1971, p. 571.
(5) F. R. Jensen, V. Madan et D. H. Buchanan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1414.
(6) G. M. Whitesides et D. J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4313 ; *ibid.*, 1971, **93**, 1529.
(7) G. M. Whitesides et col., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4871.
(8) E. J. Corey, J. A. Katzenellenbogen et G. H. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 4245.
(9) R. G. Pearson et W. R. Muir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5519.
(10) J. A. Labinger, R. J. Braus, D. Dolphin et J. A. Osborn, *Chem. Comm.*, 1970, p. 612.
(11) J. S. Bradley, D. E. Connor, D. Dolphin, J. A. Labinger et J. A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4043.
(12) F. R. Jensen et B. Knickel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6339.
(13) K. S. Y. Lau, R. W. Fries et J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 4983.
(14) P. K. Wong, K. S. Y. Lau et J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 5956.
(15) C. Eaborn, J. J. Tune et D. R. M. Walton, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1223 ; C. Eaborn, P. N. Kapoor, D. J. Tune, C. L. Turpin et D. R. M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **34**, 153 ; L. H. Sommer, J. E. Lyons et H. Fusimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7051.
(16) J. Schwartz, D. W. Hart et J. L. Holden, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 9269.
(17) *a*) P. L. Bock, D. J. Boschetto, J. Rasmussen, J. P. Demers et G. M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2814 ; *b*) L. F. Hines et J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 485 ; *c*) G. M. Whitesides et D. J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4313.
(18) B. L. Booth et A. D. Lloyd, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **35**, 195.
(19) F. J. McQuillin, *Tetrahedron*, 1974, **30**, 1661 à 1669.

* Deux notes préliminaires viennent d'être publiées sur la métathèse des oléfines (J. L. Bihou, J. M. Basset et R. Mutin, *J. Organometal. Chem.*, 1975, *87*, C 4 et J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *Ibid*, 1975, *87*, C 7.

(20) H. L. Fritz, J. H. Espenson, D. A. Williams et G. A. Molander, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2378.
(20 *bis*) D. Slack et M. C. Baird, *Chem. Comm.*, 1974, p. 701.
(20 *ter*) T. C. Flood et F. J. Di Santi, *Chem. Comm.*, 1975, p. 18.
(21) L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon. McGraw-Hill, New-York*, 1965.
(22) L. H. Sommer et D. L. Baumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7076.
(23) H. Brunner, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 1971, Vol. 10, n° 4. p. 249 à 260.
(24) H. Brunner, *Abstracts of papers of the VIth I.C.O.M.C.*, Amherst U.S.A., 1973, Ed. M. D. Rausch et S. A. Gardner, P. 7.
(25) R. B. King, *Transition metal organometallic chemistry, Academic Press*, 1969, p. 46 et sq.
(26) J. Tirouflet, A. Dormond, J. C. Leblanc et F. Le Moigne, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 257.
(27) F. Le Moigne, A. Dormond, J. C. Leblanc, C. Moise et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **54**, C13.
(28) C. Moïse, J. C. Leblanc et J. Tirouflet, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1723.
(29) A. Dormond, J. Tirouflet et F. Le Moigne, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **69**, C7.
(30) H. Brunner et W. A. Herrmann, *Z. Naturforsch.* 1973, **28***b*, 606.
(31) E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner et H. O. Stahl, *Z. Naturforsch*, 1955, **10***b*, 598.
(32) H. Brunner, *J. Organometal. Chem.*, 1969, **16**, 119.
(33) H. Behrens et H. Schindler, *Z. Naturforsch.*, 1968, **23***b*, 1110.
(34) H. Brunner et M. Lappus, *Angew. Chem.*, 1972, Vol. 19, **84**, 955.
(35) H. Brunner et W. A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **57**, 183.
(36) G. Jaouen, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 5159.
(37) G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **72**, 377.
(38) G. Simonneaux, A. Meyer et G. Jaouen, *Chem. Comm.*, 1975, p. 69.
(39) H. Brunner et W. A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **63**, 339.
(40) *Ibid.*, 1974, **74**, 423.
(41) H. Brunner et W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Internat. Édit.*, 1972, **11**, 418.
(42) H. Brunner et W. A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 3600.
(43) H. Brunner, *Angew. Chem. Intern. Édit.*, 1969, **8**, 382.
(44) R. B. King et A. Efraty, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2374.
(45) T. A. James et J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, p. 850.
(46) H. Brunner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969, **368**, 120.
(47) H. Brunner et H. D. Schindler, *J. Organometal. Chem.*, 1969, **19**, 135.
(48) F. Le Moigne et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **60**, C14
(49) M. L. H. Green, *Organometallic compounds*, Vol. 2, Methuen, London, 1968, Chap. 7 et 9 ; C. W. Bird, « *Transition metal intermediates in organic synthesis* », Academic Press New-York, 1967.
(50) H. Brunner et E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 1970, **21**, P53.
(51) *Ibid.*, 1973, **50**, 219.
(52) P. Reich-Rohrwig et A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 2457.
(53) T. C. Flood et D. L. Miles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 6460.
(54) A. Davison et N. Martinez, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **74**, C17.
(55) *a*) J. P. Bibler et A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 889. *b*) P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett et D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1177.
(56) A. Davison et D. L. Reger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 9237.
(57) R. B. King, M. B. Bisnette et A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.*, 1966, **5**, 341.
(58) W. Hieber et J. Ellermann, *Chem. Ber.*, 1963, **96**, 1643.
(59) H. Brunner et W. Rambold, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **64**, 373.
(60) H. Brunner et W. Rambold, *Z. Naturforsch*, 1974, **29***b*, 367.
(61) H. Brunner et H. D. Schindler, *Chem. Ber.*, 1971, **104**, 2467.
(62) H. Brunner, H. D. Schindler, E. Schmidt et M. Vogel, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **24**, 515.
(63) M. Wrighton, *Chem. Rev.*, 1974, **74**, 401.
(64) K. Schlogl dans *Topics in Stereochemistry, Interscience*, New-York, 1967, Vol. 1, p. 39 et seq.
(65) A. E. Fenster et I. S. Butler, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 915.
(66) G. Simonneaux, *Thèse 3e cycle, Rennes*, 1974.
(67) H. Brunner, J. Aclasis, M. Langer et W. Steger, *Angew. Chem. Internat. Éd.*, 1974, **13**, 810.
(68) H. Brunner et E. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **36**, C18.
(69) H. Brunner et H. D. Schindler, *Z. Naturforsch.*, 1971, **26***b*, 1220.
(70) T. G. Attig et A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **82**, 397.
(71) H. Brunner et J. Strutz, *Z. Naturforsch.*, 1974, **29***b*, 446.
(72) *a*) G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 5163 ; *b*) J. Nasielski et O. Denisoff, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **81**, 385.
(73) J. C. Leblanc, C. Moïse et B. Tep, *C.R. Acad. Sci.*, 1974, **278**, C, 973.
(74) A. Dormond, J. Tirouflet et J. P. Letourneux, *C.R. Acad. Sci.*, 1975 (*c*), **280**, 477.
(75) A. Davison, W. C. Krusell et R. C. Michaelson, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **72**, C7.
(76) F. A. Cotton, *Chemistry in Britain*, 1968, **4**, 345.
(77) B. Decock-Le Reverend et P. Goudmand, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 389-407.
(78) E. L. Muetterties, *M.T.P. Int. Rev. of Sci., Butterworths Univ. Park. Press.*, Vol. 9, 1972, p. 56 à 59 et réf. citées ; K. Mislow, *Accounts Chem. Res.*, 1970, **3**, 321 ; M. Gielen, *Ind. Chim. Belg.*, 1971, **36**, 815-828.
(79) M. Gielen, M. De Clerq et J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.*, 1969, **18**, 217 ; M. Gielen, G. Mayence et J. Topart, *ibid.*, 1969, **18**, 1 ; M. Gielen et J. Topart, *ibid.*, 1969, **18**, 7.
(80) C. A. Udovich et R. J. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 526 ; C. A. Udovich, R. J. Clark et H. Haas, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 1066.
(81) S. T. Wilson, N. J. Coville, J. R. Shapely et J. A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 4038.
(82) K. Vrieze, P. Cossee, C. W. Hilbers et A. P. Praat, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas.*, 1967, **86**, 769 ; K. Vrieze et H. C. Volger, *J. Organometal. Chem.*, 1967, **9**, 537 ; F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.*, 3th ed., p. 763 à 766 et réf. citées.
(83) *a*) J. Powel, *M.T.P. Int. Rev. of Sci.*, Vol. 6, part. 2, p. 281 à 283 et réf. citées ; *b*) H. L. Clarke, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **80**, 162 à 165.
(84) P. W. N. M. Van Leeuwen, A. P. Praat et Marga Van Diepen, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **29**, 433.
(85) J. W. Faller, M. J. Incorvia et M. E. Thomson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 518 ; J. W. Faller et M. J. Incorvia, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 840.
(86) H. J. Neese et H. Bürger, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **32**, 213.
(87) F. A. Cotton et T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1339 ; R. R. Stevens et G. Shier, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **21**, 495.
(88) R. B. King et R. Kapoor, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2535.
(89) R. Ben-Shoshan et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2231.
(90) T. S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **3**, 104 ; *ibid.*, 1956, **2**, 32.
(91) M. J. Bennett et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4371.
(92) F. A. Cotton et T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7523 ; C. H. Campbell et M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, p. 1318.
(93) D. Ciapanelli et M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6876.
(94) *a*) S. Winstein, H. D. Kaesz, C. G. Kreiter, E. C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 3267 ;
b) R. B. King, *J. Organometal. Chem.*, 1967, **8**, 129 ;
c) F. A. Cotton, J. W. Faller et A. Musco, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1438 ;
d) F. A. Cotton, A. Davison, T. J. Marks et A. Musco, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6598.
e) F. A. Cotton, D. L. Hunter et P. Lahuerta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 4723.
(95) J. Schwartz et J. E. Sadler, *Chem. Comm.*, 1973, p. 172.
(96) E. B. Fleischer et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 3158.
(97) A. J. Campbell, C. A. Fyfe et E. Maslowsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2690.
(98) R. Aumann. *Angew. Chem. Éd. intern.*, 1971, **10**, 189. (Voir également P. S. Braterman, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **53**, 109 à 113).
(99) M. Rosenblum, W. P. Giering, B. North et D. Wells, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **28**, C17.
(100) *a*) A. J. Deeming et M. Underhill, *Chem. Comm.*, 1973, p. 277 ;
b) A. J. Deeming et coll., *Chem. Comm.*, 1974, p. 807.
(101) A. J. Deeming, R. E. Kimber et M. Underhill, *J. C. S. Dalton*, 1973, p. 2589.
(102) M. J. Bennett, F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard et S. M. Morehouse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4371.
(103) B. F. Hallam et P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3030.
(104) J. L. Calderon, F. A. Cotton et J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3587.
(105) R. Pettit, H. Sugahara, J. Wristers et W. Merk, *Discuss. Faraday Soc.*, 1969, **47**, 71 ; F. D. Mango et J. H. Schachtschneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2484 ; F. D. Mango, *Advanc. Catal.*, 1969, **20**, 291 ; D. R. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4272 et réf. citées dans L. J. Kricka et A. Ledwith, *Synthesis*, 1974, p. 545.
(106) W. Slegeir, R. Case, J. S. McKennis et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 287.
(107) C. J. Attridge et S. Maddock, *Abs. of papers, V^th Int. Conf. Organomet. Chem. Moscou*, 1971, Tome II, p. 47, n° 247.
(108) H. Hogeveen et H. C. Volger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2486 ; *Chem. Comm.*, 1967, p. 1133.
(109) F. Mango et J. H. Schachtschneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 1123.
(110) G. S. Lewandos et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7087 ; *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 789.
(111) L. Cassar, P. E. Eaton et J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3515.
(112) T. J. Katz et S. Cerefice, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 2405 et 6519.
(113) R. E. Davis, T. A. Dodds, T. H. Hseu, J. C. Wagnon, T. Devon, T. Tancrede, J. S. McKennis et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7563.
(114) J. Mathieu et A. Rassat, *Tetrahedron*, 1974, **30**, 1753.

Comment récupérer l'énergie solaire par les réactions chimiques *

par le Dr Mary Archer
(The Royal Institution, Londres)

Un intérêt croissant se manifeste vis-à-vis de l'utilisation du rayonnement solaire susceptible de fournir des formes d'énergie utiles à l'Homme. Les applications qui tirent parti de l'énergie solaire uniquement sous sa forme calorifique sont relativement bien connues, tout comme le sont les cellules photo-voltaïques de conversion directe de l'énergie rayonnée en énergie électrique. Les idées exposées dans cet article sont beaucoup plus spectaculaires. Elles concernent le développement possible de processus photochimiques et photo-électrochimiques de conversion de l'énergie solaire en combustibles synthétiques et en énergie électrique.

L'intérêt porté à la conversion de l'énergie rayonnée par le soleil en des formes d'énergie utiles à l'Homme n'est pas chose nouvelle : plusieurs dispositifs assez perfectionnés ont été développés avant la fin du XIXe siècle. En Angleterre, Sir Henry Bessemer construisit en 1868 un four solaire dans lequel il réussit à faire fondre le cuivre et à faire bouillir le zinc, mais il porta bientôt son attention aux fours à combustion entretenue de manière moins capricieuse, inventant ainsi le convertisseur d'affinage de l'acier qui porte son nom. Une autre pionnier britannique de cette époque, établi en Inde, avait coutume de sortir quotidiennement de chez lui au soleil de midi pour préparer un repas de sept personnes dans sa cuisinière solaire.
Au cours des deux ou trois dernières années, la « crise de l'énergie » a stimulé un renouveau d'intérêt pour les inépuisables ressources naturelles d'énergie de la terre. Si nous considérons le temps à l'échelle des siècles, nous devons manifestement apprendre à utiliser l'énergie solaire si nous ne voulons pas dépendre uniquement de l'énergie nucléaire.
Nous recevons une énorme quantité d'énergie du soleil : la surface terrestre reçoit autant d'énergie solaire en deux semaines que la quantité contenue dans les ressources mondiales originelles en combustibles fossiles. Les problèmes majeurs rencontrés dans la concentration artificielle de ce rayonnement proviennent de sa densité énergétique relativement faible, de l'orientation variable de la source rayonnante, ainsi que des fluctuations diurnes et saisonnières. Dans les régions du globe notablement ensoleillées, on peut obtenir des températures élevées grâce à des dispositifs de concentration par miroirs ou par lentilles restant pointés sur le soleil. Cette énergie calorifique à température élevée peut alors être utilisée dans les industries de la briqueterie ou autres, ou bien être convertie en énergie mécanique via la production de vapeur.
Dans les zones tempérées, on utilise généralement des collecteurs plats, d'orientation fixe, qui peuvent tirer parti à la fois de la lumière solaire directe et de la lumière diffuse du jour (qui est de la lumière solaire diffusée). L'application la plus avancée de ce type de collecteur consiste en la production de chaleur à basse température pour le chauffage des bâtiments et leur alimentation en eau chaude sanitaire. Un exemple en est l'école St-George de Wallasey, en Grande-Bretagne, d'autres exemples voient le jour. Un projet d'installation pilote pour l'étude de l'utilisation de l'énergie solaire en vue du chauffage des bâtiments municipaux est en cours dans la nouvelle ville de Milton Keynes, également en Grande-Bretagne.
Le climat britannique se prête cependant assez peu à ce genre d'études. En fait, un rapport nouvellement paru (l'« Étude du Central Policy

* *« Spectrum », 1974, n° 121.*

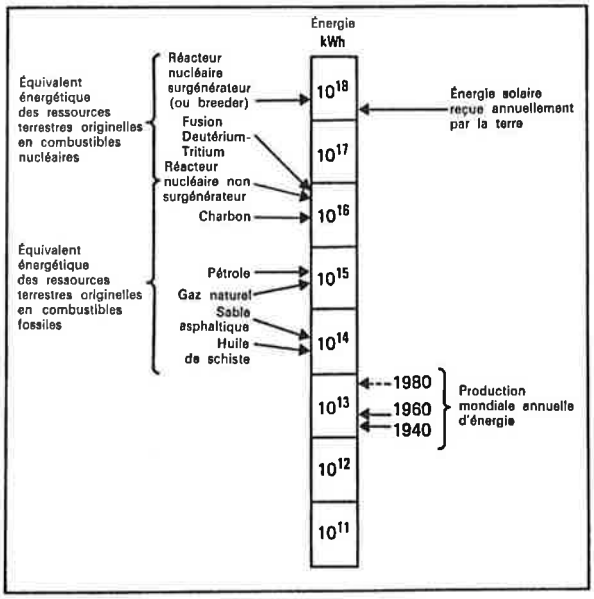


Figure 1.

Comparaison entre les ressources en combustibles fossiles et nucléaires de la terre et l'énergie solaire reçue annuellement.

Review Staff sur les Économies d'Énergie », de juillet 74) ne traite que du chauffage des bâtiments par l'énergie solaire et que des cellules photo-solaires au silicium; mais ces sujets d'études dénotent un éveil d'intérêt de la part des chercheurs en science fondamentale. A titre d'exemple, le groupe britannique « Chemistry Study Group » du « Britain's Science Research Council » a récemment débattu de la possibilité de développer des processus photo-chimiques de fabrication du méthanol et de l'acide formique (tous deux utilisables comme combustibles) à partir du rayonnement solaire, de l'eau et du gaz carbonique naturels. Ce groupe a conclu qu'un tel objectif était motivant et raisonnable.

Conversion directe

Les ingénieurs et les architectes ont de plus en plus tendance à considérer le soleil comme une source d'énergie calorifique et, par suite, à étudier plus particulièrement la concentration de quantités utiles à cette énergie en vue soit de son utilisation directe, soit de sa conversion en une autre forme d'énergie. Un collecteur d'énergie solaire, pouvant être aussi simple qu'une surface noire placée sous une vitre, peut absorber toutes les régions du spectre solaire, depuis l'ultra-violet, en passant par le spectre visible, jusqu'à l'infra-rouge.

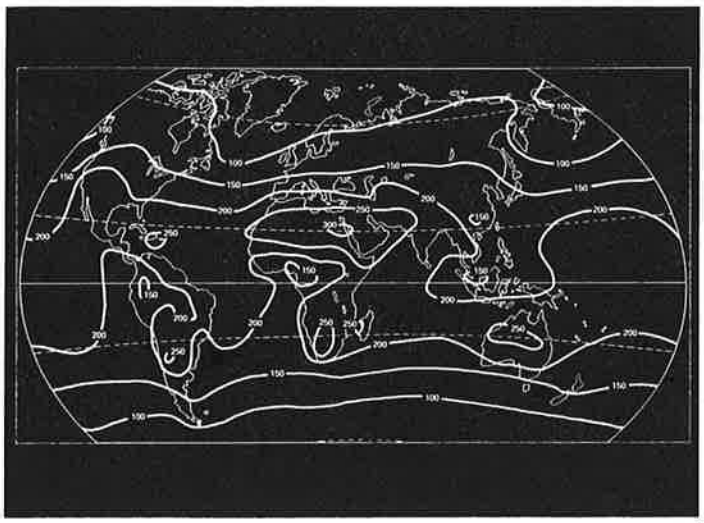


Figure 2.

Intensité moyenne annuelle du rayonnement solaire reçu sur un plan horizontal à la surface de la terre (en watts/m² moyenné sur 24 heures).

Au contraire, les systèmes directs de conversion de l'énergie rayonnée en énergie chimique ou électrique sans passer par l'intermédiaire d'un moteur thermique, ne peuvent en général utiliser que la partie la plus énergétique du spectre solaire. Ceci provient du fait que les dispositifs de conversion sont des convertisseurs quantiques : un photon (ou quantum de lumière) est absorbée et provoque la rupture d'une liaison chimique ou l'expulsion d'un électron par une molécule. De tels processus ne peuvent être provoqués que par des photons relativement énergétiques, et la considérable fraction infra-rouge du rayonnement solaire reste inutilisée.

Obtention photo-chimique de combustible

Les combustibles liquides et gazeux sont si commodes que nous allons vraisemblablement les réaliser par synthèse lorsque les réserves de combustibles fossiles seront épuisées. Une réaction photochimique endoénergétique (ou absorbant de l'énergie) peut théoriquement être utilisée pour emmagasiner de l'énergie solaire sous forme d'énergie chimique, cette énergie solaire pouvant être restituée ultérieurement en inversant la réaction :

Réaction photochimique :
A + photon → B énergie emmagasinée.

Consommation de combustible :
B → A énergie restituée.

Malheureusement, tous les cycles proposés jusqu'à présent se heurtent à l'une ou plusieurs des difficultés suivantes : les matériaux de départ sont rares ou onéreux; le processus photochimique comporte des réactions secondaires qui empoisonnent le système par des produits indésirables; enfin, le « combustible » produit est trop instable pour pouvoir être stocké.

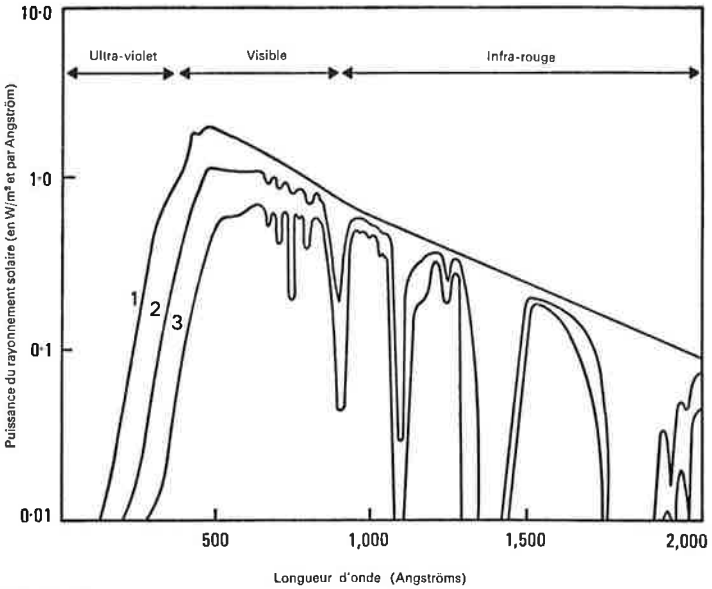


Figure 3.

Spectre du rayonnement solaire exprimé en fonction de sa puissance d'émission par unité de longueur d'onde.

Courbe 1 : Rayonnement solaire dans l'espace;
Courbe 2 : Rayonnement solaire avec le soleil au zénith;
Courbe 3 : Rayonnement solaire avec le soleil à l'horizon;

Les bandes d'absorption dans l'infrarouge sont dues à la vapeur d'eau et au gaz carbonique atmosphériques; l'absorption dans l'ultra-violet est due à l'ozone.

Ceci constitue une énorme liste de problèmes à résoudre, mais il n'y a aucune raison de croire que l'un ou l'autre de ceux-ci soit insurmontable. Il est possible de découvrir et de développer un jour un processus approprié en vue d'une utilisation à grande échelle. Un tel processus devra nécessairement utiliser des matières premières très abondantes et de coût aussi faible que possible. Pour ces raisons, les processus suivants paraissent intéressants : (i) décomposition photo-induite de l'eau en hydrogène et oxygène; (ii) fixation non biologique, mais par des moyens photochimiques, de gaz carbonique et d'eau à l'acide formique ou, de préférence, au méthanol.
Décomposition de l'eau :

$$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\ O_2 : \Delta G^\circ = 237 \text{ kJ}.$$

Fixation du gaz carbonique :

$$CO_2 + H_2O \rightarrow HCOOH + 1/2\ O_2 : \Delta G^\circ = 285 \text{ kJ},$$
$$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + 3/2\ O_2 : \Delta G^\circ = 702 \text{ kJ}.$$

(Une valeur positive de ΔG°, enthalpie libre de la réaction chimique, signifie que cette réaction, telle qu'elle est décrite, absorbe de l'énergie. Une quantité identique d'énergie est libérée en inversant la réaction.)
Les produits des réactions sont en fait des combustibles, en ce sens qu'ils peuvent être brûlés dans l'air en se combinant à l'oxygène et en libérant rapidement de la chaleur. Les produits de combustion peuvent être rejetés dans l'atmosphère ambiante.
Diverses tentatives ont été faites pour induire par illumination la décomposition de l'eau, mais une filière purement chimique n'a jusqu'à présent pas très bien réussi. Une autre tentative sera exposée dans le paragraphe suivant.
La fixation non biologique du gaz carbonique par réaction photo-

chimique, qui donnerait du méthanol ou de l'acide formique, pourrait être un processus d'une grande valeur pratique. La compétition est largement ouverte aux photochimistes qui aiment à relever les défis, car il apparaît qu'aucune étude n'a été faite sur ce sujet. Il se dégage deux fronts d'attaque du problème : ou bien il faut trouver une substance capable de former un composé coloré avec le gaz carbonique — et ce composé doit oxyder photochimiquement l'eau lors d'une illumination — ou bien il faut rechercher un photo-sensibilisateur qui puisse induire la réduction d'un carbonate (produit par absorption du gaz carbonique par une base).
La formation d'acide formique, et plus particulièrement de méthanol, à partir du gaz carbonique est tellement endoénergétique qu'il faudrait plus qu'un photon de lumière visible pour provoquer la réaction photochimique de chaque molécule de gaz carbonique. Ceci nécessite par conséquent de disposer de surfaces catalytiques photosensibles sur lesquelles les réactions de réduction puissent se produire selon un processus échelonné. (La photosynthèse naturelle est un processus similaire. Chaque molécule de gaz carbonique fixée nécessite l'impact de 8 à 10 photons.)

Production photo-électrochimique de combustible et d'énergie électrique

Un effet photo-électrochimique est défini comme étant un effet dans lequel l'illumination d'un ensemble électrodes-électrolyte provoque une variation du potentiel d'électrode (en circuit ouvert), ou le passage d'un courant (en circuit fermé). On remarque souvent des effets plus prononcés dans le cas d'électrodes en matériaux semi-conducteurs, pouvant être ou ne pas être revêtus de colorant sensibilisateur. Lors d'une illumination, il passe un courant d'origine photoélectrique et il se produit une réaction de Faraday sur l'électrode.
Parmi les diverses cellules photo-électrochimiques qui ont été proposées comme convertisseurs d'énergie solaire, deux vont servir à illustrer les principes de fonctionnement utilisés. La première utilise la décomposition photo-électrochimique de l'eau en hydrogène et oxygène.
Le potentiel de dissociation de l'eau est de 1,23 Volt, ce qui équivaut, du point de vue énergétique, à un rayonnement de longueur d'onde égale à 10 000 Angström. La lumière visible peut donc décomposer l'eau par un processus électrochimique. Ce dernier nécessite deux électrons (et donc au moins deux photons) ; deux chercheurs japonais ont indiqué que, lorsqu'une cathode semi-conductrice en bi-oxyde de titane, trempant dans l'eau, était illuminée, il s'y dégageait de l'oxygène. Dans le même temps, de l'hydrogène se dégage sur l'anode non photosensible qui complète la cellule électrochimique. Il n'est besoin d'appliquer aucune tension extérieure à la cellule pour produire ces gaz.
Comme cela est représenté sur la figure 4, un photon (*h*) excite un électron depuis l'état électronique fondamental de la cathode semi-conductrice ; l'électron dans son état excité peut parcourir un circuit extérieur. Le trou laissé vacant dans l'état fondamental est rempli par un radical hydroxyle OH° résultant de l'oxydation d'une molécule d'eau. Le résultat final est un dégagement d'oxygène sur cette cathode et d'hydrogène sur l'anode.
Un certain doute persiste quant à savoir si la cathode semi-conductrice agit simplement comme une pompe à électron actionnée par la lumière, comme cela est figuré, ou si elle se décompose dans une certaine mesure. Dans ce dernier cas, la cellule cesserait rapidement de fonctionner et le dispositif ne serait pas utile. Toutefois, les principes sur lesquels repose cette cellule sont valables et l'idée en a été adoptée dans plusieurs laboratoires.
Cette cellule produit un courant électrique en même temps que de l'oxygène et de l'hydrogène. Il sera toutefois préférable de la faire fonctionner pour obtenir une quantité maximale de combustible.
Le second type de dispositif photo-électrochimique (figure 5) est au contraire conçu pour produire de l'énergie électrique sans altération globale de la composition chimique de ses constituants ; c'est un accumulateur rechargé par la lumière. Lorsque la cathode photosensible est illuminée, un électron y est injecté, et il se produit une réaction d'oxydation ($Red_2 \rightarrow Ox_2$). Sur l'anode se produit une réduction ($Ox_2 \rightarrow Red_2$). Si les deux couples d'oxydo-réduction sont bien choisis, l'irradiation inverse le sens spontané d'après la thermodynamique, de circulation des électrons et la réaction de la cellule s'inverse dans l'obscurité ; la cellule fournit de l'énergie électrique.

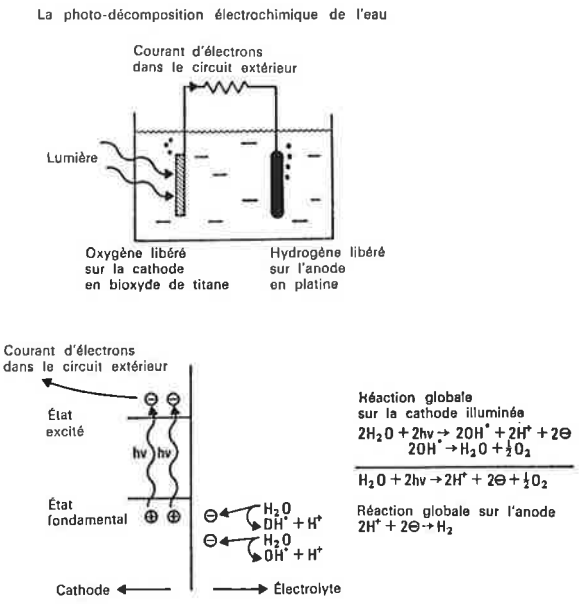


Figure 4.

Photo-décomposition électrochimique de l'eau.

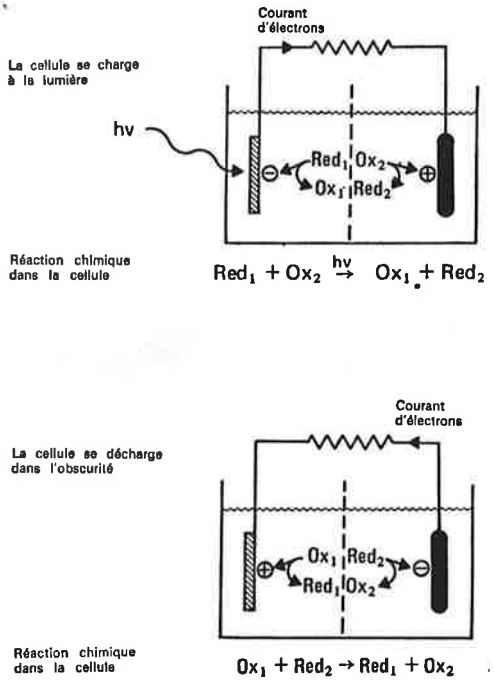


Figure 5.

Batterie d'accumulateur rechargeable par la lumière.

Malheureusement, ces dispositifs ont eux aussi, tendance à s'accompagner de réactions secondaires indésirables ; qui plus est, le rendement quantique de recharge (nombre d'électrons circulant par photon absorbé) est souvent faible. Il semble pour le moment improbable qu'une telle batterie soit jamais concurrente en rendement et en fiabilité d'un dispositif photovoltaïque à semi-conducteurs, tel que la cellule solaire au silicium. Mais elle pourrait être considérablement meilleur marché, et elle possède une réelle capacité de stockage de l'énergie. Ce but semble valoir la peine d'être poursuivi.

La notion de degré d'oxydation en chimie organique et son intérêt en synthèse

par Jean Mathieu et Gérard Kannengiesser
(Centre de Recherches Roussel-Uclaf, 93230 Romainville)

La notion de degré d'oxydation en chimie organique peut être généralisée en tenant compte, à côté du degré d'oxydation fonctionnel classique, des degrés d'oxydation structuraux et hétéroatomiques. Ces notions permettent de déterminer la stœchiométrie oxydo-réductive des réactions sans pour autant avoir à connaître leur mécanisme intime.

Du point de vue formel, aussi bien que pratique, on peut considérer que la synthèse organique fait appel à deux types de réactions : celles qui concernent l'élaboration du squelette carboné et celles qui intéressent l'aménagement fonctionnel des structures.
Le problème de l'élaboration du squelette par création des liaisons carbone-carbone est directement lié au nombre de substituants carbonés des atomes impliqués dans la réaction.

CH_4, $R - CH_3$, R_2CH_2, R_3CH, R_4C

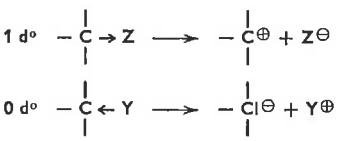
Le problème de l'aménagement fonctionnel est directement lié à la notion de substitution hétéroatomique des carbones concernés par la réaction.

CH_4, $Z - CH_3$, Z_2CH_2, Z_3CH, Z_4C

Quel que soit le type de réaction, élaboration du squelette ou aménagement fonctionnel, il est important de distinguer avec Hendrickson (1) les réactions isohypsiques, dans lesquelles n'interviennent ni oxydant ni réducteur, des réactions d'oxydation et des réactions de réduction.
Dans une analyse systématique des réactions organiques, il nous est apparu utile de préciser la notion de degré d'oxydation (2) en la rattachant à l'échelle d'électronégativité de Pauling (3). Cette corrélation donne une valeur plus précise à la notion que nous avions déjà introduite en 1957 (4).

Définition

Tout atome de carbone précurseur d'un carbocation présente un degré d'oxydation, tandis que tout atome de carbone précurseur d'un carbanion ne présente pas de degré d'oxydation *.



Il en découle que seules les liaisons du carbone avec les hétéroatomes Z d'électronégativité supérieure à 2,2, dans l'échelle de Pauling (3) lui apportent un degré d'oxydation.

* *La relation entre la polarisation d'une liaison et le degré d'oxydation avait déjà été reconnue par divers auteurs. Remick (5), Pauling (3) : en particulier Ferguson (6) avait établi une stœchiométrie assez complexe dans laquelle CH_4 avait le degré — 4, et CX_4 le degré + 4.*

Ces hétéroatomes Z sont :

Z = F (4,0) Cl (3,0) Br (2,8) I (2,5)
Z = O (3,5) S (2,5) Se (2,4)
Z = N (3,0)

Les liaisons du carbone avec les hétéroatomes Y d'électronégativité inférieure à 2,2 n'apportent pas de degré d'oxydation. Les principaux atomes de ce type sont l'hydrogène, les métaux et quelques autres éléments peu négatifs :

Y = H (2,1)
Y = Li, Na, Mg, Al, Zn, etc. (~ 1)
Y = Si (1,8) B (2,0) P (2,1) *

Le passage d'un carbocation à un carbanion est une réduction nécessitant l'apport de deux électrons :

$$>C^{\oplus} \xrightarrow{+\,2e} >C^{\ominus}$$

Il en résulte que tout déplacement d'une paire d'électrons correspond à la variation d'un degré d'oxydation.

$$>C\ :X \rightleftharpoons >C:\ M$$

Degré d'oxydation fonctionnel : *dv*

Degré zéro.

Lorsqu'un atome de carbone est lié avec un élément Y d'électronégativité inférieure à 2,2 il ne présente pas de degré d'oxydation. L'hydrolyse de la fonction correspondante conduit à un hydrocarbure.
Tel est la cas des composés organométalliques C — M, des boranes C — B et des ylures du phosphore C — $\overset{\oplus}{P}<$.

Premier degré

Lorsqu'un atome de carbone est lié avec un élément Z d'électronégativité supérieure à 2,2 la fonction correspondante est du premier degré d'oxydation et son hydrolyse conduit à un alcool. Tel est le cas des fonctions :

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X,\quad -\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-,\quad -\overset{|}{\underset{|}{C}}-S-,\quad -\overset{|}{\underset{|}{C}}-N<\qquad X = \text{halogène}$$

Les ylures du soufre et de l'azote ainsi que les diazoalcanes appartiennent à cette classe :

$$-\overset{\ominus}{\underset{|}{C}}-\overset{\oplus}{S},\quad -\overset{\ominus}{\underset{|}{C}}-\overset{\oplus}{N}<,\quad >\overset{\ominus}{C}-\overset{\oplus}{N}\equiv N$$

Les oléfines (dont l'hydratation conduit également aux alcools) sont des fonctions du premier degré. Cette notion se rationnalise bien si on considère que sous leur forme mésomère elle équivalent à un carbocation (1 d°) lié à un carbanion (d° 0).

$$>C=C< \longleftrightarrow \underset{1\ d^\circ}{>\overset{\oplus}{C}}-\underset{d^\circ\ 0}{\overset{\ominus}{C}<}$$

Le carbène, entité où un carbanion et un carbocation sont fondus dans le même atome, est également du premier degré.

Deuxième degré

Trois types de fonctions appartiennent au second degré d'oxydation ; elles varient selon le mode d'enchaînement des hétéroatomes et du carbone ; leur hydrolyse engendre un carbonyle.

$$>C<^{Z}_{Z},\quad >C=Z,\quad >C=\underset{|}{C}-Z$$

L'ensemble des deux atomes d'une triple liaison acétylénique, ainsi que l'atome central des allènes sont porteur d'une fonction du second degré d'oxydation.

$$-C\equiv C-,\quad >C=C=C<$$

Troisième degré

Selon le mode d'union des atomes Z avec l'atome de carbone, on distingue six classes de fonctions du troisième degré d'oxydation, dont l'hydrolyse conduit aux acides carboxyliques :

$$-C<^{Z}_{Z}<_{Z},\quad -\overset{Z}{\overset{\|}{C}}-Z,\quad -C\equiv Z,\quad >C=C<^{Z}_{Z},\quad >C=C=Z,\quad -C\equiv C-Z$$

De plus, l'oxyde de carbone et les isocyanures sont également des fonctions du troisième degré d'oxydation :

$$|\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{O}|,\qquad |\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{N}-R$$

Quatrième degré

Selon le mode d'union des atomes Z avec l'atome de carbone, on distingue quatre types de fonctions du quatrième degré d'oxydation, dont l'hydrolyse conduit à l'anhydride carbonique :

$$^{Z}_{Z}>C<^{Z}_{Z}\qquad Z=C<^{Z}_{Z}\qquad Z=C=Z\qquad Z\equiv C-Z$$

Applications

Si l'on définit par Δ la différence entre le degré d'oxydation de la fonction initiale et celui de la fonction transformée, on reconnaît que Δ est nul pour les réactions isohypsiques, positif pour les réductions et négatif pour les oxydations. La valeur de Δ indique le nombre de paires d'électrons que l'on doit ajouter ou retrancher au système dans les réactions de réduction ou d'oxydation.

$$\Delta = doxf_1 - doxf_2 \qquad (I)$$

Réactions isohypsiques Δ = 0

$$>C-Li \longrightarrow >C-B \qquad 0 - 0 \qquad \Delta = 0$$

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Br \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-N< \qquad 1 - 1 \qquad \Delta = 0$$

$$>C=C< \longrightarrow >\overset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{Br}{\overset{|}{C}}< \qquad 1 - 1 \qquad \Delta = 0$$

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{|}{C}=O \longrightarrow >C=C-N< \qquad 2 - 2 \qquad \Delta = 0$$

$$-C\equiv C-NEt_2 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NEt_2 \qquad 3 - 3 \qquad \Delta = 0$$

Réactions de réduction Δ > 0

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Br \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-Li \qquad 1 - 0 \qquad \Delta = +1$$

$$>C=C< \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-B< \qquad 1 - 0 \qquad \Delta = +1$$

$$>\overset{Br}{\overset{|}{C}}-\overset{Br}{\overset{|}{C}}< \longrightarrow >C=C< \qquad (1+1) - 1 \qquad \Delta = +1$$

$$-C\equiv N \longrightarrow -\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-NH_2 \qquad 3 - 1 \qquad \Delta = +2$$

Réactions d'oxydation Δ < 0

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-B< \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \qquad 0 - 1 \qquad \Delta = -1$$

$$>C=C< \longrightarrow >\overset{Br}{\overset{|}{C}}-\overset{Br}{\overset{|}{C}}< \qquad 1 - (1+1) \qquad \Delta = -1$$

$$-CHO \longrightarrow -C\equiv N \qquad 2 - 3 \qquad \Delta = -1$$

$$-CH_3 \longrightarrow -COOH \qquad 0 - 3 \qquad \Delta = -3$$

* *Dans notre définition, l'iode (2,5), le soufre (2,5) et le phosphore (2,1) sont des éléments proches de la ligne de séparation. Ils peuvent se comporter comme des éléments de l'une ou de l'autre classe selon leur substitution ou le type de réaction dans lequel ils sont impliqués.*

Degré d'oxydation structural *doxs*

Il a été vu plus haut que la liaison d'un atome de carbone avec un élément d'électronégativité supérieure à 2,2 lui apportait un degré d'oxydation. La liaison d'un atome de carbone avec un autre atome de carbone (2,5) remplit cette condition, et d'autre part, une liaison $>C - C<$ équivaut à un carbanion uni à un carbocation.

$$>C - C< \longleftrightarrow >\overset{\ominus}{C}l \quad \overset{\oplus}{C}<$$

dox 0 dox 1

Plutôt que les niveaux de substitution définis par Hendrickson (1) il est donc préférable de considérer que les carbones substitués présentent des degrés d'oxydation structuraux croissant de zéro à quatre selon la substitution :

CH_4,	$R - CH_3$,	R_2CH_2,	R_3CH,	R_4C
doxs = 0	doxs = 1	doxs = 2	doxs = 3	doxs = 4

Dans la stœchiométrie des réactions modifiant le squelette carboné, on doit faire intervenir ces degrés d'oxydation structuraux pour toute liaison C — C créée (condensation) ou rompue (dégradation).
L'équation initiale (I) devient :

$$\Delta = (doxf + doxs)_1 - (doxf + doxs)_2 \qquad (II)$$

dans laquelle le degré d'oxydation structural est attribué à la molécule de départ pour les dégradations, à celle de la molécule d'arrivée pour les condensations et de chaque côté pour les réarrangements.
La valeur et le signe de Δ permettent, comme dans le cas précédent, de préciser la stœchiométrie oxydo-réductive de la réaction.

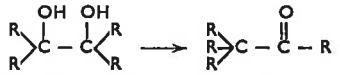
Applications

Réactions isohypsiques $\Delta = 0$

$$R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OH \longrightarrow RH + CO_2$$
$$[3(f) + 1(s)] - [4(f) + 0(s)] \qquad \Delta = 0$$

$$R - MgX + HCHO \longrightarrow R - CH_2 - OH$$
$$[0(f) + 2(f) + 0(s)] - [1(f) + 1(s)] \qquad \Delta = 0$$

$$R - CHO + H_2C = P< \longrightarrow R - CH = CH_2$$
$$[2(f) + 0(f) + 0(s)] - [1(f) + 1(s)] \qquad \Delta = 0$$



$$[1(f) + 1(f) + 1(s)] - [2(f) + 1(s)] \qquad \Delta = 0$$

Réactions de réduction $\Delta > 0$

$$R - X + X - R \longrightarrow R - R$$
$$[1(f) + 1(f) + 0(s)] - [0(f) + 1(s)] \qquad \Delta = +1$$

$$R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OEt + R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OEt \longrightarrow R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - \overset{OH}{\overset{|}{C}H} - R$$
$$[3(f) + 3(f) + 0(s)] - [2(f) + 1(f) + 1(s)] \qquad \Delta = +2$$

Réactions d'oxydation $\Delta < 0$

$$R - H + H - R \longrightarrow R - R$$
$$[0(f) + 0(s)] - [0(f) + 1(s)] \qquad \Delta = -1$$

$$R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OH + R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OH \longrightarrow R - R + 2\,CO_2$$
$$[3(f) + 3(f) + 1(s) + 1(s)] - [2 \times 4(f) + 1(s)] \qquad \Delta = -1$$

Degré d'oxydation hétéroatomique doxz

Dans la plupart des cas la liaison directe entre deux hétéroatomes Z — Z correspond à un degré d'oxydation ; tel est le cas des liaisons :

O — X, O — O
S — X, S — O, S — S
N — X, N — O, N — S, N — N

La conversion d'une telle liaison Z — Z en Z — H engendre une entité oxydante dont le degré d'oxydation peut être transféré sur un site carboné de la molécule porteuse de la fonction *.

** Les liaisons des complexes du bore, par exemple* $>\overset{\ominus}{B} - \overset{\oplus}{N}<$ *font exception car elles se clivent sans engendrer d'entité oxydante* $>B \quad N<$.

Lorsque l'on a affaire à des molécules porteuses de telles fonctions, l'équation initiale doit être complétée, elle devient alors :

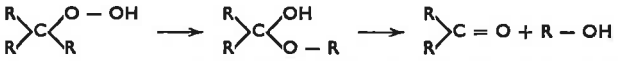
$$\Delta = (doxf + doxs + doxz)_1 - (doxf + doxs + doxz)_2 \qquad (III)$$

Applications

Réactions isohypsiques $\Delta = 0$

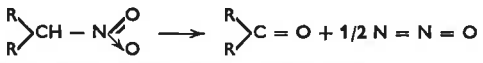
$$R - CH = N - OH \longrightarrow R - C \equiv N$$
$$[2(f) + 0(s) + 1(z)] - [3(f) + 0(s) + 0(z)] \qquad \Delta = 0$$

$$R - \overset{N - OH}{\overset{\|}{C}} - R \longrightarrow R - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - NH - R$$
$$[2(f) + 1(s) + 1(z)] - [3(f) + 1(f) + 0(s) + 0(z)] \qquad \Delta = 0$$

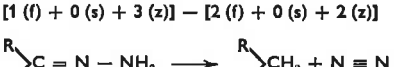


$$[1(f) + 1(s) + 1(z)] - [2(f) + 1(f) + 0(s) + 0(z)] \qquad \Delta = 0$$

Le problème devient plus complexe dans le cas où les hétéroatomes sont liés par des liaisons multiples, et lorsque des groupes inorganiques sont éliminés. Dans ces cas particuliers, on doit tenir compte de la présence d'un degré d'oxydation supplémentaire pour toute liaison double respectant la règle de l'octet. Il en résulte que les liaisons datives ne correspondent qu'à un degré d'oxydation.



$$[1(f) + 0(s) + 3(z)] - [2(f) + 0(s) + 2(z)] \qquad \Delta = 0$$



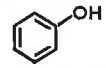
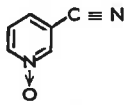
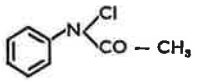
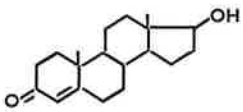
$$[2(f) + 0(s) + 1(z)] - [0(f) + 0(s) + 3(z)] \qquad \Delta = 0$$

Degré d'oxydation total : DOT

Le degré d'oxydation total d'une molécule organisée est égal à la somme
— de tous les degrés d'oxydation fonctionnels (doxf) comptés pour chaque fonction présente dans la structure,
— de tous les degrés d'oxydation structuraux (doxs) comptés pour chaque liaison C — C.
— de tous les degrés d'oxydation hétéroatomiques (doxz).

$$DOT = \Sigma\, doxf + \Sigma\, doxs + \Sigma\, doxz$$

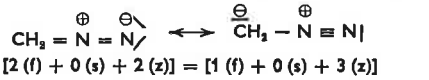
Exemples

	doxf	doxs	doxz	DOT
$CH_3 - CH_2 - OH$	1	1	0	2
$N(CH_3)_6$	3	0	0	3
$(CH_3)_2S \rightarrow O$	2	0	1	3
$(CH_3)_2C = N - OH$	2	2	1	5
$CH_3 - CH_2 - CO_2 - CH_2 - CH_3$	4	2	0	6
	4	6	0	10
	8	5	1	14
	7	7	1	15
	4	22	0	26

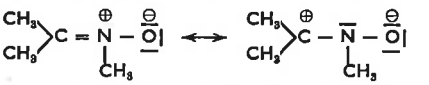
Naturellement, le DOT ne varie pas lorsque l'on considère deux formes tautomères ou mésomères * d'une même molécule.

Exemples

$$[1(f) + 2(s) + 2(z)] = [2(f) + 2(s) + 1(z)]$$



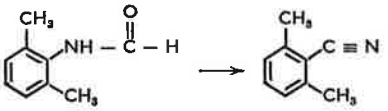
$$[2(f) + 0(s) + 2(z)] = [1(f) + 0(s) + 3(z)]$$



$$[3(f) + 2(s) + 1(z)] = [3(f) + 2(s) + 1(z)]$$

** On ne considèrera que celles qui respectent la règle de l'octet.*

La différence entre le DOT initial et le DOT final permet de connaître la stœchiométrie des réactions du point de vue de l'oxydo-réduction. Cette notion est utile lorsqu'il s'agit de réactions complexes ou bien lorsque l'on veut introduire d'une manière rigoureuse les éléments de degré d'oxydation, par exemple dans des programmes d'ordinateur. Le réarrangement des formanilides en nitriles aromatiques est une réaction isohypsique, le DOT initial étant égal au DOT final.

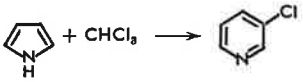


DOT initial 7 (f) + 8 (s) + 0 (z) = 15
DOT final 6 (f) + 9 (s) + 0 (z) = 15

La transposition benzidinique est isohypsique, le DOT initial étant égal au DOT final. Dans cette réaction, un degré d'oxydation hétéroatomique s'est converti en degré d'oxydation structural.

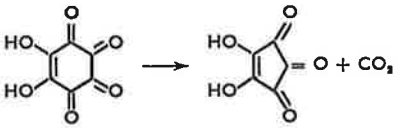
DOT initial 8 (f) + 12 (s) + 1 (z) = 21
DOT final 8 (f) + 13 (s) + 0 (z) = 21

La réaction de Ciamician est isohypsique car la somme des DOT des molécules de départ est égale au DOT du produit obtenu.



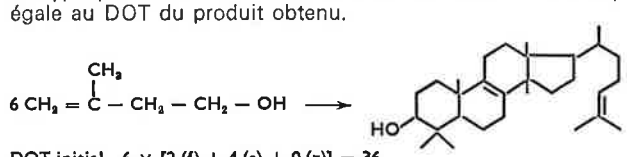
DOT initial [4 (f) + 3 (s) + 0 (z)] + [3 (f) + 0 (s) + 0 (z)] = 10
DOT final [6 (f) + 4 (s) + 0 (z)] = 10

Le passage de l'acide rhodizonique à l'acide croconique est une oxydation, le DOT final étant supérieur d'une unité au DOT initial.



DOT initial 11 (f) + 6 (s) + 0 (z) = 17
DOT final [9 (f) + 5 (s) + 0 (z)] + [4 (f) + 0 (s) + 0 (z)] = 18

La biosynthèse du lanostérol à partir de l'isopenténol est également isohypsique, la somme des DOT des six molécules de départ étant égale au DOT du produit obtenu.



DOT initial 6 × [2 (f) + 4 (s) + 0 (z)] = 36
DOT final [3 (f) + 33 (s) + 0 (z)] = 36

Conclusion

En dehors de son caractère pédagogique évident, la notion généralisée de degré d'oxydation fonctionnel permet, sans faire appel au mécanisme réactionnel de calculer la stoechiométrie des réactions du point de vue de l'oxydo-réduction.

Bibliographie

(1) J. B. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6847.
(2) J. Mathieu et R. Panico, Mécanismes réactionnels en chimie organique, Hermann, Ed., 1972, p. 18.
(3) L. Pauling. « The nature of the Chemical Bond », Cornell University Press, 1960, p. 93.
(4) J. Mathieu et A. Allais. « Principes de synthèse organique », Masson et Cie, 1957, Paris, p. 477.
(5) A. E. Remick. Electronic Interpretation of Organic Chemistry, J. Wiley, N. Y., 1945, p. 47.
(6) L. N. Ferguson. *J. Chem. Ed.*, 1946, **23**, 550.

Erratum

L'enseignement de la thermodynamique macroscopique en vue des sciences biologiques

par Pierre Belin

N° 8, octobre 1974

Le 4e paragraphe du sous-titre II, 2, page 32 (2e colonne) doit être libellé comme suit :

« Lorsque l'*évolution est irréversible*, il y a création d'entropie à l'intérieur du système, mais cela ne veut absolument pas dire que la variation de son entropie devient alors supérieure à celle qui serait observée si la transformation était réalisée réversiblement, car l'entropie est une *grandeur d'état* et sa variation pour une transformation donnée reste la même, que celle-ci ait évolué réversiblement ou irréversiblement, ce que traduit l'égalité :

(ΔS_1^2) irréversible $=$ (ΔS_1^2) réversible. »

La recherche scientifique et les inventions en Chine Populaire *

A chaque succès scientifique chinois connu à l'extérieur, le monde occidental s'interroge sur les mécanismes qui ont permis à ce pays sorti affaibli d'une longue guerre étrangère et civile de parvenir si vite à un tel stade de développement.
De même, les expositions permanentes de matériel industriel chinois à Canton et à Shangaï présentent régulièrement de remarquables réalisations industrielles, au moins au stade de prototypes.
Ces réussites montrent que la Chine Populaire est entrée dans la grande compétition scientifique de notre siècle. Or, il est difficile en Occident de mesurer la portée exacte de cet effort. C'est pourquoi, il nous a paru intéressant de rassembler les informations publiées çà et là pour donner une idée des ambitions scientifiques de la Chine, des moyens mis en œuvre et présenter plus particulièrement la situation existante dans le domaine de la science et de la technologie.

Idéologie et organisation de la recherche

La contribution des scientifiques et techniciens est jugée indispensable à la construction socialiste. A l'inverse, tout chercheur scientifique est un membre de la Société et ne peut se tenir à l'écart de la vie politique. Une haute conscience politique est considérée comme une garantie de succès. En conséquence, le *chercheur* doit être à la fois *rouge et expert*. Conformément au concept « des masses pour les masses ». (Principe de la doctrine des masses énoncée par Mao Tsé Toung en 1967), chaque savant doit fonder son travail sur l'*intérêt du peuple* et non sur son propre intérêt ou sur celui d'un petit groupe. Il doit rester en contact avec les masses, interroger les travailleurs et les agriculteurs afin de profiter de leur expérience pratique. Pour tirer le maximum d'avantages de cette ligne d'action, des discussions de groupe comprenant des professeurs, des étudiants et des travailleurs sont organisées préalablement à l'élaboration des projets majeurs.
Autant que possible, chaque programme de recherche doit avoir des applications pratiques et être en relation étroite avec le système de production en vigueur.
C'est ainsi que la recherche scientifique est nettement asservie à la production et aux *besoins de l'économie* planifiée. L'accent a été mis d'abord sur la science appliquée et sur la technique, plutôt que sur la recherche scientifique de base. La planification permet à la Chine Populaire de concentrer tous ses moyens sur les objectifs scientifiques d'un intérêt national prioritaire. Elle évite ainsi tout gaspillage de ressource dans le secteur de la consommation et dans la concurrence interne.
Dispersées en une multitude de cellules, l'économie et la recherche chinoises visent, entre autre, à faire « exploser la créativité ouvrière », non seulement pour créer de nouvelles machines, mais pour améliorer les vieilles, les réparer, les utiliser grâce à des miracles d'économie.
Les stimulants financiers sont généralement remplacés par des *stimulants moraux* et une auto-suffisance dans les entreprises et les communes populaires.
La coopération entre les centres de recherche et les unités industrielles est réalisée par l'envoi de techniciens et de travailleurs d'usine pour visiter les centres de recherche qui offrent également des cours d'information leur permettant de suivre les plus récentes inventions ou innovations technologiques. D'un autre côté, les savants doivent entretenir d'étroits rapports avec l'usine. Par conséquent, la recherche et les programmes de développement sont mis sur pied sur une base collective.
A la tête de l'*organisation de la recherche* se trouve *l'Académie des sciences*.
C'est un organe complexe qui cumule à lui seul les fonctions attribuées en France au Ministère du Développement et de la Recherche Scientifique, au C.N.R.S., au Collège de France, à l'Institut de France, à l'École Pratique des Hautes Études, à divers établissements d'enseignement supérieur. Elle fut créée dès 1949 par la fusion de divers établissements dont en particulier l'Académie des Sciences du Gouvernement Central et l'Académie des Recherches Scientifiques de Pékin. Après le vote de la Constitution de 1954, elle fut placée sous l'autorité directe du Conseil des Affaires de l'État et conserva le rang de Ministère. La création en 1956 de la *Commission de Planification du Développement Scientifique*, et plus tard de la Commission des Sciences et de la Technologie n'a pas fait reculer l'Académie des Sciences dans l'ordre hiérarchique des Organes d'État. Cependant, les commissions de planification lui ont ôté une partie de ses tâches. Mais, c'est plus une question de répartition des fonctions que de hiérarchie.
Le Parti lui-même constitue une troisième hiérarchie parallèle avec ses sections et comités scientifiques.

* *De C.B.I. Informations*, 1974, *n°* 8.

En outre, le développement de la vulgarisation et des mouvements de masse a provoqué la prolifération de nouveaux rouages allant de la capitale jusqu'aux communes.
Sur le plan de la méthodologie, les dirigeants chinois s'efforcent avant tout d'accroître la vitesse des progrès techniques, en *diminuant* si possible *les étapes de transition* que d'autres pays ont parcourues avant eux.
Des excès dans la planification et dans la demande d'une productivité rapide de la recherche se sont révélés entre 1957 et 1962.
Cependant, les Chinois se sont peu à peu dégagés de l'influence soviétique et des impératifs à court terme.
Depuis quelques années, ils ont exploré des voies nouvelles et accepté plus de risques quant au coût de la recherche.
L'effort pour *compter sur ses propres forces* et se passer dans toute la mesure du possible de l'aide étrangère est actuellement l'une des caractéristiques les plus marquantes du développement technique chinois.
Au contraire, la Chine Populaire cherche à obtenir une documentation technique (écrite) étrangère, y compris les « abrégés descriptifs » de brevets publiés systématiquement par certaines entreprises privées.
Chaque savant, ingénieur et travailleur est exhorté à ne pas copier les modèles étrangers mais à analyser soigneusement les produits des autres pays, *à créer et à perfectionner* à partir de là.
L'adoption d'une technologie étrangère doit engendrer de nouvelles innovations et, à cette fin, des recommandations spécifiques sont propagées parmi les travailleurs, ingénieurs et savants pour *stimuler l'ingéniosité créative de chacun.*

Stimulation de la recherche et des innovations

Le 28 Août 1954, le Conseil des Affaires politiques promulgua un « règlement provisoire pour l'encouragement des inventions productives, des propositions raisonnables et des réformes techniques », complété au mois de février de l'année suivante des « explications données par le Conseil des Affaires d'État sur l'application des Règlements provisoires » :
— sont récompensées uniquement les *améliorations techniques* et non les découvertes de produits nouveaux;
— les améliorations ou inventions doivent être *applicables et appliquées* et leur application doit avoir apporté une sérieuse économie;
— il n'y a *pas de problème de dépôt de brevet :* l'invention peut avoir été connue hors de Chine ou même en Chine, elle sera récompensée si l'intervention de l'inventeur a provoqué sa réelle mise en application (mais, il faut veiller à ce que l'inventeur n'ait pas simplement anticipé l'application d'une technique déjà découverte en Chine et devant être étendue à tout le pays sous peu).

Le système des récompenses

Le 31 août 1955, le Conseil des Affaires d'État publia un « règlement sur la prime scientifique de l'Académie des sciences ». Les primes, décernées tous les deux ans, sont destinées à couronner des travaux de recherche scientifique personnels ou collectifs, soit qu'ils constituent une grande réussite scientifique, soit qu'ils aient une signification importante pour l'économie nationale.
Les travaux et ouvrages doivent être recommandés par les départements de l'Académie des sciences, les Instituts ou Centres de Recherche, les établissements d'enseignement supérieur ou les administrations dépendant du Conseil des Affaires d'État. Des spécialistes peuvent être invités à former un petit groupe d'enquête. La décision appartient au département compétent de l'Académie des sciences, dont le Conseil vote à bulletin secret.
Il y a trois niveaux de prime :
Le premier prix, soit 10 000 yuans, en espèces, un certificat honorifique et une médaille d'or.
Le second prix, soit 5 000 yuans, un certificat honorifique et une médaille d'argent cerclée d'or.
Le troisième prix, soit 2 000 yuans, un certificat honorifique et une médaille d'argent (1 yuan = 2 francs).
L'obtention de la prime est un titre honorifique dont on peut faire état.
Le 3 novembre 1963, *deux nouveaux textes*, destinés à « accélérer l'ardeur à la recherche du personnel scientifique et technique et à élever le niveau scientifique et technique de la science » furent simultanément promulgués :
le « Règlement du Conseil des Affaires d'État sur la récompense et l'encouragement des inventions »;
le « Règlement du Conseil des Affaires d'État sur la récompense et l'encouragement des réformes et améliorations techniques ».
Le Conseil d'État et l'Académie des sciences sont quant à eux responsables de l'examen et de l'appréciation des inventions.
Les inventions et les améliorations techniques sont tenues distinctes les unes des autres.
L'article 2 de la loi du 3 novembre 1963 (Disposition pour récompenser et encourager les inventions) spécifie que le terme « invention » peut être appliqué à une réalisation scientifique et technique quand elle présente les trois conditions suivantes :
1. *la nouveauté :* l'invention ne doit pas avoir été précédemment connue ou du moins, si elle existait déjà hors de Chine, elle ne doit pas avoir été publiée;
2. *l'utilité :* la pratique, l'expérience doivent avoir prouvé que cette invention est applicable;
3. *la qualité :* l'invention doit apporter une amélioration aux techniques existantes.
Par ailleurs, conformément au système chinois, les récompenses morales pour les inventeurs consistent en *certificats, médailles* et autres *titres honorifiques*. Comme récompenses en argent, ils reçoivent une somme en espèce de 500 à 10 000 yuans (1 000 à 20 000 francs) qui n'est attribuée qu'une seule fois.
Aucun monopole n'est octroyé à l'inventeur pour son invention et, *aucun brevet* ne lui est donné;
Toute invention demeure la propriété de l'État, qu'elle ait ou non procuré une récompense à l'inventeur;
L'État peut décider, si besoin est, *la vente à l'étranger de l'invention* après avoir obtenu l'autorisation de la Commission des Sciences et de la Technologie.
Les deux lois de 1963 semblent avoir adopté le système de la prime de l'Académie des sciences à l'ensemble des récompenses pour inventions, améliorations techniques et autres qui étaient réglementées par des textes divers.
Il n'est pas possible de dire avec exactitude ce que ce type d'encouragement à la fois matériel et honorifique est devenu depuis la Révolution Culturelle qui s'oppose à « l'économisme », c'est-à-dire à l'encouragement au travail au moyen de distribution d'avantages matériels personnels.
En ce qui concerne la protection des inventions étrangères, il faut noter que pour le moment, des demandes de brevets ne peuvent être déposées en Chine Populaire.
Particulièrement depuis la Révolution Culturelle, les principales caractéristiques de la science et de la technologie en Chine Populaire ne peuvent être perçues qu'à travers la structure du système économique et politique.
Dans le domaine de la science, la Chine mène une politique résolument indépendante. Elle néglige la recherche dans certains domaines (en particulier, dans celui de l'industrie de consommation). Elle concentre ses efforts, au contraire, sur les objectifs d'intérêt national.
Une fois pour toutes, les Chinois ont fait fi de l'assertion qui veut que seul le profit soit le moteur du progrès. Le brevet qui rapporte, pas plus que la satisfaction personnelle de l'inventeur ou du savant, ne peuvent concurrencer le désir d'améliorer les conditions de vie de l'homme.
Encore mal connu, le développement scientifique et technologique de la Chine, demeure, nous semble-t-il un phénomène digne d'intérêt.
Le Xe Congrès du Parti Communiste vient de rappeler : « il faut continuer à édifier le pays avec diligence et économie en se conformant aux principes suivants : indépendance et autonomie, compter sur ses propres forces et travailler dur ».

Martine Flechard.

L'exploitation des gisements d'uranium du Lodevois

Le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) a entrepris, dès 1945, un programme systématique de prospection de l'uranium en France, puis, ultérieurement, à l'étranger.
En France, au cours d'une première phase de travail, l'effort fut porté sur la prospection des aires cristallines hercyniennes : Massif Central, Bretagne, Vosges, noyaux anciens des Alpes et des Pyrénées.
Peu à peu, on s'aperçut que l'uranium exploitable pouvait exister dans des formations sédimentaires s'étalant sur toute l'échelle des temps géologiques, du Précambrien jusqu'au Quaternaire. Ces observations conduisirent le CEA à entreprendre la prospection de vastes régions nouvelles pour aboutir, en particulier, à la découverte des gisements de l'Hérault.
En 1958 commencèrent à se développer les campagnes systématiques de sondages qui devaient se succéder jusqu'en 1973 sur les différentes zones d'indices, en particulier celles de Mas d'Alary, de Mas Lavayre et Treviels situées entre 3 et 6 km au sud de Lodève où se trouve la quasi-totalité des réserves d'uranium inventoriées. Entre temps, en septembre 1966, était instituée, au profit du CEA, la concession du Lodévois.
La minéralisation uranifère est située dans l'Autunien. Elle est liée à des couches de 1 à 2 m d'épaisseur, riches en matières organiques. Elle se présente, soit en diffusion dans la roche, soit en filonnets, sous forme de pechblende. Cette minéralisation stratiforme ou en filonnets est étroitement contrôlée par une importante tectonique qui a piégé l'uranium.

Les réserves actuellement inventoriées dans le bassin de Lodève s'élèvent globalement à environ 20 000 tonnes d'uranium. Il s'agit de la somme des réserves démontrées et des perspectives, évaluées sur la base d'un cours d'environ 120 F (1974) le kg d'uranium contenu dans les concentrés, et en estimant qu'aucune difficulté particulière ne pénalisera l'exploitation des gisements ou le traitement des minerais.
Le CEA a décidé d'entreprendre les travaux miniers préliminaires qui devraient normalement aboutir à l'exploitation du gisement à la fin de la décennie, à condition toutefois que leurs résultats soient positifs et que, notamment, l'importante question du traitement du minerai soit résolue. Si l'exploitation était finalement décidée, la production pourrait être de 500 tonnes d'uranium dans

les concentrés en 1979-1980 puis, ultérieurement de 1 500 tonnes/an.
On pourrait utiliser des méthodes d'exploitation souterraines, en raison de la profondeur de minéralisation, et des méthodes à ciel ouvert.
Les travaux souterrains poseront des problèmes absolument nouveaux, du fait, en particulier, de la nature sédimentaire des terrains, de la faible épaisseur des couches et de leur pendage, des venues d'eau et peut-être de gaz carbonique. Dans les deux cas, les travaux préparatoires seront importants et longs (de 3 ans à 4 ans 1/2) et les travaux d'infrastructure souterraine devront être menés à bien, quelle que soit l'importance que l'on accordera aux travaux à ciel ouvert.
La teneur moyenne des minerais d'uranium est en général, sauf exception, de l'ordre de quelques kg par tonne. Le minerai de Lodève ne fait pas exception à cette règle puisqu'on estime sa teneur à 2,8 °/₀₀. Il serait donc indispensable de le concentrer sur place.
Sa nature carbonatée nécessite l'étude d'un procédé de traitement dit alcalin différent des procédés actuellement utilisés en France, au Gabon et au Niger. Les études de traitement qui, en tout état de cause, devront durer de 1 à 2 ans, nécessitent l'extraction préalable d'une certaine quantité de minerai et pourraient débuter en 1976.
Au cours du premier semestre 1975, des travaux à ciel ouvert seront entrepris sur le gisement de Mas d'Alary, dans le but de mettre à jour le minerai destiné au pilotage.
Au cours du second semestre 1975, pourraient commencer les travaux d'infrastructure de la mine avec le creusement d'une galerie inclinée pour la desserte des travaux souterrains.
Si la décision de lancement de l'exploitation est prise, après achèvement des études et essais, la construction des infrastructures industrielles débutera en 1977 et celle des infrastructures de l'usine de traitement en 1978.
Le montant des investissements nécessaires serait de l'ordre de 300 MF.
La mise en exploitation des gisements d'uranium du Lodévois serait un facteur important de développement économique et social.
Ainsi pour l'aménagement de la zone industrielle, les entreprises locales ou régionales seront systématiquement consultées, en particulier en ce qui concerne les travaux publics, le génie civil, la fourniture et le montage des bâtiments, la fourniture et le montage des matériels entrant dans l'infrastructure de la mine et de l'usine de traitement.

Un autre aspect qui intéresse l'économie locale est celui du nombre des emplois qui seraient créés. Il n'est pas possible, actuellement, de fixer avec précision les effectifs nécessaires, tant en période d'investissement et de travaux préparatoires qu'en période de fonctionnement. Cependant un tel projet pourrait vraisemblablement nécessiter à l'horizon de 1975-1976 une quarantaine de personnes, en 1977 de 50 à 80, en 1978 de 100 à 200, puis une fois en pleine exploitation de 650 à 950 personnes. Dans cette hypothèse, le personnel de cette nouvelle mine du C.E.A. se répartirait approximativement ainsi : exploitation minière 400 à 600, usine de traitement du minerai 120 à 200, gestion et administration 120 à 150. Cet effectif comprendrait par exemple sur la base moyenne d'un total de 750 agents : 20 ingénieurs et cadres, 190 agents de maîtrise, employés et techniciens et 550 ouvriers dont 255 mineurs. Les postes seraient pourvus, en partie par du personnel venant de la division minière du Forez dont les activités cesseront en 1979, en partie, par embauche à l'échelon local. Les agents recrutés localement, en particulier le personnel destiné à l'exploitation minière, suivraient des stages de un à deux ans sur la division du Forez. Le C.E.A. pratiquerait à Lodève la politique de formation professionnelle qu'il applique sur toutes ses divisions minières.

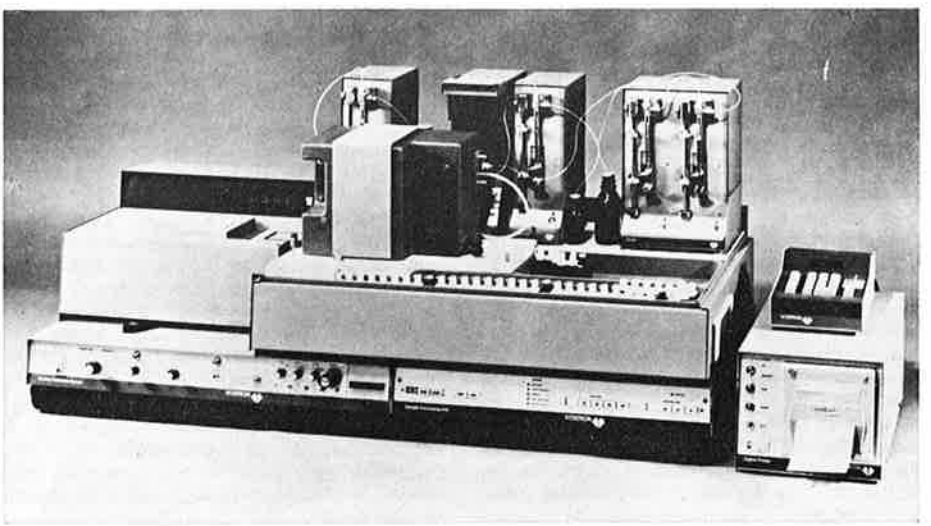
Le C.E.A. se préoccupe également des problèmes liés à l'environnement.
Les travaux miniers souterrains sont très peu polluants. Les travaux à ciel ouvert se traduiraient par des rejets plus ou moins importants de stériles. Le C.E.A. pratique une politique de reboisement sur ses verses à stériles, dans des conditions qui paraissent satisfaisantes pour l'environnement. Cependant, ce reboisement ne peut être instantané et il subsiste toujours, en période d'activité, une partie vive sur la verse.
Quant aux rejets stériles de l'usine chimique, ils seraient stockés dans un ou des lacs artificiels à créer en utilisant au mieux le cours des ruisseaux alimentant La Lergue, vraisemblablement en amont de Saint-Martin du Bosc.

Problèmes posés par le traitement chimique des minerais d'uranium

En raison de la teneur des minerais extraits, leur concentration au voisinage de leur lieu d'extraction est pratiquement toujours indispensable.
Les minerais sont concassés puis broyés avant d'être livrés à l'usine de traitement chimique où ils sont le plus généralement attaqués à l'acide sulfurique dans lequel l'uranium qu'ils contiennent est facilement soluble. C'est sur ce procédé acide que sont basées les usines de traitement en France, au Niger et au Gabon.
Pour ce qui concerne les gisements de Lodève où les terrains sont, en général, des schistes contenant, à la fois, du calcaire et des matières organiques, on ne peut utiliser l'attaque sulfurique directe des minerais qui entraînerait une consommation d'acide beaucoup trop importante du fait de la teneur élevée des terrains en carbonates.
On envisage une autre méthode, basée sur le fait que l'uranium des minerais est sélectivement soluble en milieu alcalin. Les réactifs utilisés seraient alors le carbonate et le bicarbonate de soude dont les solutions seraient recyclées à l'issue du traitement.
Ce point est très important : le recyclage des solutions se fera quel que soit le procédé de traitement, non encore déterminé aujourd'hui, qui sera adopté à l'issue des études en cours. Ce recyclage présente, en effet, l'avantage de limiter considérablement les risques de pollution. Il faut noter également qu'avec le procédé alcalin, on ne dissout pratiquement pas de radium. Celui-ci reste à l'état insoluble dans les stériles.
Après traitement, l'usine chimique rejette les minerais broyés et épurés sous forme d'une pulpe stérile qui est lavée puis déversée dans un bassin de décantation. Après décantation, les eaux clarifiées formant une couche en surface du bassin pourraient être évacuées par siphonnage dans un bassin de sécurité et systématiquement contrôlées. Les eaux seraient ensuite dirigées vers l'usine de traitement, pour y être recyclées, et, pour un faible volume, vers la rivière. Les rejets ne se feraient que si les contrôles montraient que ces eaux ne présentent aucun danger pour les populations. Dans le cas contraire, elles seraient retraitées.
Mis à part quelques incidents mineurs dus à des causes exceptionnelles extérieures, les multiples contrôles effectués jusqu'à présent dans les complexes miniers du C.E.A. où ces précautions sont prises, ont montré qu'à aucun moment il n'y avait eu de pompage d'eau polluée pouvant présenter un danger quelconque pour les populations.

Une nouvelle calculatrice des vitesses de réaction permet de déterminer la concentration des enzymes et aussi des substrats

La société Vitatron Scientific BV, de Dieren (Pays-Bas), vient de réaliser une nouvelle version de son appareil automatique pour analyse cinétique des enzymes et des substrats (AKES). Comportant un modèle modifié de la calculatrice de vitesse de réaction RRC 2, elle peut déterminer les concentrations d'échantillons de substrats aussi bien que d'enzymes. Les appareils AKES déjà en service sont en mesure de traiter ces deux types d'échantillons ; il est possible de les moderniser en remplaçant la calculatrice d'origine (qui ne peut faire que les calculs se rapportant aux enzymes) par la nouvelle calculatrice RRC 2.
La nouvelle version permet un échantillonnage plus rapide des enzymes. Qu'il s'agisse d'enzymes ou de substrats, on obtient les rendements types suivants : triglycérides, glucose ou protéines totales, 180 échantillons/heure ; créatinine ou cholestérol, 120 échantillons/heure ; CK, GOT, GPT, LDH ou αHBDH, 100 à 120 échantillons/heure.
Les substrats sont traités après étalonnage de l'appareil par rapport à un échantillon normalisé. Les temps d'échantillonnage varient de 20 à 60 secondes ; ils sont constants pour chaque substrat. La concentration des substrats est imprimée dans les



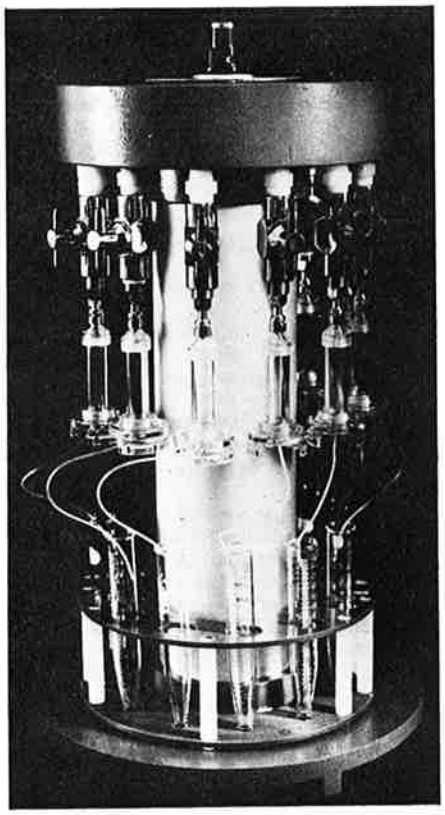
unités désirées en même temps qu'une identification positive de l'échantillon auquel elle se rapporte.
Pour la mesure de l'activité enzymatique, la calculatrice contrôle en permanence l'absorption et indique la concentration des enzymes dès que la vitesse de réaction (vérifiée régulièrement) présente un caractère linéaire dans les limites de tolérance prédéterminées. Selon le niveau de cette tolérance (2, 5, 10, 15 %) et la nature des réactifs, le temps d'échantillonnage varie de 25 à 107 secondes avec une valeur moyenne de 33 secondes.
Les conditions qui produisent des résultats non fiables : absorption initiale trop forte ou trop faible (due à l'emploi de sérums lipémiques ou hémolytiques ou à une trop faible quantité de tampon ou de substrat), activité enzymatique trop faible ou trop élevée, sont détectées et enregistrées séparément.
Pour plus amples renseignements, veuillez vous adresser à : Vitatron Scientific BV, P.B. 76, NL-6210 Dieren, Pays-Bas. Téléphone : (08330) 90 10.

Cellule pour filtration moléculaire de micro-échantillons

Millipore a introduit une cellule sous pression de 13 mm (diamètre de la membrane) pour des séparations moléculaires telles que purification et concentration de virus, études de fixation de produits pharmaceutiques, dessalement et concentration de protéines, déprotéinisation et applications similaires effectuées au laboratoire.
Un grand nombre de ces méthodes nécessitent un traitement rapide mais délicat de très petits échantillons. La nouvelle cellule de filtration moléculaire Pellicon de 13 mm est conçue pour répondre à ces exigences en y associant les avantages des membranes Millipore de filtration moléculaire Pellicon.
Grâce à son petit diamètre, la surface susceptible de dénaturer les macromolécules fragiles est réduite au minimum. Sa capacité de 3 ml, jointe à la faiblesse du volume récupérable de 0,02 ml, permet de réaliser des concentrations allant jusqu'à 100 X. Son petit volume de rétention réduit au minimum le mélange des échantillons successifs, d'intérêt essentiel dans les études de fixation de certains produits pharmaceutiques. La cellule est autoclavable et la membrane peut être stérilisée par des procédés chimiques.
Le nettoyage de la surface de la membrane est d'une grande importance dans la filtration moléculaire. Si on laisse les macromolécules s'accumuler librement à la surface de la membrane, elles finiront par diminuer le débit et modifier les propriétés de séparation de la membrane. La nouvelle cellule de 13 mm comporte un barreau d'agitation magnétique qui tourne juste au-dessus de la surface de la membrane, assurant ainsi un bon nettoyage de la surface avec un minimum d'artifice mécanique.
Notre brochure technique MB 413, Système Carrousel, est disponible sur simple demande à : Millipore S.A., 46*bis*, rue Louis-Blériot, 78530 Buc. Tél. 956.20.19.

Support multiple Carrousel pour ultrafiltration

Ce nouveau support permet de traiter jusqu'à dix échantillons simultanément. La possibilité d'ultrafiltrer plusieurs échantillons en même temps est particulièrement utile et appréciée pour les cas suivants : études de fixation de médicament, purification et concentration de virus, concentration d'urine



et de LCR, dessalement de solutions de protéines, etc...
Trois types de cellules d'ultrafiltration 13, 25 et 47 mm peuvent être utilisés. Elles ont respectivement des contenances de 3,15 et 80 ml. Chaque cellule est indépendante des autres et peut être branchée ou débranchée sans gêner le bon fonctionnement des autres.
Dans toutes techniques d'ultrafiltration, il est essentiel d'éviter la concentration des molécules retenues à la surface de la membrane. En effet, leur agglomération résulte toujours en une réduction de débit. Le support multiple incorpore un agitateur magnétique rotatif qui entraîne les barreaux magnétiques équipant chaque cellule. La vitesse d'agitation peut être réglée de façon à assurer un balayage efficace de la surface de la membrane.
Toutes ces caractéristiques en font un outil sûr, pratique et facile à employer.
Des informations détaillées sur ce support Carrousel peuvent être obtenues sur simple demande de votre part, que vous adresserez à : Millipore S.A., 46*bis*, rue Louis-Blériot, 78530 Buc.

Une nouvelle unité de production de polypropylène

Hercules Chemicals N.V., filiale européenne de Hercules Incorporated (U.S.A.) annonce la mise en chantier à Paal, dans le Limbourg belge, d'une usine qui produira 100 000 t par an de polypropylène. Ainsi, en 1976, lorsque fonctionnera cette usine, la production totale de polypropylène de la société Hercules atteindra 700 000 t. Hercules restera le premier producteur mondial de cette matière.

Nouveau type de catalyseur pour l'épuration des gaz d'échappement des automobiles

A la suite d'importants travaux de recherches, la Degussa de Francfort-sur-le-Main a réussi à mettre au point un nouveau type de catalyseur qui permet d'éliminer simultanément, dans les gaz d'échappement des automobiles, le monoxyde de carbone, les hydrocarbures en partie cancérigènes et les émissions nocives d'oxyde d'azote. Par rapport à d'autres procédés, l'emploi de ce catalyseur s'accompagne d'une économie considérable en carburant. Le catalyseur dont l'endurance a été testée avec succès sur un trajet de 80 000 km est actuellement en cours d'essai chez différents fabricants d'automobiles.

Nouveau guide des fluides hydrauliques de sécurité

Monsanto vient de publier un nouveau guide offrant un éventail des propriétés et des applications de ses fluides hydrauliques de sécurité.
Les fluides Pydraul présentent pour de nombreuses industries un intérêt majeur lorsque les exploitations se situent dans un environnement où existe en permanence un risque d'incendie. La plupart des applications sont liées aux industries sidérurgiques et métallurgiques de transformation dans lesquelles la présence de flammes apparentes, de métal en fusion, d'étincelles d'arcs électriques et d'autres foyers de combustion serait susceptible de provoquer de graves incendies par inflammation des fluides hydrauliques classiques (à base d'huile minérale).
Ce guide contient une description des fluides hydrauliques esters phosphates (Pydraul E), des fluides hydrauliques à base d'esters phosphates (Pydraul C), des lubrifiants pour compresseurs d'air, ainsi que du fluide protecteur anti-rouille Pydratek 100; on y trouve également tous détails concernant les propriétés physiques et anti-flamme propres à ces fluides : viscosité/courbe thermique type, propriétés lubrifiantes, stabilité, propriétés antimousse et de désaération, propriétés émulsionnantes ainsi que les compatibilités de ces fluides.
Pour de plus amples renseignements, contacter : Peter W. Whippy, Monsanto Europe S.A., 1, place Madou, B.1030 Bruxelles. Tél. (02) 219.11.01.

Nouveautés de Lonza S.A.

Le succinate de diéthyle, la *d,*1-carnitine et les intermédiaires pour la fabrication de pigments pour les chinacridones sont les nouveautés les plus importantes de l'édition 1975 du programme de produits de développement dans le domaine de la chimie organique de Lonza SA, qui réunit toutes les activités de l'Alusuisse dans le domaine de la chimie.
Le succinate de diéthyle est disponible par tonnes et est utilisé en premier lieu dans l'industrie pharmaceutique.
Un procédé fondamentalement nouveau a été mis au point pour la production de la *d,*1-carnitine (= vitamine B_T), qui joue un rôle important dans l'alimentation des animaux et dans la pharmacie. Seuls des échantillons de laboratoire sont disponibles pour le moment. Les intermédiaires pour la fabrication de pigments pour la chinacridone, en particulier l'acide dianilinotéréphtalique et l'acide di(*p*-toluidino)téréphtalique, sont également produits, dans une installation semitechnique, selon un procédé fondamentalement nouveau qui est basé sur le dicétène.
La liste complète des produits de développement peut être obtenue sur demande à : Lonza SA, Division chimie organique, Case postale, CH-4002 Bâle. Téléphone 061/34.38.50, Télex 62323.

Le « cogitum » pourra venir au secours des cerveaux surmenés et déréglés

L'appareil mental le plus perfectionné qui soit, le cerveau humain, est en train de se dérégler et il est urgent de venir à son secours. Voici quelques raisons de ce surmenage mental chronique :

a. le volume des connaissances que chaque homme doit assimiler s'est considérablement accru et la mémoire s'en trouve surchargée;

b. le rythme de la vie quotidienne s'est intensifié, imposant une charge supplémentaire au cerveau, dont la capacité n'est peut-être pas indéfiniment extensible;

c. il s'est produit des transformations profondes, sur le plan politique, moral, technique, etc., auxquelles l'homme doit s'adapter,

d. les rapports que l'homme moderne entretient avec ses semblables se multiplient;

e. le temps consacré aux études et à la formation s'est beaucoup allongé (un travailleur intellectuel passe actuellement le tiers de sa vie à apprendre, d'où une constante tension mentale);

f. le cerveau, en cette seconde moitié du XXe siècle, doit emmagasiner et traiter quotidiennement une quantité d'informations que les hommes de la génération précédente auraient mis toute une vie à assimiler.

En plus d'une saine hygiène mentale, il est donc urgent de fournir au travailleur intellectuel un régime approprié : des recherches biochimiques récentes prouvent que le travail mental exige des éléments chimiques spécifiques.

La plupart des produits stimulants sont étrangers à l'organisme humain et risquent d'avoir des effets secondaires nocifs; en revanche, des substances telles que le glucose, l'acide glutamique, etc., qui sont des constituants de l'organisme humain, peuvent être administrées à doses précises et permettent de contrôler et d'améliorer l'activité cérébrale sans effets secondaires nuisibles.

Actuellement, la recherche se concentre entre autres sur l'acide acétylamino-succinique présent dans un cerveau fonctionnant normalement et qui compense la dépense accrue d'oxygène qui se produit dans les tissus cérébraux au cours d'un intense effort intellectuel. Des expériences ont établi que ce produit, récemment synthétisé par des chimistes et baptisé « cogitum », a un effet positif sur l'activité mentale et la résistance à la fatigue, apparemment sans entraîner d'effets secondaires négatifs. D'autres catalyseurs de l'activité mentale, probablement plus puissants, seront sans doute bientôt découverts. Utilisés comme complément au régime de ceux qui travaillent dans des conditions de fatigue mentale chronique, ils devraient constituer une protection contre les altérations pathologiques du cerveau, mal dont souffrent des millions d'individus et qui menace la civilisation beaucoup plus qu'on ne croit.

I. Khorol.

Seule la chimie permettra de bien tirer parti de l'énergie solaire

Ce n'est qu'en recourant à des produits chimiques qu'il sera peut-être possible un jour de tirer parti de l'énergie solaire à des conditions économiques et en quantités suffisantes : seules ces substances permettent de capter les rayons du soleil pour en restituer la chaleur sur commande. Telle est la conclusion des expériences entreprises par le Laboratoire naval de recherches qui, aux U.S.A., a mis au point le prototype d'une telle centrale d'énergie solaire. Fonctionnant avec un rendement de 80 à 90 %, baptisé « Solchem », ce système utilise de l'anhydride sulfurique (SO_3) comme support énergétique de relais : le gaz se trouve au cœur d'un miroir parabolique solaire et y est porté à une température de 800°, ce qui a pour effet de le dissocier en bioxyde de soufre (SO_2) d'une part et en oxygène d'autre part. Ce mélange gazeux est alors mis en présence de catalyseurs qui, le reconstituant en anhydride sulfurique, libèrent l'énergie calorifique qui avait servi à la dissociation primaire. La chaleur considérable qui se dégage du fait de cette réaction chimique peut être « emmagasinée » (par exemple en portant du sel en fusion), ce qui permet de stocker cette énergie pour les heures nocturnes.

Si l'on en croit le journal américain « Chemistry », la « Solchem » peut être conduite un peu comme une petite centrale d'énergie nucléaire : le processus étant pratiquement continu et ne nécessitant aucun appareillage mécanique, il est beaucoup plus simple que d'autres types de centrales d'énergie solaire.

Le bioxyde de carbone fait doubler les récoltes de légumes

En « engraissant » l'air de leurs serres, des maraîchers d'Allemagne, de Hollande et du Danemark seraient parvenus à doubler leurs récoltes de légumes. Comme le précise la revue « Alimenta », les concombres, les tomates, les salades et autres légumes poussent plus vite et en meilleure qualité si la proportion de bioxyde de carbone dans l'air ambiant est artificiellement accrue. On sait que cette substance chimique constitue la véritable « nourriture » des végétaux, mais l'atmosphère terrestre n'en contient guère que 0,03 % : en triplant cette proportion, on obtient une récolte d'au moins 25 % supérieure en quantité, et la qualité en est accrue.

Théoriquement, cette constatation avait été faite dans les années 1920 déjà; faute d'équipement technique, on n'avait pu dépasser le stade des essais de laboratoire. Aujourd'hui, elle peut être pratiquée en agrochimie grâce à des chaufferies alimentées en gaz naturel exempt de soufre; sa combustion ne produit que de l'eau et du bioxyde de carbone, lequel est conduit dans les serres des maraîchers.

Un chercheur a réalisé plus de 10 000 composés chimiques nouveaux

Le professeur honoraire Adrian Marxer vient d'être fêté par l'entreprise à laquelle il collabore (Ciba-Geigy) depuis 1940 en tant que chimiste pour avoir franchi le cap de son dix millième composé chimique nouveau.

Ce chercheur, rattaché au Département pharmaceutique où il s'est notamment occupé d'étudier des produits pour la chimiothérapie des cancers, a consigné en moyenne dans son journal de laboratoire la réalisation de deux nouvelles substances chaque jour.

Des dix mille composés chimiques qu'il a ainsi conçus, quatre mille ont été admis aux examens biologiques et environ quarante ont été jusqu'aux essais cliniques. Deux des substances qu'il avait synthétisées ont pu être commercialisées.

Ce résultat correspond à la norme actuelle dans la recherche pharmaceutique selon laquelle huit mille nouveaux composés chimiques doivent être conçus, dont un seulement s'avère thérapeutiquement utilisable au terme des tests biologiques, toxicologiques et cliniques.

Une « feuille miracle » permet de cuire sans feu ni fumée

Plus besoin d'allumer un feu, plus de risque d'incendie même pour celui qui veut pique-niquer en pleine forêt : une entreprise américaine de produits chimiques vient de mettre sur le marché une feuille auto-chauffante, qui, sitôt mouillée, développe 750 calories par gramme de poids propre. Cette feuille-miracle est enduite de produits chimiques qui dégagent une forte chaleur par réaction avec de l'eau, réaction qui ne produit ni odeur, ni vapeur et qui, selon son constructeur, ne présente aucun risque.

Utilisable une fois seulement, cette « feuille miracle » peut être employée non seulement pour chauffer mets et boissons, faire une mise en pli, mais aussi pour souder des matières plastiques. On peut y recourir chaque fois qu'on doit disposer d'une source de chaleur sans dégager de flamme ou utiliser de courant électrique.

La synthèse intégrale de la streptomycine réalisée

Découverte voici 32 ans, la streptomycine est un antibiotique puissant qu'on utilise principalement dans la lutte anti-tuberculeuse. Un groupe de chercheurs japonais vient de réussir la synthèse chimique de cette molécule. Cette découverte permettra non seulement de fabriquer industriellement le remède mais elle rendra possible, par modification de la composition moléculaire de la substance, l'élimination de certains effets secondaires de ce médicament. Enfin, on pourra lui redonner de l'efficacité contre des souches microbiennes devenues résistantes à la streptomycine de culture.

L'homme premier fautif de la pollution de l'environnement par les phosphates

Dans la controverse relative aux responsables de la pollution de l'environnement par les phosphates, la Société allemande d'agriculture vient de publier des données qui sont certainement applicables à d'autres pays. Il en ressort que l'être humain rejette 3 grammes de phosphates par personne et par jour dans la nature du fait de ses fonctions naturelles, de sa toilette et de ses nettoyages; il est ainsi responsable à 80 % de la haute teneur en phosphates des eaux usées, qui conduit à l'eutrophisation des lacs et rivières si les stations d'épuration ne sont pas munies d'équipements permettant l'élimination par voie chimique des phosphates en suspension.

Pour ce qui concerne l'agriculture, on estime que les phosphates qu'elle utilise pour fertiliser ses champs, et qui pourraient être « lavés » par les eaux de pluie, ne contribuent qu'au 20 % de ce problème. Des études semblables aux États-Unis parviennent aux mêmes conclusions.

Les animaux français seront jaunes pour se protéger des insectes

Une laque insecticide qu'on pulvérise sur le poil des animaux et qui résiste aux intempéries vient d'être commercialisée en France. Son effet est de longue durée (1 à 2 mois). Le produit est légèrement coloré en jaune, ce qui permet de contrôler facilement la pulvérisation; la coloration disparaît en une dizaine de jours. On précise que l'efficacité du produit permet de ne traiter qu'une petite surface de chaque animal, de préférence les parties du corps les plus parasitées : tête, cou, entrecuisses.

Nouvelles des Communautés européennes

Réglementation de l'utilisation des objets céramiques

Pour encore mieux protéger la santé des consommateurs, les objets céramiques destinés à être en contact avec les denrées alimentaires (assiettes, plats, etc.) vont faire l'objet d'une réglementation plus stricte. C'est dans cet esprit que la Commission européenne a proposé au Conseil de ministres un projet de directive qui vise en particulier le plomb et le cadmium contenus dans les glaçures et les décorations des objets céramiques. La première loi connue est allemande et date de 1887, mais les progrès réalisés dans les méthodes d'analyse et les exigences de plus en plus précises des consommateurs ont amené une révision générale de la législation en vigueur dans les différents États membres de la Communauté. L'harmonisation des législations entreprise par la Commission européenne attache un soin particulier aux assiettes spécialement conçues pour les très jeunes enfants.

Pollution des eaux par les usines de pâtes à papier

Les usines de pâtes à papier posent un problème particulier de pollution des eaux : le procédé de fabrication de la pâte à papier n'a pas connu de modification technique profonde au cours des siècles et fait une forte consommation d'eau. Les effluents provenant des usines de pâte à papier peuvent contenir des quantités appréciables de solides en suspension, des substances toxiques, ils peuvent altérer sévèrement la teneur en oxygène des cours d'eau, en décolorer les eaux et y produire de la mousse. Cependant, cette potentialité de pollution varie selon les cas et il y a plus de deux cents usines de pâte à papier en Europe. C'est pour faire face à ces dangers sans altérer la compétitivité des usines européennes sur un marché difficile que la Commission européenne a préparé à l'intention du Conseil de ministres une proposition de directive en vue de réduire la pollution provoquée par ce secteur industriel et d'harmoniser les législations nationales en la matière. Les propositions émises par la Commission européenne concernent les normes d'émissions tolérables selon le procédé de fabrication. Une certaine souplesse sera possible dans l'application de ces normes et, pour les entreprises que le respect de ces normes mettrait en difficulté, des aides financières nationales sont possibles.

L'huile de colza est-elle nocive?

Alertée par certaines informations concernant d'éventuels effets nocifs de l'huile de colza, la Commission européenne a demandé son avis au Comité scientifique de l'alimentation humaine. Le Comité a étudié non seulement les huiles de colza traditionnelles, issues de *Brassica compestris*, de *Brassica napus* et de *Brassica tournefortii* mais également les huiles de colza obtenues à partir d'hybrides de Brassica qui présentent une teneur en acide érucique égale ou inférieure à 5 %. En ce qui concerne les effets sur l'homme, le Comité constate que les investigations et études conduites à ce jour sont peu nombreuses et n'ont pas apporté la preuve d'effets nocifs. Le Comité recommande que ces études soient poursuivies. Les effets observés pour les huiles de colza ne sont peut-être pas propres à ces huiles. En l'état actuel des connaissances, le Comité recommande, à titre de précaution, de donner la préférence, en cas d'utilisation d'huile de colza pour la consommation humaine, aux huiles faibles en acides gras à chaîne longue (C_{22} ou plus).

La pollution par les PCB

Les PCB (abréviation pour Poly-chlorobiphényles) sont un groupe de substances de synthèse dont on n'a pas produit plus de 500 000 tonnes dans le monde. Et pourtant, la pollution par ces composés est si rapide qu'on en retrouve même dans les glaces du pôle Nord! Dans le cadre du programme d'action en matière d'environnement, la Commission européenne vient de proposer au Conseil de ministres diverses mesures qui devraient permettre la collecte, la régénération ou la destruction des PCB en évitant toute dispersion, dans l'environnement, de ces composés chimiques, toxiques et persistants. On estime la consommation de PCB dans la Communauté à 15 000 tonnes par an. Ils sont utilisés surtout comme fluides caloporteurs, fluides diélectriques dans les condensateurs et transformateurs, et fluides hydrauliques, en raison de leurs excellentes propriétés d'isolation électrique, de non-inflammabilité et de stabilité. Les mesures proposées par la Commission européenne tendent à interdire tout rejet ou abandon de ces composés qui ont suscité la préoccupation des écologistes.

Classification, emballage et étiquetage des pesticides

Rien que sur le marché allemand, on trouve plus de 1 500 pesticides commercialisés. Une telle prolifération de produits toxiques, nocifs, corrosifs ou irritants constitue un danger permanent pour la population non avertie. En considération de ce danger potentiel pour la santé des utilisateurs, la Commission européenne a proposé au Conseil de ministres un projet de directive visant au rapprochement des législations relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des pesticides.

Réduction des minerais de fer par la lignite

La lignite de Rhénanie a été utilisée avec succès pour la réduction directe du minerai de fer : l'opération de réduction a pu être réalisée à une température remarquablement peu élevée et les « éponges de fer » obtenues ont une teneur de 98 à 99 %. Cette recherche expérimentale, décidée par la Commission européenne, peut avoir d'importantes répercussions économiques puisque la lignite de Rhénanie est un combustible peu coûteux et dont on estime les réserves dans le seul bassin rhénan à quelque 50 milliards de tonnes.

Sur le recyclage du plutonium

Quatre millions et demi d'unités de compte (1 UC = 1,2 dollar US) seront consacrés en quatre ans à un programme européen de recherches et d'enseignement sur le recyclage du plutonium. C'est qu'en effet, en attendant l'avènement industriel des centrales à neutrons rapides, surgénératrices, une utilisation judicieuse du plutonium doit permettre une économie d'uranium de l'ordre de 10 % dans les centrales à eau légère qui constituent le type de centrale nucléaire le plus répandu actuellement en Europe et dans le monde.
Une action commune des neuf pays de la Communauté s'imposait dès lors pour aider les recherches menées dans la Communauté pour recycler le plutonium et économiser ainsi l'uranium nécessaire au fonctionnement des centrales nucléaires de la génération actuelle.
La première partie du programme commun est destinée à résoudre les problèmes généraux liés à l'utilisation du plutonium : il s'agit essentiellement de connaître les besoins du marché en plutonium et d'étudier les problèmes relatifs à l'environnement de l'industrie du plutonium. Quels tonnages sortiront des centrales, à quel rythme et à quel surplus éventuels peut-on s'attendre? Quels sont aussi les problèmes techniques posés par l'harmonisation des mesures de sécurité prises dans les différents pays de la Communauté?
La seconde partie du programme vise à combler les lacunes des connaissances scientifiques et techniques relatives au recyclage du plutonium. Il s'agit d'abord d'acquérir une meilleure connaissance scientifique de certains isotopes du plutonium et de procéder à une comparaison des « codes de calcul » du fonctionnement des réacteurs chargés au plutonium. Il faut ensuite étudier le comportement, du point de vue de la sûreté et du contrôle des centrales alimentées habituellement à l'uranium et qui seront progressivement chargées au plutonium.
Enfin, il est prévu que, si le besoin s'en fait sentir, la Commission européenne pourra intervenir financièrement, sous certaines conditions, dans les examens post-radiatoires des combustibles au plutonium.

Les gisements d'uranium de la Communauté

Les gisements d'uranium sur le territoire des États membres de la Communauté offrent des réserves raisonnablement assurées d'environ 40 000 tonnes d'uranium et les ressources supplémentaires sont estimées à un tonnage à peu près équivalent. C'est ce qui ressort des rapports communiqués par les États membres à la Commission européenne sur la prospection, la production et les investissements miniers effectués ou envisagés sur leurs territoires dans le domaine de l'uranium, en 1972. A cette date, l'effort financier pour la prospection de gisements d'uranium était d'environ 4,5 millions d'UC (1 UC = 1,2 dollar US). La production, presque exclusivement française, s'est élevée à environ 1 500 tonnes. La Commission européenne a transmis les rapports au Conseil de ministres, en soulignant l'intérêt que peuvent constituer les ressources propres à la Communauté en tant que réserve stratégique et en tant qu'élément stabilisateur en cas de tension temporaire sur le marché. Dans cette perspective, la Commission européenne estime nécessaire de continuer la prospection de nouveaux gisements et de poursuivre l'exploration de gisements identifiés dans le but d'en préciser l'importance. En outre, la Commission attire l'attention du Conseil de ministres sur l'intérêt que pourrait représenter, pour la Commission, la disposition d'informations relatives aux activités des sociétés minières des États membres dans les pays tiers, afin de lui permettre d'évaluer correctement — dans le contexte énergétique global — la situation de l'approvisionnement en uranium naturel de la Communauté.

Rapport sur les micropolluants non organiques

La Commission des Communautés européennes vient de publier en langue anglaise un rapport sur les micropolluants non organiques. Ce document en quatre volumes présente un inventaire détaillé des mesures effectuées depuis 1968 sur l'importance des micropolluants non organiques dans l'environnement. Plus de 77 000 mesures et prélèvements ont été opérés. Une étude des différentes méthodes d'analyse utilisées dans les États membres permet d'envisager une harmonisation des recherches dans ce domaine. Tout renseignement à ce sujet doit être demandé à la direction de la protection sanitaire, rue Aldringen, 29, Luxembourg.

Sur la nocivité de CO

La nocivité du monoxyde de carbone pour la population a été examinée en détail lors d'un colloque international organisé à Luxembourg en décembre 1973 par la Commission européenne dans le cadre de son programme communautaire de protection de l'environnement. On peut désormais se procurer les actes de ce colloque, réunis en un volume de plus de quatre cents pages (800 FB), en s'adressant à l'Office des publications officielles des Communautés européennes, BP 1003, Luxembourg.

Cannizzaro (1826-1910)

Issu d'une famille de notables siciliens, Stanislao Cannizzaro naît à Palerme le 13 juillet 1826. Son cycle secondaire une fois achevé, il s'inscrit en 1841 à la Faculté de médecine, puis il part pour Naples en 1845 et se rend finalement à Pise, nanti d'une recommandation chaleureuse pour l'éminent professeur Piria, qui oriente bientôt son protégé vers la chimie organique. A cette douloureuse époque de l'histoire italienne, la révolution gronde. Revenant de Pise en Sicile, en 1847, le jeune Cannizzaro s'engage dans l'artillerie. Après la chute de Messine et la défaite finale devant les Napolitains, en 1849, il réussit à atteindre Marseille d'où il gagne Paris. C'est auprès de Cloez, dans le laboratoire de Chevreul, qu'il entreprend alors son premier travail scientifique sur les amides cyaniques, au lendemain d'une épopée riche en bravoure.

Cannizzaro n'est en mesure de revenir à Pise qu'à la fin de 1851. Chargé d'un modeste enseignement auprès de l'École nationale d'Alessandria, il effectue là sa première initiation pédagogique, dans des conditions cependant défavorables à ses projets de travail personnel. Nommé à Gênes en 1855, et sur le point cette fois de s'engager dans la recherche, le voici de nouveau interrompu par les événements politiques. Dès que Garibaldi et ses troupes entrent à Palerme, en 1860, Cannizzaro se met en route pour sa ville natale où il va devenir, l'année suivante, membre du Conseil extraordinaire d'État et professeur à l'Université. Il a maintenant 34 ans. Il va rester à Palerme dix ans environ, et ce sera pour lui la seule période où il pourra enfin aborder ses sujets de travail favoris, en particulier dans la série benzylique.

Désigné en 1871 pour occuper à Rome la chaire de chimie de la nouvelle université, ce n'est pas non plus dans ce poste qu'il va bénéficier de moyens valables pour ses travaux. Il fera preuve cependant, une nouvelle fois, de l'énergie nécessaire pour les créer. A la vérité ses multiples fonctions officielles, dont celle de sénateur et de conseiller du gouvernement, accapareront jusqu'à sa mort une part importante de son activité.

Il meurt le 10 mai 1910, à quatre-vingt-quatre ans.

*
* *

A une époque et dans un pays tout chargés de romanesque, le nom de Cannizzaro est sans aucun doute lié à l'histoire de la renaissance et de l'unité italiennes, sous une monarchie constitutionnelle succédant enfin à des règnes critiquables. Si l'homme a voué une part importante de sa vie à ses options libérales et patriotiques, il n'a pas moins joué un rôle de premier ordre dans l'élaboration des nouvelles bases d'une chimie organique où les faits se sont jusque-là accumulés sans un véritable système pour les coordonner.

Par la vivacité de son intelligence, par ses vues pénétrantes dans des domaines encore mal connus de la chimie théorique, Cannizzaro prend vite place à côté des chimistes marquants de son époque, et lorsqu'il est admis en 1862 par la Chemical Society, les étrangers retenus avec lui ne seront autres, notamment, que Kekulé, Stas, Zinine, Pasteur. C'est dire toute la considération qui l'entoure déjà, à une heure où Dumas en France et Liebig en Allemagne sont à l'apogée de leur gloire.

S'il est vrai que la découverte de l'alcool benzylique, en 1853, est à l'origine de sa carrière expérimentale, la formation de cet alcool à partir du benzaldéhyde traité par la potasse ne suggère pas seulement une méthode préparative de portée générale. Elle met en cause un mécanisme de dismutation jusque-là inconnu et qui sollicitera l'attention durant de longues années.

Fortement attiré par la chimie théorique, Cannizzaro est l'un des premiers qui inaugure dans ce domaine, en 1858, un enseignement systématique. Il est le plus hardi conférencier au célèbre Congrès de Karlsruhe, en 1860, pour discuter du problème demeuré si épineux d'atome et de molécule, en dépit des travaux décisifs, un demi-siècle plus tôt, d'Avogadro, puis d'Ampère. Comme l'a fait remarquer Georges Chaudron lors des cérémonies organisées à Rome, en 1960, pour célébrer le chimiste de Palerme, on ne saurait oublier que ce sont les vues de Cannizzaro qui ont conduit, en leur temps, à doubler les poids atomiques admis pour un grand nombre de métaux. Ces mêmes vues n'ont pas tardé à recevoir d'éclatantes confirmations lors de la détermination des densités de vapeur par Victor Meyer. Sans aucun doute, au cours des réunions qui avaient groupé à Karlsruhe les plus grands noms de la chimie, les idées développées par le jeune et brillant chimiste italien avaient été de beaucoup les plus appréciées.

Chemicus.

Analyses des livres reçus

Molecular biology, biochemistry and biophysics. Vol. 12, Protamines. Isolation. Characterization. Structure and function,
par T. Ando, M. Yamasaki, K. Suzuki,
publié par Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 1973 ; 114 p. ; 24 fig. ; D.M. 48 ; $ 19,70.

Il y a un siècle, Miescher (1874) découvrait dans le sperme des saumons, des protéines basiques, livrant à l'analyse des aminoacides basiques, associées aux acides nucléiques. Ces bases, soigneusement étudiées par Kossel pendant 45 ans (1884-1929) se révélèrent des constituants universels de la cellule. Le groupe japonais auteur de la présente monographie a étudié soigneusement, depuis 20 ans, la séquence des aminoacides (qui ne sont pas tous basiques) ; il a étudié l'hétérogénéité de ces substances ; la chromatographie sur les dérivés cellulosiques séparant 4 ou 5 constituants au moins ; dans le cas du sulfate de thymine, Bretzel a récemment identifié 9 constituants ; il a fallu réétudier les séquences des constituants séparés. La disposition des protamines sur la chaîne d'acides désoxyribonucléiques peut être abordée par des méthodes de micrographie électronique.
Le présent ouvrage, très soigné quant à sa rédaction, son illustration, sa bibliographie de 15 pages, est une indispensable mise au point d'un chapitre de la chimie biologique qui devient essentiel dans les conceptions modernes de génétique moléculaire.
Louis Genevois.

Recent flunonoid research,
par Marini-Bettolo, Hörhamner, Aurnhammer, H. Wagner, Droumer et Pashov, Bognur et collaborateurs, L. Farkas et A. Mayor, E. Kallaiz,
publié par Akademiai Kiado, Budapest 1973 ; 183 p. ; $ 8,50.

Conférences faites au 3e symposium Hongrois sur les bioflanonoïdes, tenu à Delbrecen en mai 1970, organisé, dans le cadre de l'Académie des sciences hongroises, par les élèves du chimiste Zemplen ; ce livre fait suite à une mise au point pharmacologique publiée par M. Gabor « l'action anti-inflammatoire des flavonoïdes » parue en 1972 chez le même éditeur. Ce livre renferme 7 contributions, 3 hongroises, 2 allemandes du laboratoire des sciences pharmaceutiques de l'Université de Munich, 1 de l'Institut supérieur de la Santé de Rome, 1 du département de pharmacologie de l'Institut vétérinaire de Sofia. A l'exception de cette dernière, toutes les contributions apportent des résultats nouveaux concernant la chimie des flavonoïdes. Bognar (successeur de Zemplen) résume les travaux récents de son école sur les dérivés aminés, soufrés des flavonoïdes, les époxydes et aziridines de chalcones, les synthèses des isoflavones ; il esquisse une théorie de la structure électronique. Farkas et Major (de Budapest) décrivent des synthèses d'isoflavones naturelles (daidzéine, génistéine, baptigénine) de très nombreuses flavones ; ils résument 139 mémoires parus de 1957 à 1971, où paraît la signature de Farkas, et où plus de cent synthèses sont décrites, très souvent de substances nouvelles. Kallay a obtenu en 1965 pour la première fois une hydrazone d'une flavanone ; depuis cette date, une centaine au moins de dérivés de ce type ont été obtenus ; les oximes se sont révélés des intermédiaires remarquables dans une foule de synthèses. De nouveaux sédatifs musculaires ont pu ainsi être préparés.
L'école de Munich de H. Wagner apporte deux contributions : une sur la synthèse des glucosides des flavonoïdes des Citrus, une sur les

principes actifs du chardon marie (Silybum Marianum (L.) Gaertner), drogue utilisée depuis l'antiquité contre les maladies du foie ; ce principe actif est une flavolignane d'un type nouveau.
Marini Bettolo décrit les néoflavones, aurones, peltagynols, d'après les travaux de Bargellini et de son école à Rome, travaux commencés en 1911, et poursuivis jusqu'en 1970, en particulier par l'auteur.
Droumev et Pashov ont décrit l'effet des flavonoïdes extraits de Agrimonia eupatoria (l'aigremoine de notre flore) sur le système nerveux cardiovasculaire et végétatif : il y a un effet hypotonique, central et périphérique.
Louis Genevois.

Molekulare genetik, par Role Kippers, publié par Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971 ; XIV, 286 p. ; 136 fig. ; 11 tableaux ; D.M. 14,80.

Cet ouvrage d'un format de poche se veut de haute vulgarisation, ce qui lui permet de réduire la bibliographie à 4 pages, signalant des articles de seconde main. Les nombreuses figures sont à peu près toutes des schémas, des interprétations d'expériences, rarement des résultats expérimentaux. 231 pages sont consacrées aux bactéries, virus, bactériophages, 46 aux organismes supérieurs : cette distribution correspond à la littérature mondiale sur la question ; en fait, l'auteur suit essentiellement les travaux anglais et américains. Certains chapitres ont abouti à des succès incontestables : la préparation à l'état pur et cristallin des acides ribonucléiques de transfert, ce qui a permis la préparation des synthétases correspondantes, la préparation des ribosomes ; les expériences doivent aboutir à la synthèse « in vitro » de protéines, ce qui est encore en cours de recherches.
Toute la génétique moléculaire repose sur l'hypothèse de « codons », groupes de trois bases puriques, spécifiques d'aminoacides déterminés. Pendant 8 ans, la notion de « codons » reposait sur des essais faits avec des enchaînements synthétiques de bases puriques. Seulement en 1969 Sanger et ses élèves ont pu déchiffrer les codons d'un bactériophage, et les aminoacides de la protéine correspondante, et vérifier l'exactitude du « code génétique ». Est-il imprudent ou non de généraliser à tout le règne vivant cette observation remarquable ?
La lecture facile et attrayante de ce petit livre ne laisse pas soupçonner les difficultés d'un sujet immense, ni les contradictions momentanément apparues entre les équipes de chercheurs. L'auteur a le mérite de présenter les problèmes avec une schématisation qui les clarifie. La comparaison des séquences d'aminoacides du cytochrome C de 20 espèces aussi différentes que levure, blé, mouche, thon, grenouille, tortue, pingouin et autres oiseaux, lapin, cheval, singe rhésus et homme, donne une idée concrète et indiscutable de l'évolution biochimique, évolution qui laisse fixe la position de la cystéine et des aminoacides basiques dans la molécule. L'effort qui consiste à condenser en moins de 300 pages un sujet immense et mouvant qui est un des fleurons de la biochimie moderne, est donc méritoire et utile. Ce volume se place dans une collection où figure un volume sur les acides nucléiques, un de génétique générale, un de génétique médicale, un de bioénergétique, un d'énergétique des réactions biochimiques, un de pharmacologie moléculaire, chacun de ces livres en format de poche, à un prix modique.
Louis Genevois.

Carbohydrate chemistry VI. Conférences plénières du 6e symposium international sur la chimie des glucides, tenu à Madison (E.V.) 14-18 août 1972. Tiré à part de « Pure and Applied Chemistry » Vol. 35, fascicule 2, 1973, par W. M. Doame, publié par Butterworths, Londres, 1973 ; pour l'I.U.P.A.C., 208 p. ; £ 2,35.

Cinq conférences très diverses par leurs sujets remplissent ce volume.
S. J. Angyal parle des complexes sucres-métaux, étudiés par la résonance magnétique nucléaire, dans le cas de l'allose, du gulose, du D-ribose, de l'apiose, et d'un polyalcool, le cyclohexanepentol ; et des ions Na, Mg, Ca, Y, La.
A. B. Foster, J. H. Westwood décrivent la synthèse de sucres fluorés (fluorure de α et β glucopyranose), produits intermédiaires précieux pour de nombreuses synthèses.
A. G. Holstein cherche des débouchés pratiques pour des dérivés des sucres : le glucoheptonate de Ca est supérieur au gluconate de Ca pour la préparation de solutions injectables. Le gluconate de Ca est largement utilisé en pharmacie et même dans l'industrie du bâtiment (ciments à prise lente). Une préparation semi-industrielle de nucléosides a été montée, certains en tant qu'anticancérigènes, d'autres pour les recherches de génétique moléculaire. La synthèse du chlorhydrate de galactosamine a été montée.
L. Roden a monté la biosynthèse des polysaccharides des tissus conjonctifs, utilisant les galactosyl transférases, pour obtenir le chondroïtionesulfate.
E. Shafizadeh donne un aperçu de travaux récents sur la structure de la cellulose.
Louis Genevois.

Toxikologie der nahrungsmittel, par Ernst Lindner, publié par Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1974 ; V, 150 p. ; D.M. 11,80.

Ce petit livre de poche condense en peu de pages une remarquable documentation, généralement dispersée dans de gros volumes. 38 chapitres concernent nos aliments végétaux, chaque chapitre ayant une bibliographie sommaire, mais permettant de remonter aux sources. Les hémagglutinines des haricots, les anti protéases de nombreux végétaux, les saponines, les agents du favisme, les glucosides cyanogénétiques, les agents divers du lathyrisme, les antithyroïdiens des choux, les nitrates, les oxalates, les anthraquinones, l'acide cyenkolique, les acides cyclopropaniques du seigle, des Sterculiacées, les alcaloïdes des Azalées, Rhododendrons (grayanatoxine, tutine) qui passent dans le miel, les alcaloïdes de Crotalaria, les solanines des Solanées, la cycanine des Cycas, le gossypol des Cotonniers, les alcaloïdes hallucinogènes, la sérotonine des bananes et tomates, les huiles essentielles, la séléno-cystathionine et autres dérivés séléniés des Astragales, l'hypoglycine des Blighia, la mimosine des Mimosas, les coumarines, la sanguinarine, les diverses antivitamines dont l'antiniacine des céréales, sont décrits. Il faut ajouter les poisons des champignons, y compris les moisissures, les toxines animales, celles des Penicillia, celles des bactéries (botulisme). L'industrie alimentaire, la production légumière, les vétérinaires et les éleveurs, les agronomes des pays tempérés et tropicaux, auront intérêt à connaître ce livre très dense et très clair.
Louis Genevois.

pH and pLOH control in process and waste streams, par F. G. Shinskey, publié par John Wiley and Sons LtD, New York, 1973 ; 259 p. ; 86 fig. ; £ 9,0.

Ouvrage vulgarisant les notions classiques sur la dissociation des ions H, leur mesure, les oxydoréductions, les dosages en continu des ions bivalents. Applications à la déminéralisation des eaux dures, à la reminéralisation des eaux trop douces et agressives. Applications aux neutralisations ou acidifications industrielles en continu sur de grands volumes. Nombreux schémas de montages, nombreuses formules.
Louis Genevois.

Modèles à compartiments multiples pour les systèmes biologiques, par G. L. Atkins, traduit par B. Maurau, publié par Gauthier-Villars, Paris, 1973 ; 182 p. ; 96 fig. ; 75 F.

Tout organisme animal peut être assimilé à un système à compartiments multiples, compartiments communiquant lentement les uns avec les autres. Toute introduction d'un élément traceur, d'un aliment, d'un médicament, dans l'un des compartiments, pose une série de problèmes de répartitions, problèmes qui peuvent être étudiés dans l'abstrait, à partir de diverses hypothèses. Bien entendu, il faut tenir compte des réactions métaboliques de l'organisme dans la plupart des cas. L'expérimentateur est amené à comparer les chiffres mesurés, avec des distributions relevant de divers modèles ; il choisit alors le modèle qui permet de décrire l'expérience faite ; bien souvent, il faut adopter un réseau de compartiments, les uns se succèdant, les autres en parallèle. L'auteur décrit ainsi un grand nombre d'expériences physiologiques réelles. Cet ouvrage est donc fondamental en physiologie, en pharmacologie, dans tous les processus cliniques. Il est rédigé avec énormément de clarté, avec la préoccupation d'être utile à l'homme de laboratoire. Il permettra des progrès considérables tant au cours des expérimentations, qu'au cours des exposés didactiques.
Louis Genevois.

Methoden der enzymatischen analyse, 3e édition, par Hans Ulrich Bergmeyer, publié par Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1974 ; 2 520 p. ; 2 vol. ; prix D.M. 300.

Bergmeyer a publié en 1962 un premier traité en 300 pages ; l'édition 1970 comportait déjà 2 volumes et 1 000 pages ; cette 3e édition comprend plus de 2 500 pages, dues à 240 collaborateurs, Allemands, Anglais, Américains des E.U., Suisses, Italiens, Japonais, la plupart médecins, cliniciens. Elle constitue le traité d'application de la nomenclature des enzymes 1972 de l'I.U.P.A.C. Le succès des méthodes enzymatiques est dû à leur extrême spécificité, même en milieu aussi complexe que le sérum sanguin, à leur extrême sensibilité, puisqu'elles demandent généralement de l'ordre du millilitre de sang ou moins, à leur extrême rapidité, puisque les dosages, ne comportant souvent aucune défécation, se font en quelques minutes au spectrophotomètre, généralement dans le proche ultraviolet. Ces méthodes sont les seules

à distinguer systématiquement les isomères optiques droits et gauches; dans certains cas, les fermentations lactiques par exemple, les deux isomères se rencontrent ensemble, dus sans doute à des races différentes de microorganismes. Ces méthodes sont les seules à séparer les isoenzymes; dans le cas des lacticodéhydrogénases, nous savons que cinq isoenzymes peuvent se rencontrer dans l'organisme humain, provenant de tissus différents.
L'ouvrage comprend 600 pages de généralités et 1800 pages sur les méthodes particulières. 70 pages sont consacrées aux applications médicales. Les différentes affections du foie par exemple se distinguent aisément par le « spectre » enzymatique: la détermination dans le même échantillon de 8 enzymes différents, permet de distinguer les divers degrés de cirrhose, les inflammations, les carcinomes, les surcharges graisseuses, l'évolution des hépatites virales, les ictères. Les affections cardiaques apparaissent également dans les « tests », notamment les infarctus, les myocardites. Les dystrophies musculaires se traduisent par des diminutions de l'activité enzymatique du muscle, une augmentation des mêmes enzymes dans le sérum sanguin. La grossesse se traduit par l'augmentation dès la 3e semaine de l'ocytocinase sérique, par des augmentations de diverses peptidases, de l'histaminase, de diverses phosphatases. Les dosages enzymatiques ont également servi en urologie. Bien entendu, les dosages enzymatiques ont rendu de grands services en chimie alimentaire (dosages des acides lactique, pyruvique, malique, citrique, du sorbitol, etc.).
Plusieurs centaines de ferments, généralement purs d'autres ferments, ont été mis dans le commerce par une dizaine de firmes internationales, citées dans le livre. Qu'il s'agisse du dosage des métabolites, qu'il s'agisse du dosage des ferments dans un milieu vivant, les méthodes enzymatiques constituent un immense progrès.
Louis Genevois.

Enzyme nomenclature : Recommendations (1972) of the International Union of Pure and Applied Chemistry, and the International Union of Biochemistry, publié par Elsevier/Excerpta medica/North-Holland, Amsterdam, 1973; 452 p.; Florins 15.

L'idée d'une nomenclature officielle des enzymes a été lancée en 1955 au Congrès de Biochimie de Bruxelles par le professeur Flakin. La commission chargée de l'exécution a été réunie en 1956, a présenté un premier travail en 1961, et une révision en 1964. Le présent volume comporte 1 770 noms (874 en 1964). Le comité des enzymes comprenait A. E. Braunstein, J. S. Fruton, O. Hoffmann-Ostenhof, B. L. Horecker, W. B. Jacoby, P. Karlson, B. Keil, E. C. Slater, W. J. Whelan, E. C. Webb, ce dernier président (convenor); il s'est fait aider par 6 comités spécialisés d'experts (Cytochromes, Oxygénases, Nucléases, Glucidases, Peptidases, Lyases). 51 noms inscrits en 1964 ayant été rayés, ce sont 957 enzymes nouvelles qui ont été introduites, chaque fois avec un numéro de code définissant l'activité, chaque fois avec la description de la réaction provoquée, chaque fois avec une ou plusieurs références aux travaux originaux; 2 743 mémoires sont cités. L'index, qui comporte à côté du nom recommandé les divers noms proposés, tombés en synonymie, comporte plus de 4 700 noms. L'enzymologie est née en France il y a un siècle et demi avec Payen et Persoz, Braconnot et quelques autres.
Le biochimiste est obligé aujourd'hui de s'adresser à cet excellent ouvrage, où les références françaises sont rarissimes.
Louis Genevois.

European brevery convention : Proceedings of the 14 th. Congress Salzburg 1973, publié par Elsevier/Excerpta medica/North-Holland, Amsterdam, 1974; 518 p.; Florins 130.

Depuis 26 ans, les ingénieurs de brasserie de 16 pays européens se réunissent pour mettre leurs expériences en commun. En 1973, 45 mémoires ont été présentés à Salzburg, couvrant sélection des Orges, physiologie de la germination, propriétés des malts, technique du maltage, structure et propriétés des levures, analyse des houblons, des bières. Tous les progrès récents de l'analyse biochimique, chromatographie en couche mince, gazeuse, sur gels, utilisation des radioisotopes, filtrations sélectives, sont employés... sans renoncer à l'analyse sensorielle. Voici quelques exemples.
S. Emgan et O. Aubert (Norvégiens) comparent les substances volatiles des bières de deux brasseries : les taux d'acétaldéhyde varient d'une maison à l'autre du simple au double, ceux de sulfure de diméthyle du simple au triple, ceux des acides caproïque, caprylique, et caprique, de 1 à 5, ou de 1 à 7 pour le dernier.
M. T. Silva, M. T. Mascimento, J. M. M. Cruz (Porto) publient une série de photographies au microscope électronique, avec des grossissements de 11 000 à 30 000, des levures, montrant mitochondries, ribosomes, reticulum endoplasmique, et leur évolution au cours de la fermentation.
Bourgeois, Mafart, Thouvenot (Nancy) font pénétrer de la lysine ^{14}C dans les cellules de levure, substance assimilée et peu métabolisée. Leur but est de compter très rapidement, par enregistrement de la scintillation, de très faibles quantités de cellules de levures isolées par filtration de la bière; on peut compter quelques dizaines de cellules en 9 heures d'incubation, ce qui permet le contrôle de la pasteurisation.
T. Ayrapaa et L. Lindstrom ont découvert que des quantités faibles. (0,1 à 0,4 millimolécules) d'acides gras non saturés cis (palmitoléique, oléique) émulsionnés dans le moût, inhibent considérablement (60 à 98 %) la formation des esters odorants (acétate d'éthyle, d'amyle); l'acide élaïdique n'a pas cet effet, l'acide stéarique (0,2 mM/litre) stimule au contraire la formation d'esters inférieurs.
H. J. Nieeind et G. Spath (Varèse) observent que certains malts contiennent de la S méthylméthionine (issue des CH_3 des pectines de l'orge), engendrant au cours de la fermentation du sulfure de diméthyle. En l'absence de ce corps, la fermentation alcoolique engendre des quantités dosables et appréciables d'éthylmercaptan.
Tous les biochimistes portant quelque intérêt à la levure, à la fermentation alcoolique, auront donc intérêt à utiliser l'excellente documentation fournie par les brasseurs.
Louis Genevois.

Membranes, structure and function, par J. R. Villanueva et F. Ponz, publié par Academic Press London, New-York, 1970; 153 p.; 50 Sh. (2,5 £).

Ce volume comprend 15 exposés faits au 6e congrès de la Fédération des Sociétés biochimiques européennes, à Madrid, en avril 1970, et représente le tome 20 de cette série de publications. *R. A. Peters* a introduit ce symposium. *R. J. Salton* discute des multiples théories échafaudées pour décrire structure (bilamellaire, trilamellaire, granulofibrillaire) et fonction (transports actifs) des membranes (15 références).
J. B. Finean et R. Coleman cherchent à intégrer la structure (ultramicroscopique) et la composition biochimique des membranes cellulaires (2 fig., 15 réf.). *E. Santiago, J. J. Vasquez, J. Eugni, J. M. Macarulla, F. Guerra*, décèlent (micrographie électronique) différentes particules submitochondriales dans la partie interne de la membrane (10 fig., 6 tableaux, 24 réf.).
J. S. O'Brien présente 2 schémas de l'anatomie moléculaire d'une membrane (myélinique) (7 réf.).
Ph. Matile décrit la membrane plasmatique de la levure (microscope électronique) et la compare à la composition chimique (protéines, mannase, insertase, ATPase (3 fig., 3 t., 17 réf.).
E. Munoz, M. R. J. Salton, D. J. Ellari décrivent les constituants principaux de la membrane de Micrococcus lysodeikticus (4 t., 12 réf.).
J. M. Ghuysen et M. Leyh-Bouille donnent la composition des peptidoglucanes de bactéries classiques, d'après leurs travaux (9 fig., 12 réf.).
W. A. Hamilton décirt le mode d'action de divers antibiotiques sur quelques bactéries classiques, où il y a fixation sur la membrane (7 fig., 4 t., 13 réf.).
H. N. Christensen a introduit les exposés sur les mécanismes actifs de transport. Gachelin et Kepes ont décrit le transport des sucres par phosphorylation chez E. Coli. (8 fig., 26 réf.). *A. Kotyk* fait le point sur les protéines impliquées dans le transport à travers les membranes; il donne un exemple personnel : la galactose kinase, identifiée par comparaison entre un mutant dépourvu d'enzyme, et la race initiale. (2 fig., 1 t., 40 réf.).
R. K. Crane décrit les réactions et interactions dans le transport intestinal du sucre (2 fig., 2 t., 6 réf.).
G. Semenza a mis en évidence, dans la paroi intestinale, de la saccharase et de l'isomaltase, qui fixent saccharose et isomaltose, et ne passent en solution que s'il y a protéolyse. Il est donc possible d'admettre que ces deux enzymes jouent un rôle essentiel dans l'absorption de ces deux sucres. (4 fig., 8 t., 42 réf.).
F. Alvarado observe que phloretol et phlorizine inhibent le transport des sucres et des aminoacides à travers l'intestin grêle. (2 fig., 3 t., 12 réf.).
Louis Genevois.

Structure and bonding 17. Metal bonding in proteins, par U. Weser, R. R. Grichton, M. Llinas, F. L. Siegel, publié par Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 1973; 268 p.; D.M. 72; U.S. $ 29,60.

Cette collection groupe des mémoires portant sur les complexes de métaux dans des minéraux, des substances organiques, et biologiques. Plusieurs tomes (2, 4, 7, 8, 11) comprennent des mises au point sur les métalloenzymes, sur les dérivés biologiques de Fe, Co, Mo, Mg. Le présent volume contient la description structurale et les fonctions biochimiques de l'étythrocupréine, par *U. Weser*. Ce complexe cuprique se trouve dans les érythrocytes, le cœur, le foie, le cerveau, d'où il a été isolé pour la première fois par Keilin et Mann, en 1939. Des complexes du même type ont été retirés de la levure, du pois, de moisissures. On y trouve 2 atomes de Cu et 2 de Zn par molécule. Weser considère ce complexe comme une « dismutase » de H_2O_2; des « chélates « de Cu, contenant des aminoacides basiques, décomposent en effet H_2O_2. 32 fig., 13 tables, 229 références.
R. R. Crichton décrit la ferritine, protéine de haut poids moléculaire (444 000) accumulant Fe^{3+}, jusqu'à 20 % de son poids, se trouvant dans foie, rate, moelle osseuse.

La substance semble formée de 20 sous-unités, entourant des micelles de Fe^{3+}, de manière à former une sorte de boule. La ferritine est une substance de stockage du fer, qui lâche ou récupère aisément le Fe qu'elle contient; ces échanges ont été étudiés expérimentalement par l'auteur. 5 tables, 13 fig., 238 références.
Miguel Llinas décrit une interaction : métal polypeptide, dans le cas des transferrines, peptides qui transportent Fe, et qui sont divers : ferrichromes, ferricrocine, ferrichrysine, entérobactines, hémérythrines. Il s'agit de polypeptides d'une centaine d'aminoacides, dont la structure primaire et secondaire a pu être élucidée dans certains cas; le Fe serait enfermé dans une boucle du peptide. Dans la rubrédoxine, Fe paraît être entre 45 (arguments : diffraction des rayons X). 3 tables, 28 figures, 320 références.
F. L. Siegel décrit les protéines liées au Ca, dont un assez grand nombre ont fait l'objet de publications. Ca^{45}, émetteur β, facile à doser en milieu liquide par scintillation, a été d'un grand secours; la dialyse, la filtration sur gel, séparent Ca dissous ou lié à des substances de faible poids moléculaire. Plus de 10 protéines, ou plus souvent glycoprotéines, de poids moléculaire allant de 11 000 à 200 000 ont été caractérisées; il s'agit souvent de mélanges : 4 constituants ont été séparés de la troponine, fraction protéique du muscle cardiaque. Des parvalbumines ont été isolées du muscle de perison. La prothrombine a une grosse importance : glycoprotéine de poids moléculaire 72 000, riche en acides aspartique, glutamique. Enfin, les protéines des tissus minéralisés, l'élastine notamment. 4 fig., 10 tables, 209 références.
Louis Genevois.

Roentgenstrukturanalyse organischer verbindungen, par G. Habermehl, S. Göttlichers et E. Klingbeil, publié par Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 1973 ; XII, 268 p. ; 136 fig. ; D.M. 76 ; U.S. $ 31,20.

Deux parties; la première est consacrée aux méthodes expérimentales et aux méthodes de calcul. 7 chapitres, 157 pages. Les astuces ont été multipliées pour obtenir des figures de diffraction interprétables. L'expérience personnelle des auteurs se marque dans la description des divers procédés (cristal tournant, dispositif de Weissenberg, facteur de Lorentz, méthodes de Burger, de De Jong-Bouman). Le principe du calcul reste celui de Bragg (les séries de Fourier) (1930) et de Patterson (1935), exposés par James (1948). Karle et Hauptmann ont montré dès 1950 l'importance de la notion de phases. 121 références.
La seconde partie, plus facile à lire pour le non spécialiste, décrit les résultats obtenus dans les 25 dernières années, insistant sur les structures compliquées des alcaloïdes et des protéines, donnant une quarantaine d'exemples. L'introduction d'un atome lourd en un point défini de la molécule permet un bon repérage des spectres : dibromure du 1,8-diaza-cyclotétradécane, complexe testostérone $HgCl_2$, complexe cuprique de la carnosine, iodacétate de diosgénine, bromure de 7α Bromocholestéryle; diparaiodobenzoate de tétra-O-méthylergoflavin de l'ergot du seigle, iodométhylate de kreysiginine; iodhydrate de morphine, bromure et iodure de samandarine, ce dernier cas très détaillé d'après les travaux de Habermehl. Une série de travaux classiques sur des molécules compliquées sont exposés : la vitamine B_{12}, et son sélénocyanure, la céphalosporine C, la phtalocyanine et ses dérivés ara Ni, Cu, Pt, les chlorure et bromure d'éphédrine, le bromure de codéine.
L'expérience acquise dans les années 1935-1960 a permis d'attaquer la structure de grosses molécules : le lysozyme (poids moléculaire 15 600) (1965), la ribonucléase (13 683) en 1967, la myoglobine (153 aminoacides) qui a coûté 6 ans d'efforts à Kendrew et son école, de 1956 à 1961 l'hémoglobine (Pérutz 1961-1963) et ses combinaisons avec O_2, etc.
Les organiciens ont pu vérifier les molécules labiles, où certains carbones paraissent mobiles : le bullvalène de Doering et Roth, étudié dans sa structure par Amit, Huber, Hoppe, en 1968, l'ecdyson, hormone des insectes, qui a la structure du coprostane. D'autres difficultés apparaissent dans le cas de la samandaridine, de l'annonitine, du benzylpénicillinate de Rb, du benzhydroxamate ferrique, de la digitoxigénine, de la réserpine, de la batrachotoxine, de la 6 hydroxycrinamine, du 4-méthyl-pentaléno [6,6a 1,2-de f]heptalène, du 6,6-diméthylamino-5-aza-azulène (43 fig.).
Louis Genevois.

Bases techniques et économiques de la chimie industrielle, par H. Guérin, publié par Éditions Eyrolles, Paris 1974 ; 256 p. ; 93 F.

L'ingénieur et le technicien sont de plus en plus en retrait dans le domaine industriel par rapport aux gestionnaires et aux économistes. Ceci a pour conséquence notamment de provoquer un engouement parmi les étudiants pour les sciences économiques au détriment des sciences exactes et de la technologie, ce qui n'est pas sans poser de problème dans les Grandes Écoles d'Ingénieurs. Pour éviter les conséquences fâcheuses d'une distinction trop franche entre économie et technique, il apparaît de plus en plus nécessaire de donner aux ingénieurs et techniciens une formation économique mais inversement aux technocrates les rudiments des connaissances scientifiques et techniques des secteurs qu'ils seront appelés à gérer.
C'est pour répondre à ce double objectif dans le domaine de la chimie que le professeur Guérin a conçu cet ouvrage.
En effet contraitement aux livres d'enseignement de la chimie industrielle, l'auteur n'a pas fait présentement un exposé de monographies et d'opérations fondamentales du génie chimique, mais il a cherché à donner une idée d'ensemble de l'industrie chimique et des diverses disciplines auxquelles elle fait appel tant sur le plan technique et scientifique que sur le plan économique, juridique, et commercial.
Les diverses parties de cet ouvrage sont successivement :
I. *La chimie industrielle et les industries chimiques :*
développement des industries chimiques,
évolution des produits, des procédés, et des techniques,
évolution des structures économiques.
II. — Les problèmes de la chimie industrielle :
diverses étapes de la fabrication d'un nouveau produit : exploration, évaluation, construction, exploitation et commercialisation.
III. Les bases techniques :
la documentation et les brevets,
la recherche et le développement,
la réaction chimique et le laboratoire de recherches,
le génie chimique et l'atelier pilote,
le contrôle de la réaction chimique,
le génie chimique et l'hygiène industrielle.
IV. Le prix de revient :
ses facteurs,
implantation et localisation,
investissements,
capacité de production,
rentabilité d'un procédé,
décision, construction et lancement.
Cet ouvrage s'adresse donc avant tout aux ingénieurs chimistes et aux élèves ingénieurs des Écoles de Chimie. Mais sa lecture est à conseiller également à tous ceux qui de près ou de loin sont concernés par la chimie. Il est nécessaire en effet qu'à tous les niveaux, de la recherche fondamentale à la direction une meilleure compréhension des problèmes réciproques, donc avant tout une meilleure connaissance, s'établisse dans un souci naturel d'efficacité.
D. Bernard.

Plastic foams, Partie II, par K.C . Frisch et J. H. Saunders, publié par Marcel Dekker, New York 1973 ; 572 p. ; $ 47,50.

Cet ouvrage, qui fait partie de la série « Monographs on Plastics » (Marcel Dekker, Ed. New York) est le second des deux volumes consacrés aux matériaux cellulaires et publiés sous la direction de K. C. Frisch et H. J. Saunders.
Le premier tome (« Plastic Foams », Part I, 1972) est consacré aux expansés souples et celui-ci aux expansés rigides. On retrouve la même structure d'ouvrage et l'accent est mis sur la technologie. Pour chacun des matériaux considérés, les matières premières, les méthodes d'expansion, les propriétés et les applications sont successivement étudiées . Seuls sont envisagés les produits commerciaux (avec nomenclature, fabricant, et exemples de formulations) et si les procédés de fabrication ne sont pas toujours détaillés et critiqués, les auteurs se sont efforcés de les passer systématiquement en revue. Une bibliographie remarquablement abondante permettra au lecteur d'atteindre aisément les publications ou brevets originaux. Les mise en œuvre-types de chaque matériau cellulaire sont bien décrites et illustrées, et un bref aperçu économique y est souvent adjoint. Les propriétés sont toujours envisagées dans le cadre des applications (propriétés mécaniques, vieillissement stabilité thermique, inflammabilité, etc...).
Trois chapitres généraux traitant respectivement de l'influence de la géométrie cellulaire sur les performances du matériau, de la dégradation thermique et de l'inflammabilité, et des applications principales (transports, bâtiment, applications militaires et spatiales), complètent de façon synthétique la série de monographies. On notera également qu'un index (sujet-auteur) portant sur les deux tomes est introduit à la fin de ce second volume.
L'ensemble de l'ouvrage (Parties I et II) est une revue exhaustive sur les matériaux expansés et est indispensable aussi bien à l'ingénieur spécialisé qu'à l'utilisateur ou au transformateur non chimiste.
J. P. Vairon.

Séminaires de l'École Normale Supérieure

Les réunions ont lieu, à 17 heures, dans la salle de conférences (rez-de-chaussée) du Laboratoire de chimie, 24, rue Lhomond, Paris 5e.
Mardi 15 avril 1975, M. Ph. Savignac : *L'utilisation en synthèse organique des dérivés de l'acide phosphoramidique* $(HO)_2P(O)NR_2$.
Mardi 29 avril 1975, M. J. Villieras : *Carbénoïdes α-fonctionnels.*
Mardi 6 mai 1975, Mme L. Miginiac (Université de Poitiers) :
Addition d'organométalliques (M = Zn, Mg, Li) aux liaisons éthyléniques et acétyléniques. Résultats récents.

Conférences du Groupe des laboratoires de Thiais

Elles auront lieu le lundi, à 10 heures, dans l'auditorium, 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.
Lundi 14 avril 1975, M. B. Dietrich : *Cryptates, modifications structurales.*
Lundi 25 avril 1975, M. W. D. Closson : *Base promoted rearrangements of sulfonamides and related reactions.*

Séminaires de chimie organique de l'E.N.S.C.P.

Ces séminaires auront lieu à 16 h 30 à l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris 5e (Amphithéâtre C).
Jeudi 17 avril 1975, M. H. Mimoun (I.F.P.) : *Activation de l'oxygène moléculaire par les complexes des métaux de transition. Application à l'oxydation des hydrocarbures.*
Mardi 29 avril 1975, M. J.-P. Bolton (Université of Western, Ontario, Canada) : *The primary photochemistry of photosystem* I *in green plant photosynthesis.*

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

Jeudi 24 avril 1975, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. le Professeur J. P. Bolton (University of Western, Ontario, Canada) :
The primary photochemistry of photosystem I *in green plant photosynthesis.*
Vendredi 25 avril 1975, à 16 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. le Professeur W. Vœlter (Université de Tübingen, Allemagne Fédérale) :
Hypothalamus releasing-hormones.
Mardi 6 mai 1975, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. le Professeur A. Kjaer (Technical University of Denmark, Dep. of Organic Chemistry, Building 201, 2800 Lyngby, Dennmark) :
Sulphur compounds of potential biological significance : chemistry and stereochemistry.

Cours de spectroscopie électronique des matériaux inorganiques

Le Dr. P. Day de l'Université d'Oxford *(Inorg. Chem. Lab.),* Professeur associé à l'Université d'Orsay, donnera un cours hebdomadaire à Orsay sur ce thème à partir du mardi 8 avril 1975.
Le cours débutera à un niveau de 2e cycle (C_3, chimie minérale ou chimie physique) puis dans sa 2e partie se situera à un niveau de 3e cycle. Il s'étendra sur 8 semaines et aura lieu les mardi de 17 à 18 heures, Amphi F_1, Université de Paris-Sud, Orsay. Il est ouvert à tous les enseignants et chercheurs intéressés.
I. *Considérations introductives.*
Résultats expérimentaux. Règles de sélection. Transitions dd. Séries spectrochimiques et néphélauxétiques (environ 3 cours).
II. *Aspects plus avancés.*
Mesures à basse température et haute résolution. Spectres de transfert de charge. Spectres des paires d'ions et des matériaux magnétiques. Spectres de matériaux contenant des ions à valence mixte (environ 5 cours).
Pour informations complémentaires : s'adresser à M. Mazières, Laboratoire de physicochimie minérale, Bâtiment 420. Tél. 907.78.21, poste 824.

Journées d'étude sur les nitrures

Deux journées d'étude sur les nitrures seront organisées le 15 et 16 avril 1975 à l'U.E.R. des Sciences de Limoges par le Laboratoire de chimie minérale et cinétique hétérogène (M. Billy). Le programme est le suivant :

Mardi 15 avril

9 heures, *Sialons and related nitrogen ceramics : their crystal chemistry, phase relationships, properties and industrial potential,*
par K. H. Jack (Department of Metallurgy, Crystallography Laboratory, the University, Newcastle Upon Tyne, England).

10 heures, pause.
10 h 30, *Polymorphs of the AlN-type structure in the Si-Al-O-N system.*,
par D. P. Thompson (Crystallography Laboratory, the University, Newcastle Upon Tyne, England).
11 heures, *Mise en évidence d'une nouvelle phase Si-Al-O-N*,
par D. Brachet, P. Goursat et M. Billy (Laboratoire de chimie minérale et cinétique hétérogène, E.R.A. n° 539 : « Céramiques nouvelles type nitrure. » Université de Limoges).
11 h 30, *Application des jets de plasma d'azote à la fabrication de céramiques du type nitrure*,
par P. Fauchais et E. Bourdin (Laboratoire de thermodynamique, E.R.A. n° 539 : « Céramiques nouvelles type nitrure. » Université de Limoges).

14 h 30, *Anisotropique dilatation thermique et compressibilité de Si_2N_2O Ge_2N_2O et α-Si_3N_4*,
par S. R. Srinivasa*, S. Mizukami*, T. G. Worlton**, M. Billy*** and L. Cartz*** (* Marquette University, Milwaukee, Wisconsin 53233 U.S.A., ** Argonne National Laboratory, 9700 S. Cass. Av., Argonne, Illinois, 60439 U.S.A., *** Laboratoire de chimie minérale et cinétique hétérogène, E.R.A. n° 539 : « Céramiques nouvelles type nitrure. » Université de Limoges).
15 heures, *Formation et propriétés de dépôts et de poudres de nitrure de silicium en phase gazeuse*,
par G. Cochet, H. Mellottee et R. Delbourgo (C.N.R.S., Centre de recherches sur la chimie de la combustion et des hautes températures, 45045 Orléans Cedex).
15 h 30, *Fabrication et propriétés mécaniques des céramiques de nitrure et carbure de silicium*,
par A. Mocellin (École des Mines de Paris, Centre des matériaux, B.P. n° 114, 91102 Corbeil).
16 heures, Pause.
16 h 30, *Recherches sur la nitruration du silicium*,
par F. Riley (Department of Ceramics, Houldsworth School of Applied Science, The University, Leeds, 2, England).
17 heures, *Étude de phases oxynitrures par conductivité électrique*,
par Mmes M.-T. Fournier, A. Arbus et M. J. Fournier (Université de Clermont-Ferrand, 63-Aubière).
17 h 30, *Rétention d'azote par l'alumine lors de l'oxydation de l'oxynitrure d'aluminium γ*,
par P. Gœuriot, P. Goursat et M. Billy (Laboratoire de chimie minérale et cinétique hétérogène, E.R.A. n° 539 : « Céramiques nouvelles type nitrure. » Université de Limoges).
18 heures, *Étude structurale de Ca_3NH par diffraction X, diffraction des neutrons et résonance magnétique nucléaire du proton dans le solide*,
par J.-F. Brice*, J.-P. Motte*, A. Courtois**, J. Protas** et J. Aubry* (* Laboratoire de chimie du solide, associé au C.N.R.S. n° 158, Service de chimie minérale A, University de Nancy I, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex et ** Laboratoire de minéralogie et cristallographie, Associé au C.N.R.S. n° 162, Université de Nancy I, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex).

Mercredi 16 avril

9 heures, *Oxynitrures à structure apatite de formule générale $(Ln, M)_{10}Si_6(O, N)_{26}$. I. Étude structurale et cristallochimique*,
par P. L'Haridon, M. Maunaye, Y. Laurent et J. Lang (Laboratoire de chimie minérale C, U.E.R. « S.P.M. », Avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cedex).
9 h 30, *Oxynitrures à structure apatite de formule générale $(Ln, M)_{10}Si_6(O, N)_{26}$. II. Préparation et étude de quelques séries*,
par J. Gaude, R. Marchand, J. Guyader et J. Lang (Laboratoire de chimie minérale C, U.E.R. « S.P.M. », Avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cedex).
10 heures, *Fluoronitrures des éléments de transition*,
par M. Pezat, B. Tanguy, J. Portier et F. Menil (Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).
10 h 30, Pause.
11 heures, *Synthèse et propriétés électriques et magnétiques des oxynitrures d'europium*,
par B. Chevalier*, J. Étourneau*, J. Portier*, B. Tanguy*, P. Haguenmuller** et R. Georges** (* Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence et ** Laboratoire d'électrotechnique et de physique du solide, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).
11 h 30, *Nitrures et oxynitrures de métaux de transition 3d : synthèse, propriétés et étude par spectroscopie photoélectronique*,
par M. Roubin* et M. Romand** (* Laboratoire de chimie minérale III. Université Claude Bernard, Lyon I, 69621 Villeurbanne et ** Laboratoire de chimie appliquée et génie chimique, C.N.R.S. E.R.A. n° 300, Université Claude Bernard, Lyon I, 69621 Villeurbanne).

14 h 30, *Action du nitrure de lithium Li_3N sur les éléments V B et VI B de la classification périodique*,
par R. Gérardin, J.-F. Brice et J. Aubry (Laboratoire de chimie du solide, associé au C.N.R.S. n° 158, Service de chimie minérale A, Université de Nancy I, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex).
15 heures, *Étude de la stabilité thermique du nitrure de lithium*,
par J.-P. Charlot et J.-C. Rémy (Laboratoire de physico-chimie minérale et de thermodynamique, U.E.R. des Sciences et Techniques, Faculté des Sciences, Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex).
15 h 30, *Données thermodynamiques du nitrure de germanium (IV)*,
par Y. Pauleau et J.-C. Rémy (Laboratoire de physico-chimie minérale et de thermodynamique, U.E.R. des Sciences et Techniques, Faculté des Sciences, Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex).
16 heures, Pause.
16 h 30, *Cinétique d'oxydation de revêtements de carbonitrure de zirconium*,
par H. F. Ayedi, M. Caillet et J. Besson (École Nationale Supérieure d'Électrochimie, Domaine Universitaire, 38411 Saint-Martin-d'Hères).
17 heures, *Diffusion de l'azote dans le nitrure de zirconium*,
par J. G. Desmaison* et W. W. Smeltzer** (* Laboratoire de chimie minérale et cinétique hétérogène, E.R.A. n° 539 : « Céramiques nouvelles type nitrure », Université de Limoges et ** Department of Metallurgy and Materials Science, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, L8S 4MI).
17 h 30, *Problèmes posés par la corrosion de frittés. Cas de pièces céramiques à base d'oxynitrure de silicium*,
par M. H. Négrier, P. Lortholary et M. Billy (Laboratoire de chimie minérale et cinétique hétérogène, E.R.A. n° 539 : « Céramiques nouvelles type nitrure », Université de Limoges).

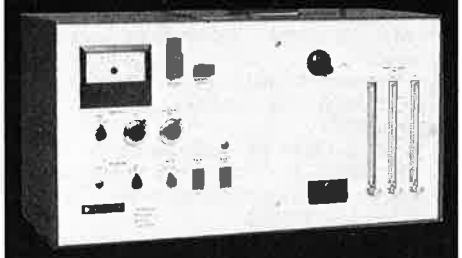
Journées sur l'analyse des solides et de leur surface

Ces journées marqueront l'inauguration du Groupe régional Ouest du G.A.M.S. animé par M. G. Bouvy (Ingénieur au C.N.E.T.) et auront lieu les 15 et 16 avril 1975 à Lannion.

SPECTROSCOPIE D'EMISSION MOLECULAIRE

Cl.Br.I P.As.Sb. S.Se.Te. B.Si...

Enfin une méthode d'analyse simple et fiable.



MECA

● Technique nouvelle : émission moléculaire en cavité

● Mise en œuvre rapide, sans préparation d'échantillons

● Injection reproductible de faibles volumes (q.q.μl)

● Très grande sensibilité - analyse de traces.

Analyse et recherche
Contrôle de pollution
Recherche des anions

ANACON

RECOMAT S.A.

7, Rue des Epinettes
75017 PARIS
TÉL. : 228-35-50 +

Cité nouvelle

Les communications concerneront les techniques suivantes : fluorescence X, spectrométries de masse à étincelles et à émission ionique secondaire, dilution isotopique, rétrodiffusion de particules et spectrométrie d'électrons (E.S.C.A.).
Pour tous renseignements, s'adresser d'urgence à : M. Bouvy, Département P.M.T., C.N.E.T., 22301 Lannion.

3e cycle d'écotoxicologie et de chimie biomédicale de l'Université Paris VII

Ce cycle de conférences plus particulièrement centré sur les thèmes de l'application des méthodes spectroscopiques aux interactions moléculaires, de l'isolement des récepteurs biologiques et de l'étude de leur fonction aura lieu dans la Bibliothèque de physiologie végétale, Tour 54, rez-de-chaussée (aile 53-54), de l'Université Paris VII, 2, place Jussieu, Paris 5e. Le programme est le suivant :

Vendredi 9 mai

9 h 30 à 11 h 30, *Fluidité des membranes,*
par Gabor Kato (Université de McGill, Montréal).
14 heures à 16 heures, *Étude par RMN de la conformation des dimères d'intercalation du DNA. Interactions avec les nucléotides,*
par Bernard Roques et Jacques Barbet (Département de chimie, École Polytechnique).
16 h 30 à 18 h 30, *Application du temps de relaxation à l'étude des phénomènes de mobilité moléculaire en solution. Exemple de la prostaglandine,*
par Z. William Wolkowski (Laboratoire de pharmacochimie moléculaire), Université Paris 7.

Vendredi 16 mai

9 h 30 à 11 h 30, *Isolement du récepteur cholinergique chez le calmar,*
par Gabor Kato (Université McGill, Montréal).
14 heures à 16 heures, *Résistance aux antibiotiques,*
par Claude Paoletti (Institut Gustave Roussy, Villejuif).
16 h 30 à 18 h 30, *Isolement de la protéine réceptrice de l'acétylcholine,*
par Michel Weber (Unité de neurobiologie moléculaire, Institut Pasteur).

Vendredi 23 mai

9 h 30 à 11 h 30, *Études RMN sur la cholinestérase*
par Gabor Kato (Université McGill, Montréal).
14 heures à 16 heures, *Propriétés fonctionnelles du récepteur cholinergique membranaire,*
par Michel Weber (Unité de neurobiologie moléculaire, Institut Pasteur).
16 h 30 à 18 h 30, *Marquage de spin : application aux interactions lipides-protéines. Ex. du transporteur d'ADP et du récepteur cholinergique,*
par Alain Bienvenue (Laboratoire de biophysique moléculaire, Institut de physique des solides, Université Paris 7).

Vendredi 30 mai

9 h 30 à 11 h 30, *Étude théorique des molécules d'intérêt biologique,*
par Martin Karplus (Laboratoire de chimie théorique, Université Paris 7).
14 heures à 16 heures, *La fluorescence comme méthode d'étude de la structure et des interactions des macromolécules en solution,*
par Alain Favre (Institut de biologie moléculaire, Université Paris 7).
16 h 30 à 18 h 30, *Histrionicotoxine,*
par Gabor Kato (Université McGill, Montréal).

Pour tous renseignements, s'adresser à S. Puiseux Dao (Responsable) ou à J.-J. Godfroid (Coordinateur), respectivement au Laboratoire de biologie cellulaire, Tour 53-54, 3e étage (336.25.25, poste 60-61) ou au Laboratoire de pharmacochimie moléculaire, Tour 53-54, 4e étage (*idem* poste 60-50).

Structure et propriétés des réticulats macromoléculaires

Les 3 et 4 juin 1975 aura lieu au Centre de Recherches sur les Macromolécules, à Strasbourg, une réunion internationale de discussion sur les propriétés des réticulats macromoléculaires en relation avec leur structure. Huit conférences générales introduiront les discussions. Le nombre de participants est limité. Les personnes désireuses d'assister à cette réunion sont priées de contacter : M. G. Hild, C.R.M., 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.

4e Conférence internationale sur les polymères modifiés

La 4e Conférence internationale sur les polymères modifiés (préparation et propriétés) aura lieu à Bratislava (Tchécoslovaquie) du 1er au 4 juillet 1975.
Son programme scientifique couvre :
les procédés de modifications chimiques ou physiques,
les propriétés des polymères modifiés à l'état solide et en solution.
Pour toute information, s'adresser à : Dr. A. Romanov, Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences Dubravska Cesta, 809 34 Bratislava (Tchécoslovaquie).

Jepo IV

Les quatrièmes Journées d'Étude des Polymères auront lieu dans la région Rhône-Alpes du 7 au 13 septembre 1975, selon la formule des précédentes années.
Le responsable de l'organisation est M. Révillon, C.N.R.S. LA 199, Cinétique chimique macromoléculaire, 39, boulevard du 11-Novembre-1918, 69626 Villeurbanne. Tél. (78).84.34.71). Il est rappelé que les personnes intéressées doivent s'inscrire de toute urgence auprès de M. Révillon.

XIe Rencontres internationales de chimie thérapeutique

Les XIe Rencontres internationales de chimie thérapeutique auront lieu dans le cadre de la Faculté de Pharmacie, 15, avenue Charles-Flahault à Montpellier, du 10 au 12 septembre 1975. Le thème retenu est le suivant :
Hypothèses de recherche en chimie thérapeutique.
Les communications devront se rapporter au thème des Rencontres, leur résumé paraîtra dans une plaquette programme.
La présentation orale des communications, d'une durée de 10 minutes, sera intégrée de préférence dans des tables rondes.
Les demandes d'inscriptions définitives et les demandes de résumé des communications vous seront adressées vers le 15 avril 1975.
Les inscriptions définitives et les résumés des communications scientifiques devront parvenir au secrétariat des XIe Rencontres, au plus tard le 15 juin 1975.
Pour tous renseignements : M. Henri Orzalesi, Secrétariat des XIe Rencontres de chimie thérapeutique, Faculté de Pharmacie, 15, avenue Charles-Flahault, 34060 Montpellier Cedex France.

XVe Symposium international sur l'application de la spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire dans les industries alimentaires

Ce symposium est organisé par la Commission Internationale des Industries Agricoles et Alimentaires et l'Institut des Industries Agricoles de l'Université de Bologne les 12 et 13 novembre 1975 à Bologne (Italie).
Le programme sera centré sur les analyses des aliments et l'utilisation des appareils mettant en œuvre ces techniques :
Détermination des arômes, des contaminants, des N-nitrosamines, des pesticides dans les aliments (boissons, jus de fruits, sucres, alcools...).
Étude technico-économique et adaptation de ces appareils au service des industries alimentaires.
Exposition du matériel.
Les inscriptions de congressistes et les propositions de communications devront parvenir avant le 1er août 1975, soit au Secrétariat de la C.I.I.A., 24, rue de Téhéran, 75008 Paris, soit à M. Pallotta, Institut des Industries Agricoles, 7, via San Giacomo, 40126 Bologne, Italie.

VIe Congrès international sur la catalyse

Ce congrès, organisé par l'I.U.P.A.C. et The Chemical Society, se tiendra à l'Imperial College de Londres, du 12 au 16 juillet 1976.
Pour tous renseignements s'adresser à : Dr. John F. Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London, England W.1.V. OBN.

VIIIe Symposium international sur la réactivité des solides

Ce symposium aura lieu du 14 au 19 juin 1976 à Gothenburg, en Suède. Les résumés des communications doivent parvenir aux organisateurs avant le 1er août 1975.
Pour tous renseignements s'adresser au : Professeur O. Beckman, Institute of Technology, University of Uppsala P.O. Box 534 S. 7S121 Uppsala, Sweden.

IIIe Conférence internationale de chimie organique physique

La IIIe Conférence I.U.P.A.C. de chimie organique physique aura lieu du 6 au 10 septembre 1976 dans une station balnéaire proche de Montpellier.
Le thème central de la conférence sera :
La liaison $>C=X$ *(X = O, N, S) ; étude théorique, structure et réactivité.*
La première circulaire d'information sera disponible en avril 1975.
La demande doit en être adressée à M. G. Lamaty, Laboratoire de chimie organique physique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex.

École d'été de calorimétrie et de thermodynamique expérimentale

L'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (A.F.C.A.T.) et le Groupe de thermodynamique expérimentale (G.T.E.) de la Société Chimique de France

organisent, à l'Université de Nice, du 23 au 27 septembre 1975, une École d'été de calorimétrie et de thermodynamique expérimentale. Le but de cette École d'été est de présenter les applications, dans diverses branches de l'industrie, de la thermodynamique expérimentale et des techniques de l'analyse thermique. Une importance particulière sera donnée aux problèmes créés par la crise de l'énergie et à leur solution dans ces domaines.
Le programme des conférences est le suivant :
Bilan énergétique.
Pouvoir calorifique des combustibles.
Thermique en génie chimique.
Thermodynamique métallurgique.
Thermodynamique moléculaire.
Analyse thermique des matériaux composites.
Thermométrie moderne.
Analyse des données en thermique.
Production, transfert et stockage de l'énergie.
Le programme d'enseignement théorique est complété par des séances d'expérimentation en laboratoire et par des tables rondes.
L'enseignement, de niveau élevé, est destiné aux chercheurs, ingénieurs et techniciens supérieurs. Il ne nécessite pas, cependant, de connaissances préalables dans tous les sujets traités.
Le nombre de participants est limité à 60.
Les frais de participation à l'École d'été, donnant droit aux volumes de prétirages, au logement en résidence universitaire et aux repas, s'élèvent à 1 150 F pour les étudiants de doctorat, sur présentation d'un certificat d'inscription en Faculté ; à 1 500 F pour les autres participants.
Une réduction de 150 F est accordée aux membres de l'A.F.C.A.T. et du G.T.E.
Cette École d'été bénéficie des dispositions de la loi du 16 juillet 1971 sur la formation continue.
Adresser toute correspondance à : M. L. Elégant, Secrétaire de l'E.E.C., Laboratoire de chimie physique organique, U.E.R.D.M., Campus Valrose, 06034 Nice Cedex. Tél. (93) 84.60.29 poste 332.

Stages de formation permanente

Stages de l'A.D.E.R.P.

L'A.D.E.R.P. organise les 13, 14 et 15 mai 1975, au Centre Universitaire d'Orsay, un stage à l'intention des ingénieurs-chimistes de l'industrie pharmaceutique sur le thème *Sucres rares et nucléosides dans l'industrie pharmaceutique*.
Pour tous renseignements : Secrétariat de l'A.D.E.R.P., Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, Bâtiment 338, 91405 Orsay.

Stages de l'École Centrale des Arts et Manufactures

Problèmes de développement industriel chimique

La liste des cycles organisés est la suivante :
1. Nouveaux matériaux de synthèse, 21 au 25 avril 1975.
2. Propriété industrielle et génie I, 28 au 30 avril 1975.
3. Propriété industrielle et génie chimique II, 12 au 14 mai 1975.
4. Gestion dans l'industrie chimique, 9 au 13 juin 1975.
5. Documentation chimique, 26 au 30 mai 1975.
Pour tous renseignements, s'adresser à M. le Professeur Brusset, Centre de formation continue, École Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92290 Chatenay-Malabry. Tél. 660.16.40 et 660.47.60.

Stage de perfectionnement en chromatographie en phase liquide

Le Laboratoire de chimie analytique physique de l'École Polytechnique organise un stage de chromatographie en phase liquide durant la semaine du 9 au 13 juin 1975.
Ce stage s'adresse de préférence à des ingénieurs déjà familiarisés avec les techniques chromatographiques et vise principalement à dégager les conséquences pratiques des récents développements théoriques.
L'accent sera mis en particulier :
1. Sur le choix des conditions opératoires, tant du point de vue des systèmes (sélectivité) que du point de vue de la technologie des colonnes.
2. Sur l'étude critique de l'appareillage.
3. Sur les applications.
Il n'y aura pas de travaux pratiques ; cependant, les exposés seront entrecoupés de démonstrations d'appareils commerciaux et de traitement de cas.
Les frais de participation, déductibles de la taxe de formation permanente, ont été fixés à 2 000 F.
Le nombre des places par stage étant limité, il est recommandé de s'inscrire au plut tôt auprès de M. Éon, Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris 5e, Tél. 326.61.09.

Stage de chromatographie en phase liquide à haute performance

Le Laboratoire de chimie analytique (E.S.C.I.L.) de l'Université de Lyon I (MM. Lamotte et Porthault) organise un stage de chromatographie en phase liquide à haute performance, la semaine du 23 au 27 juin 1975.
Ce stage fait suite à nos deux premières sessions (Juin 1974, Février 1975) qui ont réuni une trentaine de stagiaires. Il sera organisé dans le même esprit et grâce au concours de l'équipe de chromatographie du laboratoire et de divers constructeurs, seront alternés : exposés, discussions et manipulations.
Il doit permettre d'acquérir à la fois des notions de base théoriques et pratiques pour s'initier et se perfectionner dans cette technique en plein développement.
Les frais de participation à cette session, 1 200 F, peuvent être déduits de la contribution des employeurs au financement de la Formation continue instituée par la loi du 16 juillet 1971. Le nombre de places est limité. Pour tout renseignement complémentaire, contacter le Laboratoire de chimie analytique III, E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne, Tél. (78) 52.07.04, postes 36.17 ou 35.38.

Stages du C.E.M.A.C.O.

Le Centre Montpelliérain d'Actualisation en Chimie Organique (C.E.M.A.C.O.), 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex organise à l'intention des ingénieurs et cadres assimilés de l'industrie chimique un stage de chimie thérapeutique du 1er au 5 décembre 1975 à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.
Les thèmes retenus sont les suivants : pharmacologie, biologie moléculaire, pharmaco-physicochimie, pharmaco chimie prévisionnelle, chimie thérapeutique, chimie organique biologique, organisation professionnelle, application clinique, pharmacochimie systématique.
Pour tout renseignement, s'adresser au secrétariat du C.E.M.A.C.O., E.N.S.C.M., 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex. Tél. (67) 63.52.73, p. 319.

PRODUCTION D'ENGRAIS: DES INSTALLATIONS AUTRICHIENNES POUR UNE USINE FRANÇAISE

La firme autrichienne Vöest Industriebau, qui appartient au grand groupe sidérurgique national Vöest Alpine, est spécialisée dans la conception et la réalisation d'installations industrielles complexes dans le monde entier.
L'usine de produits azotés Gardiloire implantée à Montoir-de-Bretagne près de Saint-Nazaire, est ainsi une des nombreuses réalisations de Vöest Industriebau.
La production de cette usine, qui fait appel aux procédés Grande Paroisse et Kaltenbach, est entièrement tournée vers la fabrication d'engrais et de composants d'engrais pour l'agriculture.
Les installations actuelles produisent chaque jour 700 tonnes d'acide azotique, 100 tonnes d'azote liquéfié, 600 tonnes d'ammoniaque à 33,5 %, 232 tonnes de solution d'azotate d'ammoniaque à 95 % et 700 tonnes d'engrais complexe.
Les capacités de stockage correspondent, pour certains produits, à 30 jours de production.
Différents partenaires, notamment des entreprises françaises, ont participé à cette importante réalisation. Le montant du contrat passé avec Vöest Industriebau pour la maîtrise d'œuvre du projet et la fourniture des installations s'est élevé à 100 millions de francs.

L'AUTRICHE VEND SA TECHNOLOGIE

Si vous désirez des informations complémentaires adressez-vous à :

Délégation commerciale d'Autriche

22, rue de l'Arcade - 75008 PARIS - 265.67.35
109, rue de Sèze - 69006 LYON - 24.07.84

PUBLICIS M 2515

Recherche rétrospective sur Chemical Abstracts en conversationnel Service rapide de photocopies C.A.

L'A.F.D.A.C.* (Association Française de Documentation Automatique en Chimie) est le centre licencié de *Chemical Abstracts Service* en France. Outre l'exploitation des bandes magnétiques de C.A.S. en diffusion sélective (550 profils en cours), elle assure depuis un an des recherches rétrospectives en conversationnel.
Afin d'améliorer ses services, l'A.F.D.A.C. vient d'acquérir la collection complète de *Chemical Abstracts* sur microfilms. En réponse à toute question de recherche rétrospective, il est maintenant possible de fournir immédiatement à tout demandeur les photocopies des résumés des références relevant de sa question. Le coût de la photocopie est de 2 F.
Ce service est donc très rapide. Tout demandeur reçoit le texte intégral des extraits relevant de sa question dans les vingt-quatre heures.
Pour mémoire, il est rappelé que le tarif d'interrogation est :
soit forfaitaire : 600 F la question sur 5 ans, 400 F la question sur 2 ans;
soit horaire : 960 F l'heure de console.
(*) A.F.D.A.C., 88, avenue Kléber, 75116 Paris. Tél. 553.65.19.

Prix Charles Mentzer

Le Prix Charles Mentzer, d'un montant de 5 000 F, a été récemment créé par la Société de Chimie Thérapeutique pour récompenser un chercheur ou une équipe de recherche pour des travaux scientifiques dans le domaine de la chimie thérapeutique.
Ce prix vient d'être attribué pour la première fois, le lauréat étant M. René Royer, Directeur de recherche au C.N.R.S., Chef du Service de chimie de la Fondation Curie, Institut du Radium, Paris.
La remise du prix aura lieu au cours d'une cérémonie prévue le lundi 28 avril 1975, à 16 h 30, à la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université Paris XI, 3, rue Jean-Baptiste-Clément, 92290 Châtenay-Malabry (amphithéâtre 4).
M. René Royer fera une conférence sur le thème *Pharmacochimie du benzofuranne*.
Le souvenir du Professeur Charles Mentzer sera évoqué par M. Darius Molho (Muséum d'Histoire Naturelle).

Appel d'offres 1975 du Comité « Matériaux macromoléculaires »

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique poursuit son action dans le domaine des matériaux macromoléculaires.
Le terme « Matériaux macromoléculaires » couvre l'ensemble des matériaux renfermant une part prépondérante de substances macromoléculaires organiques, ou présentant des propriétés dues spécifiquement à la présence, dans leur composition, de ces substances.
Le Comité se propose, pour l'année 1975, de consacrer une part importante de son budget aux travaux relevant d'un nombre limité de thèmes de recherche énumérés ci-dessous :

I. Matériaux macromoléculaires d'isolation :
1. Isolation thermique : habitat et transports (fourniture sur demande d'un document d'orientation).
2. Isolation électrique.
II. Polymères liquides et oligomères réactifs :
Conditions de mise en œuvre.
Propriétés.
III. Matériaux macromoléculaires imperméables :
Étude de corrélation entre la structure du solide macromoléculaire et la perméabilité (y compris les méthodes d'investigation correspondantes : morphologie, structure...).
Recherche de formulations originales et de nouvelles méthodes de mise en œuvre.
IV. Matériaux transparents polymériques :
Synthèse de matériaux ou de revêtements nouveaux présentant, outre leurs qualités optiques, une résistance à l'abrasion, au vieillissement, au choc...
Caractérisation et mise en œuvre.

En dehors de ces axes, le Comité examinera avec intérêt toute proposition originale concernant le comportement ou la mise en œuvre de matériaux macromoléculaires intéressant les secteurs de consommation tels que : habitat, génie civil, transport, habillement..., et les grands secteurs industriels : textile, papier, électrotechnique...
L'orientation prise par le Comité appelle quelques observations importantes :
a. les thèmes proposés devront de préférence permettre la résolution de problèmes concrets rencontrés dans les procédés de transformation et par les utilisateurs de matériaux. Ces problèmes devront être abordés sous un angle scientifique;
b. l'originalité de la recherche proposée sera un critère de sélection essentiel;
c. la concertation déjà pratiquée entre laboratoires universitaires et industriels doit être renforcée, étendue aux transformateurs et aux utilisateurs et conduire à la présentation d'un projet unique où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche). Il est important de rappeler que ces regroupements doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle. Le Comité se limite en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

Observations.
Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T.
Les projets devront être adressés en *30 exemplaires avant le 23 mai 1975, date limite,* à l'adresse suivante :
Délégation générale à la recherche scientifique et technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Matériaux macromoléculaires ».
Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à : (Tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78).
M. Lhomme, Conseiller Scientifique et Technique, D.G.R.S.T., Poste 307.
M. Derai, Chargé de Mission, D.G.R.S.T., Poste 384.
Mlle Dain, Assistante, D.G.R.S.T., Poste 385.

Remarque.
Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

Appel d'offres « Énergie et génie-chimique »

Recherche d'économies d'énergie dans les procédés de transformation de la matière

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique a décidé la création d'une Action complémentaire coordonnée intitulée « Énergie et génie chimique ».
Par cette nouvelle action, la D.G.R.S.T. se propose d'encourager des recherches visant à réaliser, à court et à moyen terme, des économies d'énergie dans les procédés de transformation de la matière. Un appel de propositions est soumis aux laboratoires d'entreprises privées, aux organismes publics et aux centres techniques.
Les deux thèmes généraux retenus pour l'année 1975 sont :

1. *Énergétique des appareils de fractionnement* (transport de matières entre phases, transport au sein d'une phase...).
2. *Énergétique des réactions chimiques* (génie catalytique, génie des réacteurs chimiques...).

Un énoncé plus détaillé de ces thèmes de recherche figure dans le texte complet de l'appel d'offres disponible à la D.G.R.S.T.
Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par le D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés *en 30 exemplaires avant le 30 mai 1975, date limite*, à l'adresse suivante :
Délégation générale à la recherche scientifique et technique, Affaires scientifiques et techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Énergie et génie chimique ».
Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à :
(Tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78),
M. Derai, Chargé de mission, D.G.R.S.T., poste 586,
Mlle Lieure, Assistante D.G.R.S.T., poste 384,
M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., poste 307.

Informations S.C.F.

42 **Élections**

Résultats des élections du 27 février 1975

42 **Réunions**

Séminaire de la S.C.F. du jeudi 24 avril 1975, à Paris

Division de chimie analytique :
Journées d'électrochimie des 8, 9, 10 avril 1975, à Rouen
Journées de chromatographie des 24 et 25 avril 1975, à Paris
Actualités de chimie analytique

Section de Bordeaux-Pau :
Journées de pharmacologie moléculaire des 28 et 29 avril 1975, à Bordeaux
Séances des 21 et 30 avril 1975, à Bordeaux

Section d'Orléans : séance du jeudi 24 avril 1975, à Orléans

Section de Mulhouse : séance du vendredi 25 avril 1975, à Mulhouse

47 **Communiqués**

Assemblée générale annuelle 1975
Division de chimie analytique : Journées de radiochimie analytique en biologie

47 **Nouveaux Membres**

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

50 **Demandes et offres diverses**

51 **Fiche d'inscription aux journées de pharmacologie moléculaire**

Élections

Élections du 27 février 1975

Le scrutin du 27 février 1975 a donné les résultats suivants :

Nombre de votants	2 373
Bulletins blancs ou nuls	23
Suffrages exprimés	2 350
Majorité absolue	1 176

Élection de deux Vice-Présidents (1975-1977) :

MM. J. Flahaut	2 323	voix, élu
N. Lozac'h	2 312	voix, élu
Divers	23	

Élection de cinq Membres du Conseil résidant (1975-1977) :

M. M. Ansart	2 303	voix, élu
Mme D. Bauer	2 308	voix, élue
MM. R. Collongues	2 312	voix, élu
G. Nominé	2 310	voix, élu
J. Rigaudy	2 338	voix, élu
Divers	72	

Élection d'un Membre du Conseil résidant (1975-1976) remplaçant M. P. Souchay décédé :

M. Roger Durand	2 328	voix, élu
Divers	18	

Élection d'un Membre du Conseil résidant (1975) remplaçant M. A. Horeau, élu Président :

M. F. Pellerin	2 315	voix, élu
Divers	14	

Élection de cinq Membres du Conseil non résidant (1975-1977) :

M. P. Barret	2 337	voix, élu
Mme J. Courtot	2 323	voix, élue
MM. P. Hagenmuller	2 320	voix, élu
M. Laffitte	2 318	voix, élu
J. Riess	2 302	voix, élu
Divers	62	

Réunions

Séminaires de la Société Chimique de France

Le séminaire de la Société Chimique de France du mois d'avril 1975, organisé par la Division de chimie organique, aura lieu le jeudi 24 avril 1975 à 14 h 30, (amphi A), à l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 5e.
Les conférences suivantes seront présentées :
Mechanism of cleavage of phosphoryl and sulfonyl derivatives by electron donors,
par W. D. Closson, Professor (State University of New York at Albany U.S.A.).
The mechanism of the epoxidation of olefins with peracids,
par H. Kwart, Professor (University of Delaware at Newark, U.S.A.).
Un résumé des conférences sera distribué aux auditeurs en début de séance.

Division de chimie analytique

Journées d'électrochimie 1975
Rouen 8-10 avril

Ces journées auront lieu à l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, à Mont-Saint-Aignan.

Mardi 8 avril

9 h 15, Conférence plénière de M. Vedel :
Application de l'électrochimie à l'étude de semi-conducteurs binaires.
10 h 15, (1) M. Voinov :
Transfert de Na^+ à travers l'interface entre un électrolyte liquide et l'alumine β.
10 h 35, (2) MM. Letisse, Chappey, Gouet et Debray :
Application du tracé des diagrammes d'admittance complexe à l'étude de la conductivité d'alumine β polycristalline aux températures voisines de l'ambiante.
10 h 55, Pause.
11 h 10, (3) M. Lecuire :
Influence des données cristallographiques sur la réduction électrochimique des oxydes de fer.
11 h 30, (4) MM. Hamelin, Valette, Bellier et Lecœur :
Influence de l'orientation cristallographique de la surface d'une électrode métallique sur l'adsorption ionique.
11 h 50, (5) MM. Beley, Nguyen Cong, Brenet et Chartier :
Étude par la méthode du disque tournant de la cinétique du couple $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ sur des électrodes solides polycristallines.
12 h 10, (6) M. Le Mehaute :
Effet d'un extendeur industriel sur le processus de décharge d'une micro-électrode de plomb en milieu sulfurique 4,5 M.
14 h 30, Conférence plénière de M. Tacussel :
Titrages potentiométriques automatiques.
15 h 30, (7) MM. Maja, Ginatta et Spinelli :
Phénomènes induits par la lumière sur des anodes passivées.
15 h 50, (8) MM. Gouet, Chappey, Debray et Letisse :
Phénomènes redox et conductivité électrique dans les céramiques de zircone.
16 h 10, (9) MM. Bonaterre et Léonardi :
Étude des réactions d'électrocristallisation mises en jeu dans les anodes d'accumulateurs par la méthode disque et anneau.

A partir de 16 h 30 : Présentation de communications par affichage.

(*a*) MM. Bollinger, Gal, Mme Persin, M. Yvernault :
Mesures conductimétriques dans les mélanges eau-HMPT.
(*b*) Mme Bréant, M. Georges, Mmes Mermet et Sinicki :
Recherches en milieu hyperbasique dans les amides.
(*c*) M. Bronoel, Mme Lhéritier :
Oxydation électrochimique du méthanol.
(*d*) MM. Cauquis et Lachenal :
Degrés d'oxydation inhabituels formés au cours de l'oxydation électrochimique de quelques dithiocarbamates métalliques.
(*e*) MM. Cauquis et Pierre :
L'oxydation électrochimique des ions SCN^-, $SeCN^-$ et OCN^- en milieu organique et son application à la substitution anodique de substrats organiques.
(*f*) M. Gillet :
Sur la préparation de l'aldéhyde glycolique par oxydation électrochimique du glycol.
(*g*) MM. Iida, Garreau et Takenouti :
Étude du rôle de l'eau dans le mécanisme de la dissolution anodique et du polissage électrolytique de l'aluminium.
(*h*) MM. Jeminet, Gourcy et Simonet :
Contraction de chaîne dans l'oxydation anodique de gem-polysulfures.
(*i*) MM. Malfoy et Reynaud :
Adsorption de l'acide desoxyribonucléique sur une surface métallique chargée.
(*j*) M. Merle :
Titrage potentiométrique de gels chargés en équilibre avec du polyélectrolyte fort.
(*k*) MM. Michel et Simonet :
Coupure des liaisons carbone-oxygène par voie électrochimique.
(*l*) MM. de Montauzon et Poilblanc :
Étude de la réduction et de l'oxydation électrochimique de complexes dérivés de la substitution des cobalt, rhodium et irridium carbonyles.
(*m*) MM. Plichon, Henriet et Lelièvre :
Application de l'électrochimie en couche mince aux systèmes échangeant deux électrons à des potentiels très proches.
(*n*) MM. Sabot, Rollet, Mme Bauer et M. Rosset :
Raffinage électrolytique du nickel.

Mercredi 9 avril

9 heures, Conférence plénière de M. Bronoel :
Énergétique électrochimique et électrocatalyse.
10 heures, (10) MM. Bernard, Ruffray, Lombard, Le Longuer et Lambert :
Effet de la polarisation sur l'activité catalytique de l'argent : décomposition catalytique de l'eau oxygénée et application à la production d'oxygène.
10 h 20, (11) MM. Florequin et de Hemptine :
Mécanisme de la réduction électrocatalytique des cétones sur le platine platiné.
10 h 40, Pause.
10 h 55, (12). MM. Appleby et J. Marie :
Réduction électrochimique de l'oxygène sur matériaux carbonés en milieu alcalin.
11 h 15, (13) MM. Gachon, Chaput et Jeminet :
Complexation des cations monovalents par un antibiotique ionosphore, la grisorixine, et des composés modèles.
11 h 35, (14) MM. Denat et Gosse :
Étude électrochimique des cristaux liquides en liaison avec leur application.
11 h 55, (15) M. Ibl :
Potentiels de cristallisation et de dissolution de composés ioniques

13 h 30, Départ de l'excursion vers Le Havre (visite commentée du port) et Cap d'Antifer (Terminal Pétrolier).
20 h 30, Buffet campagnard dans les environs de Rouen.

Jeudi 10 avril

9 heures, Conférence plénière de M. Gavach :
Transport des ions à travers les membranes lipidiques bimoléculaires.
10 heures, (16) MM. Audinos, Sanchez et Casademont :
Influence du nombre de membranes d'un électrodialyseur sur l'intensité
10 h 20, (17) MM. Lesourd, Peneloux et Doucet :
Nouvelle théorie des phénomènes de transport ionique dans les membranes de verre.
10 h 40, Pause.

11 heures, (18) MM. Durliat, Comtat et Baudras :
Mise au point d'une électrode à enzyme pour le dosage du lactate sanguin.
11 h 20, (19) MM. Saveant et Su Khac Binh :
Problèmes de sélectivité dans la réduction électrochimique des cations phosphonium.
11 h 40, (20) M. Le Guillanton :
Réduction électrochimique de propènes nitriles Z et E diversement substitués.
12 heures, (21) MM. Fleury et Dufresne :
Incidence des équilibres d'hydratation, de dimérisation et de dismutation sur la réversibilité du couple indantrione-1,2,3/dihydroxy-2,3 indenone-1.
12 h 30, (22) Mme Badoz-Lambling, MM. Cerles, Herlem, Pitti-Thiebault :
Comportement électrochimique des hydrocarbures aliphatiques et polynucléaires dans le fluorure d'hydrogène liquide et l'acide fluorosulfurique.

14 heures, Organisation des Journées d'électrochimie 1976.
14 h 30, (23) MM. Morin, Durand et Trémillon :
Étude de l'oxydation électrochimique dans l'acide acétique, de p-phénylènediamines substituées.
14 h 50, (24) MM. Andrieux, Nadjo, Saveant et Tessier :
Électrohydrodimérisation et électrohydrocyclisation, application de la voltamétrie convolutive à la détermination des mécanismes.
15 h 10, (25) MM. Bewick et Serve :
Étude des mécanismes avec transferts de charge consécutifs du type EE et EEC à l'aide de la spectroélectrochimie de réflexion.
15 h 30, Pause.
15 h 45, (26) MM. Masson, Devynck et Trémillon :
Étude électrochimique de réactions acide-base dans le fluorure d'hydrogène anhydre.
16 h 05, (27) MM. Rauwel et Thevenot :
Dosage à l'aide d'une électrode à disque et à anneau des solutions aqueuses de sulfite, de thiols, de sulfure d'alcoyle et de disulfures d'alcoyle.
16 h 25, (28) MM. Moinet et Darchen :
Mécanisme de formation des produits secondaires lors de la réduction électrochimique des mononitrobenzènes.

Les résumés des conférences et des communications seront distribués aux participants. Il sera possible de se les procurer, après les Journées, en s'adressant à Mme D. Bauer, Secrétaire de la Division, Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75005 Paris.

Journées de chromatographie

Les journées de chromatographie en phase liquide des jeudi 24 et vendredi 25 avril 1975, organisées par le Groupe d'étude de la chromatographie pour la Division de chimie analytique, auront lieu à l'École Nationale Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (10, rue Vauquelin, Paris V^e^).
Trois sujets d'actualité en chromatographie en phase liquide seront abordés. Une exposition de matériel et de produits pour chromatographie se déroulera simultanément.

Jeudi 24 avril 1975

9 heures, Allocution du Président de la Division de chimie analytique.

Thème I : Chromatographie et analyse fonctionnelle
9 h 05, Conférence d'introduction : *Chromatographies avec couplages modificateurs de structures*, par L. Peyron (Établissements Lautier fils, Grasse).
10 heures, *Mise en jeu d'équilibres ioniques en chromatographie de partage et analyse fonctionnelle de substances ionisables*, par R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris).
10 h 35, Pause.

Thème II : Chromatographie à haute performance (moyenne et haute pression)
10 h 45, Conférence d'introduction : *Microparticules portant une phase greffée en liaison covalente et chromatographie en phase liquide*, par R. E. Majors (Varian, Walton, G.B.).
11 h 30, *La technique de recyclage en chromatographie en phase liquide : application à la séparation de diastéréoisomères ou de molécules de structures très proches*, par J. Lesec et C. Quivoron (Laboratoire de physicochimie macromoléculaire, E.S.P.C.I., Paris).
14 h 30, *Basse pression et fine granulométrie en chromatographie en phase liquide à haute résolution. Exemples d'application à la séparation de phénothiazines et des acides acrylique et méthacrylique*, par M. Caude, J. P. Lefèvre et R. Rosset (Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., Paris).
15 h 05, *Perspectives d'évolution de la chromatographie à très haute performance ou la nécessité d'une optimisation des paramètres expérimentaux*, par G. Guiochon, M. Martin et C. Eon (Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, Paris).
15 h 40, *Préparation de phases pelliculaires à base de polyamides. Application à diverses séparations*, par G. Collet et J. L. Rocca (E.R.A., n° 74, A. Lamotte et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I, Villeurbanne).
16 h 15, Pause.
16 h 30, *Utilisation du Sphérosil comme phase fixe pour la chromatographie liquide-solide à grande vitesse. Application au contrôle de divers médicaments*, par M. Caude et Le Xuan Phan (Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., Paris).
17 heures, *Chromatographie de partage à haute performance : application à l'analyse de pesticides*, par M. Lemar et M. Viricel (E.R.A., n° 74, A. Lamotte et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I, Villeurbanne).
17 h 30, *Obtention de colonnes à haute performance avec remplissage de support à fine granulométrie*, par B. Coq et J. L. Rocca (E.R.A., n° 74, A. Lamotte et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I, Villeurbanne).

Vendredi 25 avril 1975

Thème II : Chromatographie à haute performance (suite)
9 heures, *Problèmes posés par l'utilisation de pompes du type piston en chromatographie en phase liquide*, par M. Martin, C. Eon et G. Guiochon (Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, Paris).

Séance de communications libres
9 h 45, *Application de la chromatographie d'adsorption à l'étude des tensions interfaciales adsorbant-solvant*, par C. Eon (Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, Paris).
10 h 15, Pause.

Thème III : Chromatographie d'affinité
10 h 30, Conférence d'introduction : *Aspects généraux de la chromatographie d'affinité*, par M. Dautrevaux (Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Médecine, Lille).
11 h 15, *Possibilités de séparation en chromatographie d'affinité des substances naturelles macromoléculaires*, par R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris).
14 h 30, *Chromatographie d'affinité des sérine-protéases et de leurs inhibiteurs polypeptidiques*, par R. Acher (Laboratoire de chimie biologique, Université Paris VI).
15 h 10, *Progrès récents dans le domaine de la purification des enzymes inactivant les antibiotiques et du ribosome bactérien par chromatographie d'affinité*, par F. Le Goffic (Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, Paris).
15 h 50, Pause.
16 heures, *Isolement de la Transcortine humaine par chromatographie d'affinité*, par M. Dautrevaux et F. Le Gaillard (Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Médecine, Lille).
16 h 25, *Approche analytique des phénomènes d'affinité à l'aide de microméthodes chromatographiques et électrophorétiques*, par M. Caron, A. Faure et P. Cornillot (Département de biochimie, U.E.R. médicale, Bobigny).
17 h 05, *Chromatographie d'affinité de lipoprotéines-lipases*, par J. Étienne et J. Polonovski (Laboratoire de chimie biologique, C.H.U. Saint-Antoine, Paris).
Le programme des journées sera fourni, après le 1er mars 1975, aux personnes qui auront adressé une demande écrite à l'un des animateurs du Groupe d'étude de la Chromatographie en phase liquide de la S.C.F. (M. R. L. Munier, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, 75015 Paris, ou Mlle C. Laroche, Laboratoire Central de la Préfecture de Police, 39 *bis*, rue de Dantzig, 75015 Paris).

Exposition

Une exposition d'appareils et de produits pour chromatographie en phase liquide sous toutes ses formes (sur colonnes sous faible, moyenne ou haute pression, sur couches minces, sur feuilles) aura lieu simultanément. Elle se déroulera pendant les deux Journées (24 et 25 avril 1975, entre 9 et 12 h, 14 et 18 h).

Résumés des conférences et communications

Chromatographies avec couplages modificateurs de structure, par M. L. Peyron.
Après avoir défini les buts des couplages puis les types de chromatographies et les modifications des structures chimiques et physiques considérés, l'auteur passe en revue un certain nombre d'exemples de l'ensemble des couplages décrits, groupés par type de chromatographie selon que la phase mobile est liquide ou gazeuse, sans chercher à présenter une revue exhaustive de la question.
Celle-ci relève en effet plus d'un ouvrage que d'un exposé de 45 minutes. *(Établissements Lautier fils, Grasse).*

Mise en jeu d'équilibres ioniques en chromatographie de partage et analyse fonctionnelle de substances organiques ionisables, par M. R. L. Munier.
Comme nous l'avons montré (*C.R. Ac. Sci.*, 1950, **230**, 1177; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1950, **32**, 192; 1951, **33**, 846; *Bull. Soc. Chim.*,

1952, p. 853; 1973, p. 127), il est intéressant de mettre en jeu des équilibres ioniques pour obtenir la séparation de substances ionisables par chromatographie de partage. Les observations faites dans le cas des alcaloïdes, de N-alkyl-bétaïnes, d'acides organiques dérivés des amino-acides, nous ont amenés à supposer qu'il est possible d'utiliser, dans des essais d'analyse fonctionnelle, les courbes « mobilité chromatographique-teneur en acide du solvant mobile » (Chromatotitrigraphie). D'autres relations « mobilités de soluté-composition des phases du système chromatographique » peuvent être, en analyse fonctionnelle, à la base d'essais de caractérisations plus sûres. En prenant comme exemple l'étude des relations existant entre équilibres ioniques et chromatographie de partage des acides phénols, des acides méthoxybenzoïques, nous montrerons que l'établissement des courbes « mobilités des solutés-pH de la phase fixe aqueuse du système chromatographique », est extrêmement utile en analyse fonctionnelle (Chromato pH-graphie). On peut ainsi caractériser les divers types de fonctions ionisables d'une molécule, en ne mettant en jeu que quelques nanomoles de produit et le matériel très simple de la chromatographie de surface (couche mince de poudre de cellulose sans liant, feuille de papier). Ces essais peuvent être faits en même temps que ceux de la chromatographie fonctionnelle classique basée sur les associations « modifications chimiques-chromatographies » (Miller, Kirchner, *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 1107; Mathis, Ourisson, *J. Chromatog.*, 1963, **12**, 96; Mathis, *Ann. Pharm. Franc.*, 1965, **23**, 331; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 79; Peyron L., *Chim. Anal.*, 1970, **52**, 1384). Nous montrerons que les deux types d'essais peuvent être couplés et fournissent en analyse fonctionnelle des substances ionisables des données de grand intérêt (*C.R. Ac. Sci.*, 1975, **280**, série C. Signalons que l'association « modification chimique-chromato pH-graphie » permet même de mettre en évidence la présence de liaison hydrogène « forte » intramoléculaire chez un soluté.
En plus des possibilités qu'elles offrent en analyse fonctionnelle, la chromato pH-graphie et la chromatotitrigraphie permettent de préciser le mécanisme de séparation des substances ionisables. De plus, en prenant pour base les identités d'allure des courbes « mobilités des solutés-pH de la phase fixe ou teneur en substance ionisable de la phase mobile du système chromatographique » il est possible de classer en familles les solutés isomères à plusieurs groupes ionisables. Le classement ainsi obtenu est confirmé par la position des points expérimentaux de chaque soluté sur les (ou au voisinage des) droites « R_M-pK » pour une valeur de pH judicieusement choisie (de la phase fixe du système chromatographique). Les diagrammes « R_M-pK » des solutés permettent de distinguer les « effets inductifs » d'un substituant, des « effets de liaison hydrogène intramoléculaire » sur un groupe ionisable donné. Les résultats obtenus sont aisément interprétables car la phase fixe aqueuse est retenue par la cellulose et les séparations résultent d'un unique processus chromatographique (partage). Sauf cas exceptionnels, des méthodes similaires utilisant le gel de silice comme support chromatographique fournissent des résultats difficilement interprétables à cause de la simultanéité de processus chromatographiques (partage, adsorption). Des essais sont en cours pour appliquer les méthodes à des substances ionisables d'intérêt biologique.
(C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris).

Microparticules portant une phase greffée en liaison covalente et chromatographie en phase liquide,
par M. R. E. Majors.
L'emploi de colonnes remplies de particules de gel de silice poreux de diamètre inférieur à 10 micromètres et portant une phase organique greffée en liaison chimique covalente est à l'origine de progrès décisifs en chromatographie en phase liquide. Les réactions entre organochlorosilanes ou organoalkoxysilanes et gel de silice ont été étudiées en vue d'établir les conditions optimales de fixation de radicaux organiques. Des silanes non polaires, ainsi que des silanes à groupes polaires ont pu être fixées. Celles qui possèdent des groupes fonctionnels polaires sont les plus prometteuses et les remplissages de colonne obtenus ont été étudiés par spectroscopie infrarouge, analyse élémentaire et chromatographie en phase liquide. Des expériences d'élution par des phases mobiles de composition constante ou continuellement variable (gradient) permettent de mettre en évidence d'intéressantes corrélations entre la nature des fonctions de la phase liée et la rétention chromatographique des solutés avec des différences intéressantes dans la sélectivité. Les phases liées contenant des groupes fonctionnels du type amino, diamino et pyridyl sont celles qui donnent lieu à des interactions les plus sélectives avec les solutés polaires. La possibilité de faire varier en même temps les fonctions sur la phase liée et les caractéristiques de la phase mobile tendra à limiter le nombre des phases fixes en chromatographie. On discutera du rôle futur des phases liées à des microparticules sphériques et à des microparticules de forme irrégulière.
(Varian, Walton-on-Thames, Surrey, G.B.).

La technique de recyclage en chromatographie par perméation de gel : application à la séparation de diastéréoisomères ou de molécules de structures très proches,
par MM. J. Lesec et C. Quivoron.
La méthode du recyclage, appliquée à la chromatographie par perméation de gel permet d'améliorer d'une façon très efficace les performances de cette technique chromatographique. Nous avons entrepris par cette méthode, des recherches sur la séparation de petites molécules de volumes molaires très voisins. En particulier, nous avons réalisé la séparation de mélange de diastéréoisomères qui présentent des interactions moléculaires avec le solvant chromatographique et de mélanges d'isomères configurationnels. Les mécanismes qui conduisent à de telles séparations sont complexes et si l'effet stérique intervient très probablement pour une forte part, on ne peut exclure la participation d'interactions des solutés avec le support.
(Laboratoire de physicochimie macromoléculaire de l'Université Pierre-et-Marie-Curie, E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75005 Paris).

Basse pression et fine granulométrie en chromatographie en phase liquide à haute résolution. Application à la séparation de phénothiazines et d'acides carboxyliques,
par MM. M. Caude, J. P. Lefèvre et R. Rosset.
Chromatographie en phase liquide rapide n'est pas toujours synonyme de haute pression. On montre que le choix judicieux de certains paramètres tels que dimension des particules de phase stationnaire, longueur et diamètre des colonnes et débit de la phase mobile permet d'effectuer des séparations difficiles avec des colonnes *courtes* et par suite sous une pression de refoulement relativement faible ce qui entraîne d'importantes simplifications de l'appareillage voire autorise des séparations qui seraient impossibles autrement.
Deux exemples sont présentés, l'un en chromatographie d'adsorption : la séparation de trois phénothiazines sur silice, l'autre en chromatographie d'échange d'ions : la séparation d'acides carboxyliques (maléique, fumarique, acrylique et méthacrylique).
A cette occasion on montre comment il est possible en échange d'ions de mettre au point une séparation par le choix raisonné des différents paramètres : nature de la résine, choix de l'ion initial, nature et concentration de la phase mobile, longueur et diamètre de la colonne, débit, température.
Finalement les conditions de la séparation sont : résine échangeuse d'anions base forte 8-16 µm sous forme fluorure, colonne : longueur 10 cm, diamètre intérieur 4,8 mm (1/4); phase mobile : fluorure d'ammonium 4 M à pH 9; débit : 50 $ml.mn^{-1}$; pression : 90 bars; détection U.V. à 254 nm; durée de l'analyse : 30 mn.
Le problème de l'analyse quantitative de mélanges d'acide est également évoqué.
(Laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris).

Perspectives d'évolution de la chromatographie à très haute performance ou la nécessité d'une optimisation des paramètres expérimentaux,
par G. Guiochon, M. Martin et C. Eon.
Le développement de supports et d'adsorbants en particules extrêmement fines a permis d'atteindre aisément des performances considérables (plusieurs milliers de plateaux par minute, efficacité totale dépassant 50 000 plateaux).
La théorie de la chromatographie, prenant en compte à la fois les lois sur l'écoulement des liquides et l'effet de la vitesse en fluide mobile sur l'efficacité de la colonne montre comment l'emploi de pressions considérables n'est nécessaire que pour obtenir des performances comparables à celles des colonnes capillaires en chromatographie en phase gazeuse. Les analyses plus classiques peuvent se faire avec des colonnes courtes et des pressions modérées.
L'optimisation des conditions expérimentales est plus critique et plus importante qu'en chromatographie en phase gazeuse, mais elle est plus facile, à cause de l'incompressibilité des liquides. Il est alors possible de tracer des abaques généraux qui la facilitent.
(Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, 17, rue Descartes, 75005 Paris).

Préparation de phases pelliculaires à base de polyamides. Applications à diverses séparations,
par MM. G. Collet et J. L. Rocca.
Les auteurs présentent la réalisation simple de différentes phases pelliculaires à base de polyamides avec divers espacements de groupements fonctionnels actifs. Leurs propriétés mécaniques sont excellentes. Après discussion des principales caractéristiques chromatographiques, les auteurs proposent une relation linéaire entre le facteur capacité et le nombre des sites actifs.
(Laboratoire de chimie analytique III, Université de Lyon).

Utilisation du Sphérosil comme phase stationnaire pour la chromatographie liquide-solide à haute résolution. Application au contrôle de divers médicaments,
par MM. M. Caude et Le Xuan Phan.
Le Sphérosil (Rhône-Poulenc Industrie) est une silice entièrement poreuse en grains sphériques de surface spécifique comprise entre 10 et 1 000 m^2/g et qui existe dans diverses granulométries entre 5 et 40 µm.
Le Sphérosil XOA 600 utilisé a une surface spécifique de 550 m^2/g, un diamètre de pore de 83 Å, un volume poreux de 1,16 $ml.g^{-1}$ et des diamètres de grains nominaux de 5, 10, 20 et 40 µm.
Les caractéristiques de ce nouveau support pour la chromatographie d'adsorption ont été étudiées et il a été montré qu'il obéissait aux lois classiques de la chromatographie liquide. Diverses séparations de produits pharmaceutiques associées dans des médicaments sont présentées :
Séparation de trois phénothiazines, impuretés éventuelles de la chlorpromazine.

Séparation de la noscapine et de la prométhazine, principes actifs de sirops antitussifs (Nortussine par exemple) qui exigent un contrôle rigoureux, la noscapine figurant au tableau A.
Séparation de la mépyramine et du destromé thorphane (sirop antitussif Teletux par exemple).
Séparation des parahydroxybenzoates de méthyle et de propyle. (Ces deux produits sont utilisés comme conservateurs des solutés injectables par voie intramusculaire).
Séparation de l'amidopyrine et de la butazolidine (principes actifs de divers médicaments antirhumatismaux).
Séparation de la paraoxypropione, du méthylthiouracile et du phénobarbital (principes actifs de médicaments anti-hyperthyroïdiens, par exemple le Frenantol).
(Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris).

La chromatographie de partage à hautes performances : application à l'analyse de pesticides,
par M. M. Lemar et Mlle M. Viricel.
Les auteurs présentent une étude systématique de l'utilisation de colonnes en chromatographie liquide-liquide à hautes performances avec phases imprégnées pour la séparation d'amines et de composés organochlorés.
L'étude de l'influence du taux d'imprégnation permet de dégager les meilleures conditions de séparation, de reproductibilité et d'efficacité. Il a été possible de réaliser au préalable une étude en chromatographie sur couches minces afin de mettre au point le système chromatographique correct transposé ensuite en colonne.
L'application à la séparation des pesticides illustre la simplicité et l'intérêt de cette méthode par imprégnation qui est moins onéreuse que l'utilisation de supports greffés. Les résultats obtenus sur ces derniers supports sont également présentés.
(Laboratoire de chimie analytique III, Université de Lyon).

Obtention de colonnes à haute performance avec remplissage de supports à fines granulométries,
par MM. B. Coq et J. L. Rocca.
L'utilisation de supports à fines granulométries (5 à 10 microns) s'est considérablement développée. La haute résolution potentielle qu'ils sont susceptibles d'apporter a entraîné de nouveaux adeptes. Cependant le remplissage de telles colonnes nécessite une certaine pratique. Les procédés proposés présentent généralement un inconvénient majeur, celui de la régénération des colonnes après remplissages. Les auteurs, après discussion de cet aspect, proposent une méthode simplifiée et hautement efficace en performance et reproductibilité. Les auteurs abordent également le problème de l'élargissement des pics résultant d'effets externes à la colonne et comparent ensuite les qualités intrinsèques des différents types de supports.
(Laboratoire de chimie analytique III, Université de Lyon I).

Problèmes posés par l'utilisation de pompes du type piston en chromatographie liquide,
par MM. M. Martin, C. Eon et G. Guiochon.
On montre que l'établissement d'un régime stationnaire d'écoulement n'est pas instantané et dépend à la fois de la pression d'utilisation, du volume de liquide contenu dans le piston et de la compressibilité du solvant. Ceci est très préjudiciable à la reproductibilité des chromatogrammes lorsque deux pompes sont utilisées en parallèle et notamment lorsque l'élution se fait sous gradient de concentration. Des exemples numériques sont présentés et discutés.
(Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, 17, rue Descartes, 75005 Paris).

Application de la chromatographie d'adsorption à l'étude des tensions interfaciales adsorbant/solvant,
par M. C. Eon.
Le concept pseudothermodynamique de monocouche adsorbée permet de relier la force du solvant, telle que définie par Snyder, à la tension interfaciale du couple solvant/adsorbant. Dès lors la chromatographie d'adsorption s'avère être une méthode privilégiée en vue de l'étude des tensions interfaciales liquide/solide dont la détermination expérimentale directe est rendue impossible car l'interface ne se déforme pas. Ceci est confirmé par l'existence d'une excellente corrélation entre les données chromatographiques sur silice et les tensions d'adhésion déterminées à partir d'une méthode dérivée de la mesure des angles de contacts.
Ces résultats permettent en outre de prédire le comportement chromatographique de nombreux systèmes nouveaux.
(Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, 17, rue Descartes, 75005 Paris).

Aspects généraux de la chromatographie d'affinité : préparation des gels d'affinité,
par M. M. Dautrevaux.
La chromatographie d'affinité est une méthode particulière d'isolement des macromolécules, principalement des protéides, basée sur une interaction sélective de celles-ci avec leur ligand spécifique préalablement immobilisé sur un support insoluble. Le problème majeur à résoudre dans cette méthode porte sur le choix et la préparation du gel d'affinité constitué de la combinaison du support insoluble avec un ligand spécifique. Les supports les plus utilisés (Sépharose 4 B, Biogel) sont choisis en raison de leur grande porosité, les rendant accessibles aux macromolécules; ils doivent en outre posséder des fonctions chimiques susceptibles d'être facilement activées de façon à permettre la fixation aisée du ligand, être chimiquement stables en présence des réactifs et solvants normalement requis pour cette fixation et ne pas présenter d'interaction non spécifique avec les macromolécules soumises à cette méthode de fractionnement. Le ligand utilisé doit être spécifique de la macromolécule qu'on cherche à isoler : le choix de celui-ci tiendra compte non seulement de cette spécificité, mais aussi d'une possible affinité vis-à-vis d'autres macromolécules présentes dans le milieu ainsi que de la plus ou moins grande facilité de liaison au support; si le ligand est une petite molécule, on aura intérêt à le dégager stériquement du support en intercalant entre le support et lui un bras plus ou moins long. Les fonctions chimiques du ligand conditionneront le mode de liaison au support; si le ligand est polyfonctionnel, il faudra éviter d'utiliser pour cette liaison, les fonctions chimiques qui permettent l'interaction spécifique avec la macromolécule à séparer; les réactions chimiques nécessaires à la réalisation de cette liaison devront enfin être suffisamment douces pour respecter la structure du support.
(Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Médecine, Place de Verdun, Lille).

Possibilités de séparation en chromatographie d'affinité des substances naturelles macromoléculaires,
par M. R. L. Munier.
La chromatographie d'affinité est une chromatographie d'adsorption à très haute spécificité. Elle correspond à ce que les chromatographistes désignaient antérieurement sous le nom de chromatographie spécifique (Lederer E., *Actualités de Chimie Analytique*, Gautier, Malangeau, Pellerin, 1953, **3**, 47, Masson, Paris; Munier R.L., *Ibid*, 1967, **15**, 203). Elle peut en principe être appliquée à la séparation des molécules de faible masse moléculaire comme à celle des substances macromoléculaires. C'est au domaine de l'application aux macromolécules biologiques que nous nous intéresserons dans cet exposé. Dans sa conférence d'introduction M. le Professeur Dautrevaux a exposé les problèmes généraux de la chromatographie d'affinité des enzymes; nous n'y reviendrons pas sauf peut-être pour rappeler quelques notions particulières. En choisissant des exemples parmi les très nombreux travaux faits, nous discuterons des possibilités de séparation qu'offre la chromatographie d'affinité pour les divers types de substances naturelles macromoléculaires :
protéines ayant une affinité spécifique pour de petites molécules,
enzymes (interactions inhibiteurs-enzyme),
antigènes des types macromolécules (polyosides ou protéines) ou cellules, anticorps (interactions antigènes ou haptènes-anticorps),
polyosides ou oligosaccharides, glycoprotéines (interactions oses-oses),
acides nucléiques ou oligonucléotides à séquences de bases complémentaires (interactions par de multiples liaisons hydrogène).
La discussion des problèmes relatifs à l'adsorption spécifique d'une part, à l'élution spécifique et à l'élution non spécifique des macromolécules des adsorbats spécifiques d'autre part, seront abordés.
(C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris).

Chromatographie d'affinité des sérine protéases et de leurs inhibiteurs polypeptidiques,
par M. R. Acher.
Les sérine protéases constituent un groupe de protéases inhibées par le diisopropylfluorophosphate (DFP) avec blocage d'un résidu de sérine. Nombre d'entre elles présentent une similitude dans la séquence des acides aminés et surtout une similitude dans la conformation du centre actif. Néanmoins leurs interactions avec l'inhibiteur de Kunitz, polypeptide présent dans les tissus du bœuf et en particulier le pancréas, ne sont pas identiques et la chromatographie d'affinité permet non seulement l'isolement de certaines protéases mais aussi l'étude comparative des centres actifs des enzymes du groupe.
Trois séries d'expériences ont été réalisées :
1. Isolement de l'inhibiteur trypsique de l'ovaire par chromatographie d'affinité sur trypsine-Sepharose et démonstration de l'identité de cet inhibiteur avec celui du pancréas.
2. Isolement d'une « trypsine » bactérienne par adsorption d'affinité sur inhibiteur-Sepharose et comparaison du mécanisme d'action avec celui de la trypsine bovine.
3. Étude comparative des centres actifs du trypsinogène, des α, β, et Ψ trypsines, du chymotrypsinogène, de l'α-chymotrypsine et de l'élastase, par chromatographie d'affinité sur inhibiteur-Sepharose.
(Laboratoire de chimie biologique, Université Paris VI).

Progrès récents dans le domaine de la purification des enzymes inactivant les antibiotiques et du ribosome bactérien par chromatographie d'affinité,
par M. F. Le Goffic.
La chromatographie d'affinité est une méthode largement utilisée actuellement dans la purification de substances biologiques diverses. Nous développerons ici cette technique dans le but :
de purifier les pénicillinases et céphalosporinases impliquées dans la résistance des bactéries aux pénicillines et céphalosporines,
de purifier les enzymes responsables de la résistance des bactéries aux aminoglycosides,
de purifier un système biologique intègre complexe : le ribosome

bactérien et ses sous-unités 30 S et 50 S qui est le récepteur des aminoglycosides.
(E.N.S., 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05).

Isolement de la transcortine humaine par chromatographie d'affinité, par MM. M. Dautrevaux et F. Le Gaillard.
La transcortine est une protéine du sérum qui assure le transport sanguin du cortisol et de la corticostérone ; la transcortine a été isolée du sérum sanguin humain par chromatographie d'affinité suivie d'une purification par chromatographie sur hydroxy-apatite. Le gel d'affinité est préparé en couplant de la corticostérone, oxydée en 20 par l'acide périodique, au Sepharose 4 B par l'intermédiaire d'un bras formé de diaminopropylamine. Le gel d'affinité obtenu est stable et conserve la même activité après plus de 60 chromatographies ; il permet l'obtention de transcortine avec un rendement de 90 % par rapport au sérum de départ.
(Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Médecine, Place de Verdun, Lille).

Approche analytique des phénomènes d'affinité à l'aide de microtechniques de chromatographie et d'électrophorèse, par MM. M. Caron, A. Faure et P. Cornillot.
Dans cet exposé essentiellement pratique, sont comparées deux techniques d'affinité. Une microméthode de chromatographie en batch permet pour l'étude de macromolécules des résultats assimilables à ceux de la dialyse à l'équilibre. L'électrophorèse d'affinité assure sans perte de réactifs le mélange des phases liquides et solides et la séparation des molécules liées et libres et permet d'assurer leur dosage dans des conditions de sensibilité et de rapidité satisfaisantes. Deux applications expérimentales sont brièvement décrites. Plusieurs dérivés d'agarose présentent des possibilités différentes de dissociation des complexes formés. Celle-ci peut être obtenue partiellement par un champ électrique. Le dosage des molécules liées et libres fournit une mesure des interactions moléculaires observées.
Cette méthode permet d'étudier simultanément des microquantités de produits actifs dans des conditions expérimentales identiques pour les témoins et les échantillons dosés.
(Département de biochimie, U.E.R. de Bobigny, 74, rue Marcel-Cachin, 93000 Bobigny).

Chromatographie d'affinité de lipoprotéines-lipases, par MM. J. Étienne et J. Polonovski.
La chromatographie d'affinité a récemment permis de purifier les *lipoprotéines-lipases* (LPL) de diverses origines : LPL du lait de vache, de tissu adipeux, de plasma post-héparine et des membranes plasmiques d'hépatocytes. Le support choisi (selon la technique d'Olivecrona et Iverius) est *l'agarose* et le ligand spécifique de la LPL, lié au support de manière covalente, est *l'héparine*.
Les problèmes qui se posent concernent les différents types d'accrochage de l'héparine sur les divers supports et la spécificité de liaison entre les LPL et l'héparine.
(Laboratoire de chimie biologique, C.H.U. Saint-Antoine, Paris).

Actualités de chimie analytique

Les Actualités de chimie analytique 1975 organisées sous la direction de MM. J. A. Gautier, P. Malangeau et F. Pellerin et sous le patronage de la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France auront lieu le mardi 6 mai 1975 au Centre d'Études Pharmaceutiques de l'Université de Paris-Sud, 11, rue J.-B. Clément à Chatenay-Malabry (92290).
Le programme est le suivant :

9 h 30, C. Viel (C.N.R.S.) :
Colorimétrie des aldéhydes α-cétoniques et des desoxy-pentoses ; développements récents en analyse biochimique, pharmaceutique et alimentaire.
10 h 40, M. Massa (Montpellier) :
Spectrophotométrie par réflexion et fluorimétrie directe des chromatogrammes ; application à l'analyse pharmaceutique.
11 h 50, M. Hanock (U.L.B. Pharmacie, Bruxelles) :
Méthode de détermination des constantes d'acidité de médicaments.
13 h 00, Déjeuner.
14 h 45, MM. M. Guernet (Paris XI) et F. Pellerin (Rouen) :
Oxydiréductimétrie dans des solvants variés.
16 h 00, J. Tranchant (Centre de Recherches du Bouchet, Laboratoire de la Société Nationale des Poudres et explosifs) :
Connaissances théoriques minimales pour une bonne utilisation de la chromatographie en phase gazeuse.

Déjeuner : (Prix prévu 15 à 20 F). Inscription avant le 10/4/75 à M. F. Pellerin, Laboratoire de chimie analytique, Centre d'Études Pharmaceutiques, 11, rue J. B. Clément à Chatenay-Malabry (92290).

Journées de pharmacologie moléculaire

La Section de Bordeaux-Pau de la Société Chimique de France organise, les 28 et 29 avril 1975, à l'Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération à Talence, deux Journées de pharmacologie moléculaire. Ces Journées seront constituées par sept Conférences présentées, sur invitation, par des spécialistes qui feront un effort particulier pour donner un état actualisé des connaissances dans leur domaine propre, sans faire exclusivement appel à leurs travaux.
Le programme de ces Journées est le suivant :

Lundi 28 avril (à 14 heures)

M. C. Lussan (Université de Bordeaux II) :
Localisation de récepteurs spécifiques dans les membranes biologiques : modèles expérimentaux et techniques d'étude.
M. F. Le Goffic (Paris) :
Nouvelles techniques d'isolement des récepteurs des médicaments : possibilités et limitations.
M. J. Asselineau (Université Paul-Sabatier, Toulouse) :
Étude à l'aide de substances modèles de l'action des glycolipides bactériens sur l'animal.

Mardi 29 avril (à 9 heures)

MM. N. Dat-Xuong et M. Hospital (I.C.S.N. de Gif-sur-Yvette et Bordeaux) :
Structure et activité antitumorale de quelques nouveaux dérivés de l'ellipticine.
M. C. Paoletti (Institut de pharmacologie et de toxicologie, Toulouse) :
Pharmacologie rationnelle des agents antitumuraux : application aux ellipticines.

Mardi 29 avril (à 14 heures)

M. P. V. Huong (C.N.R.S., Bordeaux I) :
Liaisons hydrogène et énolisation dans les barbituriques.
M. J.-F. Biellmann (C.N.R.S., Strasbourg) :
Exemples d'interaction entre macromolécules et petites molécules : enzymes et coenzymes ; cas des déshydrogénases NAD (nicotinamides adonine dinucléotides).

Les personnes intéressées sont priées de joindre à la fiche d'inscription (page 51) deux enveloppes timbrées libellées à leur adresse, afin de simplifier le travail du Secrétariat. Deux correspondances ultérieures, à l'intention des participants, préciseront en effet tous les éléments pratiques nécessaires au bon déroulement de ces Journées. En ce qui concerne la réservation de chambres d'hôtel, il est évidemment demandé aux participants d'envoyer au plus vite leur fiche d'inscription, pour assurer la réservation dans un lieu commode d'accès, et aux conditions de prix souhaitées.
Les demandes d'inscription sont à adresser à : M. Michel Cazaux, Journées de pharmacologie moléculaire, 33405 Talence. Tél. : (56) 80.69.50 (227).

Section de Bordeaux-Pau

Séance du lundi 21 avril 1975

Le professeur Josef Michl (The University of Utah, Salt Lake City, U.S.A.) donnera une conférence intitulée :
Magnetic circular dichroism of π electron chromophores ; a future tool for the organic chemist ?
à 10 h 30, dans l'amphithéâtre de Botanique (3e tranche, avenue des Facultés), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence.

Séance du mercredi 30 avril 1975

M. J.-F. Biellmann (C.N.R.S., Strasbourg) présentera, à 14 heures dans l'amphithéâtre de chimie de l'Université de Bordeaux I (351, Cours de la Libération, Talence) une conférence intitulée :
Carbanions dérivés de thioéthers.

Section d'Orléans

Séance du jeudi 24 avril 1975

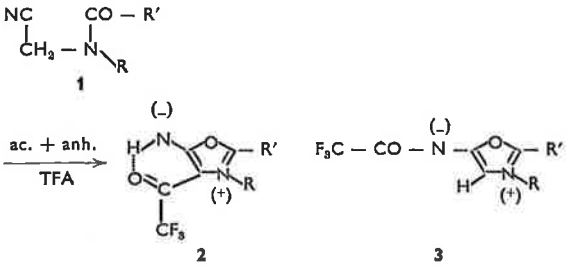
La réunion aura lieu, à 17 heures, dans l'amphithéâtre n° 3 de l'U.E.R. de sciences d'Orléans-la-Source. M. le Professeur P. Buri (Université de Genève) présentera une conférence intitulée :
Importance de la biodisponibilité des médicaments et intérêt des formes galéniques solides à libération contrôlée.

Section de Mulhouse

Séance du vendredi 25 avril 1975

La séance se tiendra, à 17 heures, dans l'amphithéâtre de l'École Supérieure de Chimie, 23, rue Alfred-Werner.
Les communications suivantes seront présentées :
Détermination de la structure d'imino-5 oxazolines mésoioniques trifluoracétylées par RMN du ^{13}C et par cycloaddition dipolaire-1/3, par D. Clérin, B. Meyer, J.-P. Fleury et H. Fritz.
L'hétérocyclisation des α-acylaminonitriles 1 par l'acide trifluoracétique (ac. TFA) et en présence d'anhydride trifluoracétique (anh. TFA)

conduit à des imino-5 oxazolines mésoioniques trifluoracétylées. Pour ces dérivés mésoioniques, deux structures ont été proposées : une structure C-trifluoracétylée **2** et une structure N-trifluoracétylée **3**.



Nous avons pu montrer que les spectres de RMN du ^{13}C en abondance naturelle ainsi que le produit de la cycloaddition dipolaire-1,3 avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle sont en accord avec la structure N-trifluoracétylée **3**.
(Laboratoire de chimie organique générale, École Supérieure de Chimie, 68093 Mulhouse Cedex).

Synthèse de promoteurs macromoléculaires. Préparation de copolymères séquencés polystyrène-polychlorure de vinyle,
*par Y. Vinchon * et G. Riess.*
En vue de préparer des copolymères séquencés poly(styrène-*b*-chlorure de vinyle), nous avons étudié la synthèse de polystyrènes comportant des groupes amorceurs peroxydes ou azoïques. De tels peroxydes macromoléculaires peuvent être obtenus en désactivant des polymères anioniques « vivant » mono- ou difonctionnels soit par l'oxygène selon une technique préconisée par (1) et (2), soit par le peroxyde de benzoyle *p,p'* bis bromométhylé.
Les conditions opératoires et les mécanismes réactionnels ont pu être précisés dans ces deux cas.
De façon analogue, nous avons examiné la formation de promoteurs macromoléculaires azoïques en désactivant des polystyrènes anioniques par l'azo-bis-isobutyronitrile. Ces amorceurs préparés par voie anionique permettent de déclencher la polymérisation radicalaire de monomères polaires tels que le chlorure de vinyle. Cette synthèse de copolymères séquencés par « voie anionique-radicalaire » combine ainsi les avantages de ces deux techniques de polymérisation.
(1) Sumitomo, *Chem. Corp. DRP Offen*, 1971, 2,009,066.
(2) J. Brossas et coll., *C.R. Acad. Sci.*, 1974, **278** C, 1031.
(Chimie macromoléculaire « Plastiques »).

Adsorption irréversible d'ammoniac sur une gamme de silico-aluminates poreux,
*par R. Wey, P. Dominiak * et R. Le Dred.*
L'adsorption irréversible d'ammoniac sur une gamme de silico-aluminates poreux a été étudiée. Des mesures quantitatives par spectroscopie infra-rouge et un dosage par électrode spécifique ont permis de déterminer quantitativement les diverses formes d'ammoniac fixées. Cette étude a été effectuée en fonction des températures de dégazage et de désorption.
(Laboratoire de chimie minérale générale).

Communiqués

Assemblée générale annuelle Caen 28, 29 et 30 mai 1975

L'Assemblée générale de notre Société se tiendra cette année à Caen dans les locaux de l'Université.

Le programme général (provisoire) est le suivant :

Mercredi 28 mai 1975

9 h 30, Assemblée générale.
Accueil par les autorités universitaires.
Rapport moral du Président.
Approbation des comptes de l'exercice 1974.
Remise des prix aux lauréats de la S.C.F.
11 heures, Conférence par le Professeur R. Huisgen (Institut für organische chemie der Universität München) :
Cycloaddition 2 + 2 par intermédiaire dipolaire.
14 h 15, Communications.
16 heures, Conférence par le Professeur Amelinckx (Université d'Anvers, Centre d'Études Nucléaires de Mol) :
Étude de défauts réticulaires par microscopie électronique, par transmission et par diffraction électronique.
18 heures, Réception par les autorités universitaires.

Jeudi 29 mai 1975

9 heures, Conférence par le Professeur A. R. Katritzky (University of East Anglia, Norwich) :
Les cycloadditions des bétaïnes hétéroaromatiques à six chaînons.
10 h 30, Communications.
14 h 15, Communications.
16 heures, Conférence par le Professeur Jean Tousset (Université de Lyon) :
Analyse des surfaces : méthodes neutroniques et E.S.C.A.
18 heures, Réception à l'Hôtel de ville.

Vendredi 30 mai 1975

9 heures, Conférence par le Professeur M. Tishler (Wesleyan University, Connecticut).
9 heures, Communications.
10 h 30, Conférence par le Professeur Hagenmuller (Université de Bordeaux-Talence) :
Le vecteur hydrogène.
11 h 30, Séance de clôture sous le haut patronnage de M. le Ministre de l'Industrie et de la Recherche.
13 heures, Banquet dans la Salle de l'Échiquier de Normandie.

Division de chimie analytique

Pour rendre hommage à son fondateur, le Professeur Gaston Charlot, la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France organise en mars 1976, une rencontre sur le thème suivant :
Application des méthodes de la chimie analytique générale à divers secteurs de la chimie.
Les exposés et discussions devront avoir pour but d'illustrer les possibilités qu'offre le raisonnement analytique (acido-basicité, complexes, oxydo-réduction, chromatographie, réactions électrochimiques, extraction, solvants, etc...) pour résoudre des problèmes variés en chimie (synthèse, métallurgie, biochimie...).
La réunion aura lieu dans la région parisienne. Il est prévu deux journées de communications et une journée de conférences. Le programme provisoire paraîtra en novembre 1975.
Les personnes qui désirent présenter des communications doivent contacter Mme Bauer, Secrétaire de la Division de chimie analytique, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris.

Groupe de radiochimie analytique

Le Groupe de radiochimie analytique de la Division organise le vendredi 10 et le samedi 11 octobre 1975 à Clermont-Ferrand, des *Journées de radiochimie analytique en biologie.*
Les thèmes de ces journées sont :
1. *Mises au point analytiques à l'aide de radiotraceurs.*
2. *Analyses par compétition (notamment l'analyse radioimmunologique).*
3. *Analyses par radioactivation.*
La réunion se tiendra dans les bâtiments des Facultés de Médecine et de Pharmacie en même temps que les 5e Journées médicales et pharmaceutiques de Clermont-Ferrand.
Pour la participation à ces Journées et pour la présentation de communications (envoyer un résumé d'une page dactylographiée), il est demandé de s'inscrire *avant le 15 juin 1975* auprès de M. J. A. Berger, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Place Henri-Dunant, B.P. 38, 63001 Clermont-Ferrand Cedex.

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Ah-Kow Guy (MM. Paulmier et Morel).
Akçatel Parseh (MM. Monnerie et Jasse).
Badet Bernard (MM. Julia et Horeau).
Barbot Francis, chercheur (M. et Mme Miginiac).
Barnier Jean-Pierre, docteur ès sciences (MM. Conia et Leperchec).
Barrault Joël, attaché de recherches C.N.R.S. (MM. Maurel et Guisnet).
Mme Bastard Josette, assistant (MM. Decodis et Wakselman).
MM. Beauloye Michel, docteur en médecine (MM. Horeau et Jevis).
Benoit Patrice, chimiste (MM. Collignon et Bourguignon).
Bianchi Daniel, docteur (MM. Teichner et Pajonk).
Blaton Norbert, docteur ès sciences (MM. Glibert et Vautiggelen).
Braunstein Pierre, docteur ès sciences (MM. Dehand et Rohmer).
Bureau Jean, ingénieur (MM. Horeau et Ducret).
Cabon Jean-Yves (Mme Courtot et M. l'Her).
Capron (MM. Paulmier et Morel).
Mme Cerutti Michelle, assistant (MM. Cerutti et Camelot).
Mlle Cerveau Geneviève, docteur-ingénieur (MM. Corriu et Colomer).
Mme Cossu Michèle, assistant (MM. Horeau et Ducret).
MM. Couturier René, ingénieur de recherches (MM. Tranchant et Paquer).
Dauzonne Daniel, attaché de recherche C.N.R.S. (MM. Royer et Demerseman).
Mme Davin Éliane, assistant (MM. Kister et Dou).
MM. Daza-Jurado, Jaime, Léon, chimiste (Mmes Ruasse et Bienvenue).
Diatta Luc, technicien (MM. Cavé et Pascal).
Defossé Camille, licencié sciences (MM. Canesson et Léonard).
Dreyfus Thierry, ingénieur (Mme Devaud et M. Maréchal).

Mme Durgeat Marguerite, technicien C.N.R.S. (Mlle Billet et Mme Heitz).
MM. François Alain, maître ès sciences (MM. Cachet et Vandamme)
Froyer Gérard, maître sciences (MM. Champetier et Sekiguchi).
Géhénot Alain, chef laboratoire (MM. Horeau et Gachon).
Granet Robert, ingénieur technicien commercial (M. Piekarski et Mme Dusart).
Grigorios Ntokos, docteur ès sciences physiques (MM. Kokkinos et Horeau).
Guillevic Gildas (MM. Cueilleron et Cohen-Adad).
Hamon Jean-François, ingénieur (MM. Bram et Wakselman).
Henrio Guy, chercheur (MM. Paulmier et Morel).
Iratçabal Pierre, assistant (Mme Grenier-Loustalot et M. Metras).
Mme Jacques Thérèse, professeur agrégée (M. Cadiot et Mlle Soulié).
MM. Josse Alain, docteur-ingénieur (MM. Legrand et Stavaux).
Jost Roland, docteur ès sciences (MM. Sommer et Rimmelin).
Kiennemann Alain, assistant (MM. Deluzarche et Kieffer).
Kpoton Agapit, docteur (MM. Corriu et Colomer).
Langlois Yves, docteur sciences physiques (MM. Janot et Potier).
Larcher Félix, ingénieur (MM. Corriu et Royo).
Later Roger, maître assistant (MM. Badinand et Quincy).
Letourneux Jean-Pierre, docteur chimie organique (MM. Tirouflet et Gautheron).
Maire Gérard, ingénieur-chimiste (MM. Gachon et Horeau).
Marazano Christian (MM. Longevialle et Lusinchi).
Markarian Gérard (MM. Monti et Santelli).
Martin Jacques, maître de conférences (MM. Mollier et Braillon).
Maudet Daniel (M. Piekarski et Mme Dusart).
Mélardi Mohammad Réza, assistant (MM. Ferroni et Galea).
Mlle Nedjar Bellara, assistant (MM. Hérault et Hamdi).
M. Nguyen Cong Duc, directeur recherches (MM. Horeau et Michel).
Mlle Nivert Chantal, ingénieur de recherches (M. et Mme Miginiac).
Mlle Novo Nicole (MM. Torri et Geribaldi).
Mme Oberlin Agnès, maître de recherches (MM. Albert et Rollin).
Mlle Pequignot Françoise, assistant (M. et Mme Bastick).
MM. Porte Louis, assistant (MM. Tranquard et Coffy).
Pucci Bernard, ingénieur (MM. Jacquier et Pietrasanta).
Quet Christian, attaché de recherches (MM. Imelik et Bussière).
Reboul Jean-Pierre, assistant (MM. Cristau et Soyfer).
Renard Gilbert, ingénieur E.N.S.C.M. (MM. Cristol et Coste).
Rey Christian, assistant I.N.P. (MM. Montel et Trombe).
Rizzi Michel, docteur (MM. Cachet et Vandamme).
Mme Rougny Annie, assistant (MM. Daudon et Basinand).
MM. Sainson Claude, assistant (MM. Rollin et Chenault).
Samaté Dorosso Abdoul (MM. Corriu et Lanneau).
de Saqui-Sannes Gilbert, maître de conférences (M. Lattes et Mlle Rivière).
Schmitt François, ingénieur chimiste (MM. Hatterer et Kessler).
Subira Franck, assistant (MM. Polton et Vairon).
Sueur Stéphane, assistant (MM. Tridot et Brémard).
Taghavi Bagner (MM. Horeau et Michel).
Mlle Titeux Françoise, assistant (MM. Levy et Le Men-Olivier).
MM. Tran Minh Duc, maître assistant (MM. Tousset et Porthault).
Vaultier Michel, docteur (MM. Carrié et Hamelin).
Vibet Alain (MM. Perrier et Burgut).
Vignalou Jean-René, assistant (MM. Tranquard et Coffy).

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Caen

Séance du jeudi 17 octobre 1974

Présidence : M. N. Lozac'h, *Président.*

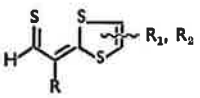
Au cours de cette réunion le Professeur R. L. Burwell Jr, (Northwestern University, Evanston, U.S.A.) a prononcé la conférence suivante : *Modification de gels de silice comme adsorbants et catalyseurs.*

Séance du jeudi 12 décembre 1974

Présidence : M. N. Lozac'h, *Président.*

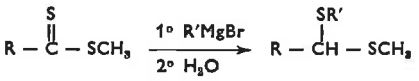
Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées :

Synthèse de thioaldéhydes α-éthyléniques,
par H. Davy et J. Vialle.
En additionnant une molécule de dithiole-1,2 thione-3 non substituée en position 5 avec une molécule de cétone ou d'ester α-acétylénique, on obtient avec des rendements supérieurs à 50 % des thioaldéhydes α-éthyléniques.

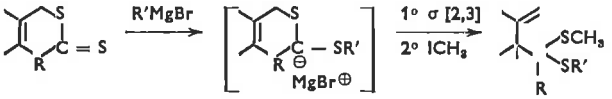


Ce sont des solides brun vert, bien cristallisés, suffisamment stables pour être purifiés par chromatographie. Le déplacement chimique du proton thioaldéhydique, en R.M.N., est de 10,7 à 11 ppm.
(Laboratoire des composés thioorganiques, E.R.A. 391, 14032 Caen Cedex).

Addition thiophile de quelques organomagnésiens aliphatiques sur les dithioesters δ-méthyliques ou δ-allyliques ; synthèse de dithioacétals de cétones β-insaturées par sigmatropie [2,3] des carbanoïdes intermédiaires,
par L. Léger et M. Saquet.
L'étude de la réaction des organomagnésiens aliphatiques et des dithioesters dans le tétrahydrofuranne à — 20 °C nous a permis de réaliser l'addition thiophile du réactif de Grignard sur le groupement thiocarbonyle et, après hydrolyse ou alkylation, de synthétiser les *gem*-dialkylthioalcanes dissymétriques avec de très bons rendements.



L'addition thiophile quantitative des organomagnésiens sur les dithioesters S-allyliques permet de préparer des carbanions (ou carbanoïdes) en α des deux atomes de soufre, dont le réarrangement sigmatropique suivie de méthylation conduit aux dithioacétals de composés carbonylés β-insaturés, mettant en évidence leur intérêt synthétique.

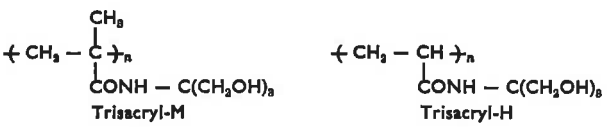


(Laboratoire de chimie organique du Professeur A. Thuillier, E.R.A. 391, Université 14032 Caen Cedex).

Analyse R.M.N. des spectres ^1H des dichlorocyclopentènes symétriques,
par B. Lemarié et M. C. Lasne.
L'analyse R.M.N. du proton des dichloro-1,2 cyclopentène, dichloro-4,4 cyclopentène, dichloro-3,5 cyclopentène *cis* et *trans* a permis d'obtenir toutes les constantes de couplage avec leur signe (à l'exception du couplage géminal pour le dichloro-4,4 cyclopentène).
L'étude de la variation des constantes de couplage avec la position des atomes de chlore nous a permis de préciser la conformation de chaque composé.
(Laboratoire de spectroscopie moléculaire II et Laboratoire de chimie organique (A. Thuillier), 14032 Caen Cedex).

Étude des vibrations ν(CH) de quelques monofluoroéthanes deutériés par spectroscopie d'absorption infrarouge,
par O. Saur, J. Travert, J. C. Lavalley et R. Romanet.
L'étude du spectre du composé CD_3CH_2F dans la région 3 100-2 800 cm^{-1} met en évidence une forte interaction par résonance de Fermi entre la vibration fondamentale $\nu_s(CH_2)$ et l'harmonique $2\delta(CH_2)$. Cette étude jointe à celle du spectre du composé CH_3CD_2F permet l'interprétation du spectre de CH_3CH_2F dans cette région spectrale. L'étude des spectres des composés CD_3CHDF ($\nu(CH) = 2\,950\ cm^{-1}$) et CD_2HCD_2F ($\nu(CH) = 2\,973\ cm^{-1}$ et $2\,957\ cm^{-1}$) permet la détermination des constantes de force, des longueurs et des énergies de dissociation des différentes liaisons CH du fluorure d'éthyle. De plus le composé CD_2H — CHDF permet de mettre en évidence les couplages entre les vibrations ν(CH) des groupements méthyle et méthylène.
(Laboratoire de chimie générale, U.E.R. de Sciences, Caen.)

Emploi des trisacryls dans la préparation de nouveaux dérivés insolubles de la trypsine et de la chymotrypsine,
par E. Brown, M. Loriot et J. Touet.
Dans le but de préparer de nouveaux dérivés insolubles de la trypsine et de la chymotrypsine, nous avons cherché à synthétiser un nouveau type de polyol très hydrophile, susceptible de propriétés voisines de celles des polysaccharides tels que le séphadex et l'agarose, tout en étant plus stable et meilleur marché.
Ces nouveaux polymères, appelés trisacryls, répondent aux formules **1** et **2** et se présentent sous la forme de gels :



Trisacryl-M **7** — **Trisacryl-H** **2**

L'immobilisation, au moyen d'un agent réticulant bifonctionnel (bromure de cyanogène ou glutaraldéhyde), de la trypsine ou de la chymotrypsine sur ces nouveaux supports, fournit des dérivés insolubles enzyme/support doués d'activité enzymatique élevée.
(Laboratoire de synthèse totale de produits naturels, E.R.A. n° 394, Route de Laval, BP 535, 72017 Le Mans Cedex.)

Transposition de quelques oxa-1 spiro[2.3]hexanes,
par M. L. Leriverend.
On étudie les transpositions variées que subissent, en présence d'acide de Lewis, des oxa-1 spiro[2.3]hexanes, diversement substitués sur le carbocycle.
(Laboratoire de synthèse organique, Professeur Y. Noël, Université, 14032 Caen Cedex.)

Section de Montpellier

Réunion du vendredi 13 décembre 1974

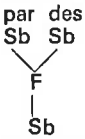
Présidence : M. Corriu

Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées :
Solvolyse de pentaarylantimoine dans le 2-octanol,
par G. F. Lanneau *, R. J. Wikholm ** et W. E. McEwen **.

La cinétique de solvolyse des tétraphényltolylantimoine, tétraphényl-*p*-méthoxyphénylantimoine, tétraphényl-*m*-chlorophénylantimoine a été étudiée, à différentes températures, dans le 2-octanol. Les constantes de pseudo-1er-ordre varient en fonction de σ, avec $\rho = +1.12$. L'analyse des résultats selon la méthode des réactions parallèles du 1er ordre, plus les paramètres d'activation, suggère une assistance nucléophile à la rupture de la liaison carbone-métal. Dans le cas de substituant fortement donneur, une participation électrophile de l'alcool favorise le départ du carbanion le moins stable. L'addition d'alcoolate conduit à des réactions du 2e ordre, montrant la formation d'un complexe « ate » dans le milieu.
(* Laboratoire des organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex, ** Department of Chemistry, University of Massachusetts, Amherst-01002 (U.S.A.).)

Structure cristalline et moléculaire de $NaSb_3F_{10}$,
par R. Fourcade *, E. Philippot ** et G. Mascherpa *.

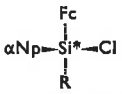
Une série de phases de formule MSb_3F_{10} (M = alcalin, ammonium et thallium) a été mise en évidence dans les systèmes SbFj-MF. Une étude par diffraction de rayons X et microscopie électronique a été effectuée sur $NaSb_3F_{10}$. Ce composé est hexagonal de groupe d'espace non centrosymétrique $P6_3$ avec les paramètres $a = 8{,}285$ (3) Å, $c = 7{,}600$ (3) Å et 2 motifs formulaires par maille.
La structure est caractérisée par l'existence perpendiculairement à l'axe *c* de couches d'octaèdres SbF_5E déformés et reliés entre eux par des ponts à fluor asymétriques Sb-F...Sb et symétriques



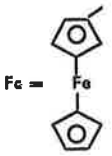
Les cations sodium situés entre les couches assurent la cohésion dans la maille pour l'intermédiaire des fluors disposés selon un antiprisme autour du sodium.
Les environnements de l'antimoine et du fluor de pont symétrique sont analysés en fonction de l'existence de paires électroniques libres sur ces atomes et comparés aux structures des fluoroantimonates III voisins MSb_2F_7 et MSb_4F_{13}.
(* Laboratoire des acides minéraux L.A. n° 79, ** Laboratoire de chimie des matériaux, E.R.A. 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier.)

Problème du cation siliconium. Préparation et racémisation de quelques α-ferrocényl chlorosilanes,
par R. Corriu, F. Larcher et G. Royo.

Des α-ferrocényls chlorosilanes optiquement actifs ont été synthétisés :



R = Me, iPr, t-Bu, Ph, Ph p-CH_3, Ph p-OCH_3



Malgré la stabilité particulière des ions α-ferrocényls carboniums, nous n'avons pas observé l'analogue dans la série siliciée. La racémisation s'effectue avec extension de la coordination et intervention de deux molécules d'agent racémisant.
(Laboratoire des organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier).

Section de Mulhouse

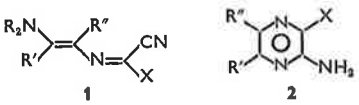
Séance du vendredi 8 novembre 1974

Présidence : M. Portes, *Président.*

Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées :

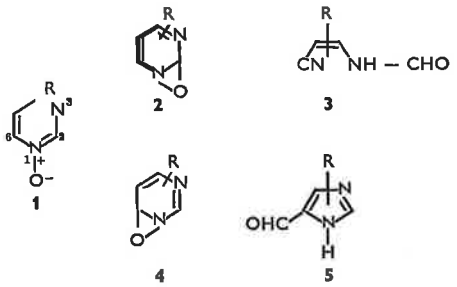
Étude cinétique et spectroscopique des molécules d'halogène en phase gaz excitées dans des conditions adiabatiques par éclair,
*par J. Faure, et J. Schultz **
La photolyse par éclairs peut être utilisée pour réaliser, dans des halogènes sous pression réduite, des sauts de température (T-jump). En effet, les études de photodissociation des halogènes ont fait apparaître des phénomènes que l'on attribue aux « états chauds » des molécules. Dans l'état électronique fondamental, des hauts niveaux vibroniques sont atteints. Le retour à l'état d'équilibre thermodynamique obéit à une loi cinétique inhabituelle et différente de celle de la photorecombinaison.
Un aspect particulier des transitions partant des premiers niveaux vibrationnels a été mis en évidence.
Nous supposons actuellement avoir affaire à un processus de transfert d'énergie par collision entre deux molécules respectivement dans des états $v'' = 0$ et $v'' = 1$. Le comportement spectroscopique au cours du temps présente des particularités que nous avons interprétées en terme d'échange d'énergie vibrationnelle au cours des collisions.
(Laboratoire de photochimie générale, Équipe de Recherche Associée au C.N.R.S., n° 386, École supérieure de chimie, 3, rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex.)

Nouvelle synthèse univoque d'amino-pyrazines,
par M. Lang et J. P. Fleury.
Les N,N-dialkylamino-4 aza-2 diènes **1** (R = alkyl), obtenus à partir d'ènamines et de dérivés isonitrosomaloniques tosylés subissent par action de l'ammoniac une transamination. Les amino-4 aza-2 diènes **1** (R = H) ainsi formés se cyclisent en amino-pyrazines **2** substituées de façon univoque en position 5 et 6.



Ces pyrazines sont des précurseurs importants dans la synthèse de ptéridines et en particulier de cyclo alcéno [6,7] ptéridines.
(Laboratoire de chimie organique générale, École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex).

Isomérisations photoinduites de pyrimidine-N-oxydes,
*par P. Martz * et J. Streith.*
L'excitation photonique de pyrimidine-N-oxydes **1** déclenche des processus de transposition vers des ène-amino-nitriles **3**, de configuration *cis*, et (ou) vers des imidazoles **5**. La formation de ces deux types d'isomères s'explique aisément si l'on admet, comme première étape, une électrocyclisation 1,3-dipolaire photoinduite vers C-2 et (ou) vers C-6, conduisant respectivement aux oxaziridines **2** et **4**.



L'usage d'un modèle quanto-mécanique permet de prévoir de façon satisfaisante le degré de régiospécificité de l'électrocyclisation vers C-2 ou vers C-6, en fonction à la fois de l'atome d'azote N-3 et de la nature et de la position du substituant R.
(Laboratoire de photochimie organique (L.A. 135), École Supérieure de Chimie de Mulhouse 68093 Mulhouse Cedex.)

Section de l'Ouest

Séance du mercredi 17 avril 1974

Présidence : M. P. Courtot

Le Professeur J. Levisalles, de l'Université de Paris VI a prononcé le 17 avril 1974, à la Faculté des Sciences de l'Université de Bretagne Occidentale à Brest, une conférence intitulée :
Stéréochimie et synthèse totale du carotol.

Section de Reims

Séance du mardi 21 mai 1974

Présidence : Mme D. Laforgue

Au cours de cette réunion, qui a eu lieu à la Faculté des Sciences de Reims, Mme A. Babloyantz (Université de Bruxelles) a prononcé la conférence suivante :

Structures dissipatives et leurs applications aux problèmes biologiques.
On étudie des systèmes ouverts éloignés de l'état d'équilibre thermodynamique et sièges de réactions chimiques obéissant à des cinétiques non linéaires. Sous certaines conditions, on montre que, suite à l'instabilité des états stationnaires proches de l'équilibre thermodynamique les propriétés macroscopiques de ces systèmes subissent des changements importants tels que l'apparition d'organisations spatiales ou temporelles et la formation d'états stationnaires multiples. Ces phénomènes s'étudient dans le cadre de la théorie des structures dissipatives. Celles-ci peuvent apparaître dans des systèmes biologiques les plus divers tels que :
processus excitables,
systèmes excitables,
problèmes du développement,
évolution prébiotique.

Séance du vendredi 24 mai 1974

Présidence : M. J. Le Men

Au cours de cette réunion, M. Lukacs (I.C.S.N., Gif-sur-Yvette) a prononcé la conférence suivante :

Applications de la R.M.N. du ^{13}C.
L'intérêt de la spectrométrie de R.M.N. du ^{13}C est illustré par des exemples de déterminations de structures de substances naturelles.

Séance du mercredi 5 juin 1974

Présidence : M. J. P. Pète, *Président.*

Au cours de cette réunion, M. J. P. Schirmann a prononcé une conférence intitulée :

Aspect scientifique d'une recherche industrielle.
On parle souvent d'une valorisation de la recherche. On entend par là : « valorisation matérielle » d'une recherche fondamentale qui fournit des résultats dont on peut espérer qu'ils débouchent sur le plan industriel. Il est beaucoup plus rare de parler d'un processus inverse que l'on pourrait appeler « valorisation intellectuelle » d'une recherche appliquée, fournissant des résultats dont l'intérêt déborde largement le cadre limité de l'application et se double d'un intérêt scientifique certain qui peut amener à son tour à des découvertes d'intérêt industriel. Au cours de l'exposé on montrera les résultats de recherches faites dans cet esprit et les avantages que le chercheur industriel peut en tirer tant sur le plan de sa culture scientifique que sur le plan de son efficacité en matière de progrès technique.

Section de Toulouse

Séance du vendredi 31 mai 1974

Présidence : M. J. Laroche, *Président.*

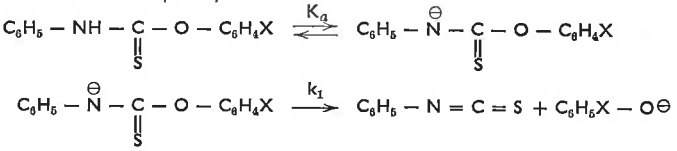
Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées :

Application de la chromatographie par perméation de gel à l'étude des réactions de condensation,
par B. Feurer, M. Richard et A. Gourdenne.

La chromatographie par perméation de gel est décrite en tant que technique d'analyse de la distribution des masses moléculaires des polymères.
Les différents paramètres influant sur la résolution des chromatographes couramment utilisés, sont énumérés. Les plus importants sont la nature de la phase stationnaire, la température, la pression, le mode de détection, la qualité du solvant, la configuration et la conformation des macromolécules.
La méthode générale de traitement des données est présentée, et la validité de la loi de calibration universelle de Benoit discutée.
Le rôle des interactions polymère-solvant fait l'objet d'un intérêt particulier. En effet, la solvatation intense des espèces à éluer accroît fortement leur volume hydrodynamique et conduit à des résultats erronés. Par contre, elle permet la détection analytique de molécules de bas poids moléculaire, et rend alors possible l'étude de la cinétique des réactions de condensation.
(Laboratoire de physico-chimie des hauts polymères E.N.S.C.T.).

Mise en évidence d'un mécanisme E 1 cB par voie cinétique,
par G. Sartore, M. Bergon** et J.-P. Calmon**.*

Un mécanisme E 1 *c*B est proposé pour l'hydrolyse de phénylthionocarbamate de phényle :



Plusieurs arguments sont en accord avec ce schéma et permettent notamment d'écarter sans ambiguïté la possibilité d'un mécanisme $B_{Ac}2$:
1. la mise en évidence de la formation d'isothiocyanate de phényle,
2. les variations des constantes de vitesse observées en fonction du pH vérifient l'équation de vitesse

$$k_{obs} = \frac{k_1 K_a}{K_a + a_H}$$

3. la valeur relativement élevée du paramètre q de l'équation de Hammett obtenue à partir des effets de substituants sur le groupe partant :

$$\log \frac{k_{obs}}{OH^-} = 3{,}0\ \sigma + 4{,}07,$$

4. l'entropie d'activation positive ($\Delta S^{\ddagger} = 10{,}8$ cal.mole^{-1} l^{-1} pour X = H) conforme à une étape déterminante unimoléculaire,
5. l'absence de catalyse basique générale en accord avec la formation d'un anion par un prééquilibre rapide.
(Laboratoire de synthèse et physicochimie organique, Université Paul-Sabatier et ** Laboratoire de chimie de l'E.N.S. Agronomique, I.N.P. de Toulouse).*

Demandes et offres diverses

Bibliothèque scientifique recherche :
Beilstein Handbuch (traité de base, supplément 1 et supplément 2).
Theilheimer Synthetic Methods of Organic Chemistry (volumes 1 à 28).
Organic synthesis.
Journal of Organic Chemistry (depuis les années 50).

Journal of Medicinal Chemistry (depuis volume 1).
Journal of American Chemical Society.
Journal of Heterocyclic Chemistry (depuis volume 1).
Écrire à Soc. Chim. n° 216.

A vendre :
Bull. Soc. Chim. 1958 à 1972. Écrire à Soc. chim. n° 217.

Technicien supérieur en analyse biologique et biochimique (D.U.T.), 25 ans, D.O.M., cherche emploi. Écrire à J. M. Sénèque, 1, rue Cousin, 76000 Rouen.

J. F. maîtrise biochimie C.N.R.S. 2 B I.T.A. cherche poste en biochimie C.N.R.S. T.T.A. I.B. 3 A. Écrire à Mme Brodzki, 6, rue Vlaminck, Grigny 2.

A vendre :
Bull. Soc. Chim. 1962 à 1967 compris. Écrire à : B. Malleray, 51, rue Decamps, 75016 Paris.

Journée de pharmacologie moléculaire
Bordeaux, 28 et 29 avril 1975

Fiche d'inscription

NOM et Prénom : Mme, Mlle, M. (1) .....

Laboratoire Universitaire (2) .....

.....

Société (2) (3) .....

.....

— participera aux Journées de pharmacologie moléculaire organisées par la Société Chimique de France (Section de Bordeaux-Pau), les 28 et 29 avril 1975 à l'Université de Bordeaux I.

— arrivera à Bordeaux (1) : en automobile .....

en avion (4) .....

en train (4) .....

— s'occupera lui-même de son logement (1).
— demande aux organisateurs de lui réserver une chambre (1) d'hôtel

(prix approximatif petit déjeuner compris .....)

pour la (ou les) nuit(s) .....

— joint à ce bulletin deux enveloppes timbrées et libellées à son adresse.

(1) *Rayer la mention inutile.*
(2) *Nom et adresse.*
(3) *Il est demandé aux membres de l'Industrie une participation de 50 F par personne, à adresser avec la présente fiche, sous forme d'un chèque au nom de la Société Chimique de France (en indiquant sur la partie correspondance : journées de pharmacologie moléculaire).*
(4) *Préciser heure d'arrivée et provenance.*

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., Mme, Mlle * (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 1975 DES MEMBRES DE LA S.C.F.

PERSONNES PHYSIQUES (*)

— Cotisation individuelle Souscription à l'Actualité Chimique	F 100	☐ (**)
— 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 biochimie)	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 3e cycle peuvent bénéficier d'un tarif préférentiel (F 75) 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).

Directeur de la publication : Lucien Ducret, rédacteur en chef.
Imprimerie Durand, 28600 Luisant, France (1975).

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 10 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 10 F.

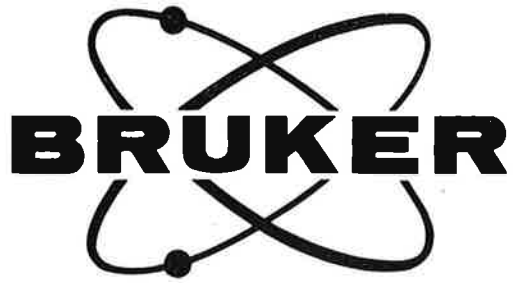
Partie réservée à la Société Chimique de France (à ne pas remplir)

Ancienne adresse .....

.....

.....

Ancienne référence ..... Nouvelle référence .....



R.P.E.

*

ER-10

Minispectromètre RPE
entièrement automatisé
à la portée de tous les laboratoires.

* (Spectre du D.P.P.H. en solution dans le benzène dégazé).

Veuillez m'adresser une documentation sur vos spectromètres RPE :

- ☐ MINISPEC ER 10
- ☐ Spectromètre de recherche ER - 200
- ☐ Spectromètre de recherche ER - 420
- ☐ Spectromètre ER - 420 ENDOR
- ☐ Spectromètre ER - 420 avec calculateur

Nom : .....

Fonction : .....

Adresse : .....

.....

Téléphone : .....

BRUKER SPECTROSPIN S.A.

34, rue de l'Industrie, 67160 WISSEMBOURG - Tél. (88) 94-05-10