

Analyses des livres reçus

Highlights of organic chemistry,
par W. J. Le Noble,
publié par Marcel Dekker, New York, 1974 ; 976 p. ; \$ 19.50.

La chimie organique tant théorique qu'expérimentale est en constante évolution. Si un traité destiné à des étudiants des 1^{er} et 2^e cycles conserve un caractère d'actualité relativement longtemps, les ouvrages destinés aux étudiants du 3^e cycle et aux chercheurs vieillissent très vite. C'est pourquoi la parution d'un volume de cette 2^e catégorie doit être considéré avec intérêt et juger notamment d'après les résultats récents qui y sont exposés.

Nous pouvons considérer que l'ouvrage présent est constitué de deux parties distinctes. La première partie traite de la « chimie organique structurale » tandis que la deuxième partie concerne « les intermédiaires de réactions ». L'énumération des différents sujets abordés ainsi que le nombre de références jointes permet de se rendre compte de l'importance du volume :

1. Concepts élémentaires en chimie (19 réf.).
2. Techniques instrumentales en chimie organique (87 réf.).
3. Notes sur la nomenclature et la bibliographie (27 réf.).
4. Théorie structurale (15 réf.).
5. Stéréochimie (44 réf.).
6. Analyse conformationnelle (87 réf.).
7. Contrainte et empêchement stériques (97 réf.).
8. Résonance (22 réf.).
9. Aromaticité (378 réf.).
10. Composés organométalliques (63 réf.).
11. Isomérisation de valence (75 réf.).
12. Tautomérie (29 réf.).
13. Photochimie (98 réf.).
14. Règles de Woodward-Hoffmann (175 réf.).
15. Intermédiaires de réactions : considérations générales (19 réf.).
16. Carbènes (201 réf.).
17. Nitrènes (93 réf.).
18. Radicaux libres (160 réf.).
19. Benzynes (96 réf.).
20. Ions carboniums (311 réf.).
21. Intermédiaires voisins des ions carboniums (110 réf.).
22. Carbanions (75 réf.).
23. Complexes (51 réf.).
24. Intermédiaires divers (sulfènes, diazènes, oxygène singulet, électrons solvatés, petits cycles oxygénés, ...) (158 réf.).

Nous pouvons regretter que l'aspect purement synthétique soit négligé, mais ceci est compensé par l'intérêt certain des sujets exposés qui couvrent bien les deux thèmes centraux (structure et intermédiaires) de l'ouvrage. La bibliographie s'arrête à 1972, le caractère d'actualité des mises au point n'est donc pas contestable.

Ce traité de chimie avancée prend donc valablement le relais de ses prédécesseurs pour mettre à la disposition des enseignants et des chercheurs les acquisitions récentes en chimie organiques.

D. Bernard.

Compléments au Nouveau Traité de chimie minérale
P. Pascal, édité sous la direction de MM. A. Pacault et
G. Pannetier,
Vol. 2 : Protactinium,
par R. Muxart et R. Guillaumont,
publié par Masson et Cie, Paris 1974 ; 184 p. ; 57 fig. ;
110 F.

Tous les chimistes s'intéressant à la chimie minérale reconnaissent les immenses services que leur apporte le Nouveau Traité de chimie

minérale que le regretté Paul Pascal a pu conduire à terme avant sa mort. C'est une œuvre impossible à refaire et ce Traité sera sans doute le dernier de son genre, malgré les acquisitions sans cesse croissantes de la chimie minérale. Il faut donc féliciter son élève le plus cher, le Professeur A. Pacault, et le Professeur G. Pannetier, d'avoir repris le flambeau du maître disparu sous une forme nouvelle plus adaptée aux difficiles circonstances actuelles. A cette fin ils ont pris la direction de la publication d'une série de *Compléments* dans les domaines de la chimie minérale qui se rapportent aux volumes les plus anciens du Traité ou qui ont fait l'objet de très importants développements au cours de ces dernières années. Ces monographies rédigées avec l'esprit critique qui avait présidé à l'élaboration du Nouveau Traité de chimie minérale constitueront donc une précieuse mise au point d'actualité. Un premier volume avait trait au rubidium, au césium et au francium; le second qui vient de paraître traite du Protactinium dont la chimie ne commence à être bien connue que depuis 1960 lorsque des quantités suffisantes de cet élément ont pu être préparées pour permettre une suite rationnelle de recherches. Les auteurs se sont particulièrement attachés à la chimie des solutions aqueuses de protactinium tétra et pentavalent et à la chimie des composés solides obtenus par voie sèche ou par voie humide.

Le premier thème constitue la première partie de l'ouvrage après une étude des propriétés atomiques et nucléaires du Protactinium et de sa préparation à l'état métallique. Cette première partie renferme d'intéressants développements sur l'extraction par solvant, par solvation par formation de paires, sur les effets synergiques, ainsi que sur l'extraction à partir de sels fondus, les échanges sur résines et l'électrochimie. Le second thème fait l'objet de la deuxième partie de l'ouvrage consacrée aux combinaisons du protactinium avec les autres éléments, notamment aux alliages et aux combinaisons organiques et organo-métalliques.

Le lecteur appréciera l'importance de ces compléments par le nombre élevé de références bibliographiques qui s'y rapportent.

Il faut être reconnaissant à Masson et Cie, éditeurs, d'avoir entrepris cette œuvre nécessaire qui valorise les tomes du Nouveau Traité. Ils ont apporté à cette publication tout le soin dont ils sont coutumiers et qui fait honneur à l'édition scientifique française.

G. Champetier.

Membre de l'Institut.

Die Chemie der Pyrrole,

par A. Gossauer,

publié par Springer-Verlag, Berlin, 1974; 433 p.; DM 158,00.

La chimie du pyrrole de H. Fischer et H. Orth, paru en 1934, reste aujourd'hui encore, comme il y a 40 ans, un ouvrage de base mais il était indispensable de rassembler en un volume les développements modernes concernant ces substances.

Cette monographie du pyrrole et de ses dérivés couvre la littérature depuis 1934. Les porphyrines ne sont pas traitées.

Le livre est divisé en 7 chapitres.

1. La structure de la molécule du pyrrole : nomenclature - constantes - géométrie - structure électronique - moment dipolaire - potentiel d'ionisation...

2. Méthodes analytiques : réactions spécifiques - analyses chromatographiques, polarographique - spectres électroniques, IR R.M.N. : ^{13}C , ^{14}N , de masse, etc...

3. Réactivité du pyrrole : substitution électrophile - réaction de Diels Alder - action des carbènes - propriétés acide-base - réactions radicalaires - hydrogénation - oxydation - photochimie.

4. Dérivés métalliques du pyrrole : métaux alcalins - Mg - complexes σ et π des métaux de transition - chélation

B — Si — Ge — Sn — P...

5. Le pyrrole, produit naturel : ex : pyrrolnitrine, pyoluteorine, verrucarine E, prodigiosine, pheromone...

6. Synthèse du cycle : 6 différents types de cyclisation sont envisagés (C_2N — C_2 , CN — C_3 , N — C_2 — C_2 , CNC — C_3 , N — C_4 , C_4N).

7. Méthodes synthétiques : élimination des substituants du noyau - alkylation - arylation - acylation - pyrroles portant des fonctions :

aldéhyde - amine - acide. Vinyl, halogéno et hydroxypyrroles, etc...

Ce volume est illustré de nombreux schémas réactionnels, graphiques et tables qui en facilitent l'étude. Le lecteur en appréciera la clarté et le nombre particulièrement élevé des références : 2621.

Nul doute que ce traité rendra les plus grands services aux chimistes intéressés par le pyrrole et ses dérivés.

Th. Cuvigny.

Solid state chemistry and physics (an introduction),

édité par Paul F. Weller,

publié par Marcel Dekker, New York, 1973;

Vol. 1, 500 p.; \$ 26,50;

Vol. 2, 434 p.; \$ 25,75.

Bien que la chimie de l'état solide ait trouvé son essor surtout au cours des trente dernières années, ses implications dans le domaine des sciences et techniques datent des temps beaucoup plus anciens. Il suffit de se rappeler que les matériaux naturels ou synthétiques utilisés par l'homme, quelquefois depuis des millénaires, participent de cette science. Par contre, ce qui est nouveau, c'est l'apport des découvertes

physiques fondamentales qui a permis de comprendre la nature et l'origine des phénomènes tels que le magnétisme, la conductivité électrique, les transitions électroniques, les propriétés optiques, etc... En fait, il s'est agi de connaître la structure intime de la matière organisée, donc dans l'état solide, et d'en tirer le meilleur parti possible. Les semi-conducteurs ont toujours existé; c'est seulement leur identification et la connaissance de leur mode de fonctionnement qui sont assez récents. Cette connaissance a permis la fabrication de toute une gamme de matériaux dont les caractéristiques répondent à des besoins précis. Ainsi, les chimistes de notre temps, qu'il s'agisse de minéralistes, d'organiciens ou de biochimistes, de même que les physiciens d'application se sont trouvés des préoccupations communes au sein de cette discipline nouvelle. Dès l'instant qu'il est question d'interpréter un comportement ou d'en modifier quelque aspect, on est tout naturellement amené à étudier la « structure » du solide jusqu'à ses limites ultimes.

Le mérite de l'ouvrage dont il est question ici est d'aborder les différentes propriétés des solides de façon très claire et progressive. Les développements théoriques, bien que quelquefois limités, sont néanmoins très suffisants pour un exposé d'ensemble. Libre au lecteur de se reporter ensuite aux ouvrages et monographies plus approfondis qui figurent à la fin de chaque chapitre.

La destination première de l'ouvrage est constituée par les étudiants du 3^e cycle. Mais nous sommes convaincu que tous les chimistes, même initiés, sauront l'apprécier grandement. Ces derniers, en particulier, y trouveront rassemblées et condensées, une foule de données systématiques et informations de base que l'on ne trouve, en général, que dispersées dans les ouvrages spécialisés les plus divers.

Les grandes divisions de l'ouvrage sont les suivantes :

Vol. 1 :

principes généraux concernant l'état solide,

cristallographie,

modèles de liaison,

propriétés électriques des solides,

propriétés magnétiques,

résonance magnétique dans les solides,

propriétés optiques.

Vol. 2 :

défauts ponctuels,

diffusion,

propriétés de surface dans les solides,

équilibres de phases et préparation des matériaux,

croissance cristalline,

matériaux polymères,

biologie et semi conduction.

Index par auteurs.

Index par sujets.

P. Khodadad.

Reaction kinetics and catalysis letters, Vol. 1, n° 1, 1974,

Éditeurs G. K. Boreskov, F. Nagy,

publié par Akademiai Kiado, Budapest, 118 p.; annual subscription Dutch guilders 130,000.

Nous assistons depuis quelques années à une augmentation considérable du nombre des revues scientifiques dans le monde. Cette « inflation » oblige à considérer avec prudence la naissance de tout nouveau journal.

Cependant dans le cas de « Reaction kinetics and catalysis letters » nous devons tenir compte de certains points :

ce journal veut assurer une diffusion *rapide* des travaux concernant les problèmes de catalyse et de cinétique. Le comité de rédaction indique que les articles (six pages maximum) seront publiés dans un délai de quatre mois, ce qui nous semble très intéressant ;

publié en anglais ou en russe il fera une large place aux travaux récents en provenance d'U.R.S.S. ce qui devrait permettre leur meilleure diffusion ;

il n'y a pas une trop grande abondance de revues spécialisées relatives aux sujets traités :

cinétique des réactions homogènes en phase gazeuse, liquide et solide,

catalyse homogène,

catalyse hétérogène,

adsorption en catalyse hétérogène,

processus de transport liés à la cinétique des réactions et à la catalyse, préparation et étude des catalyseurs,

réacteurs et appareillages.

Il nous semble donc intéressant que la communauté scientifique dispose d'un tel journal, auquel nous souhaitons un vif succès.

R. Bonnaire.

An introduction to spectroscopic methods for the identification of organic compounds, Vol. 2,

par F. Scheinmann,

publié par Pergamon Press, Oxford, 1974; 354 p.; £ 2,85.

Cet ouvrage, comme son titre l'indique, est un ouvrage d'enseignement, mais à un niveau assez élevé. Les problèmes proposés ont été donnés

à des étudiants ayant le niveau de la maîtrise et de la thèse de 3^e cycle. Le texte, très clair, correspond à ce niveau. Ce volume 2 fait suite à un volume 1 qui traite selon un plan analogue les spectroscopies de R.M.N. et infrarouge.

L'introduction à la spectroscopie de masse est faite en soixante cinq pages d'une manière très classique mais très claire et très simple : un schéma d'instrument, la présentation des spectres et l'analyse des spectres. Les principaux phénomènes sont présentés d'une manière naturelle, expliqués et commentés avec des figures et des tableaux. Nouveauté par rapport au volume 1, nous trouvons ensuite un chapitre d'une trentaine de pages rassemblant des problèmes suivis de solutions assez complètes.

L'introduction à la spectroscopie ultraviolette rassemble en une soixantaine de pages l'essentiel de ce qu'un chimiste doit savoir sur l'application de cette technique à la chimie organique. La présentation des exposés est homogène dans tout l'ouvrage et caractérisée par sa clarté et son naturel. Le plan est également très classique : le phénomène de l'absorption, les transitions électroniques, l'effet de la conjugaison, les règles empiriques de calcul des longueurs d'onde d'absorption, les familles intéressantes, l'appareillage, une bibliographie et les réponses aux problèmes.

L'étude suivante, d'une cinquantaine de pages, concerne la spectroscopie de résonance électronique avec une présentation théorique simple et compréhensible d'un étudiant en chimie, puis présentant les applications à la recherche des structures. On trouve à la fin quelques problèmes avec leurs solutions.

Un court chapitre concerne quelques récents développements en spectroscopie de R.M.N. : l'usage des lanthanides pour obtenir de grandes différences dans les déplacements chimiques, les applications de l'effet Overhauser et l'utilisation de la résonance magnétique du carbone 13 dans les études de routine.

Un chapitre dû au Professeur F. Scheinmann, coordinateur du travail, expose l'élucidation des formules structurales des composés organiques par l'application combinée des méthodes physiques précédentes. Il est suivi d'un certain nombre d'énoncés de problèmes dont la solution est donnée complètement.

L'ouvrage se termine par les indications sur la documentation concernant les spectres moléculaires.

Il s'agit au total d'un excellent livre permettant d'apprendre assez rapidement les méthodes physiques d'identification des structures des corps organiques.

M. Durand.

Electroanalytical chemistry. Vol. 7,
par Allen J. Bard,
publié par Marcel Dekker, New York, 1974 ; 294 p.

Ce livre traite trois sujets bien distincts :

I. Spectroélectrochimie (Theodore Kuwana et Nicholas Winograd)

A partir de calculs théoriques, l'auteur montre l'intérêt de suivre les spectres U.V., visible et infrarouge en même temps que la réalisation d'une réaction électrochimique. Il nous donne quelques exemples de résolutions de mécanismes complexes de réactions cinétique et catalytique par cette méthode, employant des techniques électrochimiques stationnaires ou non stationnaires (chromopotentiométrie, voltammétrie cyclique). L'auteur décrit également d'une manière assez complète le matériel utilisé.

L'article contient 85 références.

II. Électrochimie des composés organo-métalliques (Michaël D. Morris)

Après un rappel de l'intérêt de l'étude électrochimique des organo-métalliques, l'auteur passe en revue des exemples successifs de réactions électrochimiques de ces composés en milieu aqueux et non aqueux. Parmi les métaux étudiés, citons : les alcalins, le mercure, le thallium, le germanium, l'étain, le plomb, l'antimoine, le bismuth, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, l'uranium, le fer, le rutinium, l'osmium, le cobalt et le nickel. L'auteur termine en indiquant les potentiels de demi-vague de différents composés en fonction du solvant, de l'électrolyte support et de l'électrode de référence employée. L'article contient 171 références.

III. Méthode « Faradaic rectification » et ses applications dans l'étude des phénomènes aux électrodes (H. P. Agarwal)

L'auteur donne un traitement mathématique assez complet de cette méthode récente dont le principe de base consiste à imposer un courant alternatif sinusoïdal entre deux électrodes de platine. Cette méthode permet en particulier l'étude des phénomènes rapides aux électrodes. L'auteur décrit les montages électroniques utilisés et donne quelques exemples pratiques à partir de réactions électrochimiques types. L'article contient 132 références.

L'ensemble du livre reste toujours très clair, remarquablement bien présenté et d'une haute qualité scientifique. Comme les ouvrages précédents de la même série, il constitue un livre de base que doit posséder toute personne s'intéressant à l'électrochimie.

P. Boucly.

The chemistry of electrode processes,
par I. Fried,
publié par Academic press, Londres, 1973 ; 225 p. ; \$ 13,75.

The « *Chemistry of electrode processes* » est un ouvrage donnant un aperçu général des principes fondamentaux de l'électrochimie.

A partir de considérations cinétiques, l'auteur démontre l'équation générale des courbes intensité-potential dans le cas d'un système rapide ou d'un système lent. Un chapitre du livre est consacré à l'étude de l'interphase électrode-solution. L'auteur explique simplement les différents modèles utilisés pour décrire le phénomène de double couche ainsi que les phénomènes d'absorption ionique ou moléculaire. Enfin, l'auteur décrit les différentes techniques de mesure en système stationnaire ou non stationnaire et l'emploi d'électrodes ou d'électrolytes dans des exemples particuliers.

L'ensemble du livre est particulièrement clair, les outils mathématiques employés restent toujours simples ce qui rend l'ouvrage facile à lire. Il sera très utile aux étudiants et aux chercheurs qui désirent approfondir leur connaissance des bases de l'électrochimie.

P. Boucly.

Fortschritte der chemischen forschung (topics in current chemistry).

publié par Springer-Verlag, Berlin.

Band 34 : organic electrochemistry,
par A. J. Fry, G. Dryhurst, 1972 ; 85 p. ; U.S. \$ 9,50.

Band 40 : Three-membered rings,
par W. A. Lathan and al., 1973 ; 142 p. ; U.S. \$ 21,60.

Band 41, New concepts I,
par B. M. Trost and al., 1973 ; 150 p. ; U.S. \$ 19,70.

Le tome 34 de l'excellente collection Topic in current chemistry concerne l'électrochimie organique. Cette dernière s'est considérablement développée depuis une vingtaine d'années tant du point des synthèses que de la connaissance des mécanismes mais l'attention ne s'est guère portée sur l'aide que la stéréochimie peut apporter à l'explication des mécanismes des réactions aux électrodes. C'est cette lacune que l'auteur, Professeur A. Fry, a voulu combler. Il examine de nombreuses réactions : clivage d'une simple liaison en particulier C — X, réduction de liaisons multiples et montre que dans tous les cas l'étude stéréochimique des produits permet de trouver un mécanisme de la réaction électrochimique.

On trouve dans le même volume une importante étude sur l'oxydation électrochimique des purines biologiquement importantes au niveau d'une électrode de graphite pyrolytique. L'auteur étudie l'oxydation, beaucoup plus complexe que la réduction de ces produits : acide urique, xanthine, adénine, guanine, purine.

Le tome 40 concerne les cycles à trois atomes. Le premier article est relatif à la structure et à la stabilité des cycles triangulaires étudiés à partir de la théorie des orbitales moléculaires. Après une courte explication sur les calculs, les auteurs donnent les tableaux d'énergie, de moments dipolaires, etc... puis discutent individuellement les molécules triangulaires telles que cyclopropane, cyclopropène, aziridine, azirine, oxirane, oxirène, etc... Le second article examine les composés cyclopropénium substitués par des hétéro atomes. Le troisième article concerne la stéréochimie et la réactivité dans les coupures du cycle propanique par les réactifs électrophiles : acides, sels mercuriques, halogènes, etc... Le dernier article concerne la réactivité des cycloalkènegcarbènes dans lequel l'auteur décrit la structure électronique de ces derniers, leurs spectres de résonance électronique et ultraviolet, leurs préparations et leurs principales réactions.

Le tome 41 est intitulé : nouveaux concepts. Un article est relatif au rôle des sulfuranes dans les réactions organiques et les synthèses. L'auteur définit les sulfuranes : composés dans lesquels la couche électronique externe est passée de 8 à 10 électrons ce qui conduit à deux types de composés, les sulfuranes II et les sulfuranes σ . Chaque type est étudié et conduit à des synthèses intéressantes.

L'article suivant, corrélation électronique et théories des paires d'électrons est relatif à la chimie théorique ainsi que le troisième dû au Professeur Ralph Pearson sur les règles de symétrie des orbitales dans les réactions inorganiques.

Le dernier article concerne un sujet actuellement à l'ordre du jour : la découverte de séquences de synthèses avec l'aide des computers.

M. Durand.

Advances in chromatography, Vol. 10,
par J. Calvin Giddings and Roy A. Keller,
publié par Marcel Dekker, New York, 1974 ; 246 p.

Le volume 10 de Advances in chromatography comporte trois articles. Le premier de ces articles concerne les colonnes capillaires « remplies »

due à L. S. Ettre et J. E. Purcell, Directeurs Scientifiques au Département Chromatographie de Perkin-Elmer. Il rassemble l'essentiel des informations sur ces colonnes introduites vers 1960, c'est-à-dire très peu de temps après les colonnes capillaires proprement dites et développées surtout entre 1965 et 1970. Rappelons brièvement que les termes anglo-saxons d'origine sont respectivement « porous layer open tubular column » et « wall coated open tubular column ».

L'étude est très complète : importance, théories dans le cas du partage et dans celui de l'absorption, les différents types de colonnes capillaires remplies, la fabrication, la structure des couches poreuses, les performances. L'article est important, sa lecture attentive mérite le temps qu'on y passera et qui est assez long mais elle exige une bonne connaissance théorique et pratique de la C.P.G.

Le second article est relatif à la résolution des isomères optiques par C.P.G. des diastéréoisomères, dû à deux spécialistes de ces séparations, E. Gil-Av et D. Narok. Les auteurs remarquent que les séparations d'isomères optiques, sont parmi les opérations les plus difficiles de la chimie et qu'à l'exception près de la méthode des composés d'inclusion de W. Schlenk découverte vers 1950, les procédés sont à peu près les mêmes que ceux découverts par L. Pasteur. Les possibilités de la C.P.G. se sont révélées excellentes. Deux approches sont possibles : la séparation des énantiomères sur une phase stationnaire optiquement active et la conversion des énantiomères en diastéréoisomères par un réactif asymétrique convenable, suivi de la séparation de ces derniers par une phase inactive. Bien que la première voie semble très intéressante, la présente revue est consacrée à l'examen de la seconde voie. Les différentes classes de composés résolus sont examinées et les procédés utilisés sont décrits. Le mécanisme de la résolution et les applications sont étudiés longuement.

Le dernier article, dû à E. Von Rudloff, National Research Council of Canada, est consacré à la C.P.G. des Terpènes. Les températures d'ébullition élevées des Terpènes sont plutôt favorables à l'utilisation de la C.P.G. Les obstacles majeurs des analyses chromatographiques résident ailleurs : dans le très grand nombre d'isomères et la difficulté d'avoir des échantillons authentiques et plus encore dans l'instabilité de ces composés. L'exposé de l'auteur est axé sur la résolution de ces deux types de difficultés. La chromatographie des différentes familles de Terpènes est méthodiquement exposée. Ce dernier article de nature très différente du premier, intéressera non seulement les analystes pratiquant la chromatographie mais aussi les chimistes organiciens qui s'intéressent aux Terpènes.

M. Durand.

Gas chromatography of coating materials,

par J. K. Haken,

publié par Marcel Dekker, New York, 1974; 334 p.; \$ 29,75.

Le professeur J. K. Haken, spécialiste des polymères et de la chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) est l'auteur du présent ouvrage consacré à l'étude analytique des polymères et plus généralement des matériaux de recouvrement par la C.P.G.

Les quatre premiers chapitres concernent la C.P.G. en général : la littérature de la chromatographie, la définition et la mesure des données de rétention, les analyses qualitative et quantitative. Ce début examine attentivement les possibilités d'identification des substances au moyen des données de rétention en particulier des indices de Kovats.

Les chapitres suivants étudient les applications de la C.P.G. aux matières pratiques et aux matériaux de recouvrement : solvants et mélanges plastifiants, monomères résiduels, examen du monomère et de sa pureté, étude de nombreux types de macromolécules : polyesters, résines époxydes, polyuréthanes, etc.; examen de films.

Cette partie technique est d'un niveau scientifique élevé, récente, bien documenté et cependant assez facile à lire. Au total, l'ouvrage sera très utile aux chimistes qui s'occupent des matériaux de recouvrement et des plastiques et en particulier de leur analyse par chromatographie. Les analystes liront avec intérêt les problèmes et les solutions proposées à la suite des expériences en C.P.G. des précédents.

M. Durand.

La pharmacologie moléculaire,

par Henri Pacheco,

publié par P.U.F. collection SUP; 1973; 222 p.

Ce livre est une bonne présentation de la pharmacologie moléculaire. Il s'adresse à des étudiants et des chercheurs de spécialités très diverses, puisque la nature même du sujet intéresse à la fois la médecine, la pharmacie, la chimie, la biologie et la physique. Dans cet ouvrage qui a été écrit en équipe, on trouve sept chapitres :

Relations structure-activité,

Médicaments effecteurs d'enzymes,

Métabolisme des médicaments,

Induction enzymatique par les drogues,

Cancérogenèse chimique,

Drogues et perméabilité cellulaire,

Corrélations quantitatives entre activité pharmacologique et paramètres physico-chimiques.

On ne peut que conseiller la lecture de ce livre à tous ceux qui veulent

élargir leurs connaissances et qui y trouveront par ailleurs un domaine d'investigation passionnant.

G. Cahiez.

Molecular structures and dimensions. Vol. A1 : Interatomic distances 1960-1965. Organic and organometallic crystal structures,

par O. Kennard, D. G. Watson, F. H. Allen, N. W. Isaacs,

W. D. S. Motherwell, R. C. Pettersen et W. G. Town,

publié par A. Osothoek, Utrecht, 1972; 571 p.; 63 p. de tables et d'index; £ 17,50.

Le premier volume de six cent cinquante pages environ en grand format des « *Molecular structures and dimensions* » ; « *Interatomic distances 1960-1965* » rassemble près de mille trois cents structures de composés organiques et organométalliques, étudiées par diffraction des rayons X et des neutrons, et publiées pendant la période allant de 1960 à 1965. Il fait suite aux « *Tables of interatomic distances and configurations in molecules and ions* » édité par L. E. Sutton, qui regroupe les distances interatomiques et les angles de liaisons obtenus par spectroscopie, diffraction des rayons X, des électrons et des neutrons, pour les molécules organiques et inorganiques jusqu'à la fin de 1959.

Pour bâtir ce recueil, toutes les données structurales ont été retraitées par les ordinateurs du Centre de données cristallographiques de l'Université de Cambridge et examinées suivant des critères cristallographiques et chimiques définis par O. Kennard et ses collaborateurs. Les composés sont répertoriés en quatre. Vingt-six classes et à l'intérieur de chaque classe par ordre croissant de contenu en carbone et hydrogène avec ensuite les autres éléments en séquence alphabétique, c'est-à-dire C_mH_nA_pB_q...

Plusieurs index permettent d'accéder à un composé déterminé d'abord par ce que les auteurs appellent la « formule moléculaire ». Les formules chimiques ont été scindées en ensemble d'atomes indépendants liés par covalence, avec dans l'ordre l'ensemble organique, l'ensemble coordonné au métal de transition, et enfin les molécules d'eau ou le solvant organique en insertion. Ceci a l'avantage de permettre de multiples entrées par l'une ou l'autre des clés. On trouve aussi un index des auteurs et un des noms chimiques des composés.

Le texte consacré à chaque structure comprend le nom, la formule brute, la formule développée, une vue stéréoscopique de la molécule (dans la majorité des cas, celle-ci n'existait pas dans la publication originale), la référence ou les références bibliographiques, le groupe d'espace suivant la notation Hermann-Mauguin, le nombre Z de groupements formulaires par maille, la valeur du facteur R de reliabilité des cristallographes, les longueurs de liaisons au centième d'ångström près, les angles de liaison et de torsion (au degré près). D'autre part, un code attaché à chaque structure permet d'interroger l'ordinateur du centre de données cristallographiques, pour avoir des renseignements complémentaires.

Un commentaire de l'éditeur indique de plus dans certains cas, une erreur relevée dans la publication originale, un désordre sur certains atomes, une ancienne référence sur le sujet, ou encore une référence bien plus récente sur la structure, c'est-à-dire postérieure à la période 1960-1965.

Beaucoup de travaux de résolution de structures sont publiés en courte note, sans trop de détails (pas de longueurs ni d'angles de liaisons, pas de représentation de la molécule); ce premier tome pallie ces insuffisances car toutes les longueurs et tous les angles de liaisons sont calculés ou recalculés. Dans le cas d'une erreur de plus de 0,05 Å, sur une longueur de liaison, la valeur exacte et la valeur erronée sont reportées, cette dernière étant entre parenthèses.

Notons encore une très intéressante récapitulation des distances interatomiques à la fin de l'ouvrage, elle complète utilement celle parue dans les « *Tables internationales de radiocristallographie* » (Volume 3, Kynoch Press 1962), elle comprend trois mille deux distances pour cent soixante dix paires d'éléments, les distances affectées d'un astérisque concernent les structures pour lesquelles le facteur R est plus petit que 0,12; ce qui est un garant de bonne précision.

Nous ne pouvons que chaleureusement féliciter les auteurs, les éditeurs et aussi « les ordinateurs » pour ce travail remarquable. Ainsi aucune structure résolue entre 1960 et 1965 ne peut échapper au chercheur cristallographe ou chimiste intéressé par la configuration, les liaisons et les angles à l'intérieur d'une molécule, renseignements fort utiles pour l'interprétation des spectres infrarouges, Raman ou de résonance magnétique nucléaire par exemple. Nous sommes déjà impatientes de consulter les futurs volumes de la série qui seront, je présume, plus denses encore, avec des informations plus précises dues à l'utilisation plus importante des diffractomètres automatiques.

Les coordonnés carbonyle, cyano et thiocyanato entre autres demeurent plus ou moins rejetés de ce remarquable recueil; accompagnés d'autres coordonnés purement organiques ils sont catalogués et les distances métal-CO, métal-CN, métal-SCN, sont répertoriées; mais isolés ils perdent de leur pouvoir et demeurent dans l'oubli dans l'attente d'un ouvrage similaire sur les composés purement inorganiques. Ceci est bien regrettable et empêche de très fructueuses comparaisons.

D'autre part, certaines liaisons hydrogène intermoléculaires seraient très utiles pour expliquer entre autre des torsions, ou des déformations importantes, et ainsi l'interprétation de déplacements de certaines

bandes en infrarouge s'en trouverait éclaircie; suggérons aux auteurs de préciser également ces liaisons dans leurs prochains volumes.

J. M. Manoli.

Molecular structures and dimensions. Vol. 4. Bibliography 1971-1972. Organic and organometallic crystal structures, par O. Kennard, D. G. Watson et W. G. Town, publié par A. Oosthoek, Utrecht, 1973; 335 p.; 130 p. d'index; £ 5,50.

La nouvelle collection des « *Molecular structures and dimensions* » constitue l'indispensable complément de la série « *Interatomic distances* ».

Ce quatrième volume rassemble tous les titres des publications relatives à la résolution des structures des composés organiques et organométalliques parues en 1971 et 1972. On y retrouve très logiquement le type de classification dont nous avons déjà précisé les avantages. Plusieurs index permettent d'accéder aux différentes sections, d'abord un index par « *formule moléculaire* » décrit dans la précédente analyse, un index des auteurs, et enfin un dernier par métaux de transition. Ces différents index sont cumulatifs et tiennent compte des premiers volumes de la série. Dans chaque classe, les différents titres des publications sont répertoriés et suivis s'il y a lieu d'un commentaire donnant plus de détails sur le fond du travail, indiquant par exemple que l'étude a eu lieu par diffraction des neutrons, ou qu'il s'agit d'une forme paraélectrique. On peut y trouver également la formule développée, les auteurs et la référence bibliographique, le tout est bien présenté, très lisible et très aéré.

L'intérêt de ces genres de recueils réside dans leur rapidité de parution. Le cinquième volume (bibliographie de 1972-1973) est disponible, et les éditeurs promettent le sixième volume pour le milieu de 1975, ainsi le retard sera rattrapé, et tout chercheur pourra être profondément reconnaissant envers les auteurs pour ce travail titanique. Nous avons particulièrement apprécié la table cumulative par métaux de transition qui nous a permis de cerner fort rapidement toutes les structures publiées depuis 1935 sur le problème nous concernant. Être informé vite et mieux, tel pourrait être le slogan de cette remarquable série, dès qu'un court laps de temps (six mois environ) existera entre la publication des articles dans les nombreuses revues scientifiques et la parution du recueil.

J. M. Manoli.

Progress in physical organic chemistry, Vol. 11, par A. Streitwieser, Jr, R. W. Taft, publié par John Wiley, Chichester, 1974; 437 p.; £ 13,25.

Le volume 11 comprend cinq articles. Le premier concerne les effets de solvants sur les états de transition et les vitesses de réactions. Ces études ont fait du chemin depuis le premier travail de Menschutkin, en 1890, qui mesura les constantes de vitesse de la réaction de la triéthylamine sur l'iodure d'éthyle dans 22 solvants. L'auteur passe en revue les corrélations entre les vitesses de réaction et des paramètres, des solvants, examine les effets de solvants sur les énergies libres d'électrolytes et de non-électrolytes et d'état de transition et les déterminations de ces effets. L'estimation des propriétés de l'état de transition à partir des valeurs de ΔG fait intervenir la contribution électrostatique aux énergies libres de transfert d'un solvant à un autre et les paramètres de solvants.

On trouve ensuite une étude de la substitution solvolytique dans les systèmes alkylés simples. L'auteur montre que la classification de Ingold et Hughes entre SN 1 et SN 2 est simpliste et qu'on doit introduire la théorie des paires d'ions de Winstein et ses conséquences. Les applications à des systèmes spécifiques sont passées en revue. La troisième étude est relative aux structures d'orbitales moléculaires pour les petites molécules organiques et les cations : les énergies et les structures d'entités chimiques-molécules ou cations- sont calculés par la méthode L.C.A.O. Un grand nombre de telles entités sont examinées C_2^+ , C_2H^+ , $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$, $C_2H_5^+$, etc... Des tableaux contenant les groupes de symétrie, les longueurs des liaisons, les angles de ces entités complètent l'article.

L'article suivant concerne l'ionisation des solutions aqueuses d'amines. Les constantes de basicité des amines ont été très étudiées depuis longtemps. On sait que pour les amines aliphatiques simples la basicité décroît dans l'ordre $Me NH_2$, Me_2NH , NH_3 , Me_3N . Ces résultats s'expliquent par l'hydratation. Les grandeurs thermodynamiques sont données dans les tableaux.

Le dernier article est relatif au comportement des coefficients d'activité des molécules organiques et des ions dans les solutions aqueuses acides. Le but de l'article est de rassembler et d'analyser les nombreuses données relatives à la variation des coefficients d'activité avec l'acidité du milieu. Les auteurs, Professeurs K. Yates et R. C. Mc Clelland de l'Université de Toronto, définissent les coefficients d'activité des molécules et des ions, indiquent les techniques de mesure : solubilité, distribution, etc...; discutent les nombreuses données et traitent les

applications aux équilibres de protonation et à la cinétique des réactions catalysées par les acides.

M. Durand.

Registry of mass spectral data, 4 volumes, par E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F. W. McLafferty, publiés par John Wiley, Chichester, 1974; £ 125,00.

Vol. 1 : 826 p.

Vol. 2 : 843 p.

Vol. 3 : 843 p.

Vol. 4 : 844 p.

Ce dictionnaire est l'élément inséparable du spectrographe de masse couplé ou non à un chromatographe à partir du moment où cet instrument est utilisé pour l'identification d'un produit. Il comprend approximativement 20 000 spectres, soit trois fois plus que le dernier atlas publié; chacun de ces spectres contient le nom chimique du composé ainsi que son appellation commerciale s'il en a une, son poids moléculaire précis, sa formule brute, l'intensité chiffrée des divers pics du diagramme, ainsi qu'un code permettant très rapidement de retrouver la référence d'où les renseignements ont été extraits.

Le classement de toutes les informations recueillies est fait par poids moléculaire croissant et à masse égale par nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène décroissants suivis des autres éléments en nombre croissant. En moyenne, chaque spectre contient de l'ordre de 70 pics rendant l'erreur d'attribution difficile d'autant que l'identification de chacun a été vérifiée par comparaison avec les résultats obtenus avec des spectres de substances analogues ce qui a permis de rectifier des milliers d'erreurs. Avec cet ouvrage, l'identification de spectres inconnus est facilitée par l'utilisation annexe d'un programme basé sur la nature et le nombre de groupes fonctionnels décelés associés à leur comparaison avec les résultats répertoriés. Un index, en fin d'ouvrage, permet de retrouver le spectre de masse d'un produit en fonction du nombre d'abord de ses atomes de C, puis de ses atomes d'hydrogène et enfin des autres éléments présents; les molécules ne contenant ni carbone ni hydrogène sont groupées à la fin de l'index.

Le principal auteur de ce travail critique considérable de compilation, le Professeur Stenhagen d'Upsala, n'aura malheureusement pas eu la satisfaction de voir la sortie de cet ouvrage; il a disparu quelques mois après sa compagne et collaboratrice peu de temps après la mise en pages du livre; les deux autres auteurs, les Professeurs Abrahamsson de Göteborg et McLafferty de New York lui ont dédié cet imposant édifice de 2 500 pages.

Si ces 4 tomes sont chers, le prix est largement justifié par les services que le chimiste, de recherches ou d'identification, retirera de son emploi; avoir un spectrographe de masse dans son laboratoire ne servirait à rien si son emploi n'était basé sur la documentation de reconnaissance que l'ouvrage du Professeur Stenhagen apporte.

G. Pannetier.

Problems in chemistry, revu par Henry O. Daley, Jr, and Robert F. O'Malley, publié par Marcel Dekker, New York, 1974; 490 p.; \$ 7,95.

Résoudre des problèmes est l'une des activités quotidiennes du chercheur en chimie, pour faire mieux comprendre et pour rapprocher la théorie de l'expérience, H. O. Daley et R. F. O'Malley se sont inspirés exclusivement de la bibliographie scientifique. En effet, leurs problèmes, ou plutôt leurs exercices sont toujours suivis de l'intitulé de l'article scientifique dont ils se sont inspirés, nous avons relevé des références allant jusqu'en 1971.

Ce livre présente en 19 chapitres quelques parties du cours de chimie enseigné en premier cycle de nos universités. Comment équilibrer des réactions chimiques, notions d'oxydo-réduction, les gaz, la liaison chimique, les solutions, les propriétés colligatives, la thermochimie, les équilibres chimiques, l'électrochimie, la cinétique chimique, tels sont les thèmes des principaux chapitres. Ceux-ci comportent d'abord un certain nombre d'exercices types traités avec une solution concise et claire, et sont suivis d'exercices supplémentaires dont les réponses sont réunies en appendice. L'utilisation d'une table de logarithmes et d'une règle à calcul figure également en appendice, ceci nous semble encore judicieux et toujours utile, en attendant l'avènement et l'envahissement des calculatrices de poche à bon marché.

Nous avons relevé un chapitre intéressant sur les mesures, avec discussion de la précision des chiffres significatifs, conversion d'unités; notons que dans cet ouvrage comme dans la plupart des livres récents, le système international est roi.

Le niveau de ce livre épais (250 exercices résolus, et 1000 exercices supplémentaires avec réponses) nous semble à peine suffisant pour nos étudiants débutants de premier cycle. La simplicité des exercices proposés et la rédaction de cet ouvrage en anglais seront de plus un obstacle à sa grande diffusion.

J. M. Manoli.