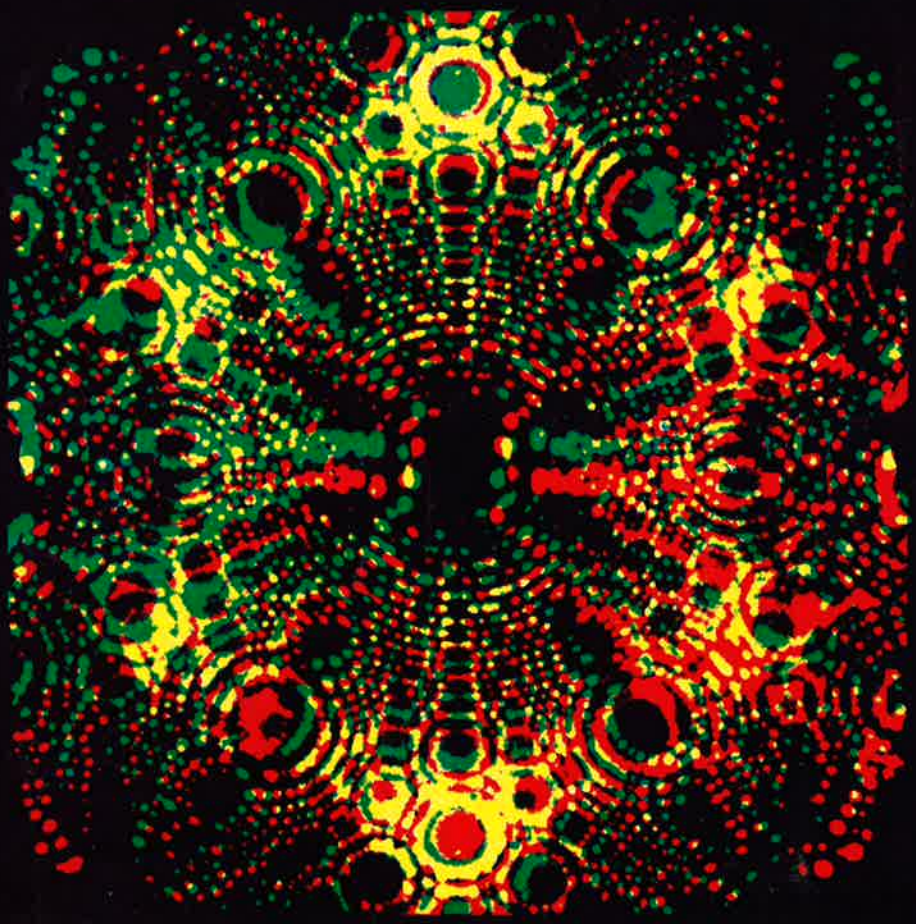
L'actualité chimique

publiée par la Société Chimique de France

Septembre 1975
n° 7



ZONE D'ACTIVITES DE COURTABŒUF

60 ENTREPRISES REUSSISSENT A COURTABŒUF

DANS UN SECTEUR A DOUBLE VOCATION

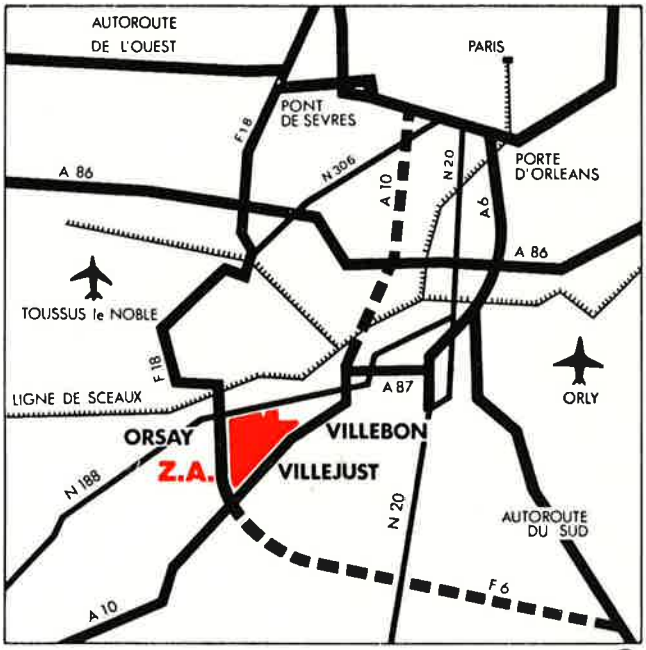
ACCUEILLIR

1_ les entreprises de pointe
dans un contexte universitaire et de recherche publique et privée (Faculté des Sciences, Commissariat à l'Energie Atomique, C.N.R.S, Polytechnique, H.E.C., Supélec, Onéra, C.G.E., etc.).

sont installées à courtabœuf notamment:
DUPONT DE NEMOURS, HEWLETT PACKARD, GOOD YEAR, TEKTRONIX, COMPAGNIE DES SIGNAUX, PETROLES D'AQUITAINE, etc.

2_ les entreprises de distribution
pour sa situation stratégique vers le Sud et l'Ouest de la Région parisienne, à 15 minutes du Périphérique.
Autoroutes : A 6, A 10, F 18, A 87
Routes : RN 20, RN 188
Rails : Ligne de Sceaux
Aéroports : Orly, Toussus-le-Noble

sont installées ou s'installent notamment:
SEB-CALOR, PARIDIS, TRANCHANT, I.B.M., DARTY, S.K.F., CENTRE DE TRANSFUSION SANGUINE, etc.



Pour recevoir gracieusement une documentation contacter :
S.A.M.B.O.E - Domaine de Courtabœuf - 91400 ORSAY

Société

Nom

Adresse Tél.

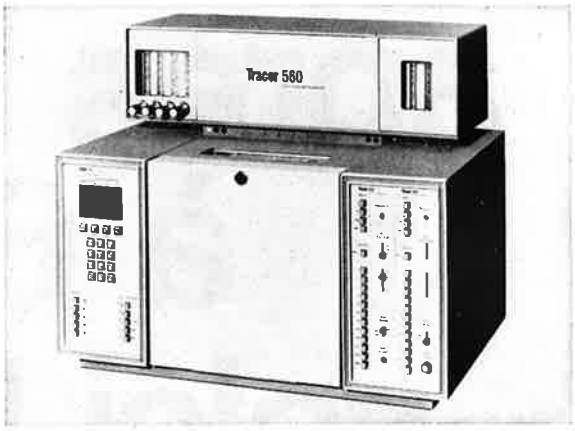
Inf.

samboe : Service Commercial **928.55.55**

de la chromatographie conventionnelle au couplage CG/SM

souple • universel performant • moderne :

le nouveau chromatographe en phase gazeuse TRACOR-560



Modulaire, il vous permet de construire le chromatographe complètement automatisé qui vous convient.

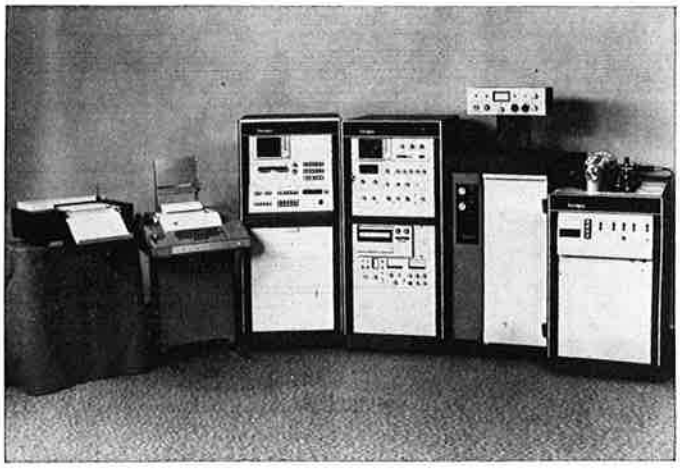
Caractéristiques

— Un ou deux détecteurs :
- Nouveau Ionisation de Flamme supersensible
- Capture d'Electrons Ni_{63} hautes performances
- Détecteur à Photométrie de Flamme sélectif (FPD) pour organo-soufrés ou phosphorés

— Nouvelle électronique à fiabilité accrue : affichage digital de toutes les températures contrôlées, des temps d'isotherme et de programmation, ainsi que des débits de gaz porteur.

— Nombreuses options :
- Zéro automatique
- Atténuations automatiques
- Linéariseur pour détecteur à capture d'électrons
- Linéariseur « Fonction Racine Carrée » pour FPD
- Un ou deux injecteurs à liquides automatiques

— Enfin, le TRACOR-560 dispose désormais de l'interface de sortie vers l'Ordinateur nouvelle génération de chez TRACOR : le « TRACOR ANALYTICAL PROCESSOR ».



Spectromètre de masse
Couplage CG/SM

Les matériels FINNIGAN de couplage CG/SM/Système Interactif de la Série F sont les seuls vrais ensembles de chromatographie en phase gazeuse couplés à un spectromètre de masse à filtre quadripolaire, associés à un système interactif d'acquisition et de traitement de données, conçus de façon intégrée offrant des possibilités inégalées du type :
— Utilisation de colonnes remplies ou capillaires
— Introduction directe de gaz, liquide ou solide
— Fragmentométrie de masse sans limitation de dynamique ou du choix des fragments pour un seuil de détection voisin de 10^{-12} g
— Ionisation Chimique (I.C.)
— Programmation d'énergie d'ions
— Exploitation de résultats et traitement en temps réel, etc.
— Sensibilité inégalée comprise entre 10^{-8} g et 10^{-12} g selon le mode de travail choisi

Modèle	Gamme de masse	Système de vide	Programmation d'énergie d'ions	Système interactif intégré de traitement de données	Chromatographe hautes performances	Source I.C. optionnelle
3300F-6103	1000 uma	UHV	oui	oui	oui	oui
3200F-6103	800 uma	UHV	oui	oui	oui	oui
3100F-6103	500 uma	UHV	non	oui	oui	oui
3000F-6103	500 uma	HV	non	oui	oui	non

TECHMATION
AMSTERDAM • BRUXELLES • DUSSELDORF HOUSTON • LONDRES • MOSCOU • PARIS

113-115, rue Lamarck, 75018 PARIS - Tél. 228-23-86 - Telex 66750

AIX-MARSEILLE
3, boulevard F.-Gamarra
LUYNES - 13100 AIX
Tél. (91) 24-01-19

MULHOUSE
26 A, rue Jean-Mieg
68100 MULHOUSE
Tél. (89) 45-33-61

LYON
60, rue Waldeck-Rousseau
69006 LYON
Tél. (78) 52-66-54

TOULOUSE
105-107, avenue de la Gloire
31500 TOULOUSE
Tél. (61) 80-86-94

NOM .....
SOCIETE .....
SERVICE .....
ADRESSE .....
CODE POSTAL / VILLE .....
TEL. ..... POSTE .....

DESIRE RECEVOIR :
☐ DOC. DETAILLEE ☐ APPEL TELEPH.
☐ VISITE D'UN INGENIEUR

CONCERNANT :
☐ TRACOR 560 ☐ COUPLAGE CG/SM

SCF

aprés le EM-360 à 60 MHz

voici le EM-390 à 90 MHz

Varian présente le nouveau – et peu cher – spectromètre RMN:

Varian EM-390

RMN haute performance à 90 MHz
Aimant permanent pour en faciliter la manipulation
Installation économique
Grandes stabilité et reproductibilité
Découplage de spins
Température variable
Enregistreur XY digital

Postez dès aujourd'hui le bulletin-réponse.

Varian S.A.
B. P. 12 / 91401 Orsay

varian

Veuillez m'adresser la documentation détaillée sur le nouveau EM-390.
Mon domaine d'application est:

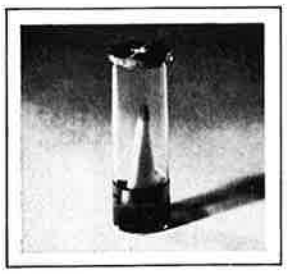
Nom:

Société:

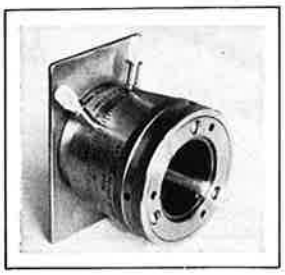
Adresse:

SPECTROPHOTOMETRIE ET ABSORPTION ATOMIQUE

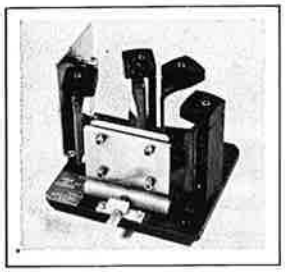
ACCESSOIRES DE SPECTROPHOTOMETRIE



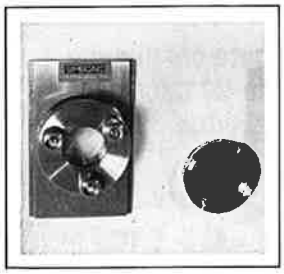
Spectrophotométrie IR : poudre de KBr en bâtonnets, permet facilement et rapidement l'obtention des pastilles-échantillons à dépouiller.



Cuves UV et IR
Cuves semi-permanentes et démontables
Cuves à épaisseur variable
Cuves à gaz.



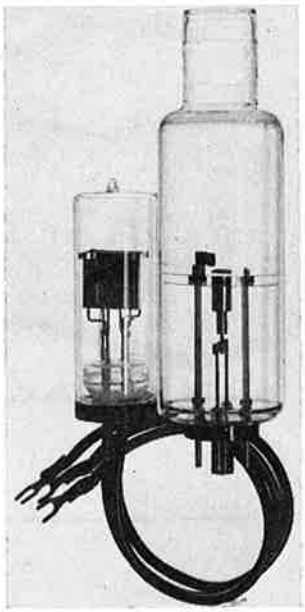
Réflexion totale atténuée
Ensemble à 25 réflexions, cristaux en KRS – 5, AgCl, Ge.



Polariseur IR :
1 à 20 μ, 95 %, 70 % T.
20 à 1000 μ, 93 %, 80 % T.
50 à 1000 μ, 93 %, 80 % T.

Fenêtres UV et IR en NaCl, AgBr, BaF_2, LiF, silice, verre, CsBr, CsI, KRS – 5, CaF_2.
Coffret de polissage pour fenêtres en NaCl, KCl, KBr.

LAMPES A CATHODE CREUSE

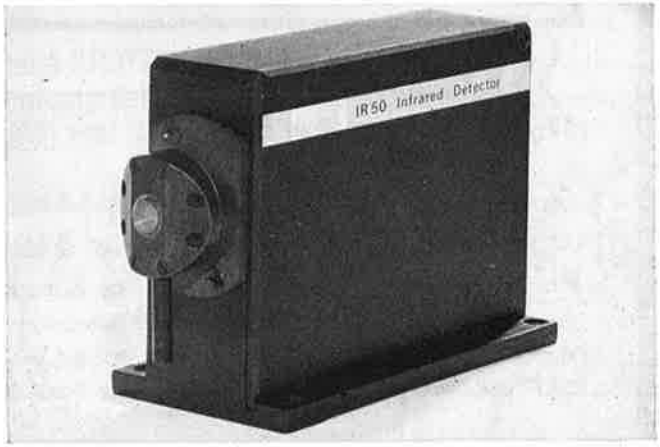


Lampes à décharge dans un gaz, néon ou argon. Une gamme de 70 lampes est présentée; la cathode est faite à partir d'éléments simples ou de multiéléments. Divers culots permettent l'adaptation sur tous les spectromètres existants.

LAMPES A DEUTERIUM

Lampes donnant un spectre continu entre 185 nm et 370 nm; elles sont utilisées dans de nombreuses expériences U.V.

AUTRES FABRICATIONS



Détecteur infra-rouge du type Golay

Spectrométrie R.M.N.
Lasers He Ne et accessoires.

Composants optiques pour l'UV, le visible et l'IR.
Filtres interférentiels.

Catalogue sur demande
39,rue des Haies 75020 Paris
Téléphone : 371-91-50
Télex : 22 064 F Etrave
+ EXT. 4603

JEOL FX60

UNE TECHNOLOGIE RÉVOLUTIONNAIRE
AU SERVICE DU CHIMISTE
R.M.N. PAR TRANSFORMATION DE FOURIER
DES CARACTÉRISTIQUES UNIQUES :

— sonde mixte $^{13}C/^{1}H$ avec commutation instantanée !

— Système conversationnel par crayon lumineux et cassettes...

R.M.N.

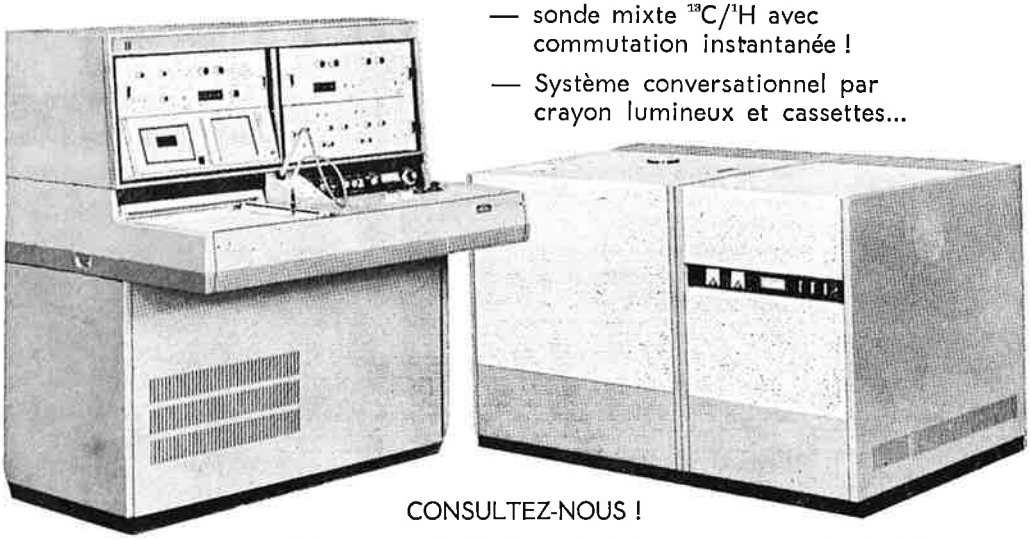
^{13}C

^{1}H

^{31}P

^{15}N

^{2}D



JEOL (EUROPE) S.A.

CONSULTEZ-NOUS !

16, avenue de Colmar - 92500 RUEIL-MALMAISON - Tél. 967-67-00

LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE
ET L'AIDE FISCALE A L'INVESTISSEMENT PRODUCTIF

"Les matériels (...) scientifiques ou techniques (...) commandés avant le 31 décembre 1975 et livrables dans les 3 ans ouvrent droit à une aide fiscale égale au montant de l'acompte versé lors de la commande dans la limite de 10 % de celle-ci" *(Loi de Finances rectificative pour 1975).*

>>>> A cette aide fiscale, WATERS ajoute sa propre contribution, en offrant sur toute commande d'instruments de Chromatographie Liquide à Grande Vitesse passée avant le 31 décembre 1975 des prix fermes et définitifs et une remise exceptionnelle de 10 % sur les prix catalogue.

Ce qui veut dire que tout appareil WATERS, commandé avant le 31 decembre 1975 et livré dans les 3 ans, à la date de votre choix, ne coûtera que 81% du prix 1975, payable à la livraison, et ceci ● sans aucun investissement de l'acheteur (puisque l'acompte obligatoire de 10% est immédiatement remboursé) ● et sans risque, puisque WATERS s'engage à restituer cet acompte en cas d'annulation de commande !

Et puisque WATERS s'engage à ne vous livrer qu'après avoir résolu votre problème, n'hésitez pas : pour démarrer en chromatographie liquide (même dans 3 ans !) en bénéficiant de ces avantages exceptionnels,

dès aujourd'hui, appelez WATERS (M. Seroussi) au 205.93.19.

WATERS ASSOCIATES S.A.
18, RUE GOUBET 75019 PARIS
TEL : 205.93.19 TELEX : 67 203 F

CEA
IRE
SORIN

MOLÉCULES MARQUÉES AU DEUTÉRIUM

SOLVANTS POUR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Réf.	Composés	Enrichissement en isotope	Prix Francs Français (hors taxes)						
			1 ml	5 ml 5×1	10 ml 10×1	25 ml 5 × 5	100 ml 4×25 10×10	500 ml 5×100 20×25	2× 500ml 10×100
DMM 9	Acétone D_6	⩾ 99,7 %	—	40	70	160	500	2 000	3 500
DMM 21	Acétonitrile D_3	⩾ 99,5 %	—	55	100	220	660	2 600	—
DMM 12	Acide acétique D_4	99,4 %	—	40	70	160	500	—	—
DMM 22	Acide trifluoroacétique D	⩾ 99,5 %	—	—	55	100	350	—	—
DMM 1	Benzène D_6	⩾ 99,6 %	—	—	55	120	400	1 600	2 800
DMM 7	Chloroforme D	⩾ 99,7 %	—	—	—	30	80	330	580
DMM 23	Chlorure de méthylène D_2	⩾ 99 %	—	140	250	550	1 600	6500	—
DMM 17	Cyclohexane D_{12}	⩾ 99,6 %	—	200	350	800	2 600	—	—
DMM 29	Deutériochloroforme « 100 % D »*	⩾ 99,9 %	—	—	60	110	300	1 300	2 200
DMM 10	Diméthylsulfoxyde D_6	⩾ 99,8 %	—	45	75	180	600	2 400	—
DMM 16	Éthanol OD	⩾ 99 %	—	—	25	50	180	720	—
DMM 15	Méthanol OD	⩾ 99 %	—	—	25	50	180	720	—
DMM 24	Méthanol D_4	⩾ 99,4 %	—	40	70	175	700	—	—
DMM 30	Nitrométhane D_3*	⩾ 99,1 %	—	100	175	400	1 300	—	—
DMM 13	Pyridine D_5	⩾ 99,4 %	20	95	165	380	1 200	—	—
DMM 5	Toluène D_8	⩾ 99,6 %	25	100	175	250	800	3 200	—

Tous ces solvants sont livrés en ampoules autocassables scellées sous argon et sont disponibles en fractions de 1 ml.
Les commandes ne peuvent être inférieures aux quantités minimales indiquées ci-dessus.
L'activité due à la concentration isotopique en tritium est contrôlée pour chaque lot.

Renseignements et catalogue à :

C. E. A. — Service des Molécules Marquées
B. P. n° 21, 91190 Gif-sur-Yvette
Tél. : 941-80-00 - Postes 24-03 et 52-55

* Produit nouveau.

COMMISSARIAT
A L'ÉNERGIE ATOMIQUE
DÉPARTEMENT DES RADIOÉLÉMENTS
B.P. N° 21
91190 GIF-SUR-YVETTE FRANCE
TÉL. : 941 80 00
TÉLEX : 27 621

INSTITUT NATIONAL
DES RADIOÉLÉMENTS
6220 FLEURUS - BELGIQUE
TÉL. : (071) 813 572
TÉLEX : 51 121

CENTRO
RICERCHE BIOMEDICHE
GRUPPO RADIOCHIMICA
13040 SALUGGIA (VERCELLI) - ITALIA
TÉL. : (0161) 48 155 +
TÉLEX : 20064 SORINSAL

l'enregistreur potentiometrique Bryans

type 28 050

à 2 voies de 250 mm de largeur

est précis 0,1% de la pleine échelle

sensible jusqu'à 250 μV/cm pleine échelle

programmable
avance incrémentale du papier
nombreuses télécommandes de plume,
marqueurs d'événements, etc.

portatif alimentation secteur ou batteries

robuste châssis moulé.

monotrace type 28 000
bitrace type 28 050

RAPY

Le leader européen de l'enregistreur XY/t

BRYANS S.A.
47, rue Barrault, 75013 PARIS - Tél. : 589.40.44 et 589.43.64 - Télex : 24213

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.

1 a 100 g d'échantillon

Tassement original de
la phase stationnaire
7 000 plateaux théoriques

des milliers de molécules

déjà séparées.

élution partielle.

CHROMATOSPAC PREP 100

LE chromatographe liquide préparatif.

pub. delage

JOBIN YVON
DIVISION d'INSTRUMENTS S.A.

Renseignements et documentation sur demande :

16-18, rue du Canal, 91160 LONGJUMEAU
Tél. : 909.34.93 - Télex : JOBYVON 64882 F

NOUVEAU

POTENTIOGRAPHES E 536 ET E 576

- couplage électrique entre poste de titrage et défilement du papier
- dérivée dU/dvol. avec hauteur de pic indépendante de la vitesse de titrage
- addition du réactif asservie à la courbe de titrage
- lecture numérique des volumes sur indicateur à segments lumineux
- burette à remplissage et mise à zéro automatiques

Roucaire

BP 65 (20 AV. DE L'EUROPE) 78140 VÉLIZY
TÉLÉPHONE (1) 946 96-33 TÉLEX 60-382

désire recevoir :

titre/nom : _____
labo/service : _____
établissements : _____
adresse : _____
code : _____ ville : _____ tél. : _____

Sommaire

3 Point de vue
Aperçus sur les dangers de l'ère chimique
par René Truhaut

7 Faisons le point
La chimie organique du phosphore. Principes généraux et nouveaux concepts (1re partie)
par Ramon Burgada et Daniel Bernard

18 *La corrosion électrochimique. Principe et exemples*
par Jean Talbot

22 Enseignement
Étude d'un mécanisme de réaction photochimique et son application à l'enseignement de la cinétique chimique
par Marie-Paule Pileni

25 Pages d'histoire
Griess
par Chemicus

27 Courrier des lecteurs

28 Les livres
Analyses des livres reçus

33 Communiqués et informations

39 Informations S.C.F.
Réunions : Journées d'Orsay
Communiqués
Nouveaux Membres
Demandes et offres diverses
Sommaires des fascicules de mai-juin 1975 du B.S.C.F.

L'actualité chimique

publiée par la Société Chimique de France

septembre 1975

numéro 7

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.

Aperçus sur les dangers de l'ère chimique

par René Truhaut
(Directeur du Centre de Recherches Toxicologiques de la Faculté de Pharmacie de Paris, Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine)

Les progrès spectaculaires des sciences chimiques comportent d'immenses bénéfices sur le double plan économique et social, et ont ainsi permis une amélioration indiscutable du bien-être des populations. Cette remarque justifie le slogan : *Chemistry, key to better living,* figurant sur l'emblème commémoratif de la célébration du 75e anniversaire de la Société Chimique américaine, qui eut lieu à New York en septembre 1951 à l'occasion de la 13e conférence et du 13e congrès de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (I.U.P.A.C.).
Mais, comme toujours, il y a le revers de la médaille et il convient de ne pas oublier les risques de nocivité qui peuvent résulter de l'exposition de l'homme, dans les conditions de la vie moderne, à un nombre considérable et sans cesse croissant de produits chimiques, dont certains comportent des dangers pour sa santé et posent, de ce fait, aux toxicologues, aux hygiénistes, aux médecins, aux ingénieurs et aux technologistes, des problèmes en ce qui concerne les mesures à mettre en œuvre pour la protection des populations contre ces dangers.

I. Notions générales sommaires sur la toxicité

A. Une tendance malheureusement encore trop répandue, consiste à n'accorder d'attention qu'aux phénomènes de toxicité, dite aiguë ou subaiguë, provoqués par l'absorption, en une seule fois ou en plusieurs fois très rapprochées, de certains produits chimiques et se traduisant, le plus souvent dans l'immédiat, par des symptômes spectaculaires pouvant aller jusqu'à entraîner la mort. Il en est ainsi, par exemple, de l'inhalation de certains gaz ou vapeurs toxiques tels que le chlore, le phosgène, l'oxyde de carbone et l'acide cyanhydrique, ou de l'ingestion de doses suffisamment élevées de certains produits chimiques, qui peuvent être ainsi à l'origine de graves intoxications accidentelles ou même volontaires.
Beaucoup moins connus sont en général les effets de toxicité à long terme, dite souvent toxicité chronique, qui peuvent résulter de l'absorption répétée, pendant de longues périodes, de doses parfois très minimes de certains produits. Ils peuvent cependant n'être pas moins graves que les précédents car ils sont très souvent irréversibles. Ils sont, d'autre part, d'autant plus insidieux qu'ils ne comportent en général aucun signe d'alarme vraiment apparent.
Deux facteurs principaux conditionnent l'apparition de tels phénomènes de toxicité à long terme : les propriétés cumulatives et l'aptitude à provoquer la sommation des effets.

1. Les propriétés cumulatives

De nombreuses substances possèdent des *propriétés cumulatives,* c'est-à-dire sont susceptibles d'être retenues plus ou moins longtemps dans l'organisme. L'absorption prolongée de petites doses de ces substances qui, si leur élimination était suffisamment rapide pour être totale dans l'intervalle entre chaque exposition, serait sans conséquences discernables, permet ainsi, au bout d'un certain temps — dépendant de la grandeur de chacune des doses isolées, de la vitesse de leur élimination et de la longueur des intervalles qui s'écoule entre chaque absorption — d'atteindre le seuil de concentration toxique au niveau des récepteurs sensibles.
Il en est ainsi, par exemple, avec certains produits, à la fois solubles dans les lipides et peu solubles dans l'eau, tels que les *insecticides*

organo-halogénés (DDT, hexachlorocyclohexane, aldrine, dieldrine, heptachlore, chlordane, ...) qui s'accumulent non seulement dans les réserves adipeuses inertes physiologiquement, mais encore dans les organes ou tissus riches en lipides (foie, cerveau, corticosurrénale, ...) et peuvent y demeurer très longtemps en raison de leur relative stabilité chimique.
Il en est ainsi également avec des produits tels que les *dérivés fluorés minéraux, les dérivés minéraux de l'arsenic, les sels de métaux lourds (plomb, mercure, cadmium, ...)*, le *dinitro-o-crésol* et les dérivés apparentés qui, en raison de leurs affinités chimiques, forment des combinaisons stables, et par suite difficilement éliminables, avec certains constituants de l'organisme.
Il faut bien souligner que, dans le cas de ces poisons cumulatifs, on peut, en tenant compte des vitesses d'élimination, des intervalles entre chaque période d'absorption et des concentrations au niveau des récepteurs sensibles nécessaires à l'induction des effets toxiques, fixer des doses ne présentant pas de danger.

2. Aptitude à la sommation des effets

Cette aptitude paraît bien se manifester dans le cas des substances susceptibles de provoquer des cancers dans certaines conditions et que l'on dénomme, pour cette raison, substances cancérigènes ou carcinogènes.
Les travaux de Druckrey et collaborateurs sur les relations dose-effet de cancérigènes tels que le *p-diméthylaminoazobenzène* (jaune de beurre), le *p-diméthylaminostilbène* et la *diéthylnitrosamine* tendent en effet à montrer que la manifestation de l'activité de ces composés est fonction, non pas de la fraction des doses absorbées retenues dans l'organisme, comme dans le cas des poisons typiquement cumulatifs, mais de la somme totale des doses absorbées, quels que soient leur fractionnement dans le temps et le jeu des éliminations aussi bien que des destructions métaboliques. Tout se passe comme s'il y avait *sommation totale d'effets irréversibles*, comme le sont les impressions successives d'une plaque ou d'un film photographique, par exemple. Même des doses très minimes peuvent donc être dangereuses, si leur absorption se répète pendant une période suffisamment longue ou si un temps suffisant s'écoule pour leur permettre de manifester leur nocivité : l'exposition aux produits cancérigènes est donc particulièrement dangereuse, surtout lorsqu'elle débute dans les premiers âges de la vie. Il faut cependant signaler que certaines observations faites dans ces dernières années, dans le domaine de la biologie moléculaire, en ce qui concerne les possibilités de réparation des lésions provoquées au niveau des macromolécules nucléiques, conduisent à se demander si la notion de l'irréversibilité totale des effets ne doit pas être moins absolue.

B. Il importe également de rappeler que l'absorption des produits toxiques peut se produire non seulement par la voie digestive, qui est celle à laquelle on pense le plus couramment, mais encore par d'autres voies, notamment par la voie pulmonaire et par la voie cutanée. La voie pulmonaire est la voie de pénétration de très loin prépondérante, non seulement en ce qui concerne les gaz et les vapeurs mais encore les vésicules liquides et surtout les particules de taille suffisamment fine pour ne pas être arrêtées mécaniquement au niveau des voies aériennes supérieures.
Quant à la voie cutanée, elle peut être empruntée par de très nombreux produits et notamment par ceux qui sont solubles dans les lipides de la peau. Nous citerons à cet égard, à titre d'exemples, les *dérivés nitrés et aminés aromatiques, les insecticides organo-phosphorés, les dérivés chlorés des phénols, le plomb tétraéthyle* et de nombreux *solvants*.

C. Nous tenons à mentionner également la grande sensibilité du fœtus à certains agents chimiques, dont le corollaire est la nécessité d'une extrême prudence en ce qui concerne l'exposition éventuelle de la femme enceinte.

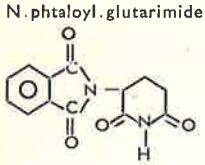
D. Il importe enfin de se souvenir que, dans les conditions de la vie moderne, l'homme n'est pas exposé à une seule substance mais à toute une série de composés, absorbés sous forme de drogues, présents dans ses aliments ou se rencontrant dans l'air qu'il respire. Il peut, certes, en résulter des manifestations d'antagonisme, mais il y a également possibilité d'effets additifs et même d'effets de potentialisation. On connaît déjà un certain nombre d'exemples de synergies toxiques. Tous ne sont pas aussi faciles à révéler que celui, vraiment spectaculaire, de l'apparition d'accidents d'hypertension et même d'hémorragie cérébrales chez les consommateurs de fromages riches en tyramine, qui avaient absorbé, au préalable, une drogue psychotonique, la tranylcypromine (phényl-1 amino-2 cyclopropane), dont l'action inhibitrice sur la monoaminoxydase empêchait la destruction de l'amine sympathomimétique.

II. Quelques exemples de risques de toxicité dans divers domaines

A. Utilisation d'agents chimiques en thérapeutique

Il est bien connu qu'un agent chimique provoquant à certaines doses des effets bénéfiques qui justifient son emploi en thérapeutique, peut, à des doses plus fortes ou plus longtemps prolongées, provoquer des symptômes toxiques au niveau même du récepteur à l'effet thérapeutique. Mais c'est le problème des effets secondaires des produits médicamenteux sur d'autres récepteurs qui tient de loin la place la plus importante dans l'étude des risques thérapeutiques. Nous pourrions donner de très nombreux exemples de tels effets secondaires toxiques qui se sont matérialisés par l'apparition de véritables *maladies médicamenteuses* ou d'accidents graves, tels que, par exemple, ceux de neurotoxicité observés récemment chez des nourrissons et des enfants avec des formulations pour poudrage contenant, par suite d'une méprise, une dose relativement élevée de l'antiseptique bactéricide *hexachlorophène*. Ils ont conduit à développer les expérimentations pharmacologiques, toxicologiques et cliniques, préalablement à la mise sur le marché de toute nouvelle drogue. Certains d'entre eux, particulièrement graves, étaient cependant inattendus. Nous nous bornerons à mentionner la tragique histoire du

N.phtaloyl.glutarimide ou Talidomide



en rappelant que, lorsque cet hypnotique à propriétés légèrement tranquillisantes fut lancé sur le marché en 1957, il était considéré, sur la base des résultats des expérimentations toxicologiques effectuées selon les normes alors classiques, comme le moins toxique de tous les hypnotiques connus. Et cependant absorbé par la femme enceinte, à la période de la gravidité où se forment les ébauches embryonnaires, c'est-à-dire au cours des premières semaines qui suivent la conception (23e au 40e jour), il provoque, chez le fœtus, des malformations anatomiques avec, comme conséquence, la naissance de bébés anormaux pouvant même avoir l'apparence de véritables monstres. L'étude de ces effets, dits tératogènes, a été inclus dans le protocole d'expérimentation toxicologique de toute drogue.

B. Expositions professionnelles à des agents chimiques

L'étude des risques de nocivité pouvant résulter de l'exposition des ouvriers aux agents chimiques sans cesse plus nombreux, pouvant se rencontrer dans les ambiances de travail, constitue un des grands chapitres de la toxicologie moderne.
Certes, il convient de se préoccuper des intoxications aiguës, ou même parfois massives, qui peuvent résulter de l'exposition accidentelle, par suite, par exemple, de rupture de canalisation, de corrosion de récipients ou de bris de ballons à réaction, à de fortes doses de produits toxiques, notamment de ceux à caractère volatil.
Mais, beaucoup plus souvent, c'est l'exposition, jour après jour, dans les conditions mêmes du travail industriel, à de petites doses de produits à caractère cumulatif, qui peut être, à long terme, à l'origine d'intoxications chez les ouvriers. Nous citerons, parmi beaucoup d'autres, l'*hydrargyrisme, le saturnisme, le manganisme, la cadmiose, la bérylliose, la silicose, le benzénisme, les dermatoses professionnelles* auxquelles il convient d'ajouter *les cancers professionnels* d'origine chimique, notamment ceux provoqués, au niveau de la peau ou du poumon, par *les goudrons, les huiles minérales brutes et les paraffines impures*, ainsi que ceux provoqués, parfois à très longue échéance, au niveau de la vessie par certaines amines aromatiques : la β-*naphtylamine, la benzidine et la xénylamine* (amino-4 biphényle).

C. Incorporation d'agents chimiques aux aliments

Avec le développement sans cesse croissant des applications de la chimie dans les domaines agricole et alimentaire, de très nombreuses substances peuvent actuellement se trouver incorporées aux aliments, soit par suite des traitements précédant l'abattage des animaux ou la récolte aussi bien des végétaux comestibles que des denrées d'origine animale (œuf, lait, beurre, fromage, ...),
soit par suite de souillures, à l'occasion des traitements de transformation en vue de la consommation, lors du stockage ou au cours de la distribution,
soit enfin par suite de l'addition volontaire d'agents chimiques dans des buts divers : conservation, amélioration de l'odeur et de la saveur, amélioration de l'aspect et de la présentation, etc...
Dans le groupe des agents dits *pesticides*, dont l'utilisation dans la lutte contre les parasites et les ravageurs des cultures et des récoltes est primordiale pour la préservation des ressources alimentaires, à une époque où se développent, à juste titre, les campagnes contre la faim dans le monde, le problème fondamental est celui de la persistance éventuelle de ces composés et de leurs métabolites sous forme de résidus dans les denrées consommées par l'homme. Certains de ces résidus peuvent provoquer, à la longue, des effets toxiques graves lorsque leur taux dépasse une certaine valeur. C'est ainsi que les *insecticides organo-chlorés*, dont nous avons déjà souligné le caractère cumulatif, peuvent provoquer, entre autres, des lésions hépatiques et des accidents nerveux, cependant que les *organo-*

mercuriels fongicides peuvent être à l'origine de lésions rénales et de perturbations nerveuses graves. Certains pesticides se sont même révélés potentiellement cancérigènes dans l'expérimentation animale. Il en est ainsi, par exemple, des *dérivés minéraux de l'arsenic et du sélénium, de l'acéthylamine-2 fluorène, de l'aramite* (sulfite de *p*-tert-butyl phénoxyisopropyle et de β-chloréthyle), *de l'aminotriazole*, ...). L'exemple de l'acétylamino-2 fluorène est particulièrement à souligner car, sur la base des résultats obtenus dans les épreuves de toxicité aiguë et subaiguë, sa commercialisation comme insecticide avait été sérieusement envisagée. Il est heureux que l'attention des spécialistes de la cancérogénèse chimique ait été, pour des raisons tout à fait indépendantes, attirée sur ce composé qui s'est montré posséder une haute activité cancérigène chez diverses espèces animales et vis-à-vis de divers organes ou tissus, aussi bien par ingestion qu'en badigeonnages et par injection.

Dans le groupe des produits pouvant être cédés aux aliments par les emballages qui servent à leur stockage, un exemple spectaculaire des dangers que peut comporter une application qui n'aurait pas été soumise à un contrôle toxicologique rigoureux est celui du phosphate de tri *o*-crésyle. Ce produit a été, à une certaine époque, utilisé comme plastifiant d'un chlorure de polyvinyle connu en Allemagne sous le nom d'Igelite et employé, entre autres, comme matériau d'emballage pour denrées alimentaires. Au contact des matières grasses, il a migré en proportion importante, en raison de sa lipo-solubilité, et a pu ainsi être à l'origine de polynévrites et de paralysies analogues à celles observées, il y a quelques années, au Maroc, à la suite de la consommation d'huiles alimentaires additionnées frauduleusement du même composé.

Dans le groupe des additifs intentionnels, nous mentionnerons également quelques exemples de composés toxiques dont l'utilisation avait été préconisée à une certaine époque :

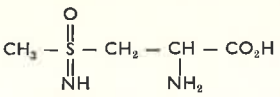
Parmi les antiseptiques, l'*acide monobromacétique* et ses dérivés (sel de sodium, ester éthylique, ester d'éthylglycol, ...) sont des poisons protoplasmiques qui bloquent les groupements thiols ou sulfhydryles — SH, indispensables au fonctionnement de nombreuses enzymes et, par suite, au métabolisme et à la croissance cellulaire. Ils ont en outre des effets cardiotoxiques relativement durables.

Parmi les anti-oxydants, *la diphényl p-phénylène diamine* (DPPD) provoque, dans l'expérimentation sur le rat, un allongement de la durée de gestation et une haute mortalité dans la descendance, cependant que la *thiourée*, également proposée comme fongicide pour la conservation des agrumes, s'est avérée potentiellement cancérigène, entre autres au niveau du foie et de la thyroïde.

Parmi les édulcorants, *les éthers éthylique et n-propylique de l'amino-2 nitro-4 phénol (néodouxane et PAN)* se sont avérés toxiques, entre autres, pour le foie, la thyroïde et les globules rouges, cependant que la *dulcine*, ou *p-éthoxyphénylurée*, a été démontrée potentiellement cancérigène dans l'expérimentation animale. Plus récemment, l'administration prolongée de *cyclamates* au rat à doses relativement élevées a conduit à l'apparition de cancers de la vessie.

Parmi les agents d'aromatisation, le *safrol* (allyl-4 méthylène dioxy-1,2 benzène), principe actif de l'essence de sassafras, longtemps utilisé dans la fabrication de certaines boissons sans alcool, s'est avéré producteur de lésions et même de proliférations malignes au niveau du foie.

Parmi les agents de traitement des farines en vue de leur maturation et (ou) de leur blanchiment, le *trichlorure d'azote*, Cl_3N, très largement utilisé pendant une certaine période sous le nom d'agène, transforme la méthionine présente dans les protéines du gluten en sulfoximine ;



responsable de l'apparition de convulsions épileptiformes chez le chien nourri avec des farines agénisées et reconnu, depuis, nocif chez l'homme.

Parmi les colorants enfin, à la suite de la découverte, en 1935, de l'action cancérigène hépatique chez le rat, d'un colorant azoïque, le P-*diméthylaminoazobenzène* ou *jaune de beurre*, utilisé alors dans certains pays pour la coloration des margarines ou des pâtes alimentaires, de nombreux colorants, se rattachant à diverses classes chimiques et dont l'usage alimentaire avait été envisagé, se sont révélés potentiellement cancérigène dans l'expérimentation animale.

On conçoit que la mise en évidence de ces différentes potentialités toxiques ait conduit à une attitude extrêmement prudente en ce qui concerne l'octroi des autorisations d'emploi des substances susceptibles de s'incorporer aux aliments. Ces autorisations ne peuvent être actuellement accordées que pour des produits ayant fait l'objet d'expérimentations toxicologiques suffisamment rigoureuses et prolongées pour que puisse être admise leur innocuité pour le consommateur dans les conditions de leurs emplois, et qu'ainsi ces produits puissent être placés sur des listes de produits acceptables, dites *listes positives*.

Nous mentionnerons à cet égard, à titre d'exemple, l'intérêt qui pourrait éventuellement s'attacher à mettre en œuvre des agents fongicides convenablement choisis pour lutter contre la pullulation, sur certaines denrées, de moisissures élaborant des substances hautement toxiques, « l'aspergillus flavus » par exemple, qui fabrique les *aflatoxines*, de très loin les plus actifs de tous les cancérogènes hépatiques que nous connaissons, au moins 1 000 fois plus que le *p*-diméthylamino-azobenzène. Cette remarque nous conduit à souligner, en passant, que certains produits naturels peuvent être considérablement plus toxiques que des produits fabriqués par synthèse chimique.

Nous ne saurions quitter ce domaine de la toxicologie dite alimentaire sans faire au moins une allusion aux problèmes toxicologiques posés par les pollutions chimiques des eaux de rivières auxquelles il faut, de plus en plus, faire appel, pour couvrir les besoins croissants en eau potable des grandes cités. Sans doute, ces eaux de rivières, le plus souvent polluées par les eaux résiduaires d'usines ou d'installations industrielles, font-elles l'objet de traitements mécaniques, chimiques ou biologiques en vue de l'élimination, non seulement des micro-organismes et notamment des bactéries pathogènes, mais encore des impuretés diverses qu'elles renferment en suspension ou en solution. Il n'en demeure pas moins que certains polluants, existant à l'état de traces, peuvent ne pas être complètement éliminés, surtout s'ils sont associés à des agents surfactifs non bio-dégradables qui les maintiennent en solution. Si l'on considère que l'eau est consommée sans interruption par l'homme, soit sous forme de boisson, soit sous

L'Oise polluée par des détergents à l'Isle-Adam en Juillet 1972.
(Photo H. Roger-Viollet.)

forme de divers aliments qu'elle sert à préparer, on comprendra que l'ingestion continue de micropolluants chimiques ne puisse être considérée, sans que la preuve en soit apportée, comme dépourvue de danger pour la santé. C'est, à notre avis, un problème d'une extrême importance à l'échelle internationale.

D. Exposition de la population en général pouvant résulter de la pollution de l'air

L'air est l'élément le plus essentiel à la vie de l'homme qui en absorbe, chaque jour, de sa naissance jusqu'à sa mort, environ 12 m^3, soit un peu plus de 15 kg. Toute altération de sa pureté est, par suite, d'une importance primordiale, car les agents chimiques qui peuvent s'y trouver incorporés, au moins les gaz et les vapeurs, ainsi que les vésicules et les particules de taille suffisamment fine, pénètrent jusque dans la profondeur des alvéoles pulmonaires. Ils peuvent alors exercer, non seulement des effets nocifs locaux, mais encore, très souvent, passer dans la circulation générale, en raison de la haute capacité d'absorption de l'épithélium pulmonaire, très mince, d'une très grande surface et recouvrant un très riche réseau de capillaires.
Comme principaux agents de pollution, il convient de mentionner :
— *l'oxyde de carbone*, émis surtout par les foyers domestiques et par les moteurs automobiles, dans les gaz d'échappement desquels il est toujours présent à des taux allant de 2,5 à 7 % en volume ;
— *l'anhydride sulfureux*, rejeté en permanence dans l'atmosphère des villes (180 000 tonnes à Paris pour l'année 1958) par les foyers utilisant des combustibles contenant toujours une certaine proportion de soufre. Il donne naissance, par oxydation sous l'influence de l'air humide, que peuvent favoriser certains éléments métalliques, à des microbrouillards d'acide sulfurique, qui constituent le fameux *smog acide* de villes comme Londres au Royaume-Uni ou Pittsburgh aux États-Unis ;
— *les oxydes de l'azote*, présents dans les gaz d'échappement des véhicules automobiles ; ces composés, notamment le peroxyde, NO_2, jouent un rôle très important dans la production du *smog oxydant*, chargé en ozone et en peroxydes organiques, qui constitue le type de pollution de régions très ensoleillées comme celle de Los Angeles aux États-Unis, dans la genèse duquel interviennent des réactions photochimiques ;
— *les hydrocarbures imbrûlés*, rejetés dans les gaz d'échappement des véhicules automobiles ;
— *les suies*, renfermant des *hydrocarbures aromatiques polycycliques*, dont le représentant le plus connu est le benzo[*a*]pyrène.
Il faut ajouter des produits contenus dans les déchets industriels rejetés spécifiquement par certaines usines, parmi lesquels nous citerons à titre d'exemples les *dérivés fluorés*, les *poussières minérales* de compositions très diverses (dérivés de l'arsenic, du sélénium, du silicium, du plomb, du fer, du chrome, du manganèse, du nickel, du vanadium, du béryllium, ...) et des dérivés malodorants *(mercaptans, composés aminés divers, ...)*.
Certaines conditions météorologiques, telles que la formation de brouillard ou le phénomène connu sous le nom d'inversion de température, peuvent empêcher la diffusion des polluants et les emprisonner en quelque sorte près du sol, à des concentrations relativement élevées. On s'explique ainsi les épisodes d'intoxications collectives aiguës observées, par exemple, dans la vallée industrielle de la Meuse en 1930 (environ 1 000 intoxiqués, plus de 60 morts), à Donora, en Pennsylvanie en octobre 1958 (6 000 intoxiqués, 20 morts) et à Londres en décembre 1952 et en décembre 1962 (plusieurs milliers de morts chez les gens âgés).
Mais les risques les plus insidieux sont, là encore, ceux de toxicité à long terme. Nous nous bornerons à rappeler, à titre d'exemple :
— le rôle de *l'anhydride sulfureux* dans la production des bronchites chroniques ;
— le rôle des *fumées fluorées* dans l'étiologie des fluoroses du bétail au voisinage de certaines usines, notamment celles produisant l'aluminium par électrolyse de la bauxite en présence de fluorures utilisés comme fondants ;
— et surtout le rôle hautement probable, à côté de la consommation du tabac, particulièrement sous forme de cigarettes, des *suies, vectrices d'hydrocarbures polycycliques cancérigènes*, le plus souvent associées à des hydrocarbures pétroliers légers qui jouent alors le rôle d'éluants, dans l'étiologie et la pathogénie du cancer bronchique dont les statistiques ont révélé une nette augmentation de fréquence au cours des dernières décennies, augmentation particulièrement marquée dans les zones urbaines.

E. Emplois des produits chimiques dans le domaine ménager

Faute de place, nous ne nous étendrons pas sur les produits spécifiquement ménagers, bien que l'emploi de beaucoup d'entre eux (produits de nettoyage et d'entretien, insecticides, par exemple) comporte des risques pour la santé si les précautions rigoureuses ne sont pas observées. Nous dirons en revanche, quelques mots sur les cosmétiques et produits de toilette.
Particulièrement importants à considérer à cet égard sont les composés présents dans ces préparations, qui, étant donné les conditions d'emploi,

Pollution : usine sidérurgique près de Belo Horizonte (Brésil).
(Photo H. Roger-Viollet.)

pourraient être partiellement ingérés. Il en est ainsi, par exemple, de certains colorants pour rouges à lèvres, tels que la *rhodamine* B, considérés comme potentiellement cancérigènes. D'autres substances peuvent pénétrer par la peau, surtout en présence des *agents surfactifs* auxquels elles sont le plus souvent associées. Il en est ainsi du *phosphate du tri o-crésyle*, parfois utilisé dans la fabrication de vernis à ongles, de certains organo-mercuriels préconisés comme agents de conservation de shampooings ou de crèmes et des *hormones féminisantes* si souvent introduites dans ces dernières.
Ces quelques remarques permettent de comprendre sans qu'il soit besoin de s'étendre sur les accidents parfois graves observés dans le passé avec des produits tels que la *p-phénylènediamine* comme constituant de teintures capillaires, le *tétrachlorure de carbone* comme agent de dégraissage des cheveux, les *sels de thallium* comme constituants d'onguents épilatoires, ou le *nitrobenzène* comme parfum de savons ou de lotions de toilette à bon marché, pourquoi les grandes firmes productrices de produits cosmétiques ont développé d'importants départements de recherches toxicologiques.

Dans cet article, nous n'avons pu que donner des aperçus très généraux et, par suite, très incomplets sur un sujet terriblement vaste. Nous espérons néanmoins avoir montré les réels dangers pour la santé que peut comporter le développement de l'ère chimique, si une grande attention n'est pas accordée à leur évaluation par des études toxicologiques adéquates permettant de révéler les risques et de fournir les bases, biologiques et analytiques, à l'établissement de mesures de prévention. C'est la raison pour laquelle il est hautement désirable de développer, à l'échelle mondiale, des centres de recherches toxicologiques convenablement équipés en matériel et en personnel qualifié pour appliquer les méthodes multi-disciplinaires qu'il est nécessaire de mettre en œuvre dans l'étude des multiples problèmes actuels de la toxicologie. Nous ne saurons trop souligner à cet égard que, même dans les pays les plus à l'avant-garde comme les États-Unis par exemple, la toxicologie, science des poisons, reste encore un secteur sous-développé.
Nous espérons avoir montré, en outre, que le temps n'est plus où cette discipline avait seulement pour objet l'étude des substances toxiques dans les domaines médico-légal ou thérapeutique. Son champ d'étude s'est, en effet, considérablement élargi, avec le développement de l'ère chimique et elle est devenue, de ce fait, une *science véritablement sociale* dont l'objectif fondamental est de protéger la santé des populations et de leur permettre de bénéficier, en toute sécurité, des progrès de la chimie moderne.
C'est là un objectif particulièrement exaltant pour tous ceux qui sont engagés dans ce domaine de recherche.

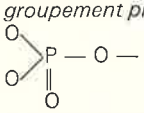
La chimie organique du phosphore Principes généraux et nouveaux concepts 1re partie

par Ramon Burgada et Daniel Bernard
(Laboratoire de synthèse organique, E.R.A. n° 31, Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05)

R. Burgada

D. Bernard

La chimie du phosphore recouvre un domaine très vaste qui s'étend de la recherche purement fondamentale jusqu'aux applications industrielles. Par exemple, un grand nombre de dérivés du phosphore sont utilisés comme médicaments, insecticides, solvants sélectifs, huile de coupe, détergents, produits pour l'ignifugation, protection contre la corrosion, etc...
Par ailleurs, la synthèse organique fait de plus en plus appel aux réactifs phosphorés : la fixation sur une molécule organique d'un groupement phosphoré (qui par exemple peut être un reste phosphate :



peut jouer selon la nature de celui-ci le rôle de groupe protecteur, de groupe activant, de groupe partant, et ainsi orienter sélectivement l'action d'un réactif. Dans un autre type de réaction, la molécule organique recherchée peut résulter directement de l'action d'un composé phosphoré sur un substrat, par exemple la réduction d'un époxyde en éthylénique par les dérivés du phosphore trivalent.
Enfin, en ce qui concerne l'étude proprement dite des composés phosphorés des résultats importants ont été obtenus au cours de ces dernières années particulièrement dans le domaine du phosphore penta et hexacoordiné qui a connu un développement considérable. Parmi ces résultats, nous pouvons citer les travaux portant sur la stéréochimie dynamique du phosphore pentacoordiné, travaux qui ont mis en évidence des notions précises sur la « déformation de la géométrie moléculaire » sans rupture de liaison, ainsi que la mise en évidence d'intermédiaires pentacoordinés dans la substitution nucléophile du phosphore tétracoordiné ou encore la mise en évidence d'intermédiaires hexacoordinés dans la substitution nucléophile du phosphore pentacoordiné.
Cette revue est divisée en deux parties, dans la première partie nous avons cherché à présenter les principes de base de la chimie du phosphore dans ses divers états de coordination (propriétés structurales

et chimiques, mécanismes de réaction) et les relations qui existent entre ceux-ci au cours des réactions chimiques. Si, à la fin de la première partie, le lecteur est convaincu comme nous que la structure pentacoordinée est au « centre » de la chimie du phosphore, il ne sera pas surpris de voir que la deuxième partie est consacrée plus particulièrement à l'exposé de ce problème.

I. L'atome de phosphore

I.1. Structure électronique

L'atome de phosphore a la structure électronique suivante $1s^2, 2s^2, 2p^6 3s^2, 3p^3$. Les 3 électrons des orbitales $3p$ sont disponibles pour former des liaisons. Par ailleurs, le phosphore appartenant à la 3e période, ses orbitales $3d$ sont assez proches énergétiquement des orbitales $3p$ pour pouvoir intervenir dans de nouvelles liaisons. Cependant, le concept d'hybridation des orbitales atomiques ne doit pas être pris d'une manière rigide ; à cette notion, il est possible de substituer la notion d'orbitales moléculaires ; Rauk et coll. (11) ont montré, par exemple, que la géométrie de la molécule hypothétique PH_5 pouvait être décrite sans faire intervenir les orbitales d.

I.2. Différentes coordinences du phosphore

Des molécules possédant un atome de phosphore entouré de 1 à 6 ligands sont actuellement connues.

I.2.1. Coordinence 1

Ph — $\ddot{\underset{..}{P}}$, analogue d'un carbène, est obtenu comme intermédiaire de la réaction du lithium sur la phényldichlorophosphine (12).

$$PhPCl_2 \xrightarrow[THF]{Li} Ph - \ddot{\underset{..}{P}} \xrightarrow{Li} PhPLi_2$$

Il a été possible de mettre en évidence ce « phosphène » en le piégeant par exemple, par le diéthyldisulfure (13)

$$\begin{matrix} t-S \\ | \\ Et-S \end{matrix} + \ddot{\underset{..}{P}} - Ph \longrightarrow EtS - \overset{Ph}{\overset{|}{P}} - SEt$$

Un composé comportant un atome de phosphore monocoordiné a même pu être isolé à basses températures (14).

$$PH_3 + C \xrightarrow[-170\,°C]{} HC \equiv P$$

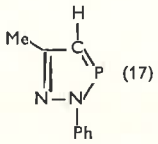
I.2.2. Coordinence 2

Les composés comportant un atome de phosphore bicoordiné sont plus nombreux. L'arrachement d'un proton, d'une phosphine secondaire par un métal conduit à un anion phosphide (15).

$$R_2PH + Na \xrightarrow{NH_3} R_2P^{\ominus}Na^{\oplus} + 1/2\ H_2$$

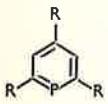
Il existe, en outre, de nombreux composés stables, synthétisés depuis une dizaine d'années et comportant une liaison double phosphore-carbone, ou phosphore azote, cette liaison double pouvant être localisée

$[(CH_3)_3Si]_2N - P = NSi(CH_3)_3$ (16)



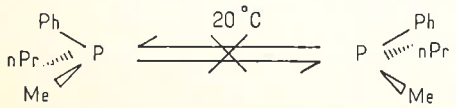
(17)

ou délocalisée comme dans les λ^3 phosphorines (ou phosphabenzènes) (18)



I.2.3. Coordinence 3 (3,4)

L'atome de phosphore dans les dérivés tricoordinés à une couche électronique extérieure semblable à celle de l'azote dans les amines. La structure correspondante est donc celle d'une pyramide trigonale. Mais, l'hybridation de l'atome de phosphore a un fort caractère p^3 (dans PH_3 l'angle $\widehat{HPH}$ est de 93°, alors qu'à une hybridation p^3 pure correspondrait un angle de 90°) tandis que l'hybridation de l'atome d'azote dans les amines est sensiblement sp^3 (dans NH_3, l'angle $\widehat{HNH}$ est de 107°, contre 109° pour une hybridation sp^3). De plus, et contrairement aux dérivés de l'azote, la structure pyramidale d'un dérivé du phosphore tricoordiné ne s'inverse pas dans les conditions normales. Il est possible en conséquence d'isoler les 2 énantiomères d'une phosphine chirale (19, 20, 21).

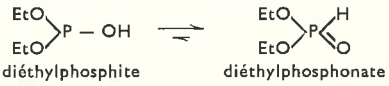


Les dérivés tricoordinés du phosphore correspondent à une classe extrêmement réactive de composés. On peut les classer en plusieurs familles suivant la nature des groupes entourant l'atome de phosphore.

Dérivés correspondants

	Acide	Esters	Halogénures	Amides
phosphoreux	$P(OH)_3$ instable	$P(OR)_3$ (phosphite)	PX_3	$P(NR_2)_3$
	↓ $(HO)_2P(=O) - H$ acide phosphonique			
phosphoneux (ou hypophosphoreux)	$RP(OH)_2$ instable	$RP(OR')_2$ (phosphonites)	RPX_2	$RP(NR'_2)_3$
	↓ $(HO)(H)P(=O) - R$ acide phosphinique			
phosphineux	$R_2P - OH$ instable	R_2POR' (phosphinites)	R_2PX	$R_2PNR'_2$
	↓ $R_2P(=O)H$ oxyde de phosphine			
phosphine	RPH_2 (primaire)	R_2PH (secondaire)	R_3P (tertiaire)	

Les acides phosphoreux, phosphoneux et phosphineux ne sont pas connus sous la forme tricoordinée, en effet, un groupe hydroxyle lié à un atome de phosphore tricoordiné est instable et il évolue vers la structure stable comportant un groupe phosphoryle $H>P=O$, dans laquelle l'atome de phosphore est tétracoordiné (22), seuls les esters, les halogénures et les amides correspondants sont connus et isolables. D'une manière analogue, les diesters de l'acide phosphoreux sont également instables et existent en réalité sous forme de diester de l'acide phosphonique.



diéthylphosphite — diéthylphosphonate

L'hydrolyse d'un halogénure de l'acide phosphineux conduira non pas à l'acide attendu, mais à un oxyde de phosphine

$$R_2P - Cl \xrightarrow[H^{\oplus}]{H_2O} [R_2P - OH] \longrightarrow R_2PH(=O)$$

L'atome de phosphore des composés tricoordinés à un double caractère donneur et accepteur, qui est désigné par le terme « biphilicité ». Cela signifie que le phosphore est susceptible de donner un doublet pour former une liaison et simultanément d'accepter d'autres électrons pour former une seconde liaison π ou σ.

I.2.3. *a. Le phosphore (III), centre nucléophile* :
La forte réactivité nucléophile des composés du phosphore tricoordiné est due au faible potentiel d'ionisation des électrons $3s$ et à la forte liaison sp^3 formée dans le produit résultant. Il est ainsi possible de former des sels de phosphonium avec les acides protiques, les halogènes et les halogénures d'alkyles, mais également des composés d'addition avec les acides de Lewis.

$$R_3P + HCl \longrightarrow R_3\overset{\oplus}{P}H\ \overset{\ominus}{Cl}$$

$$R_3P + RX \longrightarrow R_4\overset{\oplus}{P}\ \overset{\ominus}{X}$$

$$Ph_3P + Br_2 \longrightarrow Ph_3\overset{\oplus}{P}Br\ \overset{\ominus}{Br}$$

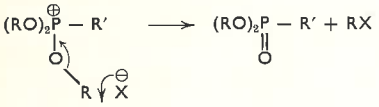
$$R_3P + BCl_3 \longrightarrow R_3P \rightarrow BCl_3$$

La réaction d'Arbuzov illustre bien à la fois le caractère nucléophile de l'atome de phosphore (III) et la stabilisation résultant de la forma-

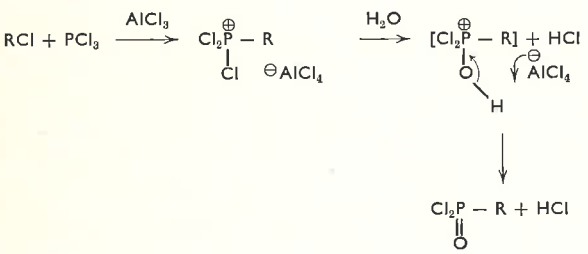
tion d'un groupe phosphoryle (§ I.2.4.), la première étape de cette réaction implique une attaque nucléophile d'un phosphite sur un halogénure d'alkyle R′ — X qui conduit au sel de phosphonium normalement attendu.

$$(RO)_3P + R'X \longrightarrow (RO)_3\overset{\oplus}{P}R'\ \overset{\ominus}{X}$$

Dans une 2e étape, l'ion halogénure $^{\ominus}X$ attaque l'un des groupes alkoxy, ce qui mène à la formation d'un groupe phosphoryle et à l'élimination d'halogénure d'alkyle R — X pour donner finalement un dialkylphosphonate.



Le trichlorure de phosphore réagit également sur les halogénures d'alkyles, mais seulement en présence de trichlorure d'aluminium



L'ion phosphide (§ I.2.2.) est susceptible de réagir sur des halogénures d'alkyles pour donner des phosphines

$$R_2\overset{\ominus}{P}\ \overset{\oplus}{Na} + R'X \longrightarrow R_2PR' + NaX$$

Un autre aspect de la réactivité nucléophile du phosphore (III) est illustré par la réaction d'addition sur les groupes carbonyles

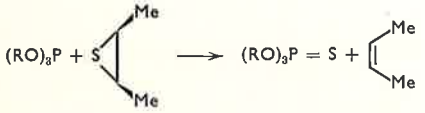
Ce problème sera développé au paragraphe II.3. où nous présenterons les réactions permettant le passage des dérivés tri aux dérivés penta-coordinés du phosphore.
La réaction de Perkow consiste en la formation d'un phosphate d'énol par action d'un phosphite sur une cétone (ou un aldéhyde) halogénée.

Le mécanisme de cette réaction n'est pas univoque, il est possible, en effet d'envisager une attaque du doublet du phosphore tricoordiné directement sur l'halogène (arrachement d'halogène positif), sur le carbone porteur de l'halogène, sur le carbone du groupement carbonyle et enfin sur l'oxygène du groupement carbonyle. Le « site réactif » étant susceptible de varier en fonction de la nature des substituants de la cétone (ou de l'aldéhyde) de la nature de l'halogène et des ligands fixés sur le phosphore. Cette complexité a suscité de nombreux travaux et nous ne développerons pas ce point ici.
Outre l'attaque sur un carbone saturé ou insaturé, le phosphore (III) est également susceptible d'effectuer des attaques sur les atomes d'oxygène ou de soufre. Si l'oxygène moléculaire ne réagit que très difficilement, le soufre se combine par contre suivant une réaction fortement exothermique avec le phosphore pour donner un groupe thiophosphoryle.

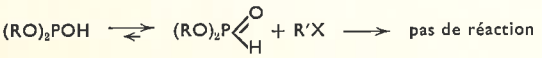
$$R_3P + S \longrightarrow R_3P = S$$

La réaction est également possible sur des atomes d'oxygène ou de soufre appartenant à des molécules organiques.

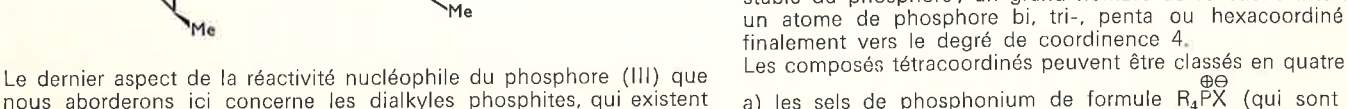
$$R_3P + R' - O - O - R' \longrightarrow R_3P = O + R'OR'$$



Le dernier aspect de la réactivité nucléophile du phosphore (III) que nous aborderons ici concerne les dialkyles phosphites, qui existent uniquement sous la forme dialkylphosphonate. Ils ne réagissent



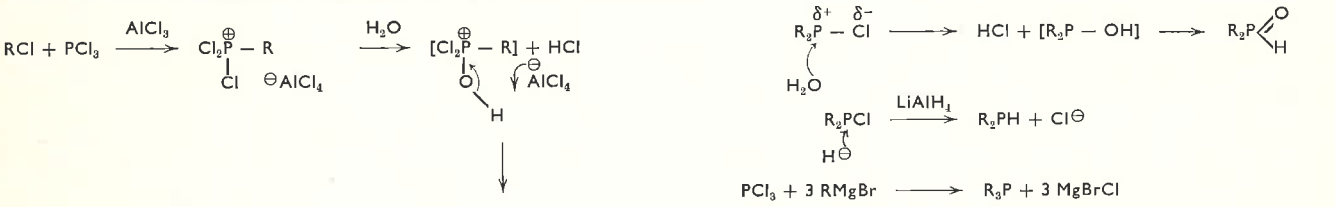
que très difficilement avec les halogénures d'alkyles. Par contre, l'anion correspondant réagit très vite (réaction de Michaelis Becker)



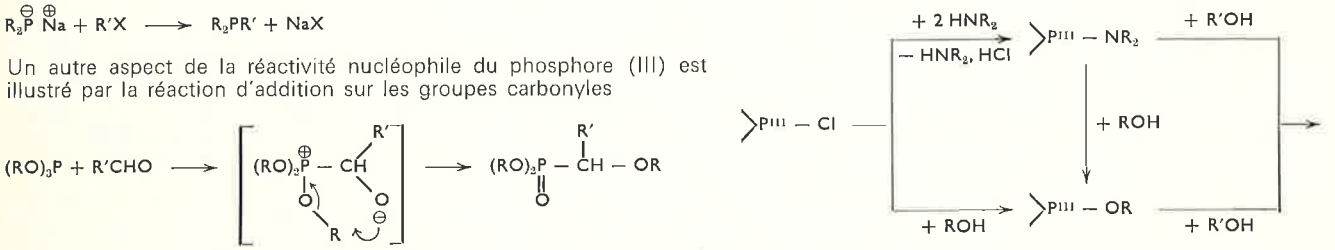
pour donner un phosphonate.
En réalité, cet anion est ambident et si l'alkylation se fait préférentiellement au phosphore, il existe quelques exemples de réactions sur l'oxygène :

$$\xrightarrow{+\ ClP(OR')_2} (RO)_2P - O - P(OR')_2 + NaCl$$

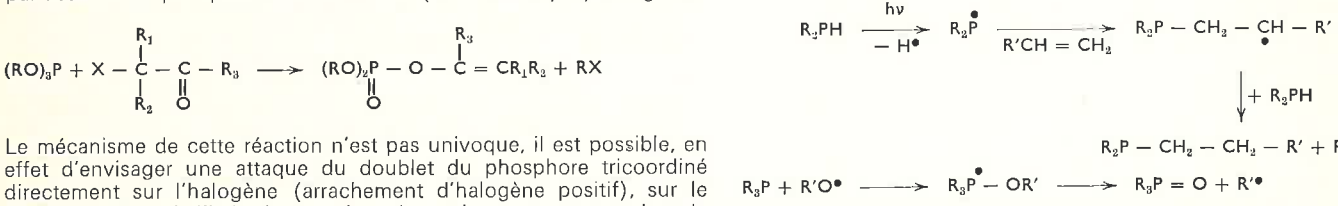
I.2.3. *b. La phosphore (III), centre électrophile*
La faible répulsion électronique exercée sur les agents nucléophiles par l'atome de phosphore tricoordiné, particulièrement lorsqu'il est substitué par des groupements très électronégatifs, permet d'envisager que celui-ci soit le siège de réactions de substitution nucléophile



D'autres réactions peuvent être considérées comme appartenant à cette famille (voir § II.1.) : les amines et les alcools réagissent sur la liaison P^{III}-Cl pour donner les amides et les esters correspondants. L'alcoolyse de la liaison P^{III}-N et la transestérification de la liaison P^{III}-O pourraient également appartenir à ce type de réactions.



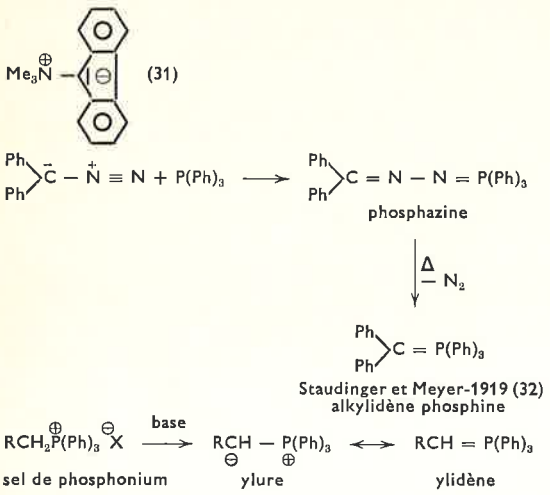
I.2.3. *c. Réactions radicalaires du phophore (III) :*
L'atome de phosphore (III) peut également réagir par l'intermédiaire de radicaux libres, bi ou tétracoordiné, comme nous l'illustrons dans les 2 exemples suivants :



L'ampleur des travaux concernant la chimie du phosphore (III) ne permet pas de donner tous les exemples significatifs sur ce sujet. Le lecteur intéressé par ces problèmes trouvera dans les ouvrages généraux signalés dans la bibliographie ainsi que dans les mises au point suivantes les développements récents de cette chimie :
— Les composés du phosphore (III) à liaison P — N : Burgada-1963 et 1966 (23) ;
— Les hydrures de phosphore : Osadchenko et Tomilov-1969 (24) ;
— Les fluorures de phosphore : Drozd-1970 (25) ;
— Les acylphosphites : Nifant'ev et Fursenko-1970 (26).
— La réactivité des dérivés du phosphore (III) : Ivanov et Zheltukhin-1970 (27) ;
— Réaction des p^{III} sur le groupe carbonyle : Konovalova et Pudovik-1972 (28) ;
— La chimie des phosphines : Fluck-1973 (29) ;
— Les composés du phosphore (III) en synthèse organique : Cadogan et Mackie-1974 (30).

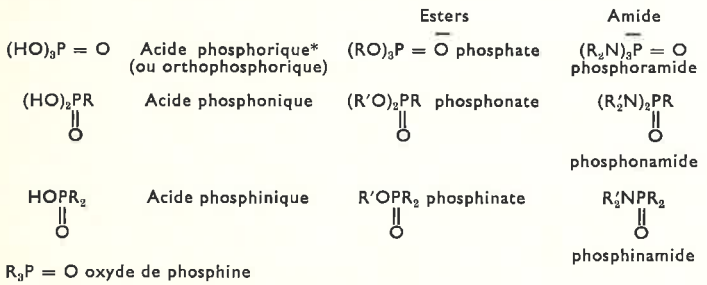
I.2.4. Coordinence 4 (3, 4).
D'une façon générale, la coordinence 4 correspond à l'état le plus stable du phosphore ; un grand nombre de réactions intervenant sur un atome de phosphore bi, tri-, penta ou hexacoordiné évoluent finalement vers le degré de coordinence 4.
Les composés tétracoordinés peuvent être classés en quatre familles :
a) les sels de phosphonium de formule $R_4\overset{\oplus\ominus}{P}X$ (qui sont isologues en série azotée des sels d'ammonium) ;
b) les phosphazines ou phosphorimides (que l'on peut rapprocher des azoïques) qui comportent le motif — N = P<;

c) les alkylidènes phosphines ou alkylidènes phosphoranes (un certain nombre d'ylures à l'azote sont également connus) ;

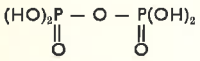


d) les composés contenant les groupes phosphoryle $>P=O$, thiophosphoryle $>P=S$ et sélénophosphoryle $>P=Se$.

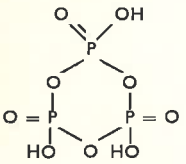
Cette dernière famille est celle qui comporte le plus grand nombre de représentants et certains d'entre eux, particulièrement les phosphates, jouent un rôle fondamental dans les phénomènes vitaux.



* *Remarque*

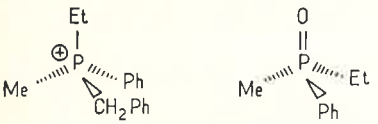


Acide pyrophosphorique



Acide métaphosphorique

Ces composés ont une structure tétrahédrique qui correspond sensiblement à une hybridation sp^3 du phosphore, avec une éventuelle participation des orbitales *d* dans la liaison $>P=O$. Il est possible de séparer les 2 énantiomères de composés dont l'atome de phosphore est substitué par 4 groupes différents (20, 21).



L'atome de phosphore (IV) est avant tout un centre électrophile, mais son influence sur les atomes qui l'entoure lui confère une importance particulière en tant que groupe d'activation et que groupe partant. Le mécanisme et la stéréochimie de ces réactions seront envisagés dans les paragraphes II.2 et IV.

I.2.4. *a. Les réactions de substitution nucléophile sur l'atome de phosphore* (IV)

L'hydrolyse des sels de phosphonium conduit à la formation d'oxyde de phosphine.

$$(CH_3)_3\overset{\oplus}{P}-CH_2-Ph\ \overset{\ominus}{X}+H_2O \longrightarrow (CH_3)_3P=O+PhCH_3+HX$$

D'une manière analogue, des réactions de S.N. sont également observées sur l'atome de phosphore d'un groupe phosphoryle.

$$Cl_3P(=O)-R+2\,R'OH \longrightarrow (R'O)_2P(=O)-R+2\,HCl$$

$$HP(OR)_2(=O)+2\,R'MgX \longrightarrow H-PR'_2(=O)+2\,ROMgX$$

I.2.4. *b. Utilisation des propriétés de l'atome de phosphore tétracoordiné en synthèse (groupe partant, activation, protection)*

L'entité $\overset{\ominus}{O}-P<$ est un bon groupe partant car la charge négative portée par l'oxygène peut contribuer au recouvrement $p_\pi\ d_\pi$ ultérieure entre le phosphore et l'oxygène. La formation d'un groupe phosphoryle $\left(>P=O \longleftrightarrow O>\overset{\oplus}{P}-\overset{\ominus}{O}\right)$ est ainsi la force motrice de nombreuses réactions comme par exemple la 2e étape de la réaction d'Arbuzov.

$$\overset{\ominus}{Y}\ R-O-\overset{\oplus}{P}R_3 \longrightarrow RY+R_3P=O$$

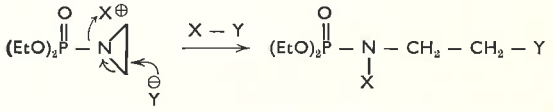
L'hydrolyse des phosphates, phosphonates et phosphinates relèvent d'un tel mécanisme

$$R-\overset{\oplus}{H}O-P(R')(=O)-OR+H_2O \longrightarrow R-OH+H^{\oplus}+HO-P(R')(=O)-OR$$

comme l'action de l'aniline sur le triméthylphosphite qui conduit a l'acide phosphorique et à la diméthylaniline

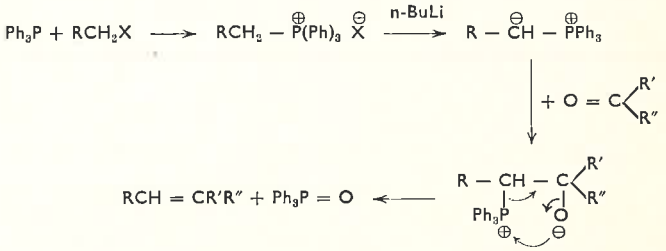
$$2\,(MeO)_2P(=O)-O-Me+3\,H_2\overset{\ominus}{N}-C_6H_5 \longrightarrow 2\,(HO)_2P(=O)-OH+3\,Me_2N-C_6H_5$$

Par extension, le groupe $P-\overset{\ominus}{N}-R$ peut être également un bon groupe partant ; les éthylènes imines phosphorylées réagissent ainsi avec ouverture du cycle azoté sous l'action d'une amine, d'un thiol, ou d'un halogénure...

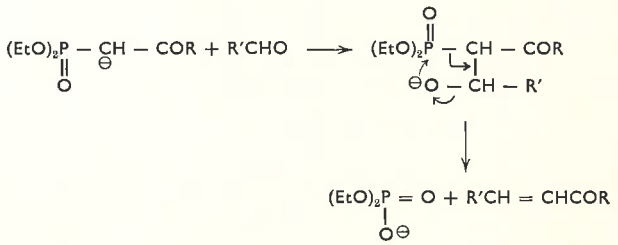


Si le groupe $>P-O^{\ominus}$ est un bon groupe partant, la nucléophilie de l'oxanion est corrélativement faible. Par contre, un carbanion en α d'un atome de phosphore sera un bon nucléophile.

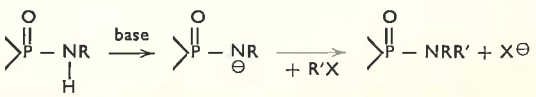
Dans la réaction de Wittig, une alkylidène phosphine s'additionne sur une cétone pour donner, après un réarrangement à 4 centres, un alcène et l'oxyde de phosphine correspondant.



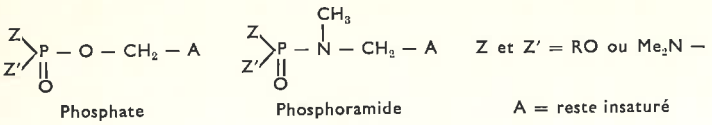
Le carbanion d'un β cétophosphonate s'additionne également sur les groupes carbonyles pour donner des cétones α éthyléniques (33, 34)



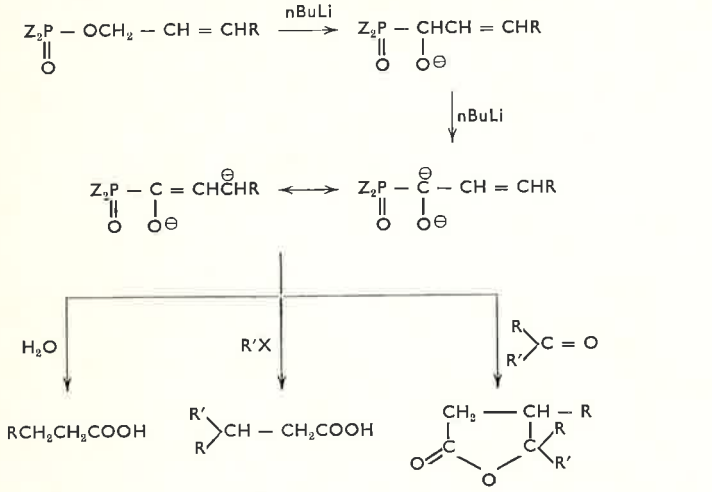
Les amidures en α d'un atome de phosphore tétracoordiné réagissent d'une manière analogue



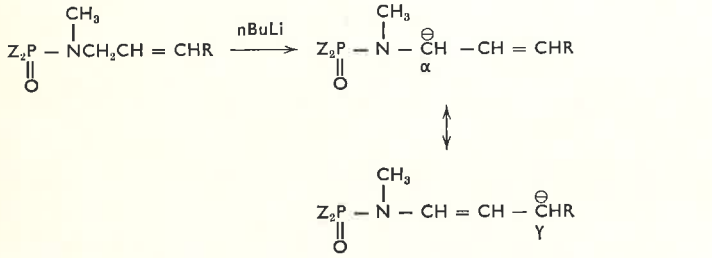
L'action des bases fortes, comme le *n*-butyl lithium, sur des phosphates ou des phosphoramides porteurs de groupement méthylène activé conduit à la formation de carbanions susceptibles de se transposer et dont la stabilité est étroitement liée à l'environnement du phosphore



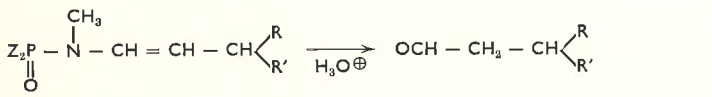
Par exemple, dans le cas des phosphates allyliques (35)



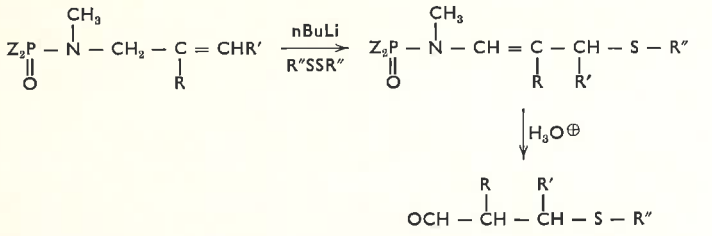
Comme on le voit sur le schéma précédent, l'action de divers réactifs sur ce carbanion peut être largement exploitée en synthèse organique. Dans le cas des phosphoramides allyliques, le carbanion est stable et ne se transpose pas (36).



L'action d'agents alkylants R'X conduit à un couplage régiosélectif en γ alors que l'alkylation de tels substrats non phosphorylés conduit à des mélanges substitués en α et γ. L'ènephosphoramide résultant de la réaction du carbanion avec l'agent d'alkylation est hydrolysable en milieu acide.



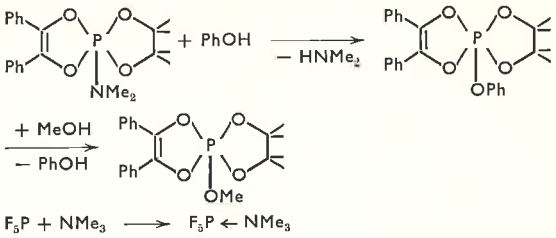
Cette régiospécificité a été observée également avec les composés carbonylés et les disulfures.
La synthèse de précurseurs d'aminoacides dérivant de la méthionine fournit un exemple d'utilisation de cette méthode :



I.2.5. Coordinence 5 (voir Ref. (6), volume 3, p. 185)

L'existence d'atomes de phosphore ayant un degré de coordinence supérieure à 4, implique en terme d'hybridation des orbitales atomiques, la participation des orbitales *d*. Or, si celles des éléments de la 2e période sont énergétiquement trop élevées pour intervenir dans une hybridation, il n'en est plus de même pour les éléments de la 3e période ; aussi, la participation des orbitales *d* dans un édifice moléculaire relativement stable devient alors raisonnable.
Si l'on fait exception des pentahalogénures de phosphore, le premier composé du phosphore pentacoordiné, décrit comme tel est le pentaphénylphosphorane [Wittig et Rieber, 1949 (37)].

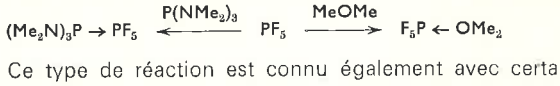
Outre, les phosphoranes comportant 5 liaisons P^V — C, nous connaissons maintenant également les esters $P(OR)_5$ qui dérivent de l'acide hypothétique pentoïque phosphorane $(POH)_5$ et de très nombreux composés « mixtes » porteurs de groupes alkyles, esters, amides ou halogénures. Par contre, les amides de type $P(NR_2)_5$ n'ont pu être préparés jusqu'ici.
L'atome de phosphore pentacoordiné est un centre électrophile qui peut être attaqué par des réactifs nucléophiles (38)



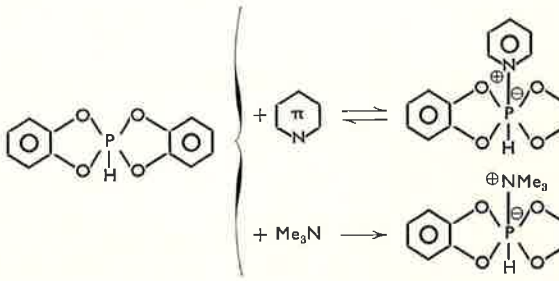
C'est en outre un acide de Lewis (39) qui donne des composés d'addition avec les bases (voir également § I.2.6.) (40).
Par ailleurs, un certain nombre de réactions des composés pentacoordinés peuvent s'expliquer par l'intermédiaire de structures tricoordinées (§ II.3.5.*c*.) ou tétracoordinées (§ II.3.5.*b*.) avec lesquelles ces dérivés pentacoordinés peuvent être en équilibre.
Une particularité de la coordinence 5 est due au fait que l'arrangement des atomes dans l'espace autour du phosphore n'est pas rigide. Par exemple, si nous attribuons au phosphore (V) une structure bipyramide trigonale un même substituant pourra occuper alternativement une position axiale ou équatoriale par déformation de la bipyramide sans rupture de liaison.
Nous discuterons en détail ce problème au § III, les problèmes stéréochimiques liés aux composés du phosphore (V) en particulier et de divers composés organiques des métaux et des métalloïdes en général constituant un aspect important de la stéréochimie dynamique.

I.2.6. Coordinence 6

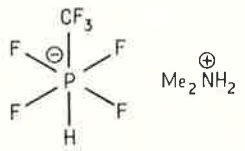
La plus haute coordinence connue du phosphore est trouvée dans les anions tels que $^{\ominus}PF_6$ ou $^{\ominus}PCl_6$, dont la structure octaédrique correspond bien à une hybridation sp_3d_2 (41). Ceci est en accord avec le fait que si l'on admet que les orbitales 3*d* sont disponibles pour former des composés pentacoordinés, il faut admettre, lorsque l'encombrement stérique le permet, la possibilité de fixer un 6e substituant sur l'atome de phosphore.
Par exemple, le pentafluorure de phosphore est un acide de Lewis qui s'additionne sur la triméthylamine (§ I.2.5.), mais également sur l'éther diméthylique (40), sur l'hexaméthyltriamide de l'acide phosphoreux (42) pour donner des dérivés du phosphore (VI).



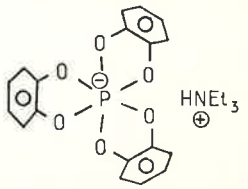
Ce type de réaction est connu également avec certains esters (43)



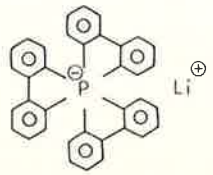
Outre ces exemples, un petit nombre de composés du phosphore (VI) ont été décrits depuis une dizaine d'années.



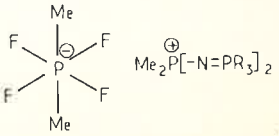
Cavel et Nixon 1964 (44)



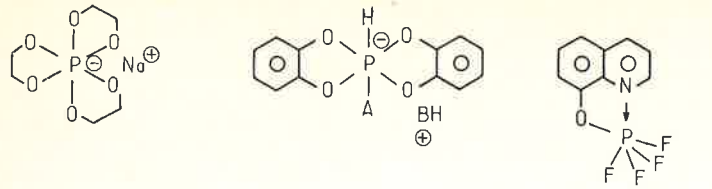
Allcock 1964 (45)



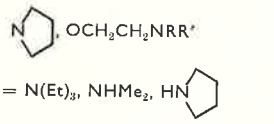
Hellwinkel 1965 (46)



Stadelmann et coll. 1971 (47)



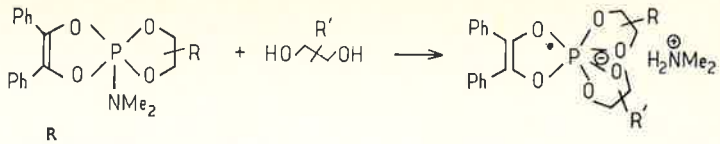
Chang et coll. 1971 (48) A = O — CH_3 ; O — ⟨⟩ ; O — ⟨OH⟩ John et coll. (1975) (52)



B = $N(Et)_3$, $NHMe_2$, HN

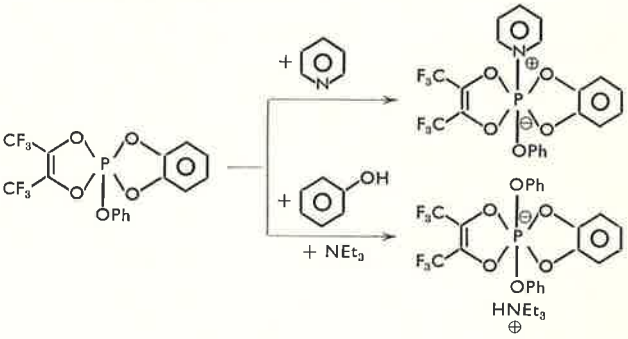
Lopez et coll. 1972 (49)
Burgada et coll. 1973 (50)
Wieber et coll. 1974 (51)

Enfin des composés tricycliques ou bicycliques comportant un atome de phosphore (VI) ont été isolés par réaction de S.N. sur un atome de phosphore (V) (38).



= éthylène glycol, pinacol

= éthylène glycol, pyrocatéchol, α-hydroxyacides (53a) (53b), acide oxalique (53a).



(53c)

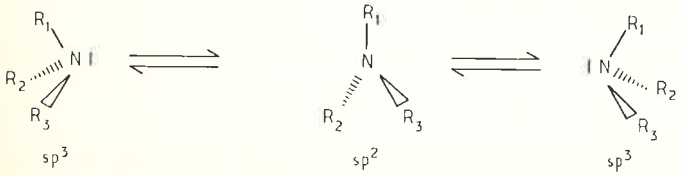
Ces résultats sont en faveur de l'existence de composés du phosphore hexacoordinés comme intermédiaires des réactions de S.N. sur le phosphore (V).

II. Mécanismes de réaction et corrélation entre les différents degrés de coordination

Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, l'atome de phosphore peut exister sous différents degrés de coordination. Ceci se traduit dans chaque cas par une géométrie moléculaire et une répartition des électrons de valence qui confèrent à cet état de coordination des propriétés particulières :

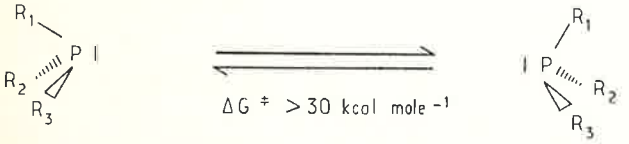
a) l'atome de phosphore peut être, selon la structure envisagée, nucléophile et / ou électrophile.

b) suivant la participation ou la non participation des orbitales *d* dans la géométrie de la molécule nous pouvons nous attendre à avoir une molécule ayant un squelette « rigide » ou un squelette « déformable ». Ce problème sera développé, dans le cas des composés pentacoordinés, dans le paragraphe III. Nous préciserons cependant ici que l'on entend par structure rigide une structure dans laquelle la distribution des atomes autour d'un atome central ne varie pas au cours du temps, tandis que dans une structure déformable l'arrangement des atomes varie dans le temps. Cette notion est avant tout relative et est liée à la valeur de la barrière énergétique du processus permettant l'interconversion entre les différentes structures isomères d'un composé. L'atome d'azote de l'ammoniac et des amines a une géométrie pyramidale qui correspond sensiblement à une hybridation sp^3. Cet atome est susceptible de s'inverser à la température ordinaire, interdisant dans

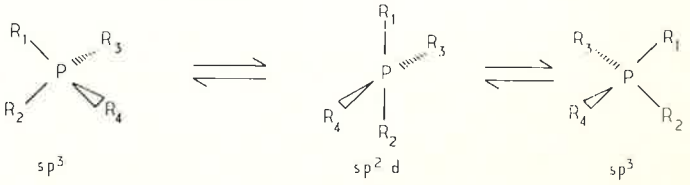


le cas général d'isoler l'un des 2 énantiomères d'une amine substituée dissymétriquement. Le passage d'un isomère à la structure inverse procède par un état de transition dans lequel l'atome d'azote est plan (ce qui correspond à une hybridation sp^2).

Par contre, l'atome de phosphore des phosphines a une structure pyramidale qui correspond à une hybridation ayant un fort caractère p^3. Cet atome ne s'inverse pas à la température ordinaire, permettant ainsi de séparer les 2 antipodes d'une phosphine chirale. Un chauffage prolongé est nécessaire pour observer la racémisation d'une phosphine optiquement active



Si l'on conçoit aisément, pour des atomes porteurs d'un doublet électronique libre, une réhybridation de type sp^3 — sp^2, il est également possible de généraliser cette notion : l'atome de carbone tétraédrique (hybridation sp^3) est stéréochimiquement rigide. Mais, pour des atomes appartenant à la 3e période, il est possible d'envisager un mécanisme énergétiquement raisonnable, qui permettrait d'interpréter le changement de configuration d'un atome tétrahédrique sans rupture de liaison : l'aptitude de l'atome de phosphore à former des composés penta et hexacoordinés s'interprètent par l'accessibilité des orbitales 3*d*. Il doit donc être possible d'envisager l'existence d'une hybridation sp^2d, à laquelle correspond une structure « plan carré », qui permettrait l'inversion d'un atome de phosphore tétracoordiné sans rupture de liaison.



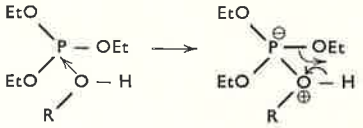
c) Le dernier aspect particulier lié à la nature de l'atome de phosphore est son aptitude à changer de degré de coordination par formation ou rupture de liaison.

II.1. Les mécanismes de réaction dans la chimie du phosphore tricoordiné (3, 4)

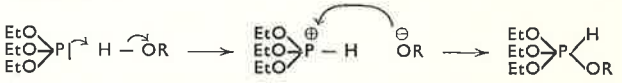
La nature de ces mécanismes pose un problème important et complexe. En effet, le caractère biphilique de l'atome de phosphore tricoordiné rend délicate la détermination du mode d'attaque des réactifs. Prenons l'exemple de la réaction de transestérification des esters de l'acide phosphoreux qui se réalise avec conservation du degré de coordination du phosphore selon le schéma :

$$(EtO)_3P + ROH \rightleftharpoons (EtO)_2P - OR + EtOH$$

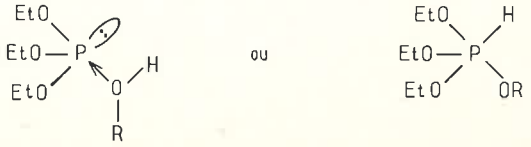
Nous pouvons considérer que cette réaction procède par une attaque nucléophile de l'alcool R — OH sur l'atome de phosphore (III) (qui se comporte comme un centre électrophile).



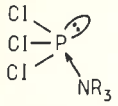
On peut admettre, comme certains auteurs, une protonation préalable de l'atome de phosphore (réagissant comme centre nucléophile), par l'hydrogène de l'alcool, suivie d'une attaque nucléophile de l'oxanion



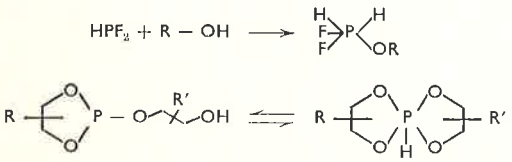
sur l'atome de phosphore tétracoordiné (le phosphonium étant un centre électrophile). L'élimination d'un équivalent d'éthanol sur le phosphorane intermédiaire permet d'obtenir le phosphite recherché. Dans un cas comme dans l'autre, la réaction procède par un intermédiaire (plus ou moins stable) ou un état de transition comportant un atome de phosphore pentacoordiné (voir § III.2.).



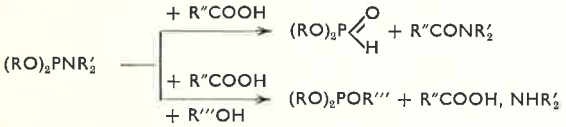
De tels intermédiaires ne relèvent pas de la spéculation. Des composés comportant des structures semblables ont été mis en évidence et isolés. Les trialkylamines donnent un composé d'addition avec le trichlorure de phosphore, par attaque nucléophile d'un azote sur un atome de phosphore électrophile (54)



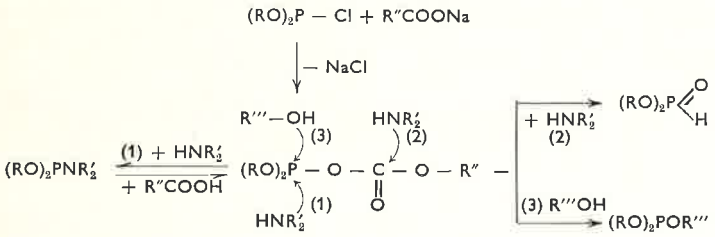
Par ailleurs, des phosphoranes, résultant de l'attaque inter ou intramoléculaire sur une liaison O — H sont connus (55, 56).



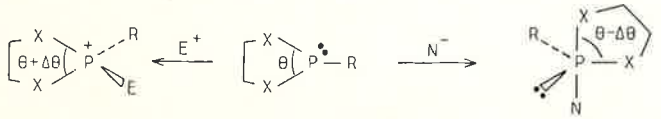
L'existence dans ce dernier exemple d'un équilibre entre la forme pentacoordinée et la forme tricoordinée montre la faible différence d'énergie existant entre les degrés de coordination 3 et 5.
Nous voyons qu'à partir de ces considérations, il est difficile de trancher en faveur d'un mécanisme.
Le problème est compliqué par l'intervention, dans certains cas, de composés intermédiaires relativement stables dont l'existence n'a pu être mis en évidence que par des méthodes spectroscopiques.



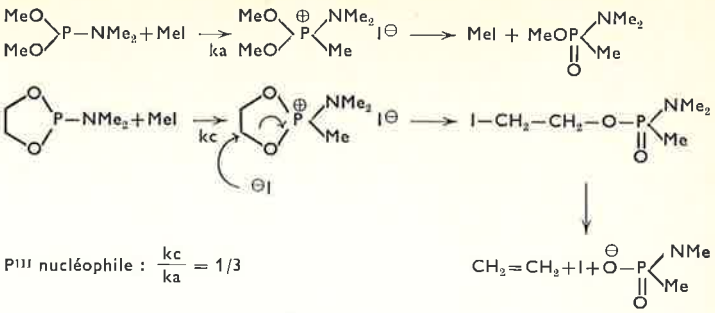
Les composés comportant une liaison P^{III} — N réagissent sur les acides carboxyliques pour conduire à un phosphonate, alors qu'en présence d'acide et d'alcool, on a estérification de la liaison P^{III} — N. Ces réactions ont pu être expliquées par l'existence d'un acylphosphite intermédiaire (composé stable préparable par ailleurs) en équilibre avec le composé de départ (57) ; l'équilibre résultant de la réattaque de l'amine sur l'atome de phosphore (III), alors que l'attaque sur le



groupe carbonyle permet au système de sortir de l'équilibre par formation du phosphonate. Un alcool, présent dans le milieu, ne pourra réattaquer l'acylphosphite que sur le phosphore, cette réaction permettant également au système de sortir de l'équilibre par formation d'un phosphite.
La mise en évidence directe des intermédiaires responsable de la réactivité du phosphore (III) n'étant pas possible, Hudson et coll. ont entrepris l'étude cinétique d'un certain nombre de réactions où le phosphore (III) se comportait soit comme centre nucléophile, soit comme centre électrophile (58).
L'hypothèse de travail est la suivante :
L'angle de liaison $\widehat{XPX}$ des phosphines ou des phosphites étant voisin de 100°, la réaction du phosphore (III) en tant que nucléophile va s'accompagner d'une réhybridation faisant croître la valeur de cet angle jusqu'à environ 109°. Dans le cas d'un composé cyclique, il va en résulter une augmentation de la contrainte stérique donc une diminution de la réactivité, comparée à celle du dérivé acyclique. Inversement, lorsque le phosphore (III) réagit en tant que centre électrophile il conduit à un système à 10 électrons, la valeur de l'angle $\widehat{XPX}$ diminuant pour tendre vers 90°, ce qui se traduit corrélativement par une augmentation de la réactivité du dérivé cyclique par rapport au dérivé acyclique. Ces considérations peuvent être résumées dans le schéma suivant :

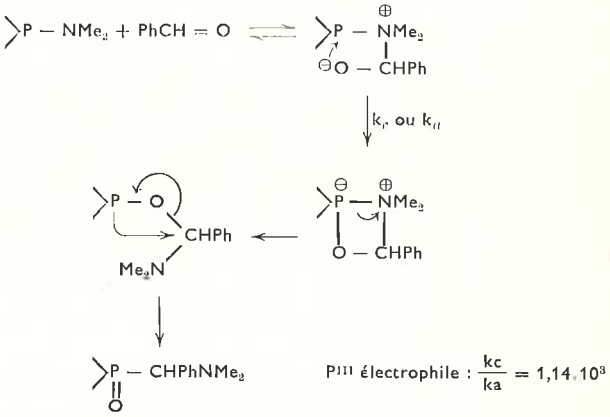


Cette hypothèse est vérifiée par les réactions de N diméthylphosphoramidates sur l'iodure de méthyle (P^{III} nucléophile).



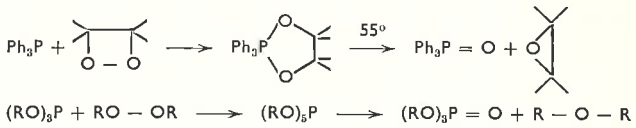
P^{III} nucléophile : $\frac{kc}{ka} = 1/3$

et sur le benzaldéhyde (P^{III} électrophile)

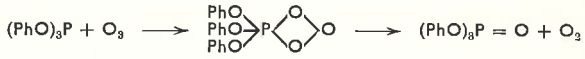


P^{III} électrophile : $\frac{kc}{ka} = 1{,}14.10^3$

Si l'on excepte la réaction de composés porteur d'hydrogène mobile (Acide carboxylique, alcool, ...) il est possible de savoir si le phosphore (III) réagit en tant que centre électrophile ou nucléophile. Réagissant en tant que centre nucléophile, le phosphore (III) conduit à un sel de phosphonium, susceptible d'évoluer vers une forme pentacoordinée (§ II.3). Par contre, réagissant en tant que centre électrophile le phosphore (III) mène à un système pentacoordiné à 10 électrons. Il existe malgré tout quelques exemples de réaction d'un dérivé du phosphore (III), où il a été possible de mettre en évidence et d'isoler un composé intermédiaire possédant un atome de phosphore (V).
Les phosphines et les phosphites permettent, par arrachement d'un atome d'oxygène, le passage d'oxétane et de peroxydes à des époxydes et des éthers. Dans ces 2 réactions, des composés intermédiaires du phosphore (V) ont été isolés et identifiés (59, 85)

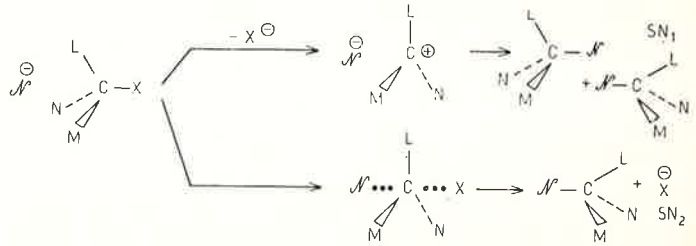


Le triphénylphosphite réagit sur l'ozone pour conduire d'une manière similaire à la formation d'un ozonide, stable à très basses températures (60) qui libère de l'oxygène singulet lorsque la température s'élève



II.2. Mécanismes de réaction du phosphore (IV)

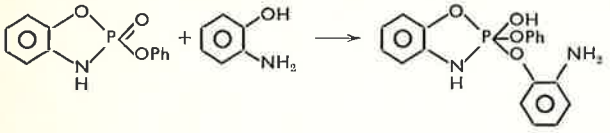
Les réactions au niveau du phosphore (IV) doivent, à priori, relever de mécanismes, plus simples, que les réactions au niveau du phosphore (III), le phosphore (IV) ayant un caractère électrophile, comme l'atome de carbone saturé.

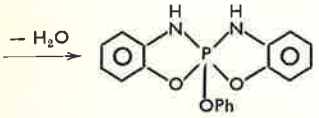


Celui-ci peut être le siège de réaction de S.N. passant soit par un intermédiaire carbocation comportant un atome de carbone tricoordiné soit par un état de transition dans lequel il y a rupture de liaison concertée avec la formation d'une nouvelle liaison, le carbone restant « globalement tétracoordiné ».
Par contre, lors d'une réaction de S.N. sur un atome de phosphore (IV), il est possible d'admettre l'existence d'un composé intermédiaire dans lequel l'atome de phosphore porterait simultanément le groupe attaquant et le groupe partant et serait par suite pentacoordiné.

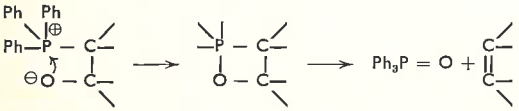
Un tel schéma est maintenant admis pour les réactions impliquant un atome de phosphore (IV) (21) (Réf. (5) vol. 2, p. 1). En effet, fréquemment la stéréochimie de ces réactions ne peut s'expliquer en terme de SN_1 ou de SN_2 comme pour le carbone saturé et il est nécessaire de tenir compte des propriétés particulières de flexibilité d'un hypothétique intermédiaire pentacoordiné.

L'existence d'un tel édifice a pu être mise en évidence récemment lors de la substitution nucléophile par l'*o*-aminophénol d'un monoamide cyclique de l'acide phosphorique (61)

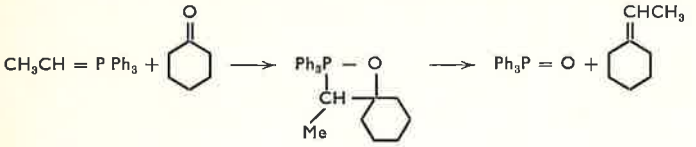




D'une manière analogue, dans la réaction de Wittig, le réarrangement à 4 centres qui conduit à la formation de l'alcène et de l'oxyde de phosphine doit passer par un oxaphosphétane intermédiaire plus ou moins stable.

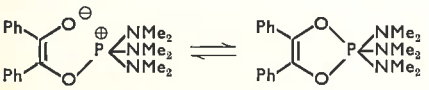


Cet intermédiaire oxaphosphétane a été mis en évidence par R.M.N. de ^{31}P F.T. à basses températures dans la réaction de l'éthylidène triphényl phosphine sur la cyclohexanone (62).



$\delta\ ^{31}P = +\ 66{,}5$ ppm

Un dernier argument en faveur de l'existence d'une faible différence d'énergie entre certains dérivés du phosphore (V) et du phosphore (IV) est apporté par l'équilibre qui s'établit entre des phosphoranes monocycliques et des formes ioniques amphotères sel de quasi phosphonium, par exemple pour le composé d'addition benzile : tris diméthylaminophosphine (63)



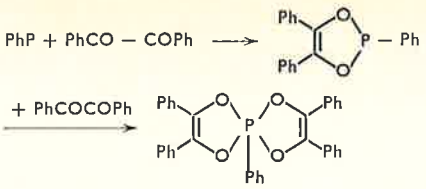
Il semble donc acquis que pour de nombreuses réactions impliquant un atome de phosphore (III) ou (IV), il soit nécessaire de faire intervenir à une étape ou à une autre un composé intermédiaire plus ou moins stable comportant un atome de phosphore (V). En général, l'existence de ces composés n'est démontrée qu'indirectement, par suite de la stéréochimie particulière des réactions où ils sont impliqués. Cependant, il est possible d'isoler de nombreux composés du phosphore (V) préparés à partir de divers dérivés phosphorés. Ces composés que nous désignerons sous le nom général de « phosphorane » sont à la fois relativement stables, et extrêmement réactifs.

II.3. Réactions de synthèse des phosphoranes

La préparation directe de phosphorane est intéressante à la fois pour obtenir des intermédiaires de synthèse et pour disposer de modèles afin d'étudier la stéréochimie des édifices pentacoordinés. Nous avons rassemblé dans ce paragraphe différentes réactions permettant de préparer des phosphoranes à partir de divers dérivés du phosphore.

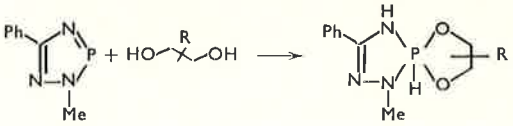
II.3.1. Coordinence 1

Ph $\overline{P}$ s'additionne à 2 équivalents de benzile pour conduire à un spirophosphorane (13).



II.3.2. Coordinence 2

Les triazaphospholes 1-2-4-3 s'additionnent sur les diols 1-2 pour

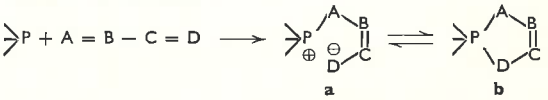


donner un spirophosphorane comportant une liaison P^V — H (64).

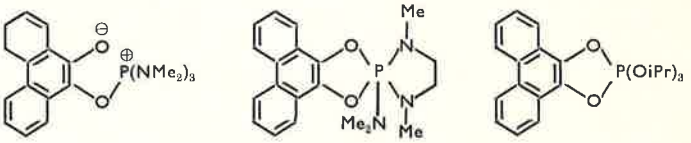
II.3.3. Coordinence 3

Le passage des dérivés du phosphore (III) aux dérivés du phosphore (V) peut se faire suivant 2 voies principales :
soit par addition sur une liaison double,
soit par insertion sur une liaison saturée.

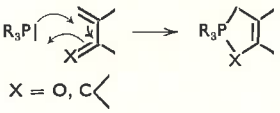
II.3.3.*a. Addition sur les liaisons doubles* (28)
Les phosphines et les dérivés des acides phosphoreux, phosphoneux et phosphineux peuvent s'additionner sur des systèmes α diinsaturés (65) tels que les diènes α (66), les α dicétones (67), les cétones α éthyléniques (68), les cétones α alléniques (69), les α cétones imines (70), les N acylimines (71), les cétodiimides (72), les α dithio cétones (73), etc... pour donner des phosphoranes monocycliques suivant le schéma :



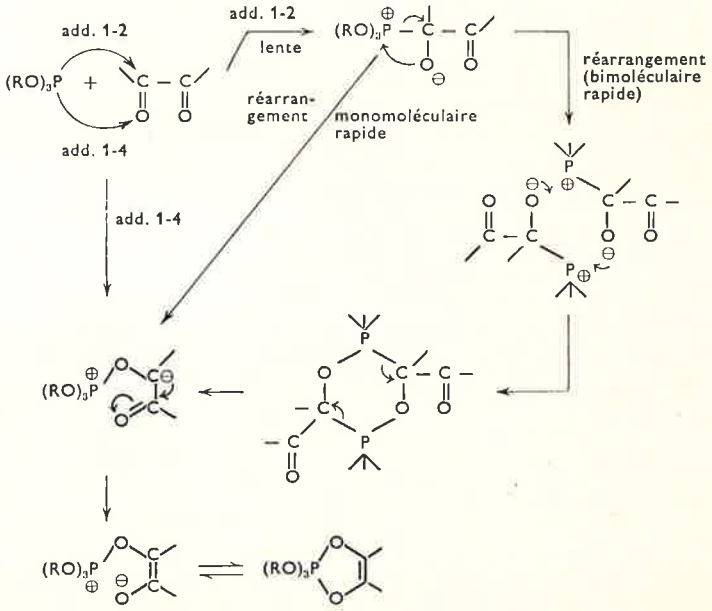
Le composé résultant d'une addition de type 1-4 peut exister en partie ou en totalité sous la forme *a* sel de quasi-phosphonium ou sous la forme *b*, phosphorane, suivant la nature de A, B, C, D et la nature des substituants du phosphore.



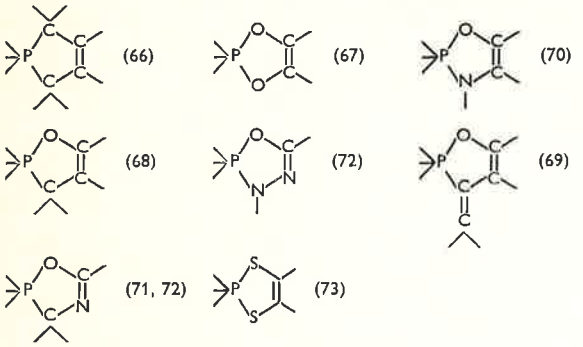
Si l'addition des phosphines sur les α diènes et les cétones α éthyléniques résulte vraisemblablement d'une addition de type 1-4 (74, 75).



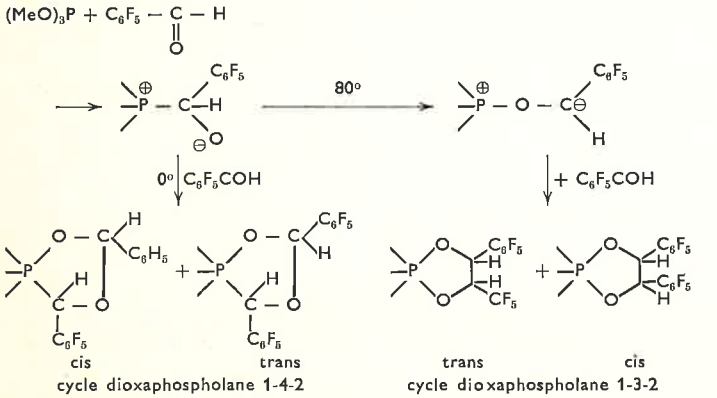
Par contre, l'addition des phosphites sur les α dicétones pose un problème au niveau de la nature de l'attaque initiale. Si l'on envisage une addition de type 1-4, il faut admettre une attaque nucléophile du phosphore (III) sur l'oxygène d'un groupe carbonyle.



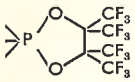
L'étude cinétique de cette réaction menée par Ogata et Yamashita (76) a permis de montrer que la réaction devait procéder par une attaque nucléophile lente du phosphore (III) sur le carbone d'un groupe carbonyle (addition 1-2) suivi d'un réarrangement rapide mono ou bimoléculaire conduisant à la forme ionique amphotère tétracoordinée, celle-ci évoluant vers la forme phosphorane. Cependant, la possibilité d'un mécanisme de nature radicalaire a été démontrée dans certains cas (77). Cette réaction permet d'atteindre des phosphoranes mono ou bicycliques comportant les motifs suivants :



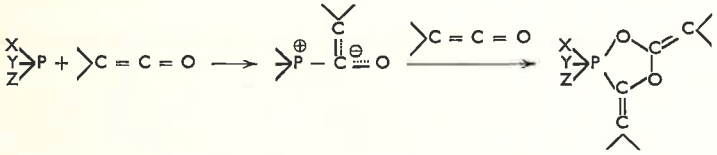
L'addition des dérivés du phosphore (III) sur 2 équivalents de certains dérivés monocarbonylés est également connue (78).



Des réactions similaires sont observées avec l'hexafluoroacétone (79), les pyruvates (80) et les pyruvo-nitriles (81) ; en général, on obtient uniquement la structure dioxaphospholane 1-3-2, comme avec l'hexafluoroacétone.

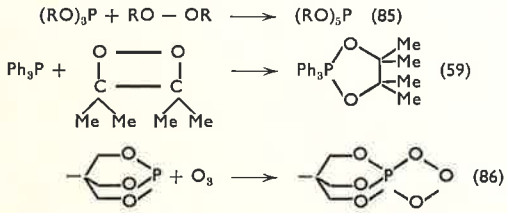


Quelques exceptions sont toutefois connues (82). Enfin, Bentrude et coll. ont pu préparer des dérivés stables du phosphore (V) par réaction de phosphites sur le diméthylcétène (83).

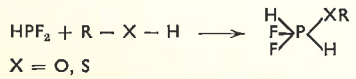


II.3.3. *b. Réaction d'insertion sur une liaison saturée*
Le phosphore (III) est susceptible de s'insérer sur une liaison halogène-halogène pour donner un dihalogénophosphorane (84).

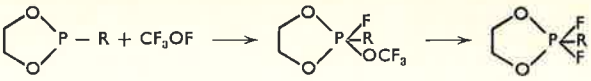
Par ailleurs, nous avons déjà signalé précédemment les réactions d'insertion sur les liaisons oxygène-oxygène.



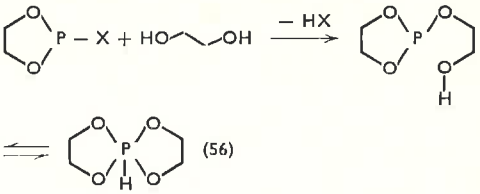
et sur la liaison oxygène-hydrogène (ou soufre-hydrogène) (55).



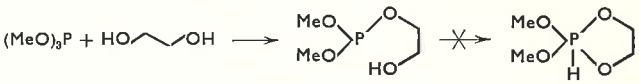
Enfin, récemment Denney et coll. ont publié la réaction d'insertion des PIII sur la liaison oxygène-fluor (87).



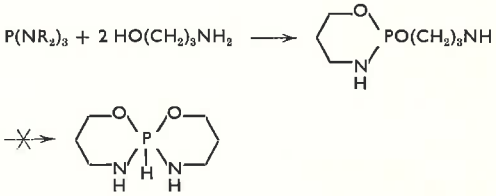
II.3.3. *c. Réaction de substitution-insertion*
Si le phosphore (III) et la fonction alcool appartiennent à une même molécule, il est possible d'observer spontanément cette réaction d'insertion.



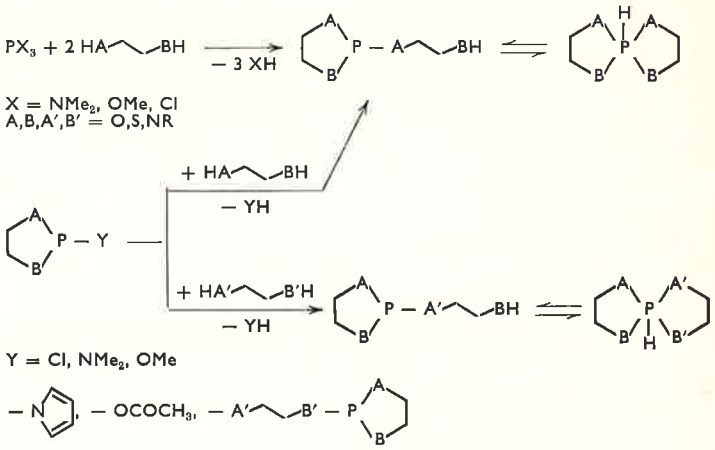
Cette réaction n'a été observée que lorsque le dérivé du phosphore (III) est porteur d'un cycle à 5 atomes (88) et que les cycles formés,



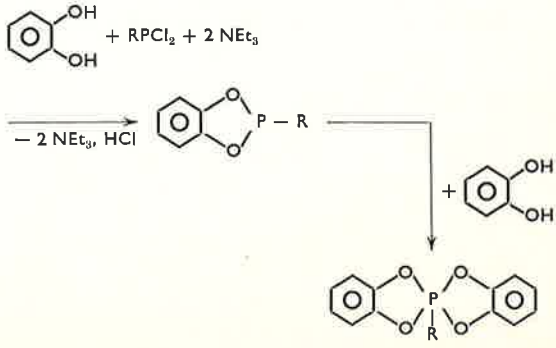
sont également à 5 atomes (89).



Le spirophosphorane à liaison P — H, qui est ainsi obtenu, est en équilibre avec une forme tautomère dont l'atome de phosphore est tricoordiné. La position de l'équilibre dépend à la fois de la température, de la nature des hétéroatomes entourant le phosphore des substituants portés par les cycles et de la nature du solvant .Le schéma général de préparation de ces « spirophosphoranes à liaison P — H » est le suivant :

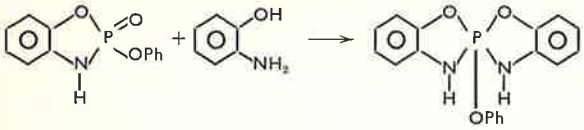


Les dérivés difonctionnels 1-2 pouvant être des α-diols (56), des α-aminoalcools (90), des hydrazides (91), des α-hydroxyacides (92), des amidoximes (93), des α-aminoacides (94), des amidrazones (95), des acides hydroxamiques (96), des α-diamines (97), des α-hydroxyamides (98).
Remarque : L'action sur des amides ou des halogénures de l'acide phosphoneux de diols 1-2 a permis la préparation de spirophosphoranes comportant un groupe alkyl au arylextracyclique (99).

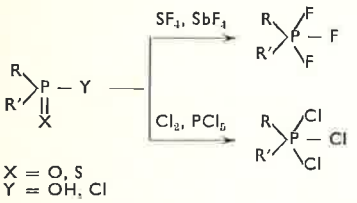


II.3.4. Coordinence 4

En dehors de l'équilibre phosphorane ⇌ sel de phosphonium, il existe un certain nombre de réaction permettant le passage d'un dérivé du phosphore (IV) à un dérivé du phosphore (V). Nous avons vu au paragraphe II.2. que la substitution nucléophile par l'*o*-amino-phénol conduisait dans un cas à la formation d'un spirophosphorane (61).



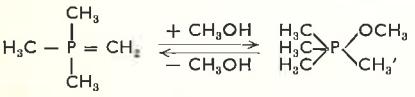
Outre cette réaction, il a été décrit le passage de dérivés de l'acide phosphinique ou de l'acide thiophosphinique à des halogénophosphoranes (100)



et l'action de l'hexaméthyldisiloxane sur des phosphates fluorés (101).

$$(CF_3)_3P = O + (Me_3Si)_2O \longrightarrow (CF_3)_3P(OSiMe_3)_2$$

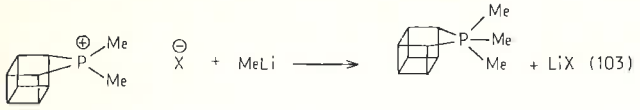
Schmidbaur et coll. ont récemment isolé et identifié le tétraméthylméthoxyphosphorane qui résulte de l'addition réversible du méthanol sur la triméthylméthylènephosphine (102).



Enfin, la réaction des sels de tétraarylphosphonium sur le phényllithium a permis la première préparation par Wittig d'un phosphorane (37).

$$Ph_4\overset{\oplus}{P}\ \overset{\ominus}{I} + PhLi \longrightarrow Ph_5P + LiI$$

Cette réaction s'applique également aux sels de tétralkylphosphonium.



II.3.5. Coordinence 5

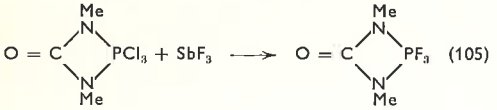
Les réactions qui affectent le phosphore (V), sans modification de son degré de coordination peuvent se rassembler en 3 familles.

II.3.5. *a. Les réactions de substitution nucléophile*

Un ou plusieurs halogènes des halogénophosphoranes peuvent être substitués par des amines, des alcools, des phénols, des thiols, d'autres halogènes ou par des protons.

$$PF_5 + R_2N - SiR'_3 \longrightarrow F_4PNR_2 + R'_3SiF \quad (104)$$

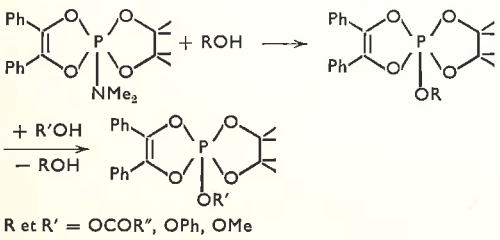
$$PF_5 + MeOLi \longrightarrow F_4P - O - Me + LiF \quad (104)$$



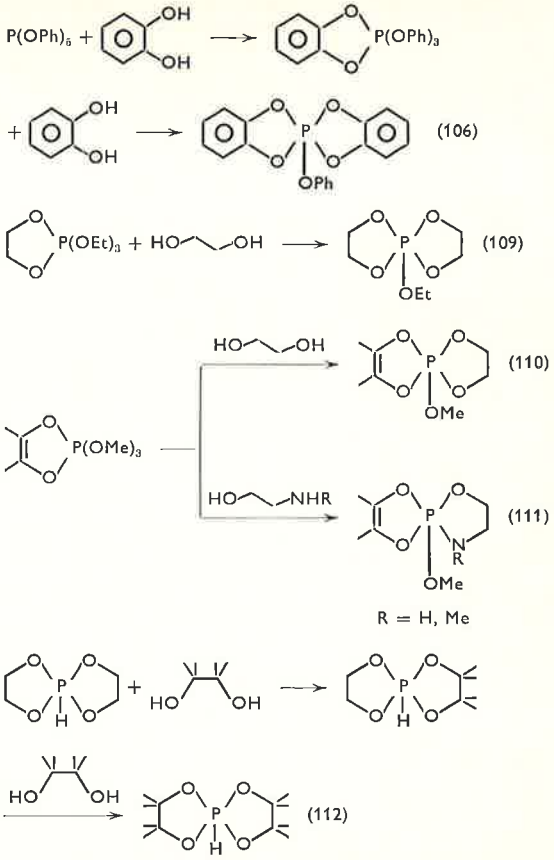
$$PCl_5 + 5\ PhOH \longrightarrow P(OPh)_5 \quad (106)$$

$$RPF_4 + R'_3SnH \longrightarrow RPF_3H \quad (107)$$

Il est en outre possible d'effectuer des réactions sélectives sur la liaison extracyclique de spirophosphoranes (38, 108).

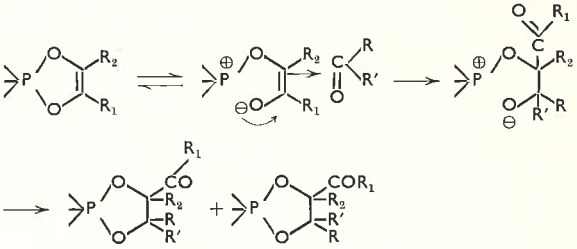


Enfin, la stabilité importante résultant de la formation de cycles à 5 atomes est la force motrice de réactions de synthèse de spirophosphoranes.



II.3.5. *b. Réactions n'affectant pas l'atome de phosphore (V)* (67)

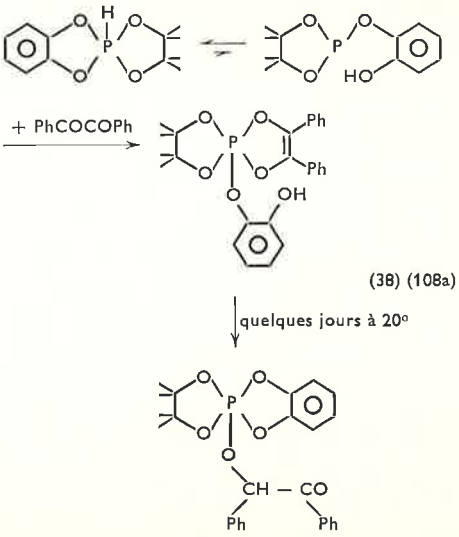
Les phosphoranes comportant un cycle dioxaphospholène réagissent

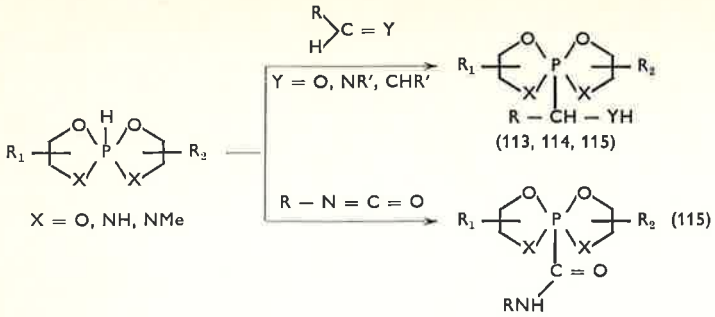


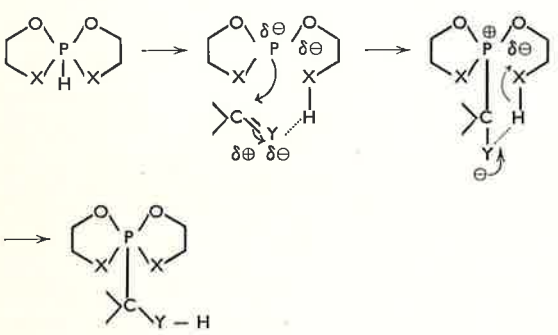
sur des composés carbonylés pour donner un phosphorane comportant un cycle dioxaphospholane.

II.3.5. *c. Synthèse de spirophosphoranes par réaction des spirophosphoranes à liaison P — H*

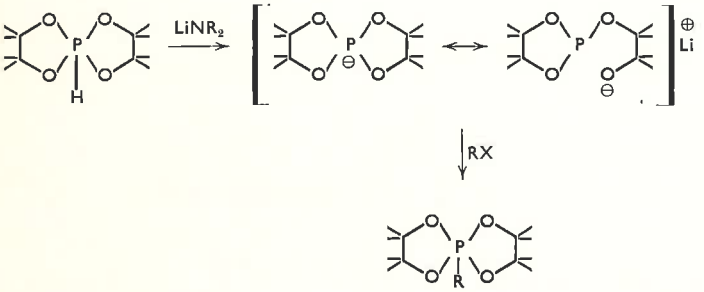
De nouveaux spirophosphoranes ont été préparés récemment par réaction d'un spirophosphorane à liaison P — H, réagissant par sa forme tautomère tricoordinée, sur des composés comportant au moins une liaison insaturée.





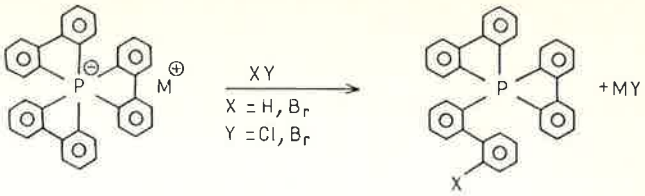


Le mécanisme proposé pour ces réactions consiste en une attaque nucléophile du phosphore (III) sur la double liaison, cette attaque étant assistée par la « mobilité » de l'hydrogène des spirophosphoranes à liaison P — H (114).
Enfin, la métallation de l'octaméthyltétraoxyspirophosphorane à liaison P — H suivie d'une alkylation conduit à des spirophosphoranes porteur d'un groupe alkylextracyclique (116).

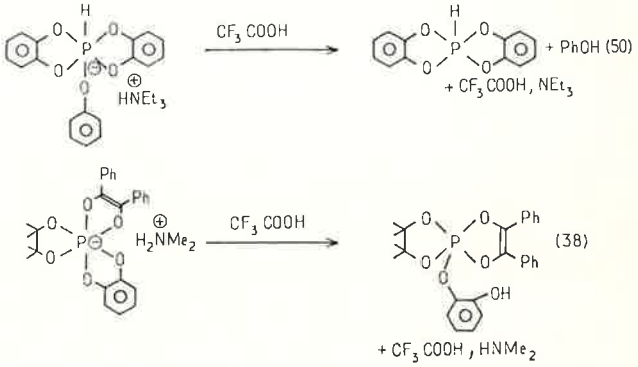


II.3.6. Coordinence 6

Il n'existe que peu d'exemple de réaction permettant le passage de dérivés du phosphore (VI) à des dérivés du phosphore (V). Hormis le clivage des composés tricycliques du phosphore (VI) (117)



les autres réactions connues n'ont qu'un intérêt mécanistique.



Les différentes observations que nous venons de présenter dans ce deuxième paragraphe nous permettent d'aboutir à une conclusion qui nous paraît importante. *La coordinence 5 est une « structure charnière » dans la chimie du phosphore*, en effet :

a) La substitution nucléophile sur le phosphore tétracoordiné fait intervenir un intermédiaire ou un état de transition pentacoordiné. La présence de tels intermédiaires a été démontrée par exemple dans le cas de certains phosphates et dans la réaction de Wittig.

b) L'attaque électrophile ou nucléophile des composés du phosphore tricoordiné, bien que moins clairement que dans le cas précédent, fait également intervenir des structures où l'atome de phosphore est pentacoordiné.
Plusieurs milliers de dérivés pentacoordinés stables sont obtenus à partir des dérivés tricoordinés.

c) La chimie du phosphore pentacoordiné a connu un développement considérable au cours de ces dernières années ; de nouveaux concepts sur les liaisons chimiques et la structure moléculaire se sont dégagés de ces travaux qui recouvrent un domaine très large de la chimie tant organique qu'inorganique.

d) La chimie du phosphore hexacoordiné commence à se développer d'une manière aussi prometteuse. Or, la formation d'un dérivé hexacoordiné soit comme produit final, soit comme intermédiaire est le résultat logique d'une attaque nucléophile sur le phosphore pentacoordiné. Pour ces différentes raisons, nous consacrerons la deuxième partie de cet exposé au phosphore pentacoordiné, sujet d'actualité qui nous paraît mériter une attention particulière.

La bibliographie est rassemblée à la fin de la 2e partie.

La corrosion électrochimique
Principe et exemples

par Jean Talbot
(Professeur à l'Université Pierre-et-Marie-Curie, Directeur adjoint de l'E.N.S.C., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

La corrosion métallique existe depuis que les hommes ont réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature. Il s'agissait alors uniquement, de la corrosion par l'atmosphère. Maintenant, on appelle corrosion le phénomène suivant lequel les métaux et alliages subissent de la part de leur environnement quel qu'il soit, une attaque dont la conséquence est de les faire retourner vers leur forme originelle d'oxyde, de sulfure, de carbonate, ou de tout autre sel.

Les études sur la corrosion ne se sont véritablement développées que depuis le début du siècle, sans doute parce que l'essor de l'industrie faisait alors apparaître de nombreux cas de maladie du métal et qu'il devenait indispensable de bien connaître ses causes pour mieux lui trouver des remèdes.

L'une des conséquences les plus importantes de la corrosion est de nature économique. Chaque année, le remplacement des installations ou des pièces détériorées coûte très cher à l'industrie et aux individus. Il s'agit là des pertes directes auxquelles il faut ajouter celles qui sont liées aux arrêts des installations et aux diminutions du rendement. La corrosion intervient également dans le domaine de la sécurité puisque de nombreuses ruptures de pièces, à l'origine d'accidents corporels, doivent lui être imputés. Il en résulte que, pour pallier toutes ces difficultés, les constructeurs ont tendance à surdimensionner les appareillages, ce qui pourrait être évité si le comportement des matériaux utilisés était bien connu.

Il convient d'ajouter que la diminution des ressources minières et l'augmentation du prix de l'énergie justifient de plus en plus les recherches actuelles sur la corrosion qui permettent une utilisation plus durable des matériaux métalliques.

La corrosion n'est pas une simple manifestation de l'affinité chimique des métaux pour des éléments comme l'oxygène ou le chlore. L'exemple classique du chrome est particulièrement net. En effet, si on ne retient que la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation de l'oxyde Cr_2O_3, le chrome doit être considéré comme un métal très oxydable. Or, c'est le métal qui est utilisé principalement pour la préparation des aciers inoxydables. Il y a donc de nombreux autres facteurs qui interviennent lorsqu'il s'agit de choisir un matériau métallique résistant à l'attaque par un milieu donné.

Les phénomènes de corrosion peuvent être rattachés à deux types principaux : la corrosion en solution aqueuse, ou corrosion humide qui est dans la plupart des cas de nature électrochimique, et la corrosion par les gaz à chaud ou corrosion sèche. Nous ne parlerons ici que du premier de ces deux types qui présentent d'ailleurs entre eux un certain nombre d'analogies.

La corrosion électrochimique

Deux partenaires sont en présence : le métal ou l'alliage et l'électrolyte. La corrosion peut se manifester si une hétérogénéité existe soit dans le métal, soit dans la solution. Nous allons prendre des exemples très simples.

Un métal n'est jamais parfaitement pur. Il présente des hétérogénéités physiques naturelles que sont les joints de grains, régions de raccordement entre les réseaux cristallins des deux cristaux voisins. De plus, certaines régions de la pièce métallique étudiée peuvent être déformées à la suite d'un traitement mécanique, par exemple laminage ou emboutissage. On dit qu'elles sont écrouies. Il existe une hétérogénéité, microscopique dans le premier cas, macroscopique dans le second. Le métal qui n'est jamais parfaitement pur présente également des hétérogénéités chimiques dues à la présence d'atomes étrangers ou de composés, oxydes, sulfures par exemple.

Les caractéristiques électrochimiques des différentes régions du métal, notamment leur potentiel (dit de corrosion) par rapport à la solution au contact de laquelle se trouvent ces métaux, sont souvent différentes si bien qu'il se forme une pile électrochimique, avec des microanodes et des microcathodes placées en court circuit. Les microanodes sont le siège d'une dissolution du métal et les microcathodes d'une réduction de la solution.
La figure 1 indique le schéma de fonctionnement d'une telle pile.

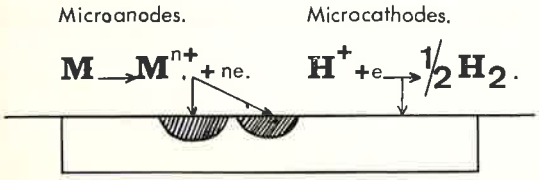


Figure 1.

L'hétérogénéité peut également provenir de la solution. Prenons le cas d'un échantillon de fer supposé parfaitement pur, physiquement et chimiquement, plongeant partiellement dans de l'eau initialement désaérée. L'oxygène de l'air diffuse lentement dans la solution si bien que la partie supérieure du fer immergé est au contact d'une solution riche en oxygène alors que la partie inférieure est au contact d'une solution pauvre en oxygène.

C'est la partie supérieure du fer qui est la cathode de la pile, la partie inférieure étant l'anode. Il s'agit d'une pile de concentration (figure 2).

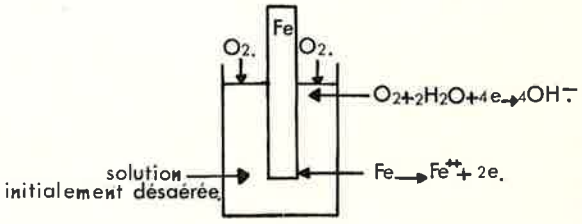


Figure 2.

Ce type de corrosion, connu sous le nom d'effet EVANS, se rencontre très fréquemment, notamment dans les recoins des pièces assemblées, où l'électrolyte a toujours une teneur en oxygène dissous inférieure à celle qu'il possède dans les régions voisines où l'électrolyte peut être renouvelé. Il se manifeste également dans les structures enterrées ou immergées, sous les dépôts non conducteurs, etc...

Ajoutons que la corrosion électrochimique peut naître aussi lorsqu'une pièce plonge dans un électrolyte dont la température n'est pas la même en chaque point.

Il apparaît donc que l'étude des phénomènes de corrosion en solution fait appel à la chimie, à l'électrochimie puisqu'il faut connaître les réactions qui sont susceptibles de se produire aux électrodes mais aussi à la métallurgie. En effet, si la composition des métaux et alliages intervient dans leur aptitude à la corrosion, les traitements mécanique et thermique qu'ils ont subis déterminent leur structure et la répartition des phases, si bien qu'ils jouent eux aussi un rôle très important dans le processus de corrosion.

La classification électrochimique des métaux et alliages et ses conséquences

Il est possible d'établir une classification des métaux et alliages d'après le potentiel qu'ils prennent dans une solution donnée. Ce potentiel est repéré par rapport à une électrode de référence classique, électrode au calome saturé par exemple. La mesure doit être faite en réduisant au minimum l'intensité du courant qui circule dans la pile constituée par le métal et l'électrode de référence, de façon à éviter les phénomènes de polarisation. Le tableau suivant donne la classification en volts à 20 °C pour une solution aqueuse à 3 % de NaCl, par rapport à une électrode de référence au calomel saturé. Il appelle quelques remarques :

Pt	+ 0,30
Au	+ 0,22
Cr passif	+ 0,20
Hg	0
Ag	— 0,05
Cu	— 0,18
H_2	— 0,24
Ni	— 0,27
Sn	— 0,44
Cr actif	— 0,60
Fe	— 0,60
à	— 0,70
Zn	— 1,06
Mg	— 1,63

La différence de potentiel en circuit ouvert entre deux métaux peut atteindre près de 2 volts. Tout métal situé à un rang n sera la cathode d'une pile constituée par lui-même et par un métal de rang au moins égal à $n + 1$. Cette remarque est fondamentale car elle permet d'interpréter ce que l'on appelle la corrosion galvanique qui peut se manifester lorsque deux métaux de nature différente sont mis en court circuit, en présence d'un électrolyte, et qui est responsable de nombreux cas de corrosion. Par contre, pour protéger contre la corrosion un métal placé au contact d'un électrolyte, on peut le relier à un autre métal situé au-dessous de lui dans la classification électrochimique. Ce métal constitue alors l'anode de la pile et sera

corrodé alors que l'autre métal ne le sera pas. C'est la protection cathodique. Le zinc ou le magnésium sont des anodes sacrificielles pour la protection du fer ou de l'acier; elles sont utilisées pour la protection des coques de navire, des canalisations enterrées, des chauffe-eau, etc...
L'intensité du courant de corrosion est de l'ordre de 0,1 à 1 mA/cm².

Lorsque les conditions sont telles que le fer par exemple passe en solution par corrosion à l'état de Fe^{2+}, une intensité de 0,1 mA/cm² correspond à une perte d'épaisseur de 1 mm/an, ce qui constitue la limite admissible. Le calcul peut être fait en appliquant la loi de Faraday mais nécessite la connaissance du degré d'oxydation du métal en solution.

Les problèmes actuels posés par la corrosion électrochimique

Le développement des techniques conduit d'une part à utiliser les matériaux métalliques classiques dans des conditions de plus en plus difficiles et, d'autre part, à concevoir des alliages possédant des caractéristiques mécaniques de plus en plus élevées. Il en résulte que de nouveaux cas de corrosion se manifestent parmi les matériaux classiques. Par ailleurs, les nouveaux alliages à hautes caractéristiques mécaniques sont souvent très sensibles à différentes formes de corrosion.

L'existence de ces cas de corrosion dépend évidemment de la nature même des matériaux et du milieu environnant, mais aussi de leurs conditions d'emploi, température, vitesse de circulation des fluides véhiculés, contraintes appliquées, présence de traces d'impuretés dans les réactifs.
Il est très difficile de prévoir quelle sera la tenue à la corrosion de ces matériaux dans un milieu donné. Si les méthodes expérimentales, et notamment les méthodes électrochimiques, fournissent des renseignements précieux, elles ne suffisent pas à définir les possibilités offertes par ces matériaux, ne serait-ce qu'à cause de la difficulté qu'il y a à reproduire au laboratoire les conditions réelles d'emploi.

Les problèmes posés par la production et le stockage de l'énergie exigent des études très délicates de tenue des matériaux à la corrosion. C'est ainsi qu'actuellement, de nombreuses recherches sont entreprises sur la corrosion des échangeurs de chaleur, l'attaque des matériaux par les métaux liquides, la corrosion des aciers par l'hydrogène.

On ne peut pas dissocier les études qui ont pour but de déterminer les processus de corrosion de celles qui tendent à éliminer ou ralentir la destruction des matériaux. Parmi ces études, celles qui concernent les inhibiteurs de corrosion revêtent une importance particulière.

Exemples de corrosion électrochimique

Les exemples qui seront donnés sont relativement simples. Ils ont été choisis de façon à permettre au lecteur de comprendre le processus de développement de la corrosion électrochimique lorsqu'elle se manifeste sous des formes caractéristiques.

La rouille : Il s'agit d'un corps très complexe dont la nature dépend de la composition du milieu au contact duquel le fer a été placé et notamment de la nature des gaz contenus dans l'atmosphère. Nous nous placerons dans le cas moins difficile où le fer est plongé dans l'eau pure.
Deux réactions vont se produire sur le fer :

aux microcathodes : $2\,H^+ + 2e \rightarrow H_2$ 1
aux microanodes : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ 2

L'hydrogène va s'adsorber sur les cathodes et polariser celles-ci. La pile va arrêter de débiter puisque la réaction cathodique cesse. Par contre, si l'eau contient de l'oxygène dissous, la réaction suivante va intervenir :

$$H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O \qquad 3.$$

Il y a dépolarisation des cathodes et la pile peut continuer à débiter. On constate effectivement que le fer plongé dans l'eau désaérée ne rouille pas car les cathodes ne peuvent pas être dépolarisées.
Si on additionne les réactions 1, 2 et 3 en y ajoutant
$2\,H_2O \rightarrow 2\,H^+ + 2\,OH^-$
on obtient finalement :

$$Fe + H_2O + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2\,OH^-$$

L'hydroxyde ferreux s'oxyde ensuite chimiquement et conduit à la formation de

$Fe_2O_3H_2O\alpha$ goethite
$Fe_2O_3H_2O\gamma$ lepidocrocite
Fe_3O_4 magnétite

dont l'ensemble constitue la rouille.

Ce processus de formation de la rouille, proposé par Chaudron et Girard, montre bien que l'étape initiale est de nature électrochimique.

Le film de rouille n'est pas protecteur. Le fer peut donc, avec le temps, être corrodé dans toute son épaisseur. Certains aciers peu alliés, contenant notamment du cuivre et du phosphore, se recouvrent d'un film de rouille qui devient protecteur avec le temps, si bien que la structure résiste alors à la corrosion notamment en atmosphère urbaine. Il s'agit des aciers dits « patinables » et qui sont utilisés sans aucun revêtement pour la construction d'immeubles, de ponts, etc...

La corrosion par piqûre : Il s'agit d'un type de corrosion particulièrement dangereux car il est difficile à prévoir. Il se manifeste par la formation en certains points du métal ou de l'alliage, de petits trous qui peuvent rapidement perforer une tôle ou un tube et les rendre inutilisables. Il est bien connu des utilisateurs de casseroles en alliage d'aluminium. Les matériaux passifs sont les plus sensibles à ce type de corrosion.

Que sont les matériaux passifs? Ce sont des métaux ou alliages qui, spontanément ou lorsqu'ils sont portés à un potentiel convenable, se recouvrent d'une couche protectrice très fine, invisible à l'œil nu, qui les isole du réactif. L'aluminium et ses alliages, les aciers inoxydables au chrome, le titane, sont entre autres des matériaux passifs dans certains milieux.

La nature du film passif est encore très controversée. Cependant, il est bien établi que la présence d'oxygène ou d'un milieu oxydant est indispensable à la formation de ce film qui est vraisemblablement constitué d'un oxyde ou d'oxygène adsorbé. Le métal passif possède un potentiel de corrosion plus noble que le métal à l'état actif. Dans le cas du chrome, le tableau précédent indique qu'il y a une différence de potentiel, en circuit ouvert, de près de 1 volt entre Cr passif et Cr actif. Le fer dans certains cas peut être passif. On sait par exemple qu'il est attaqué violemment par l'acide nitrique dilué alors qu'il ne l'est pas dans l'acide nitrique concentré. Il est alors à l'état passif car il a été oxydé superficiellement par l'acide concentré.

Mais ce film passif présente souvent des défauts. En certains points, son épaisseur est faible ou bien il ne s'est pas formé, par suite de la présence en surface d'inclusions d'oxyde ou d'autres composés. Il en résulte que, au voisinage de l'inclusion, le réactif est au contact à la fois du métal mis à nu et du métal passif. Une pile électrochimique se développe donc, l'anode étant le métal nu. Comme la surface de la cathode est très grande par rapport à celle de l'anode, la densité du courant anodique est très élevée si bien que la dissolution du métal se développe rapidement en profondeur.

Une fois que la piqûre s'est formée, deux facteurs interviennent simultanément pour favoriser son développement. D'une part, le renouvellement en oxygène se fait mal en fond de piqûre, ce qui détermine la formation d'une pile EVANS, d'autre part, la piqûre qui est l'anode de la pile exerce une protection cathodique du métal non attaqué, ce qui stabilise la piqûre et évite la formation d'une autre piqûre à proximité.

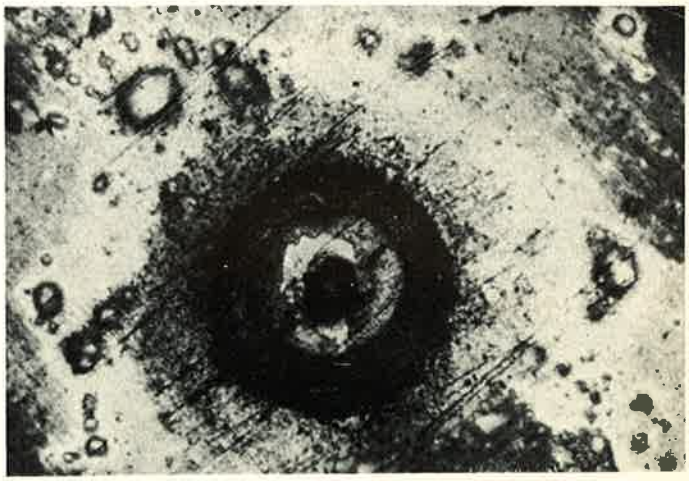


Figure 3.

Les aciers inoxydables du type 18 % Cr, 8 % Ni se corrodent facilement par piqûres lorsqu'ils sont en présence d'ions Cl^-. Il y a en effet compé-

tition entre l'oxygène et le chlore pour se fixer sur le métal et, là où Cl^- s'est adsorbé, une piqûre risque de se former. La figure 3 montre l'aspect micrographique d'une piqûre. L'auréole est constituée par les produits de corrosion.

La corrosion sous contrainte : elle se manifeste pour des métaux et alliages, dans des milieux spécifiques, uniquement si le matériau est soumis à une contrainte. Il faut donc, pour l'observer, la présence simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte généralement de traction. L'élévation de la température favorise ce type de corrosion. Comme pour la corrosion par piqûres, ce sont les matériaux passifs qui sont les plus sensibles à la corrosion sous contrainte que l'on peut d'ailleurs interpréter de la même façon.

Sous l'action d'une contrainte interne ou externe, le film passif, qui ne peut pas se déformer plastiquement comme le métal lui-même, finit par se rompre, mettant du métal nu au contact du réactif. La pile qui se forme conduit à la dissolution du métal nu qui joue le rôle d'anode et une fissure se développe. L'existence d'une contrainte et les concentrations de contraintes qui existent en fond de fissure favorisent le développement de la corrosion.

Cette interprétation est très schématique. Elle n'a pour but que de donner une idée du processus électrochimique dans ce type de corrosion. De nombreuses études sont faites actuellement dans ce domaine étant donné l'importance très grande du phénomène, liée au fait que les matériaux qui en sont le siège sont des alliages complexes, utilisés dans des conditions très difficiles. Elles font maintenant appel à la mécanique de la rupture.

L'aspect micrographique de ce type de corrosion est très caractéristique. Les fissures arborescentes sont du type intra-granulaire. Les aciers inoxydables y sont très sensibles dans les milieux chlorurés et à chaud (figure 4).

Figure 4.

Il est possible de lutter contre la corrosion sous contrainte par différentes méthodes. La protection cathodique est efficace. L'addition comme élément d'alliage de silicium et de molybdène, améliore la tenue des aciers du type 18-8. Enfin, les aciers austéno-ferritiques, c'est-à-dire présentant des îlots de ferrite (cubique centré) dans une matrice d'austénite (cubique à faces centrées) ont également une bonne résistance.

La corrosion intercristalline des aciers inoxydables 18 % Cr 8 % Ni : ces aciers ont à la température ordinaire une structure austénitique. S'ils sont soumis depuis 1 100 °C environ à une hypertrempe, le carbone, dissous à haute température, reste en solution solide sursaturée et l'alliage est monophasé. Il résiste bien à la corrosion. Cependant, si le refroidissement n'a pas été assez rapide ou si, après hypertrempe, l'alliage est chauffé vers 700 ou 800 °C, c'est-à-dire à une température inférieure à celle pour laquelle le carbone est soluble, le carbone précipite à l'état de carbure de chrome $Cr_{23}C_6$.

Les globules de carbure se forment aux joints des cristaux. La teneur en chrome des régions voisines des joints de grains tombe donc à une valeur inférieure à 13 % qui est la teneur minimale en chrome nécessaire à une bonne tenue à la corrosion. La figure 5 montre que trois phases sont alors au contact du réactif corrosif : l'alliage de départ au centre des cristaux, l'alliage appauvri en chrome aux bords des cristaux et le carbure $Cr_{23}C_6$. Le matériau est dit sensibilisé. Lorsque ces alliages sont mis au contact de certains réactifs, ils se corrodent. L'étude détaillée du comportement des piles constituées par les trois phases prises deux à deux, montre que c'est celle formée par l'alliage de départ et l'alliage appauvri en chrome qui débite une intensité de courant importante. Il en résulte que l'anode de cette pile, c'est-à-dire l'alliage appauvri en chrome, est attaquée. La corrosion se localise au voisinage des joints de grains.

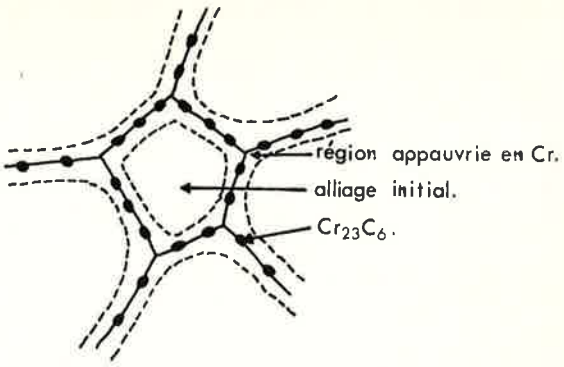


Figure 5.

Cet exemple montre qu'un alliage de composition chimique donnée peut très bien résister à la corrosion après un traitement thermique, ici hypertrempe, et subir une corrosion importante s'il a été soumis à un autre traitement thermique, ici un refroidissement lent ou chauffage vers 700 à 800 °C.

Pour lutter contre ce type de corrosion, différents moyens peuvent être utilisés : réduire la teneur en carbone de l'alliage jusqu'à une valeur ne dépassant pas sa solubilité maximale à la température ambiante (0,02 %), ou ajouter à l'alliage un élément plus avide de carbone que le chrome, par exemple Ti, Nb, Zr, de façon à ce que la teneur en chrome ne diminue pas localement. Ces alliages sont dits stabilisés.

La protection des métaux et alliages par les inhibiteurs de corrosion : la protection des métaux et alliages peut se faire de différentes façons. Les revêtements, qu'ils soient métalliques ou non, établissent une barrière entre le matériau métallique et le réactif corrosif. La protection cathodique modifie le potentiel de la pièce qui est porté à une valeur où la réaction anodique ne peut plus intervenir. Dans ces deux méthodes, ce sont les caractéristiques du métal qui sont modifiées.

Il existe une autre façon de procéder en agissant sur le réactif lui-même. On ne peut pas envisager de changer le réactif dont la nature est le plus souvent imposée. Par contre, dans de nombreux cas, il est possible d'ajouter au réactif, en très faible quantité, de 0,5 à 1 pour 1 000 en poids par exemple, un composé qui va s'associer superficiellement avec le métal et empêcher ou limiter l'une au moins des réactions anodique et cathodique, par polarisation.

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés minéraux ou organiques très utilisés par exemple pour limiter l'attaque de l'acier lors du décapage acide, pour protéger les installations de l'industrie pétrolière, les circuits d'eau de réfrigération, etc... Ils peuvent être classés suivant leur mode d'action :

a. Formation d'un film insoluble ; exemples :

à l'anode : $(NH_4)_3PO_4 \rightarrow Fe_3(PO_4)_2$,
à la cathode : $MgCl_2 \rightarrow Mg(OH)_2$,
mixte : $(HCO_3)_2Ca \rightarrow Ca(OH)_2$ (cathode) et $FeCO_3$ (anode).

b. Oxydants ; exemples : chromates, nitrites.

Ils renforcent les pellicules d'oxydes qui se forment naturellement sur les métaux et alliages. Leur danger est de favoriser parfois la formation de piqûres suivant le processus précédemment indiqué.

c. Adsorption : il s'agit de composés organiques, amines, aldéhydes, alcools, mercaptans, composés acétyléniques, etc... Ils agissent soit par physisorption, soit par chimisorption. Dans le cas du fer, l'hexaméthylène-tétramine et la thiophénylurée sont d'excellents inhibiteurs respectivement dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique. Les inhibiteurs organiques sont anodiques, cathodiques ou mixtes. Ils peuvent avoir une efficacité voisine de 100 %.

Les recherches actuellement entreprises sur les inhibiteurs organiques tendent à répondre à deux questions qui présentent d'ailleurs un lien entre elles : quel est le mode d'action de ces inhibiteurs ? et quels sont les composés qui peuvent *a priori* jouer un rôle inhibiteur dans le cas d'un couple métal-réactif donné ?

Pour répondre à la première question, il convient de noter que le corps qui se fixe à la surface du métal n'est pas toujours le composé qui a été ajouté dans la solution. Il s'agit souvent de complexes formés avec le métal support. Les méthodes électrochimiques classiques peuvent permettre d'obtenir des renseignements sur la nature du film protecteur. Signalons une méthode non électrochimique qui a été récemment développée dans notre laboratoire et qui consiste à étudier directement par spectroscopie infrarouge en réflexions multiples le corps adsorbé sur le métal. Elle a déjà permis de mettre en évidence la nature des films formés par différents inhibiteurs de la corrosion

du fer et du cuivre, et notamment des complexes avec ces métaux. C'est ainsi que les sulfoxydes aliphatiques contenant au moins 6 carbones inhibent la corrosion du fer en milieu acide par formation d'un film superficiel du sulfure correspondant, et que le 2 mercaptobenzothiazole forme avec le cuivre en milieu acide un complexe superficiel protecteur.

Les inhibiteurs de corrosion constituent vraisemblablement un moyen efficace de lutte contre la corrosion sous contrainte. Il a déjà été montré que les iodures minéraux ralentissent fortement l'attaque sous tension des aciers inoxydables 18-8 en milieu chloruré chaud. Ils agissent grâce à I^- qui, d'une part, se fixe aux points faibles de la couche passive de préférence à Cl^- dont l'effet corrosif est ainsi écarté, et, d'autre part, renforce le pouvoir protecteur de la couche. Il est possible que les iodures organiques aient une action inhibitrice encore plus grande.

L'étude systématique de séries de composés organiques permet de déterminer la nature des groupements et des liaisons les plus favorables à l'inhibition de la corrosion d'un métal donné placé au contact d'un réactif donné. Il n'y a pas d'inhibiteurs universels. Un corps peut inhiber l'attaque d'un métal dans un milieu donné et l'accélérer dans un autre milieu.

L'emploi des inhibiteurs se développe également dans un autre domaine, celui du stockage et de l'emballage. Il s'agit alors des inhibiteurs dits « volatils », utilisés contre la corrosion atmosphérique des pièces placées dans des enceintes non étanches. Leur dénomination provient du fait qu'ils agissent à distance par suite de leur volatilité non négligeable. Leur emploi permet d'éviter le graissage des pièces ou l'utilisation d'emballages étanches, donc très onéreux. Ces inhibiteurs agissent en deux étapes : transfert de l'inhibiteur de sa propre phase solide ou liquide à la phase vapeur par évaporation ou dissociation, puis saturation, par les produits résultant de la dissociation, du film d'eau, vraisemblablement monomoléculaire, toujours présent à la surface des solides. Le mode d'action est ensuite le même que celui des inhibiteurs en solution.

Les corps utilisés sont en général des nitrites comme le nitrite de diisopropylamine ou des carbonates comme le carbonate de cyclohexylamine.

Conclusion

La corrosion, c'est pour les matériaux ce que la maladie est pour les êtres vivants. Son étude relève de la même démarche d'esprit. La comparaison peut sans doute être poussée plus loin. Il fut un temps où il était de mauvais ton de s'occuper de corrosion parce que cela faisait mauvais effet, vis-à-vis de l'acheteur éventuel, de dire que tel matériau se corrodait dans certaines circonstances. La corrosion était une maladie honteuse qu'il fallait cacher. On se contentait de remplacer telle ou telle pièce corrodée en se disant que c'était inévitable.

Les choses ont évolué sans pour autant qu'elles soient devenues ce qu'elles devraient être. On ne peut absolument pas dire que le fait corrosion soit connu de tous ceux qui doivent concevoir des installations nouvelles. Cependant, grâce au développement depuis quelques décennies de techniques nouvelles comme celles qui interviennent dans le domaine de l'énergie atomique, et qui imposent une fiabilité qui doit s'étendre sur de nombreuses années, des progrès considérables ont été accomplis sans pour autant que tous les problèmes aient été résolus.

La corrosion a donc encore de beaux jours devant elle, ne serait-ce que dans le domaine de la production de l'énergie pour laquelle il est certain qu'elle constitue l'un des facteurs principaux limitant les progrès.

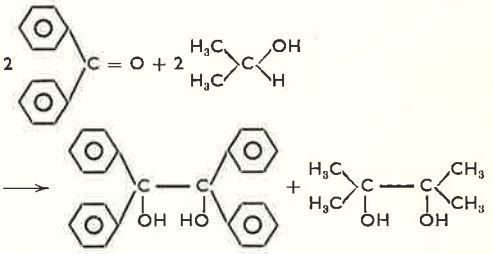
Étude d'un mécanisme de réaction photochimique et son application à l'enseignement de la cinétique chimique

par Marie-Paule Pileni
(Assistante à l'Université Pierre-et-Marie-Curie)

L'étude des réactions photochimiques s'est beaucoup développée au cours de ces dernières années et il est apparu nécessaire d'introduire dans l'enseignement de la cinétique chimique, au niveau du 2e cycle de l'enseignement supérieur, des expériences illustrant l'utilisation aussi bien de la photolyse éclair que de la photolyse continue pour l'étude des mécanismes de réaction.
Nous décrirons brièvement dans cet article deux manipulations qui viennent d'être mises au point pour les étudiants du certificat C2 de la maîtrise de chimie physique à l'Université Pierre-et-Marie-Curie. Elles concernent l'analyse d'une réaction photochimique, tout d'abord globalement au cours d'une irradiation par un flux lumineux continu de relativement faible intensité (photolyse continue), puis au cours d'une irradiation par un flux très bref de haute intensité (photolyse éclair). Dans ce dernier cas, il est possible d'étudier la cinétique de formation ou de disparition d'espèces intermédiaires à courte durée de vie. L'évolution de ces espèces est analysée par spectrométrie d'absorption. La photolyse éclair constitue donc une méthode d'analyse de phénomènes rapides.

Choix de la réaction photochimique

La réaction étudiée est la formation du benzopinacol (B_2H_2) par irradiation de la benzophénone (B) en solution dans l'isopropanol (RH) en l'absence d'oxygène dissous. La réaction globale est :



(I)

D'après Porter (1), c'est une réaction photochimique du type :

$$2\,B + 2\,RH \xrightarrow{h\nu} 2\,B^* + 2\,RH \longrightarrow 2\,BH^\bullet + 2\,R^\bullet \longrightarrow B_2H_2 + R_2 \quad \text{(I bis)}$$

B* est un état excité de la benzophénone
BH• est le radical cétyle; c'est une espèce transitoire à courte durée de vie

La réaction est inhibée par le naphtalène (N). Il y a donc compétition entre la formation du benzopinacol (réaction I bis) et la désactivation de l'état excité de la benzophénone B* par transfert d'énergie au cours de collisions avec les molécules N suivant la réaction

$$B^* + N \xrightarrow{k_c} B + N^* \quad \text{(II)}$$

Photolyse continue

L'expérience consiste à déterminer le rendement quantique de formation de benzopinacol $\Phi_{B_2H_2}$, à partir de la benzophénone pure, et à étudier sa variation pour différentes concentrations en naphtalène (N). Ce rendement quantique diminue lorsque (N) augmente. A partir de l'expression de Stern-Volmer (2) :

$$\frac{1}{\Phi_{B_2H_2}} = \frac{1}{\Phi^0_{B_2H_2}} + \tau \frac{k_c}{\Phi^0_{B_2H_2}} (N)$$

il est possible de calculer la durée de vie τ de l'état excité B* de la benzophénone en l'absence de naphtalène, si l'on connaît la constante de vitesse k_c de la réaction de transfert (2). On peut prendre pour k_c la constante de diffusion du naphtalène dans l'isopropanol.
Le diagramme des niveaux excités de la benzophénone et du naphtalène, obtenu à partir des spectres d'absorption et de luminescence, est porté sur la figure 1. Étant donné l'énergie minimale des photons qui conduisent à la formation du benzopinacol, le seul état excité directement qui intervienne dans la réaction est B* (S_1).

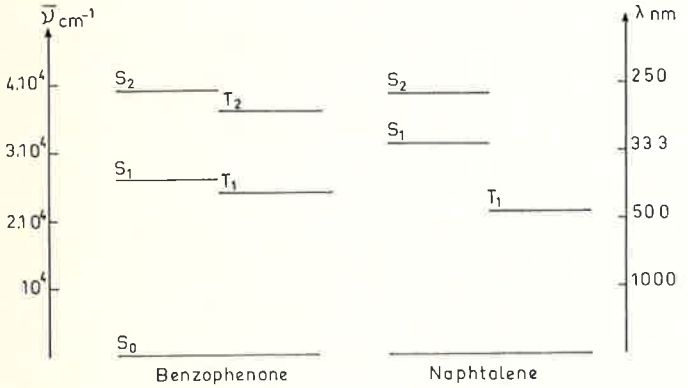


Figure 1.

Un transfert d'énergie intermoléculaire ne peut avoir lieu qu'entre états excités de même multiplicité ; il est de plus nécessaire que l'état excité de l'accepteur (ici N) ait une énergie inférieure à celle de l'état excité du donneur (ici B). Seul le transfert B* (T_1) ⟶ N*(T_1) est énergiquement possible. En conséquence, on peut établir le schéma réactionnel suivant :

$$B + h\nu \longrightarrow B^*(S_1)$$
$$B^*(S_1) \rightsquigarrow B^*(T_1)$$

par intercombinaison

$$B^*(T_1) + N(S_0) \longrightarrow B(S_0) + N^*(T_1)$$

L'état excité responsable de la réaction de formation du benzopinacol est donc le premier état triplet de la benzophénone.
Il faut remarquer que les molécules excitées à l'état triplet peuvent se désactiver en présence d'oxygène suivant la réaction :

$$B^*(T_1) + O_2(T_0) \longrightarrow B(S_0) + O_2^*(T_1)$$

La formation du benzopinacol n'a donc lieu qu'en l'absence d'oxygène dissous ; le dégazage des solutions se fait par bullage d'azote pendant un quart d'heure.
L'intensité lumineuse est fournie par une lampe à vapeur de mercure ; elle est de 4.10^{-4} Einstein cm^{-2} sec^{-1}. Les solutions de benzophénone de concentration 0,5 M, sont irradiées pendant 30 mn. La concentration de naphtalène varie entre 10^{-3} et 5.10^{-3} M.
La durée de vie de l'état excité B*(T_1) est de l'ordre de $7{,}6.10^{-8}$ sec.

Photolyse éclair

Par photolyse éclair, nous observons une espèce qui disparaît en quelques millisecondes : c'est une espèce transitoire. Elle est identifiable par son spectre d'absorption qui est différent de celui de la benzophénone et du benzopinacol.
L'espèce transitoire (ici BH•) est formée durant l'éclair. Celui-ci dure un temps Δt suffisamment court pour que la proportion de BH• réagissante soit négligeable ; ceci impose la condition $\Delta t \ll \tau_{BH^\bullet}$ où $\tau_{BH^\bullet}$ est la durée de vie de l'espèce transitoire. La concentration en BH• est fonction de l'intensité de la source.
Lorsque l'éclairement s'arrête, BH• disparaît ; la mesure de l'évolution de sa concentration au cours du temps permet l'étude cinétique. La concentration de BH• est déterminée à partir de la variation de l'intensité I d'une lumière monochromatique transmise par la solution étudiée. D'après la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = \exp. - \varepsilon_\lambda c l$$

où I_0 est l'intensité incidente,
ε_λ le coefficient d'absorption molaire, généralement exprimé en cm^3 mole^{-1} cm^{-1} ; il est caractéristique de l'espèce moléculaire et de la longueur d'onde,
c la concentration molaire de BH•,
l le trajet parcouru par le rayonnement dans la solution.
La grandeur mesurée est l'absorbance A définie par

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = 0{,}43\ \varepsilon_\lambda l c$$

A est proportionnelle à la concentration. De la variation de A en fonction du temps, il est possible de déterminer, dans des cas simples, l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse.
Remarquons que si un deuxième éclair est produit à un instant suffisamment rapproché du premier pour que la concentration de l'une des espèces intermédiaires soit encore notable, il est possible d'observer le spectre d'absorption de cette espèce.

Principe de l'appareillage

L'éclair photolytique est obtenu en déchargeant un condensateur de 1 µF de capacité, précédemment chargé sous 9 à 15 kV, dans des lampes remplies de xénon, qui émettent dans un large domaine du spectre visible et ultra-violet (cf. fig. 2). La durée de l'éclair (50 µsec) est indépendante de l'énergie déchargée.

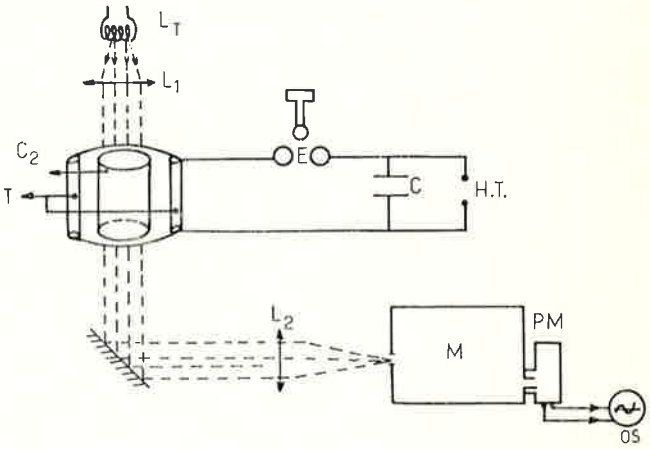
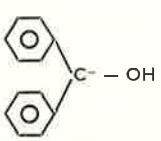


Figure 2.
Schéma de principe.
L_T = lampe au tungstène.
l_1, l_2 = lentilles.
C_e = cellule.
T = tubes à décharge.
E = éclateur.
C = condensateur.
HT = haute tension.
M = monochromateur.
PM = photomiltiplicateur.
OS = oscilloscope.

La solution étudiée est placée dans une cuve en verre munie de deux fenêtres d'observation parallèles.
La source d'analyse est une lampe à filament de tungstène. Deux lentilles donnent de la source une image qui est projetée sur les fentes d'entrée d'un monochromateur à réseau (cf. fig. 2).
L'intensité lumineuse est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur 1 P 28, relié à un oscilloscope dont le balayage est déclenché par l'impulsion d'amorçage de l'éclair photolytique. La variation en fonction du temps de l'intensité lumineuse transmise par la solution est enregistrée sur l'écran de l'oscilloscope puis photographiée à l'aide d'une caméra polaroïd.

Résultats

La courbe de décroissance de l'intensité I en fonction du temps, observée pour la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'espèce transitoire, soit 540 nm, est présentée sur la figure 3. De cette courbe, on déduit la variation de l'absorbance, puis de la concentration c en fonction du temps, pour une longueur d'onde fixée.
Il est alors possible d'étudier la cinétique de l'espèce transitoire : sa vitesse de disparition est d'ordre 2 ; cette espèce transitoire est très probablement un radical qui disparaît par dimérisation ; d'après le schéma réactionnel, on peut admettre qu'il s'agit du radical cétyle



formé par fixation d'un atome d'hydrogène de l'isopropanol sur la benzophénone après rupture de la double liaison C = O.
L'absorbance peut aussi être mesurée à un temps fixé après l'éclair pour différentes longueurs d'onde ; ceci permet d'analyser la bande

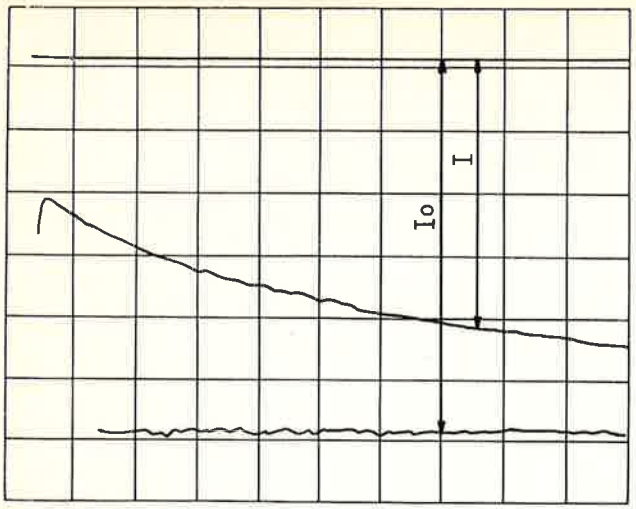


Figure 3.

d'absorption de l'espèce transitoire et en particulier de déterminer son maximum.
En présence de naphtalène, la cinétique de l'espèce transitoire reste inchangée ; seule la valeur de sa concentration extrapolée au temps zéro (instant qui suit immédiatement l'éclair*) diminue lorsque la concentration en naphtalène augmente. Le naphtalène n'agit donc pas sur l'espèce transitoire mais sur une espèce intermédiaire dont la formation précède celle de l'espèce transitoire.
Lorsque la concentration en naphtalène est suffisante (7.10^{-3} M), on observe la disparition totale du radical cétyle et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dont le maximum se situe à 410 nm. C'est l'absorption triplet-triplet du naphtalène. Comme l'état triplet du naphtalène ne peut être obtenu que par transfert d'énergie à partir de l'état triplet de la benzophénone, ceci montre expérimentalement que $B^*(T_1)$ est bien l'état précurseur de la réaction.
La décroissance de l'état triplet du naphtalène est observée pour la longueur d'onde du maximum de l'absorption T — T. A partir de cette courbe, il est possible de déterminer sa durée de vie ; elle est de 50 µsec.

* Ceci revient à négliger la proportion d'espèce transitoire disparue pendant la durée de l'éclair.

Conclusion

Au cours de ces deux expériences, réalisées avec un appareillage relativement simple et peu coûteux (3), il est possible d'élucider complètement le mécanisme d'une réaction photochimique type, la pinacolisation de la benzophénone.

Remerciements

Je tiens à remercier, Madame C. Bonnelle, Professeur à l'Université Pierre-et-Marie Curie, Responsable du certificat C2 de la Maîtrise de chimie physique pour la direction active de ce travail.
Que mes collègues, Maîtres-assistants, Assistant, Ingénieurs, Techniciens du Laboratoire de chimie physique soient remerciés de leur aide indispensable à la mise au point de l'appareillage.

Bibliographie

(1) A. Beckett and G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59**, 2038.
(2) Cours de photochimie de Madame C. Bonnelle.
(3) D. M. Goodall, P. W. Harrison and J. H. M. Wedderburn, *J. Chem. Éduc.*, 1972, **49**, 669.

Griess (1829-1888)

Dons précoces, équilibre d'esprit, curiosité générale, voilà bien les vertus que l'on croit toujours percevoir dès la naissance d'une enviable carrière scientifique. Et pourtant rien de cela qui vienne éclairer la jeunesse ou l'adolescence de Johann Peter Griess, toutes vouées à la bohème et à la fantaisie. Ce fils de modeste cultivateur, forgeron et forestier à ses heures, semble porté vers la seule joie de vivre dont il profite largement au cours de ses études, à la faveur de frasques dont il acquitte parfois le prix en geôle.

Né le 6 septembre 1829 dans le petit village de Kirchhosbach, près de Cassel, dans la province de Hesse, le jeune Peter ne se décide à gagner sa vie qu'à l'automne 1856, c'est-à-dire à vingt-sept ans. Il entre alors à Offenbach, en banlieue de Francfort, dans l'une des quelques usines allemandes traitant le goudron de houille fourni par les usines à gaz. Son séjour n'y sera que de courte durée. Le voici qui rentre au laboratoire de Kolbe, à Marburg, au cours de l'été 1857. A cette date, Peter est déjà devenu un tout autre jeune homme, dur au travail, sérieux et même austère, supportant avec courage une pauvreté frôlant la misère. Emil Fischer, qui le rencontre alors, nous le décrit :

« *La tête aux cheveux en brosse était plantée sur les larges épaules, et les bras trop longs avaient en leurs mouvements quelque chose de saccadé... Le cou était entouré d'un foulard rouge en tricot, au-dessous duquel commençait, sans transition, un grand tablier de toile qui devait avoir été bleu... Son abord était loin d'être prévenant...* »

En 1858 paraît sa première communication sur le comportement de l'acide nitreux à l'égard de l'aminonitrophénol et de l'aminodinitrophénol, ou acide picramique. Quelques mois plus tard, Griess se rend à Londres pour travailler comme assistant surnuméraire au Collège royal de Chimie, une institution privée fondée en 1845 au centre même de la capitale anglaise. L'acide nitreux y devient vite son réactif de prédilection, dont il expose toutes les modalités de comportement dans une vue d'ensemble publiée en 1864. Avant cette date cependant, et pour des raisons d'impécuniosité, Griess a dû entrer en 1862 au service d'une brasserie de Burton. Il va y rester plus de 25 ans, sans rien publier de ses recherches sur les fermentations. On ne peut que le regretter. Griess laissera dans l'usine où il a travaillé si longtemps le souvenir d'un homme qui, après une jeunesse tumultueuse, avait fait preuve de la plus haute noblesse de sentiments. Expérimentateur à la main heureuse, chercheur habile s'il en fut, ses réussites n'adoucissent pas son regret d'être expatrié. Sans doute éprouve-t-il un profond sentiment de gratitude à l'égard d'un passé qui lui a généreusement fourni ses moyens de travail. Mais il s'accorde mal avec la jeunesse étudiante anglaise, à laquelle il reproche de consacrer aux jeux une trop grande partie de son temps. « *C'est chose nécessaire*, me dit-on, *pour former des hommes courageux et entreprenants... C'est exact..., à la condition que l'on survive à l'application de ce principe pédagogique.* »

A l'automne d'une existence bien remplie et toute chargée de résultats scientifiques, Griess est foudroyé durant son sommeil par une attaque d'apoplexie. Sa mort survient le 29 août 1888, en la petite ville balnéaire de Bournemouth, sur la côte du Hampshire. Il allait seulement vers la soixantaine, sans jamais avoir fait grand état de sa personne.

* * *

« *Les réactions de Griess sont devenues si nombreuses, écrivait Emil Fischer en* 1891, *que leur énumération peut paraître superflue.* » A la vérité, si le nombre de ces réactions est en effet élevé, leur pivot essentiel fut la découverte des composés diazoïques, en 1858. Il n'est pas exagéré de dire que cet apport original contribua au développement d'une industrie chimique d'importance de plus en plus considérable, celle des azoïques. Il faut voir avant tout dans son orientation la marque dominante de l'influence de Hofmann ainsi que quelques observations déjà publiées. En 1849, Piria avait utilisé l'acide nitreux pour convertir l'acide aspartique en acide malique. Hofmann lui-même avait préparé par cette voie, en 1853, l'acide salicylique à partir de l'acide anthranilique, ou plus simplement le phénol à partir de l'aniline.

C'est précisément l'aniline qui fournit à Griess, comme produit intermédiaire séparable, le chlorure de benzène-diazonium dont la structure sera longuement discutée entre Kekulé et Blomstrand, puis Hanztsch. En 1864, Griess découvre la technique de « copulation » qui exercera une influence si déterminante sur la chimie des colorants. Les essais de défrichement dans cette voie conduisent, dès 1865, au « brun Bismarck », dérivé de la *m*-phénylènediamine dont la diazotation vient d'être étudiée par Martius, dans le laboratoire de Hofmann. A l'occasion de ce travail, Griess observe que les diazoïques colorés ne sont pas forcément colorants, c'est-à-dire que l'aptitude tinctoriale nécessite la présence de certains groupes dans la molécule. C'était là l'ébauche de

la future théorie des chromophores et des auxochromes, développée par Witt en 1876. Griess donne un premier résumé de ses travaux en 1877-1878, résumé auquel il joint un tableau des colorants azoïques obtenus par lui et après lui. « Je les considère tous, ajoute-t-il, comme étant ma découverte. » En fait, ni son temps ni sa peine n'auront pu empêcher que l'industrie utilise en hâte ses informations, ni que l'on pille sans vergogne ses brevets, à tel point que ce brigandage appellera l'intérêt sur la législation même de la propriété industrielle. Pourquoi ne pas le dire, les colorants orangés de Roussin — les orangés des usines Poirrier de Saint-Denis —, apparus en 1876 et dérivés de la copulation du « diazo » de l'acide sulfanilique avec les naphtols et les amines aromatiques, ne résultaient que d'une transposition des méthodes suggérées par Griess. On peut en dire autant du colorant rouge introduit par Caro en 1878 et mettant en œuvre l'acide naphtionique au lieu de l'acide sulfanilique.

Jusqu'en 1884, environ 9 000 colorants azoïques vont être décrits en Allemagne. Le plus connu sera le rouge Congo — ainsi appelé en l'honneur de la reconnaissance officielle de l'État d'Afrique —, venant de l'emploi du « diazo » de la benzidine. Bien qu'il ait signalé lui-même l'emploi de le benzidine dès 1864, Griess ne veut formuler ici aucune revendication. Cet exemple n'est d'ailleurs pas le seul où il se présente comme pionnier. Il a été notamment le premier à préparer les halogénures aromatiques par diazotation, méthode ensuite améliorée, comme on le sait, par Sandmeyer.

L'œuvre de Griess apparaît encore plus considérable aujourd'hui, avec le recul du temps. L'industrie des colorants doit beaucoup à ce savant intuitif, dont le talent fut à la hauteur d'une modestie incomparable.

Chemicus

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.

Courrier des lecteurs

A propos de l'article intitulé :
« La marque, ou le tigre en papier »,
paru dans le numéro de juin 1975, p. 16.

L'exposé de Maître Stenger nous semble mériter d'être complété car le commerce des médicaments, en France au moins, met en jeu d'autres mécanismes que ceux qui intéressent le produit industriel en général.

Dans la majorité des cas, comme aussi pour l'essentiel de la valeur du marché, le médicament est prescrit par un médecin à un malade pris en charge par l'un des régimes d'assurance-maladie. La délivrance du médicament est effectuée par le pharmacien sous sa responsabilité. A tous les niveaux, l'ensemble des actions concernant le médicament est régi par des codes : Code de la Santé Publique, Code de la Sécurité Sociale, Codes de déontologie des praticiens intéressés.

Mais s'ajoute encore à ces aspects réglementaires particuliers un point de vue peut-être difficile à traiter dans les formes juridiques mais pourtant essentiel : le médicament, en effet, ne prend son sens que pour soigner un malade. Le cas des pseudo-consommateurs cherchant à tirer bénéfice des institutions sociales de leur pays n'est pas intéressant, mais celui du vrai malade constitue toujours un drame, petit ou grand, que les praticiens consultés doivent dénouer ; et leur but est de redonner la santé à une personne et non pas de vendre des médicaments. Le succès du traitement réside, dans des proportions parfois très importantes, dans la confiance établie entre le malade et le médecin, le pharmacien... Alors la notion d'efficacité du médicament n'a plus de sens strictement objectif ni d'intérêt s'il est isolé du contexte et il ne paraît pas possible d'affirmer que l'activité de tel produit est toujours bonne, ou toujours médiocre ou nulle. De plus, une telle affirmation peut ruiner dès le départ la confiance nécessaire et saper la volonté de guérir du patient.

J. A. Martin, pharmacien,
52, rue de la République, 54220 Malzeville.

CHIMIE ORGANIQUE, A. KIRRMANN, J. CANTACUZÈNE et P. DUHAMEL
T. 1 Chimie organique générale ; T. 2 Fonctions simples ; T. 3 Fonctions complexes (*Collection U*)

EXERCICES COMMENTÉS DE CHIMIE ORGANIQUE, sous la direction de P. FOURNARI (*Collection U*)

CHIMIE ORGANIQUE, A. GUILLEMONAT et J.-C. TRAYNARD (2 tomes, *Collection I.U.T.*)

LA CHIMIE ORGANIQUE au 1er cycle 2e année, au P.C.E.M. et en pharmacie, sous la direction d'H.-P. GERVAIS et A. LATTES (2 tomes, *Collection « Du cours aux applications »*)

PRINCIPES DE STÉRÉOCHIMIE ORGANIQUE, J.-L. PIERRE (*Collection « Intersciences »*)

Demandez le catalogue universitaire « Sciences »

armand colin

Les livres

Analyses des livres reçus

Les polymères organiques,
par G. Aubineau et R. Audebert,
publié par les Presses Universitaires de France, Paris, 1974 ; 232 p. ; 79 fig.

Le livre de MM. Aubineau et Audebert présente sous un volume relativement restreint (230 pages) l'essentiel des connaissances de la chimie macromoléculaire. L'ouvrage débute par une introduction d'une remarquable clarté où sont données les principales notions nécessaires à la lecture des chapitres suivants.
Les auteurs consacrent la première partie de leur ouvrage à la synthèse macromoléculaire ; en 70 pages environ, le lecteur acquiert les notions fondamentales sur la polycondensation et la polymérisation. Pour chaque type de macromolécules, des tableaux bien construits et bien documentés permettent de choisir le, ou les monomères correspondants et le choix des réactions et techniques envisageables. Il est remarquable que les auteurs aient pu fournir un aussi grand nombre de renseignements (aucune notion importante ne manque) tout en conservant un volume de matière raisonnable, d'une lecture aisée et d'une clarté exemplaire.
Une analyse des propriétés thermodynamiques des solutions macromoléculaires et des facteurs déterminant la solubilité des polymères est menée avec le même souci de méthode et est très bien documenté. Peut-être eut-il été bon de consacrer plus de place au phénomène de gonflement ; il faut cependant signaler qu'il en est à nouveau parlé, en relation avec les propriétés chimiques, pour le cas particulier de la cellulose.
Excellents chapitres sur les grandeurs macromoléculaires et les propriétés à l'état solide. Nous avons en particulier noté la maîtrise avec laquelle les auteurs ont présenté et analysé les notions de fusion et de point de transition ainsi que leurs relations avec la structure.
Nous ne saurions trop féliciter les auteurs d'avoir consacré un chapitre à la mise en œuvre des matières plastiques ; presque toujours absent des ouvrages de chimie macromoléculaire, un tel chapitre est cependant indispensable au chimiste ou au physicien qui veulent acquérir les éléments du langage qui leur permettra de comprendre le transformateur et d'en être compris.
En conclusion, MM. Aubineau et Audebert ont écrit un excellent ouvrage, pouvant constituer aussi bien un livre d'introduction à la chimie macromoléculaire qu'un précis auquel le spécialiste se reportera. Il s'agit à notre avis d'un ouvrage d'une remarquable efficacité.
E. Maréchal.

Compendium of organic synthetic methods,
par Ian T. Harison et Shuyen Harrison,
publié par John Wiley, Chichester, 1974 ; 437 p. ; £ 7,50.

Le succès de « Compendium of organic synthetic methods » paru en 1971 a conduit ses auteurs à lui donner une suite.
L'originalité de ce premier ouvrage résidait dans la présentation claire (grâce à un classement simple) et dépouillée (par suite de l'absence de commentaires) de réactions de synthèse des composés organiques monofonctionnels.
La formule est reprise intégralement dans ce deuxième volume ; il faut d'ailleurs plutôt considérer ces livres comme des catalogues de réactions de synthèse : en effet, chaque réaction signalée est seulement accompagnée de la référence originale correspondante.

Les réactions sont classées suivant la nature de la fonction créée (alcynes, acides carboxyliques, alcools et phénols, alcanes, amides, amines, esters, ...), chacun de ces chapitres étant subdivisé suivant la fonction de départ.
Si l'ouvrage original ne signalait que la préparation de composés monofonctionnels, par contre le présent volume, après une première partie traitant des composés monofonctionnels, contient dans une deuxième partie environ un millier de références concernant la préparation de composés difonctionnels.
Les réactions signalées couvrent en principe les années 1971 à 1974 (en partie) avec dans certains cas des réactions plus anciennes qui avaient été omises dans le volume précédent.
Cet ouvrage est très aisé d'emploi si l'on utilise les deux tableaux préliminaires qui permettent d'atteindre immédiatement les réactions permettant l'interconversion voulue entre le composé de départ et le composé recherché.
La seule restriction que l'on puisse émettre est de voir rapporter des références concernant des réactions de synthèse dont les rendements sont inférieurs à 20 % et parfois à 10 %. Il semble que de tels exemples auraient pu être éliminés de cet ouvrage qui est avant tout un ouvrage de base complétant heureusement, par une formule différente, le « Reagent for organic synthesis » de Fieser and Fieser, sans avoir le caractère systématique du « Synthetic methods of organic chemistry » (Theilheimer).
D. Bernard.

Colorometric and fluorimetric analysis of organic compounds and drugs,
par M. Pesez and J. Bartos,
publié par Marcel Dekker, New York, 1974; 672 p.; $ 39,50.

Le premier ouvrage de la collection « d'Analyse chimique et biochimique » publiée par Marcel Dekker à New York est l'Analyse colorimétrique et fluorimétrique des composés organiques en général et ceux à usage thérapeutique en particulier. Il est dû à des spécialistes de renommée internationale, MM. M. Pesez et J. Bartos, Directeurs au Département de chimie analytique de la Société Roussel-Uclaf, à Romainville. Leur expérience considérable s'est traduite par de très nombreuses publications scientifiques et par plusieurs ouvrages très recherchés.
Une première partie, relativement très courte, présente la théorie et l'instrumentation. Elle est rédigée avec beaucoup de clarté et de rigueur et contient l'essentiel de ce qu'un chimiste doit savoir. La seconde partie, qui constitue l'essentiel de l'ouvrage, décrit les méthodes pratiques utilisées pour doser les produits avec un classement par fonctions (alcools, phénols, etc...) ou par famille (sucres, stéroïdes). Elle comporte une quinzaine de chapitres. Les méthodes de dosage sont examinées d'une manière exhaustive et critique. Une introduction expose les diverses réactions utilisées, justifie les techniques actuellement utilisées par une discussion. Puis, les techniques particulières sont décrites pour de nombreuses sous-familles. Par exemple, on trouvera dans le chapitre réservé aux alcools l'étude des alcools primaires, secondaires et tertiaires, des diols, des amino-alcools, des acides hydroxycarboxyliques, etc... Pour chaque technique, on trouve le principe et l'équation chimique, généralement plusieurs références, les réactifs décrits avec précision, le protocole opératoire, les résultats et des remarques.
Un certain nombre de techniques spéciales sont rassemblées dans la dernière partie qui comporte également un chapitre sur la synthèse de réactifs et sur la purification des solvants.
L'ouvrage comporte des tables numériques et des tables de sujets et d'auteurs très complètes.
Cet ouvrage très complet et contenant une foule de renseignements aura sa place dans tous les laboratoires d'analyses où il permettra certainement des analyses qui n'auraient pas été tentées sans son aide. Il sera précieux également dans l'enseignement de la chimie analytique par la clarté et par la méthode avec laquelle il aborde le sujet.
M. Durand.

Précis de chimie générale et de chimie minérale,
Tome II, 3e édition,
par L. Domange et J. Flahaut,
publié par Masson et Cie, Paris, 1974; 536 p.; (broché : 84 F).

Le tome II de ce Précis de chimie générale et de chimie minérale correspond à une partie de la chimie enseignée au cours de la deuxième année des études pharmaceutiques.
Rappelons que le tome I (qui en est à sa quatrième édition) présente les fondements de la chimie et l'étude des éléments non métalliques des groupes III*b* et VIII.
Dans cette nouvelle édition du tome II, la première partie de l'ouvrage consacrée à la « Chimie générale » (environ 200 pages) a été développée de façon très importante par rapport à l'édition précédente; la chimie descriptive — objet de la deuxième partie — n'a été par contre que peu modifiée.
Dans le premier chapitre, des notions élémentaires de thermodynamique chimique, leurs applications aux équilibres chimiques sont présentées. Puis vient l'étude des diagrammes d'équilibre. Des éléments de cristallographie sont ensuite exposés ainsi que la structure cristalline de divers types de composés (composés ioniques, moléculaires, covalents bi ou tridimensionnels) : cette description de l'état solide cristallisé permet d'introduire la notion de non stœchiométrie. Les deux chapitres suivants viennent compléter le contenu du tome I, surtout en ce qui concerne la théorie des orbitales moléculaires, abondamment illustrée. A propos des complexes, la théorie de la liaison de valence et celle du champ des « ligands » sont successivement exposées, afin de permettre une interprétation des propriétés essentielles de ces composés. Enfin, l'étude des propriétés générales des métaux vient terminer cette première partie.
La deuxième partie de l'ouvrage est une description des éléments et de leurs principaux composés, groupe après groupe. Les métaux qui se trouvent dans les groupes déjà étudiés dans le tome I, ont d'abord été traités. Puis viennent dans l'ordre de la classification périodique, tous les groupes, de I*a* à II*b* en passant par les éléments de transition.
Au début de chaque chapitre, une large place est faite aux généralités de groupe et à la chimie comparative. L'étude est ensuite effectuée d'après le plan suivant : état naturel; préparation; aspect; propriétés physiques; propriétés chimiques; usages; principaux composés.
Cet ouvrage, comme tous ceux de la « Collection de précis de pharmacie » s'adresse en premier lieu aux étudiants pour leur permettre de tirer le meilleur profit de l'enseignement qui leur est donné, mais peut aussi satisfaire la curiosité de quiconque désirant perfectionner ou acquérir de nouvelles connaissances.
M. Tardy.

Atlas of stereochemistry absolute configurations of organic molecules,
par W. Klyne and J. Buckingham, 1974; 311 p.; £ 15.

L'importance pratique de la notion de configuration absolue est venue de la biologie. Le rôle des substances chirales dans les organismes vivants est fondamental. On connaissait depuis longtemps le comportement physiologique différent de deux molécules inverses optiques mais les difficultés des études de configuration absolue étaient si grandes que les progrès ont été lents depuis la première détermination de Bijvoet en 1951. Mais l'application de la méthode de Bijvoet et les déterminations de configurations relatives, connaissant quelques configurations absolues, ont peu à peu étendu le champ des connaissances dans ce domaine et l'Atlas de stéréochimie indique quelque trois mille substances dont la configuration absolue est connue.
Le Professeur W. Klyne, spécialiste de renommée internationale dans le domaine des stéroïdes et de la stéréochimie et son collègue J. Buckingham ont rassemblé dans cet ouvrage l'essentiel des connaissances sur les molécules dont la configuration absolue est connue. Les relations de l'un des auteurs avec l'équipe de rédaction du « dictionnaire des composés organiques » de Heilbron ont suggéré d'utiliser ce dernier ouvrage comme base de l'Atlas.
Un bref rappel du symbolisme usuel et des conventions de la stéréochimie, de la règle des séquences de Cahn, Ingold et Prelog, de l'interconversion des formules permet au lecteur de se familiariser de nouveau avec les éléments essentiels de la stéréochimie si c'est nécessaire.
Les chapitres suivants présentent sous forme de tableaux les corrélations de configurations, les configurations relatives devenant absolues par l'étude de l'une d'entre elles par la méthode de Bijvoet. On trouvera environ 3 000 substances et de très nombreuses références. L'ouvrage comprend : les composés chiraux fondamentaux, les oses, les terpènes et les stéroïdes, les alcaloïdes, divers produits naturels, des exemples dans lesquels la chiralité est due à la substitution isotopique, des composés contenant des axes chiraux et des composés contenant d'autres atomes chiraux que le carbone.
L'ouvrage, remarquablement imprimé, rendra les plus grands services aux chimistes organiciens, biochimistes, etc... qui s'occupent de molécules naturelles.
M. Durand.

Polymer characterization by thermal methods of analysis,
par Jen Chiu,
publié par Marcel Dekker, New York, 1974; 254 p.; $ 25,50.

Ce livre présente une très large sélection des communications du symposium *Polymer-characterization by thermal methods of analysis*, organisé par l'American Chemical Society à Détroit en mai 1973. Ces conférences ont déjà été publiées dans la revue Journal of Macromolecular Science (Chemistry) au début 1974.
Toutefois, le livre conserve un intérêt pour tout chercheur ou ingénieur soucieux de s'informer ou de se perfectionner dans ce type de technique de caractérisation des polymères.
Le premier chapitre, écrit par Jen Chiu, est une présentation concise (20 pages) mais bien documentée (162 réf.) des diverses méthodes d'analyse thermique applicables aux polymères. Ces techniques sont illustrées dans les 12 chapitres suivants qui traitent de cas concrets. L'analyse thermique différentielle, la thermogravimétrie, la pyrolyse suivie de chromatographie en phase gazeuse, les analyses thermo-

mécanique, thermooptique et thermoacoustique permettent de résoudre, seules ou associées à d'autres techniques, des problèmes aussi variés que la réticulation des polymères (y compris le vieillissement de la peau), la mesure de l'efficacité d'un amorceur de polymérisation, l'examen de la fusion de cristaux, l'étude de la stabilité thermique de polymères ou de copolymères, la compatibilité de mélange de polymères, le comportement viscoélastique de fibres.
R. Audebert.

The chemistry of diacetylenes, par M. F. Shostakvoskii et A. V. Bogdanova, publié par John Wiley, Chichester, 1974 ; 493 p. ; £ 18,15.

Le diacétylène et ses dérivés ont une importance industrielle assez grande, ces corps étant à l'origine de nombreuses synthèses intéressantes. Par ailleurs des composés polyacétyléniques ont été trouvés dans les plantes et ont été l'objet de synthèses chimiques.
Ces raisons ont amené deux auteurs russes, M. F. Shostakvoskii, Membre de l'Académie des Sciences, et A. V. Bogdanova, à publier une étude exhaustive avec une large bibliographie de cette intéressante série.
Les méthodes de préparation et les propriétés physiques du diacétylène et de ses homologues font l'objet du chapitre I. Les différentes préparations font l'objet d'une étude approfondie : à partir d'hydrocarbures, de dérivés halogénés du butane, du butyne-2 diol-1,4 ; à partir du diacétylène, condensation de bromo-magnésiens propargyliques, condensation oxydante d'α-acétyléniques en présence de sels de cuivre (réaction de Glaser), synthèse de diacétyléniques à partir d'α-acétyléniques et de bromo-1 acétyléniques (réaction de Cadiot et Chodkiewicz), etc...
On trouve au chapitre II les réactions du diacétylène et de ses homologues : conséquence de la mobilité des hydrogènes, organométalliques, condensation de Favorsky avec les composés carboxylés en milieu alcalin, addition de réactifs électrophiles : hydrohalogénation, hydratation, halogénation, thiocynation, dioxyde d'azote, addition de carbènes, addition de réactifs nucléophiles ; hydrogénation et semi-hydrogénation.
Le chapitre III est consacré à l'étude des fonctions possédant le groupe diacétylène : alcools, glycols, aldéhydes, cétones, acétals, acides, esters, amines, etc...
Le chapitre IV contient l'étude du vinylacétylène et des corps apparentés : synthèses, propriétés physiques et spectrographiques, réactions chimiques, etc...
Le dernier chapitre rassemble les études portant sur les composés à intérêt industriel, pharmaceutique et biologique.
Un appendice de plus d'une centaine de pages rassemble de nombreux tableaux concernant les corps de la série avec les formules empiriques et structurales, les points de fusion et d'ébullition, indice, densité, rendement, références. La bibliographie est importante et comprend presque 1 200 références.
Bien qu'extrêmement documenté cet ouvrage est relativement facile à lire car il est rédigé d'une manière simple et directe. Il intéressera d'abord les chimistes organiciens travaillant dans le domaine des acétyléniques pour lesquels il sera indispensable mais il est susceptible d'intéresser également des organiciens d'une manière générale.
M. Durand.

Topics in current chemistry, band 39 : « Computers in chemistry », par A. J. Thakkar et al., publié par Springer-Verlag ; Berlin, 1973 ; U.S. $ 23,00.

Bien que peu volumineux et relativement ancien, l'ouvrage de référence donne un aperçu assez précis des possibilités de l'informatique appliquée à la chimie. D'un intérêt indéniable, les nombreux sujets qui y sont traités, sont :
« L'intelligence artificielle » utilisée d'une part, dans la détermination systématique des chemins réactionnels possibles conduisant à la synthèse d'une molécule organique donnée (« Approaches to Systematic Synthesis Analysis » par A. J. Thakkar, ainsi que « Constitutional Chemistry as a Basis for Chemical Computer Programs » par J. Dugundji et I. Ugi) et d'autre part, dans la recherche automatique des formules développées probables d'une molécule organique inconnue dont on ne connaît que le spectre de masse (« Mass Spectra and Computers » par A. B. Delfino et A. Buchs).
La recherche bibliographique assistée par ordinateur (« Retrieval of Information from the Literature » par D. C. Veal).
L'identification des composés organiques par comparaison de leurs spectres U.V., I.R., de R.M.N. ou de masse à ceux des « spectrothèques » de référence (« Computer-Aided Comparison of Spectra » par T. Clerc et F. Erni).
L'acquisition et le traitement automatiques des données (« Computer-Gas Chromatography » par F. Caesar).
L'enseignement de la chimie assistée par ordinateur (« Computer-Assisted Instruction in Chemistry » par W. Geist et P. Riposta).
Dans l'introduction de l'ouvrage, les auteurs insistent sur la nécessité pour le chimiste intéressé par les nombreuses applications de l'informatique d'avoir, non seulement des connaissances en programmation, mais aussi des notions précises sur la technologie et, par voie de conséquence, sur les possibilités de l'ordinateur. A ce sujet, on ne peut manquer de citer l'article du Dr. Friedrich Caesar de la B.A.S.F. qui traite du problème de l'utilisation de l'ordinateur en chromatographie en phase gazeuse et qui décrit, de façon concise, à la fois l'électronique (hardware) et le logiciel (software) d'un système-type d'acquisition et de traitement des données. Les solutions proposées par l'auteur sont d'un ordre beaucoup plus général que ne laisse supposer le titre de l'article. Chose exceptionnelle pour ce genre d'ouvrages, l'aspect économique et la rentabilité d'un laboratoire équipé de matériel informatique font l'objet d'un chapitre particulier.
Beaucoup plus théoriques sont les articles portant sur l'intelligence artificielle. Une des applications de celle-ci consiste à déterminer les meilleurs chemins réactionnels possibles permettant la synthèse d'une molécule donnée. Par une analyse logique systématique et en opérant à contre-sens des réactions de synthèse réelles (donc suivant une direction « retro-synthétique » ou « antithétique »), l'ordinateur est capable de retrouver tous les précurseurs de la molécule à synthétiser, ainsi que toutes les réactions de synthèse probables conduisant à celle-ci. Dans son article, A. J. Thakkar décrit toutes les approches connues de l'analyse systématique des synthèses, comme le programme L.H.A.S.A. (« Logic and Heuristics Applied to Synthetic Analysis ») dû à l'équipe de Corey, le « Stony Brook Program » développé par Gebernter, la méthode de Hendrickson ainsi que l'approche « non empirique » (« Complete Neglect of Prior Experience ») de Ugi et Gillespie.
Si on appelle « transformation » l'opération qui consiste à retrouver les produits de départ d'une réaction chimique, connaissant le (ou les) produit(s) d'arrivée, on peut générer par une suite de transformations appropriées « l'arbre de synthèse » (« synthetic tree ») qui démarrerait de la molécule à synthétiser, donnerait toutes les synthèses possibles et se terminerait par les produits de départ immédiatement disponibles. Le programme L.H.A.S.A. agit de cette façon. Au niveau de l'ordinateur, la représentation structurale des molécules est simple mais suffisante pour le type de traitement utilisé. Les différentes transformations, ayant été enseignées à l'ordinateur, celui-ci génère le « synthetic tree » par une méthode conversationnelle. Un dialogue permanent existe entre l'ordinateur et le chimiste qui, à l'aide de terminaux graphiques, oriente le choix des « stratégies » à suivre, de façon que les bonnes transformations puissent être utilisées.
Si les programmes L.H.A.S.A. et « Stony Brook » sont de nature empirique, la méthode de Hendrickson et surtout celle de Ugi et Gillespie le sont beaucoup moins. Cette dernière est basée sur l'extension de la notion d'isomérie aux ensembles de molécules, ce qui permet notamment d'affirmer que toute réaction chimique convertit un ensemble donné de molécules en un autre ensemble qui lui est « isomère ». Cette « isomérie » se manifeste d'une part, par la « conservation de la matière » (le nombre total des atomes reste inchangé) et d'autre part, par une redistribution des liaisons et des électrons de valence libres des atomes considérés. Il est donc possible de représenter un ensemble de molécules ayant un nombre total n d'atomes par une matrice carrée symétrique $n \times n$ appelée « be-matrix » (bond and electron matrix) dont les éléments de la diagonale b_{ii} représentent le nombre des électrons de valence libres des atomes A_i correspondants, les éléments b_{ij} $(i \neq j)$ indiquant de leur côté l'ordre de la liaison de la paire d'atomes Ai et Aj. Les ensembles isomères de molécules (I.E.M.) sont groupés en familles (F.I.E.M.). La conversion d'un ensemble de molécules en un autre par une réaction chimique réelle peut être représentée par une matrice dite de réaction qui, à la différence des matrices-be des I.E.M., peut avoir ses éléments négatifs. Un modèle algébrique de cette « chimie de la constitution » (« Constitutional Chemistry ») est décrit par J. Dugundji et I. Ugi dans leur article. Il permet de déterminer les matrices de réaction et de retrouver ainsi les réactions de synthèse probables conduisant à une molécule donnée.
Un autre aspect de l'intelligence artificielle concerne son utilisation en spectrométrie de masse.
On « apprend » à l'ordinateur les processus possibles de fragmentations des composés organiques dues, par exemple à l'impact électronique, et l'ordinateur se charge ensuite de déterminer, soit les structures probables du composé inconnu quand le spectre de masse est fourni (« Heuristic Dendral Program » dû à l'équipe de Lederberg), soit les mécanismes probables de fragmentations quand on communique à l'ordinateur la structure du composé ainsi que son spectre de masse (« Ion Generator Program » dû à Delfino et Buchs). L'identification automatique des structures par « l'intelligence artificielle » ou la méthode dite d'apprentissage, quoique intéressante dans son principe, est onéreuse et d'une efficacité limitée puisqu'elle ne marche que pour des composés S.A.M. (saturés, acycliques et monofonctionnels) à nombre limité de carbones, ou lorsque les « vecteurs de décision » sont très bien définis, ce qui est loin d'être une tâche aisée (dans l'espace à n dimensions représentées chacune par une masse, tout spectre de masse peut être défini par un point de cet espace ; pour un ensemble de S.M. de composés ayant un caractère structural commun, on peut définir une hypersurface — en général un hyperplan — qui séparerait l'espace en deux parties, l'une qui regrouperait tous les points ayant le caractère structural donné et l'autre tous les points n'ayant pas ce caractère ; le vecteur de décision est le vecteur de représentation de cet hyperplan ; connaissant la position d'un point dans l'espace à n dimensions et les vecteurs de décision adéquats, on peut donc retrouver — du moins en théorie — la structure du

composé représenté par le point). Moins savante, la méthode d'identification par comparaison directe du spectre de masse du produit inconnu (ou de son spectre I.R., U.V. ou de R.M.N.) à ceux d'une bibliothèque de spectres de composés connus semble, dans la pratique, plus intéressante. Elle ressemble beaucoup à celle utilisée en recherche bibliographique assistée par l'ordinateur. Celle-ci est largement justifiée par la croissance quasiment exhorbitante du nombre des publications. D. C. Veal, dans son article, décrit les différentes méthodes de recherche bibliographique automatisée, à partir ou portant sur des informations numériques, structurales, conceptuelles, complètes ou fragmentaires, en insistant sur la représentation et le codage de ces informations qui risquent de prendre une place démesurée dans la mémoire de l'ordinateur.
L'ouvrage se termine par l'article de Geist et Riposta sur l'enseignement assisté par ordinateur. Citons parmi les nombreux avantages de cette forme d'enseignement, celui de faire de l'étudiant un participant réel, actif et intéressé au cours qui lui est professé par l'intermédiaire de l'ordinateur.
Le Van Tri.

Emulsions and emulsions technology, par Kenneth J. Lissant, publié par Marcel Dekker, New York, 1974; partie I, 440 p.; $ 39,50; partie II, 971 p.; $ 48,50.

Ces deux ouvrages constituent le sixième volume des « surfactant science series », ils traitent des émulsions, de la théorie aux applications industrielles.
L'ensemble des travaux concernant les émulsions a débuté en 1930, cependant l'on manque toujours actuellement d'une théorie physico-chimique suffisamment précise. La complexité du sujet ainsi que son importance industrielle ont donné lieu à un grand nombre d'approches empiriques auxquelles il faut ajouter les nombreux procédés mis au point, notamment dans l'industrie, pour créer ou pour casser les émulsions.
Les auteurs ont donc réalisé une synthèse entre une mosaïque de données (de la recherche pure aux procédés de fabrication) et, grâce à un exposé abondant en détails, mais clair et précis, ils ont très bien réussi ce qui était leur but : une mise au point générale et actuelle. Accompagnés d'un grand nombre de références, on trouve répartis sur 1 410 pages, 13 chapitres qui évoquent d'eux-mêmes à la fois la variété et l'importance des applications industrielles des émulsions. Ainsi, après trois chapitres théoriques : théorie de base, fabrication et rupture des émulsions, microémulsions; on trouve les applications concernant l'agriculture, l'industrie alimentaire, pharmaceutique et papetière, les peintures, les revêtements routiers, les encres d'imprimerie, la cosmétique et l'utilisation des émulsions comme fluides hydrauliques ou comme phase pour la polymérisation.
L'impression générale qui se détache de l'ensemble est que malgré d'intéressants apports théoriques, la chimie des émulsions est en pratique plus un art qu'une science. C'est sans doute pour cette raison que ces deux livres donnent, à côté de bases physico-chimiques, un maximum d'éléments pratiques directement utilisables.
G. Cahiez.

A Guide book to mechanism in organic chemistry, 4e édition, par Peter Sykes, publié par Longman, Harlow, 1975; 362 p.; £ 3,00.

L'évolution constante de la chimie organique et le souci de combler certaines lacunes ont conduit Peter Sykes à nous produire cette nouvelle édition particulièrement rénovée de « A Guide book to mechanism in organic chemistry ».
Tout organicien et étudiant en chimie connaît sous l'une de ses précédentes formes ce classique des mécanismes réactionnels. Pour cette quatrième édition les schémas réactionnels ont été revus et reproduits dans un souci de plus grande harmonie avec le texte. Par ailleurs, les chapitres présentent en leur début une table des matières de leur contenu.
Mais les modifications essentielles touchent davantage le fond que la forme du présent ouvrage. Par rapport à la 3e édition, les chapitres 1, 2 et 3 ont été révisés, avec, entre autres choses, une utilisation plus importante des fonctions d'onde et des orbitales moléculaires. On y parle également de la règle de Hückel. Les chapitres 4 à 11 ont été, pour leur part, complètement refondus. La plupart des sujets traités ont été complétés. Ainsi, entre autres modifications importantes, rencontre-t-on : la réaction de Wittig, les notions d'acides et bases durs et mous, les effets de solvants sur les paires d'ions, les catalyses acides et basiques, les nucléophiles ambidants, etc...
Enfin, il y a un dernier et nouveau chapitre sur les réactions faisant appel à la symétrie des orbitales, et qui constitue, en ce sens, une excellente introduction à l'étude des régles de Woodward Hoffmann. Plus que jamais le livre de Peter Sykes reste l'une des meilleures introductions à la chimie organique et à ses mécanismes par sa simplicité, la pluralité des réactions étudiées et son côté volontairement pédagogique. Il reste également un précieux aide-mémoire à l'étudiant de 3e Cycle.
A. Commerçon.

Computer-assisted instruction in chemistry. Part A : General approach; Part B : Applications, par J. S. Mattson, H. B. Mark Jr., H. C. Mac Donald Jr., publié par Marcel Dekker, New York, 1974; Part A : 271 p.; $ 24,50; Part B : 258 p.; $ 26,50.

Face au nombre croissant d'étudiants en chimie, qui n'est pas équilibré par une augmentation de postes d'enseignants, l'utilisation de l'ordinateur présente une solution pour maintenir le niveau des études en « simulant » le professeur, en le libérant de tâches qu'il ne peut que très difficilement assurer (répétition, correction, ...). Cette méthode a l'avantage d'être « individuelle », puisqu'elle permet le dialogue élève-machine, tout en étant praticable pour un nombre illimité de fois. Plusieurs essais ont été publiés pour l'enseignement en chimie, notamment dans le Journal of Chemical Education. Ces diverses expériences sont groupées et développées en cet ouvrage scindé en deux volumes, consacrés aux principes, approches ainsi qu'aux applications.
Le premier livre contient une courte introduction, suivie d'un chapitre détaillant la technique et les travaux de l'Université de Pittsburg. Un chapitre de généralités aborde les méthodes analogiques et hybrides, et leurs différentes possibilités de simulation dans le domaine de la chimie. Les autres thèmes étudiés sont : la projection vidéo, les systèmes documentaires automatisés, ainsi que quelques considérations pratiques (organisation, coût).
Le deuxième volume décrit des techniques, des programmes et des expériences acquises pour des applications spécifiques : utilisation du langage A.P.L., présentation du système PLATO développé à l'Université d'Illinois pour les cours de chimie organique, ainsi que des instructions pour des cours de chimie physique. D'autres applications sont aussi traitées : réalisations de tests, interrogation automatique et simulation.
L'éventail des thèmes abordés montre l'importance de cet ouvrage intéressant tout chercheur ou enseignant préoccupé par les méthodes pédagogiques modernes.
A. Omar.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie 8, Auflage. Hauptwerk. System-Nr 46. Zinn, Teil D., publié par Springer-Verlag, Berlin, 1974; 468 p.

Est-il nécessaire de présenter cet ouvrage? et qui ne connaît les « Gmelin »? En effet, à partir du moment où il faut prendre le contact scientifique avec un sujet déterminé, que l'on soit ingénieur ou chercheur, ce nom nous est aussi familier que « le Pascal », ou « le Mellor » et n'a pas à être discuté. En la matière la nouvelle présentation des « Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie » est ce que l'on peut souhaiter de mieux tant par son étendue que par le soin qui a été mis dans sa composition.
Ce volume de 500 pages couvre les seuls alliages binaires et autres de l'étain avec l'antimoine, le bismuth, les alcalins, les alcalino-terreux, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le gallium, les métaux des terres rares, le titane, le zirconium, l'hafnium, le thorium et le germanium. L'étude de chaque système commence par les données sur la diffusion d'un composant dans les autres; suivent les diagrammes de phases, leur description, l'étude des phases obtenues sous pression ou à l'état métastable quand il y en a, les propriétés cristallographiques de chacune d'entre elles, l'étude des microstructures, des défauts de réseau et de la nucléation. Les propriétés mécaniques et thermiques de tous ces alliages sont décrites en détail avec les valeurs des densités, des différents coefficients de compressibilité, des constantes élastiques, des tensions superficielles, de la viscosité, des coefficients d'allongement; on y trouve également les données concernant l'énergie libre, l'enthalpie, l'entropie, les chaleurs spécifiques, les coefficients d'activité, les tensions de vapeur, les modules d'Young, etc... Les susceptibilités magnétiques, les constantes diélectriques, les surfaces de Fermi, les variations des conductibilités électriques en fonction de la température, l'effet Peltier... sont traités dans les propriétés magnétiques et électriques; quand la superconductivité ou le caractère semi-conducteur d'un alliage est une caractéristique importante, le fait est traité en détail. Enfin, le comportement de chaque binaire vis-à-vis des acides, des bases, des sels ou des gaz est étudié à fond.
Les références sont, comme à l'habitude, indiquées en dessous de chaque sujet abordé; elles vont jusqu'en 1974 ce qui est une prouesse pour l'éditeur et un record de rapidité pour celui-ci; de nombreux diagrammes complètent un texte qui, bien qu'en allemand, est d'une part facile à lire et, d'autre part, est complété par des têtes d'alinéas en anglais ce qui aide à la compréhension.
En bref, c'est un nouveau « Gmelin »! Certes l'ouvrage est cher, mais, si vous avez à connaître de ce sujet, quelle économie de temps, de fatigue et finalement d'argent; vous ne pourrez pas vous passer de le consulter ou de le posséder.
G. Pannetier.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie 8. Auflage. Hauptwerk. System-Nr 14. Kohlenstoff. Teil D. £ 2, publié par Springer-Verlag, Berlin, 1974 ; 386 p. ; D.M. 520, U.S. $ 212,20.

Cet ouvrage de 386 pages ne traite que des dérivés mono ou polyhalogénés d'un seul atome de carbone ; il commence avec les radicaux CF, CCl, CBr et Cl, puis passe aux méthylènes CF_2, CCl_2, ..., CFCl, ..., avant d'arriver aux radicaux halogéno méthylés comme CF_3, CHF_2, CH_2F, etc... ; il finit sur les dérivés halogéno substitués du méthane, tels CCl_4, CF_2Br_2, etc..., dont certains sont des produits industriels très importants. L'ampleur des renseignements que l'on y trouve est à la mesure du grand nombre de pages consacré à une aussi petite quantité de composés ; pour chaque combinaison ou radical, on y trouvera, outre sa préparation, ses principaux modes de formation, sa configuration à l'état fondamental ou excité, son enthalpie de formation, son énergie d'ionisation, son affinité électronique, son moment dipolaire, ses constantes rotationnelles et vibrationnelles, son spectre d'absorption I.R., U.V., la valeur de ses fonctions thermodynamiques, entropie, enthalpie, énergie libre, etc... ; plusieurs alinéas sont consacrés à la réactivité chimique de chacun, à ses propriétés mécaniques et thermiques : compressibilité, températures de changement d'état, viscosité, indice de réfraction, spectres d'absorption ou d'émission, etc... ; les renseignements que l'on peut y trouver sur les dérivés les plus importants comme le tétrachlorure de carbone ou ses homologues avec le brome, l'iode et le fluor sont extrêmement abondants et il y en a autant sur les dérivés du type CX_3Y que sur ceux de la forme CX_2Y_2.
Je ne crois pas que l'on puisse trouver sur chacune de ces formations autant d'informations recensées avec autant de soins et de méthode. Bien que l'ouvrage soit écrit en allemand, les têtes d'alinéas sont traduites en anglais dans la marge et la lecture du texte se fait facilement avec quelques rudiments de la langue seulement... et un bon dictionnaire.
Certes le prix de ce travail est élevé, mais la besogne que la rédaction de ce livre a nécessité le justifie pleinement ; la judicieuse disposition des références après chaque partie de sujet facilitera encore plus son utilisation.
G. Pannetier.

Polymer plastics technology and engineering. Vol. 3, par Louis Naturman, publié par Marcel Dekker, New York, 1974 ; 252 p. ; $ 29,50.

De même que dans le volume précédent de cette série, L. Naturman propose aux chercheurs de l'industrie des polymères et des plastiques des articles courts (de quinze à quarante pages) portant sur des sujets d'application relativement limitée mais, le plus souvent, d'actualité, ce qui ne va pas parfois sans confusion (ainsi de l'antistatisme dans ce volume). C'est ainsi que l'on trouvera cette fois traités :
utilisation et formulation d'*agents d'ensimage pour les fibres synthétiques* (polyesters et polyamides), par W. F. Bernholz, J. P. Redston et C. Schlatter — d'après une conférence à la réunion A.C.S. sur l'ensimage des textiles, 1972 ;
propriétés électrostatiques des textiles, par S. P. Hersh (électrisation traitement antistatique, applications de l'électrostatique, au flockage, par exemple) ;
films coextrudés — procédés et propriétés —, par J. E. Guillotte, qui traite en particulier de l'adhésion entre plis et des performances mécaniques et des imperméabilités correspondantes ;
prévention et élimination des *charges statiques sur les gainages de polymères*, par D. A. Seanor qui entre, plus que Hersh, dans la description des phénomènes physiques mis en jeu ;
empilement des fibres de verre broyées et des billes de verre, par J. V. Milewski qui, reprenant un texte présenté à la Conférence S.P.I. 1973 sur des plastiques renforcés, dégage les lois liant la densité d'empilement de tels systèmes (rencontrés dans certains des composites usuels) aux caractéristiques géométriques des fibres et des billes ;
par C. R. Schmitt, *résines à base d'alcool furfurylique*, résines dont on connaît l'intérêt pour la confection de composites à très haute résistance chimique et en tant que précurseur pour l'obtention de matériaux graphitiques ; on trouvera le détail des spécifications et des données analytiques permettant le contrôle des prépolymères et polymères ;
dégradation U.V. du nylon 66, par B. S. Stowe, R. E. Forms et R. D. Gilbert, qui, partant des divers mécanismes proposés exposent les résultats obtenus au laboratoire et en vieillissement naturel sur ce polymère dont on connaît l'importance en tant que textile, cas où il contient divers additifs qui jouent un rôle non négligeable dans les processus engagés ;
matériaux composites ciment-polymère, par M. Steinberg qui examine l'avenir (dans le domaine de la construction, de l'utilisation des déchets urbains et de la conservation des déchets nucléaires) de ces matériaux que l'on obtient le plus commodément par imprégnation du ciment déjà durci par le monomère ou en liant un agrégat par le polymère ;
réutilisation des déchets plastiques d'origine industrielle ou domestique sous forme soit de polymères, soit de matériaux nouveaux, soit d'énergie calorifique, par R. J. Sperber et S. L. Rosen.
On le voit, les sujets traités restent à la frontière de la recherche orientée et de l'application et intéresseront surtout les chercheurs des sociétés qui fabriquent ou utilisent des plastiques.
G. Mavel.

Reviews in macromolecular chemistry. Vol. 11, by George B. Butler, Kenneth O'Driscoll and Mitchel Shen, publié par Marcel Dekker, New York, 1974 ; 373 p. ; $ 29,50.

Comme il est d'usage dans la série, le volume contient une suite de revues traitant d'aspects très variés, fondamentaux ou appliqués, de la physicochimie ou de la technologie des polymères.
Tension interfaciale ou superficielle des polymères (liquides), par S. Wu (du Pont de Nemours), 73 p., 107 réf. Après une discussion critique des méthodes de mesure, dont l'utilisation est évidemment compliquée sérieusement par la viscosité des matériaux étudiés (la méthode de Wilhelmy, adoptée par Dettre et Johnson, paraissant la plus satisfaisante), l'auteur décrit les principales caractéristiques de ces grandeurs (effet de la température, de la masse moléculaire etc.) en insistant sur l'effet de la copolymérisation, de l'addition de corps étrangers, miscibles ou non. Il donne enfin une compilation par type de polymère, des tensions superficielles et interfaciales connues.
Phénomènes de mélange dans les réacteurs de polymérisation, par E. B. Nauman (Union Carbide), 38 p., 98 réf. La revue est principalement consacrée à la relation temps-composition dans les réacteurs en continu, et, plus précisément, à l'étude des distributions de temps de séjour et des effets de segrégation ou de miscibilité maximum, à la suite des travaux de Danckwerts. A partir des modèles analytiques, Nauman discute les effets de distribution des masses moléculaires ou des compositions des copolymères et dégage les facteurs nécessaires à la conception d'un réacteur satisfaisant en régime stable ou instable.
Théories modernes de la cristallinisation des polymères, par I. C. Sanchez (Univ. of Massachusetts), 36 p., 77 réf. L'auteur s'attache essentiellement aux théories de type cinétique développées principalement par lui-même et DiMarzio et par Lauritzen, DiMarzio et Passaglia ; une partie du texte est d'ailleurs inédite. Dans la description de la nucléation et de la croissance des lamelles, ces théories visent l'examen de l'effet de masse moléculaire et de concentration des solutions mères (en particulier dans le cas de systèmes binaires).
Les méthodes rhéo-optiques et leur application aux solides macromoléculaires, par G. L. Wilkes (Princeton Univ.), 113 p., 227 réf. Après en avoir présenté les fondements, Wilkes décrit l'apport des techniques les plus importantes (biréfringence, dichroïsme, diffraction des rayons X, diffusion de la lumière) à la connaissance des déformations et des orientations dans les polymères au niveau soit de la microstructure soit de la superstructure. L'utilisation de la polarisation de fluorescence ou de diffusion Raman ainsi que des techniques d'appoint (microscopiques entre autres) est également envisagée. De nombreux exemples illustrent la revue : étude de l'élasticité des caoutchoucs, de l'orientation de séquencés, de thermoplastique extrudés, etc.
Décomposition thermique du P.C.V. et de ses modèles de bas poids moléculaire, par Z. Mayer (Inst. de Chimie macromoléculaire de Prague), 30 p., 144 réf. En se limitant, pour l'essentiel, au polymère pur à l'état solide (on sait l'importance des additifs dans les P.V.C. techniques), Mayer décrit — d'une manière phénoménologique pour l'essentiel — les mécanismes de dégradation (dehydrochloruration puis rupture des chaînes) en en dégageant les facteurs structuraux par comparaison avec les oligomères modèles à l'état gazeux ou liquide : les hypothèses actuellement retenues en ce qui concerne l'initiation du mécanisme radicalaire ou l'existence d'un mécanisme ionique sont particulièrement détaillées.
Thermodynamique de la polymérisation. V. Thermodynamique de la copolymérisation (partie I), par H. Sawada (Daicel), 61 p., 60 réf. Il s'agit là du traitement théorique général de la copolymérisation des systèmes binaires (l'extension aux systèmes plus complexes est présentée *in fine*). Les expressions de la chaleur de l'entropie et de l'énergie libre de copolymérisation sont établies ; les degrés de polymérisation et les compositions des copolymères en sont déduits. Le parallèle avec l'approche probabiliste de O'Driscoll est brièvement esquissé.
G. Mavel.

Dix ans d'activité de la Confédération Internationale d'Analyse Thermique *(I.C.T.A.)*

par Mireille Harmelin
(Centre d'Études de Chimie Métallurgique du C.N.R.S., 15, rue Georges-Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine)

Mlle Harmelin représente la France au Comité de Normalisation et au Conseil de la Confédération Internationale d'Analyse Thermique depuis 1971. Elle a constitué en 1972 un sous-comité français de nomenclature pour l'analyse thermique dont elle coordonne depuis les travaux.

A l'occasion du dixième anniversaire de la création de la Confédération Internationale d'Analyse Thermique (International Confederation for Thermal Analysis, I.C.T.A.), nous présentons aux lecteurs de *L'Actualité Chimique* une mise au point sur les différents aspects de l'activité de cette association internationale.

Les origines de l'I.C.T.A.

La première conférence internationale d'analyse thermique s'est tenue en 1965, du 6 au 10 septembre, à Aberdeen (Écosse), sous l'initiative de R. C. Mackenzie et de J. P. Redfern. Le succès rencontré — 309 participants de 29 pays différents et 125 communications présentées — décida ses organisateurs à envisager la création d'une association internationale. Un comité exécutif fut constitué : Président L. G. Berg (U.R.S.S.), Secrétaire J. P. Redfern (U.K.), Trésorier R. C. Mackenzie (U.K.), Membres R. Barta (Tchécoslovaquie), S. K. Bhattacharyya (Inde), C. Duval (France), L. Erdey (Hongrie), T. Sudo (Japon), D. J. Swaine (Australie).

Dans l'esprit de ses fondateurs (1), le but de la Confédération était de promouvoir la coopération internationale pour le développement de cette branche de la science, le terme général *d'analyse thermique* étant utilisé pour désigner l'ensemble des techniques ayant en commun le fait de permettre la mesure, en fonction de la température, de grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon. Pour réaliser cet objectif, il fut décidé d'organiser tous les trois ans une Conférence Internationale et aussi de créer des comités spécialisés pour faire progresser les techniques.

Depuis 1965, les conférences se sont déroulées à Worcester (U.S.A., 1968), à Davos (Suisse, 1971) et à Budapest (Hongrie, 1974). Les résumés puis les textes complets des communications ont été réunis et publiés (2, 3, 4 et 5).

Trois comités spécialisés ont été formés dès 1965 :

un comité de normalisation présidé par H. G. McAdie (Canada),

un comité de nomenclature présidé par R. C. Mackenzie (Écosse),

un comité de publications présidé par J. P. Redfern (U.K.).

Par la suite, en 1971, un quatrième *comité*, dit *d'affiliation aux groupes nationaux*, a été constitué pour établir une liaison entre les activités de l'I.C.T.A. et celles des sociétés ou associations nationales. Ses travaux sont dirigés par O. T. Sørensen (Norvège).

Chacun de ces comités a déployé une activité soutenue, orientée dans plusieurs directions qui sont rappelées ci-dessous.

Les travaux du Comité de Normalisation de l'I.C.T.A.

Le choix des conditions opératoires exerce une influence importante sur les résultats d'analyse thermique et la comparaison de ceux-ci peut être rendue difficile par l'absence de précisions expérimentales dans les publications. C'est pourquoi les préoccupations du Comité de Normalisation (auprès duquel la France a été représentée successivement par C. Mazières de 1965 à 1970, R. Setton en 1971 et M. Harmelin depuis cette même année) se sont tournées dans les deux voies suivantes :

1. établir un système de conventions et de recommandations pour la présentation normalisée des résultats,
2. sélectionner un certain nombre de

substances étalons destinées à l'étalonnage thermométrique des appareils, substances dont l'emploi devrait faciliter la comparaison des résultats obtenus avec des dispositifs aux caractéristiques différentes et dans des conditions expérimentales variables.

1. *La présentation normalisée des résultats d'analyse thermique*
La première norme a été publiée en anglais en 1967 (6) et sa traduction française a paru peu après (7). Elle a concerné les résultats de l'analyse thermique différentielle et de la thermogravimétrie, techniques pour lesquelles les conditions expérimentales jouent un rôle essentiel qu'il est nécessaire de connaître pour une interprétation critique.
Une seconde norme a porté sur les techniques en rapport avec le dégagement de produits volatils (8) ; elle a également été traduite en français (9).
La troisième norme concerne les techniques thermomécaniques (10).
L'Association Française de Normalisation a repris un certain nombre de ces recommandations dans un récent fascicule de documentation (11).

2. *Recherches coopératives pour la sélection de substances étalons*
Depuis 1965, le Comité de Normalisation de l'I.C.T.A. a coordonné un ensemble de recherches coopératives dans le but de sélectionner des substances étalons pour :
l'étalonnage thermométrique en analyse thermique différentielle,
l'étalonnage thermométrique en thermogravimétrie.
L'étalonnage thermométrique en analyse thermique différentielle a donné lieu à 4 programmes successifs d'essais internationaux au cours desquels 18 substances ont été étudiées par 72 laboratoires différents. Les résultats ont abouti à proposer les transitions de phase *solide-solide* de 8 composés minéraux (KNO_3, $KClO_4$, Ag_2SO_4, SiO_2 (quartz), K_2SO_4, K_2CrO_4, $BaCO_3$, $SrCO_3$), les transitions *solide-liquide* de deux métaux (indium, étain) et de 4 composés organiques (cyclohexane, dichloro-1,2 éthane, diphényléther, *o*-terphényl). Ces différentes substances sont délivrées par lots par l'U.S. National Bureau of Standards pour les intervalles de température successifs de — 90 à + 60 °C (12), 125-435 °C (13), 295-675 °C (14) et 570-940 °C (15).
Un échantillon de polystyrène a également été choisi pour caractériser la transition vitreuse des polymères (16).
Les conditions opératoires et les résultats expérimentaux qui ont conduit à choisir ces substances sont décrits dans diverses publications (17, 18, 19, 20, 21).
Le 5e programme de recherches coopératives actuellement en cours porte sur la sélection d'étalons thermométriques pour la thermogravimétrie. Les mesures reposent sur la variation de masse apparente de métaux purs et d'alliages liée au changement de susceptibilité magnétique à la température du point de Curie.

Les travaux du Comité de Nomenclature de l'I.C.T.A.

La nécessité de disposer d'un vocabulaire universel destiné à faciliter les recherches bibliographiques et la compréhension des publications est à l'origine des travaux du Comité de Nomenclature. Ceux-ci ont abouti à la mise au point de trois rapports dont les deux premiers ont été publiés en anglais (22, 23). Ils ont été traduits (24, 25) par un sous-comité français constitué en 1972 et composé de MM. E. Bonjour, J. Chabert et P. C. Gravelle, représentant l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, MM. P. Cléchet, M. Ducros et H. Tachoire, animateurs du Groupe de Thermodynamique Expérimentale de la Société Chimique de France et de M. P. Barret (Univ. Dijon), Mlle Harmelin, MM. J. M. Marcoen (Univ. Gembloux, Belgique), J. Rouquerol (C.R.M.T., Marseille), J. Mercier (Setaram, Lyon) et V. Tonnard (Univ. Gembloux).
Les normes proposées concernent essentiellement les techniques de l'analyse thermique simple et différentielle, la thermogravimétrie et la dilatométrie. Elles ont été reprises en partie par l'A.F.N.O.R. (11) et l'I.U.P.A.C. (26).

Les travaux du Comité de Publications

Ces travaux ont eu pour objectifs :
1) d'établir un service de regroupement des publications. Celui-ci est en rapport avec la création, en 1972, d'une publication périodique dirigée par J. P. Redfern puis J. H. Sharp (Univ. Sheffield) *Thermal Analysis Abstracts*, éditée par Heyden and Sons Ltd. J. Rouquérol y assure depuis 1974 les fonctions de Rédacteur régional pour l'Europe de l'Ouest, succédant à G. Lombardi. La revue est bimensuelle ; elle rassemble les titres et les résumés des articles ayant trait à l'analyse thermique,
2) d'effectuer la compilation des livres et des monographies sur l'analyse thermique, à l'échelle internationale. Une première publication a paru en 1972 (27), une seconde est sous presse (28).

Conclusion

Les travaux des quatre comités spécialisés de l'I.C.T.A. ont suscité l'intérêt — voire l'enthousiasme — d'un grand nombre de scientifiques. Ils ont aussi fait l'objet de critiques et de discussions qui montrent l'utilité de la tâche entreprise et ses difficultés.
Actuellement, la Confédération groupe 236 membres de 31 pays différents. La liaison entre les membres est assurée par un bulletin d'information « I.C.T.A. Newsletter » (Rédacteur : C. J. Keattch, U.K.) distribué semestriellement pour rendre compte de l'activité des comités spécialisés, des manifestations prévues, des publications récentes d'ordre général et des problèmes d'actualité.
Depuis la fondation de la Confédération, les fonctions de Président ont été assumées par L. G. Berg (U.R.S.S.) (1965-1968), C. B. Murphy (U.S.A.) (1968-1971), H. R. Oswald (Suisse) (1971-1974), H. Kambe (Japon) (1974-1977).
La prochaine Conférence Internationale d'Analyse Thermique aura lieu du 1er au 6 août 1977 à Tokyo.

Bibliographie

(1) R. C. Mackenzie, A brief history of I.C.T.A., *I.C.T.A. Newsletter*, 1975, **8**, n° 1, 3.
(2) Thermal Analysis 65, *Proceedings of the First I.C.T.A.*, Aberdeen, Ed. J. P. Redfern, Mac Millan and Co. Ltd, 1965, 293 p.
(3) Thermal Analysis, *Proceedings of the second I.C.T.A.*, 1969, Ed. R. F. Schwenker et P. D. Garn, Academic Press. *Vol. 1 :* Instrumentation, Organic Materials and Polymers, 706 p. *Vol. 2 :* Inorganic Materials, and Physical Chemistry, 806 p.
(4) Thermal Analysis, *Proceedings of the third I.C.T.A.*, 1972, Ed. H. G. Wiedemann, Birkhauser Verlag, Bâle et Stuttgart. *Vol. 1 :* Advances in Instrumentation, 631 p. *Vol. 2.* Inorganic chemistry, 800 p. *Vol. 3 :* Organic and Macromolecular Chemistry, Ceramics, Earth Sciences, 711 p.
(5) Thermal Analysis, *Proceedings of the Forth I.C.T.A.*, 1975, à paraître.
(6) H. G. McAdie, Recommandations for reporting thermal analysis data, *Anal. Chem.*, 1967, **39**, 543.
(7) Présentation des résultats d'analyse thermique, *Bull. Soc. Chim. France*, 1967, p. 3583 ; Norme Expérimentale A.F.N.O.R. T 01-021, Décembre 1968.
(8) H. G. McAdie, Recommandations for reporting thermal analysis data, Evolved Gas Techniques, *Anal. Chem.*, 1972, **44**, 640.
(9) Présentation des résultats d'analyse thermique. Techniques en rapport avec le dégagement de produits volatils. *L'Actualité Chimique* (Société Chimique de France), 1973, **7**, 28 ; *Analusis*, 1973-1974, **2**, n° 9, 679 ; *Bulletin de l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique*, 1974, n° 6, 2.
(10) H. G. McAdie, Recommandations for reporting thermal analysis data. Thermomechanical Techniques. *Anal. Chem.*, 1974, **46**, 1146.
(11) Norme A.F.N.O.R. T 01-021, Décembre 1974, Analyse Thermique. Vocabulaire. Présentation des Résultats.
(12) National Bureau of Standards. Standard Reference Material, in cooperation with the International Confederation for Thermal Analysis, D.T.A. Low temperature standards (— 90-+ 60 °C).
(13) N.B.S.-I.C.T.A. Standard Reference Material 758. D.T.A. Temperature Standards (125-435 °C).
(14) N.B.S.-I.C.T.A. Standard Reference Material 759. D.T.A. Temperature Standards (295-675 °C).
(15) N.B.S.-I.C.T.A. Standard Reference Material 760. D.T.A. Temperature Standards (570-940 °C).
(16) D.T.A. Glass Transition Standards. National Bureau of Standards. In cooperation with I.C.T.A.
(17) N.B.S. Special Publication 260-40 : Standard Reference Materials : Selection of Differential Thermal Analysis Temperature Standards through a cooperative study (S.R.M. 758, 759, 760).
(18) M. Harmelin, *Chim. Anal.*, 1969, **51**, n° 7, 321.
(19) H. G. McAdie, Progress towards thermal analysis standards. A report from the Committee on Standardization. I.C.T.A., publié dans *Thermal Analysis*, 1969, Ed. R. F. Schwenker Jr. et P. D. Garn, Academic Press, *Vol. 1 :* appendice 3, p. 693 et *Vol. 2 :* appendice 3, p. 1499.
(20) H. G. McAdie, Requirements and realization of Thermal Analysis Standards. Temperature Standards for D.T.A., publié dans *Thermal Analysis*, 1972, Ed. H. G. Wiedemann, Birkhauser Verlag, Bâle, *Vol. 1 :* p. 591.
(21) M. Harmelin, Le problème de l'étalonnage en analyse thermique différentielle, Communication au Groupe des Méthodes Thermochimiques de la Société Chimique de France (Division de chimie analytique), Clermont-Ferrand, 16 octobre 1970.
(22) R. C. Mackenzie, Nomenclature in thermal analysis, *Talanta*, 1969, **16**, 1227.
(23) R. C. Mackenzie, Nomenclature in thermal analysis II, *Talanta*, 1972, **19**, 1079.
(24) La nomenclature en analyse thermique, *Analusis*, 1973, **2**, 459 ; *L'actualité chimique*, 1973, n° 4, 35 ; *Bulletin de l'A.F.C.A.T.*, 1973, n° 3, 2 ; *Thermochim. Acta*, 1974, **8**, 325 ; *J. Thermal. Anal.*, 1974, **6**, 241.
(25) La nomenclature en analyse thermique, 2e partie, *L'actualité chimique*, 1975, n° 1, 23 ; *Thermochim. Acta*, 1975, **11**, 339 ; *J. Thermal. Anal.*, 1975, à paraître ; *Bulletin de l'A.F.C.A.T.*, 1974, n° 7, 4 ; *Analusis*, 1975, **3**, 236.
(26) I.U.P.A.C. Information Bulletin n° 16, Appendices on tentative Nomenclature, Symbols, Units and Standards, Recommandations for Nomenclature in Thermal Analysis, Février 1972 ; *Pure Appl. Chem.*, 1974, **37**, 439.
(27) J. P. Redfern, Books and Monographs on Thermal Analysis, Report of the Publications Committee, publié dans *Thermal Analysis*, 1972, Birkhäuser Verlag, Bâle, Ed. H. G. Wiedemann, Vol. 1, p. 615.
(28) J. P. Redfern, Books and Monographs on Thermal Analysis, à paraître dans *Thermal Analysis*, 1975, Proceedings of the forth I.C.T.A.

E.U.C.H.E.M.
par Sir Harold Thompson

Les conférences E.U.C.H.E.M. fêtent, cette année, leur dixième anniversaire.
Dans cet article, Sir Harold Thompson, Président du Comité d'Organisation, fait le point des progrès accomplis et des plans d'avenir.

En ce dixième anniversaire des conférences E.U.C.H.E.M., il est convenable de faire le point de leur progrès.

En 1964, une réunion des représentants des Comités Nationaux de la Chimie des pays de l'Europe Occidentale, ont décidé de promouvoir une série de petites conférences spécialisées, ayant pour objet la recherche en chimie pure et appliquée. Elles devaient, en principe, être l'équivalent européen pour la chimie des conférences Gordon organisées aux États-Unis dans les années qui ont suivi la guerre et dont le succès est énorme.

Le succès également rencontré par les conférences E.U.C.H.E.M. montre que cette expérience était plus que justifiée.

Petites, mais spécialisées

La plupart des chimistes reconnaissent que les conférences scientifiques vraiment importantes ne doivent être organisées que s'il existe des raisons claires et puissantes pour le faire.

De nouveaux progrès significatifs dans des domaines spécialisés sont souvent annoncés au cours de telles réunions et les discussions qui en résultent et leur impact peuvent être considérables. Cependant, leur valeur scientifique peut être limitée et insuffisante pour justifier le coût de telles réunions.

De vastes réunions organisées par des Sociétés Internationales, comme l'I.U.P.A.C. sont intéressantes (si elles ne sont pas trop fréquentes), en particulier, pour maintenir la coopération scientifique internationale et les relations personnelles, ce qui est vital; elles permettent également, aux jeunes scientifiques de voir et d'être inspirés ou même désillusionnés par ceux dont ils connaissent déjà les travaux. Cependant, la rapide croissance de la complexité de la chimie moderne, rend préférable de tenir de plus petites réunions dans lesquelles des points ou des aspects particuliers d'un plus grand problème peuvent être examinés à fond par ceux qui sont directement engagés dans ce domaine. Cette tendance s'est fortement développée au cours des dernières années et ne fait que s'accentuer.

Les conférences E.U.C.H.E.M. répondent exactement à ce propos. Elles étaient prévues primitivement pour stimuler de nouveaux points de croissance en chimie, bien que certains sujets reviennent plusieurs fois. Lorsque cela est possible, elles ont lieu dans un endroit où les participants peuvent rencontrer une atmosphère détendue. Habituellement, les discussions ont lieu le matin et en cours de soirée, tandis que les après-midi restent libres pour des discussions informelles ou des distractions. Le nombre des participants est généralement limité à une centaine environ, mais un nombre plus restreint peut être préférable. Il est recommandé de ne pas présenter un trop grand nombre de communications conventionnelles, bien qu'il soit prévu qu'un grand nombre de speakers prennent part à la discussion. Rien n'est écrit ni publié et c'est un principe accepté qu'aucune information présentée ne peut être utilisée par ailleurs, sans l'accord de celui qui l'a fournie. On s'efforce également d'établir un équilibre entre les jeunes chercheurs et les plus âgés, entre les universitaires et les industriels, ainsi qu'une répartition raisonnable des différents pays européens. Il est important d'inviter les personnalités marquantes dans le domaine considéré de sorte que certains conférenciers peuvent venir de contrées assez lointaines. Si le budget le permet, une réduction de prix doit être prévue pour certains des jeunes chercheurs qui ne pourraient assister à la réunion autrement.

Simples et peu coûteuses

L'organisation de ces conférences E.U.C.H.E.M. doit être aussi simple et aussi peu coûteuse que possible. Quinze pays européens prennent actuellement part aux conférences E.U.C.H.E.M. et l'organisation générale est effectuée par une réunion annuelle des représentants qui dure une demi-journée. Il est demandé aux responsables de chaque conférence de les préparer en collaboration avec un petit nombre de collègues. La correspondance est coordonnée par le Secrétariat de la Royal Society. Les conférences sont généralement organisées avec un budget très réduit, bien que dans certains cas, les organisateurs aient pu se procurer des fonds auprès des organisations locales. Il y a dix ans, la Royal Society a pu obtenir une subvention d'environ 1 000 £ de la part de l'Industrie Chimique britannique, ce qui a permis de donner quelques allocations et plusieurs autres pays ont pu se procurer des fonds d'une manière similaire. Le but poursuivi est d'obtenir un autofinancement de chaque conférence. En demandant une contribution appropriée aux participants il est possible d'aider les conférenciers invités, provenant de pays éloignés et également les jeunes chercheurs et même de conserver un léger surplus qui peut être utilisé pour les conférences futures.

Depuis quelques années, le Conseil de l'Europe a accordé à beaucoup de conférences E.U.C.H.E.M. un fonds de départ d'environ 200 £. De tels dons sont insignifiants dans l'idée d'une Europe unifiée et ne couvrent qu'une faible partie des besoins, mais ils ont agi comme un catalyseur et comme un signe d'encouragement; mais actuellement l'inflation généralisée rend difficile de joindre les deux bouts et c'est la chose la plus désappointante alors que la popularité et le succès des conférences E.U.C.H.E.M. ne font que s'accroître.

Entre 1965 et 1973, 55 conférences E.U.C.H.E.M. ont eu lieu couvrant un vaste ensemble de sujets en chimie physique, minérale, organique et analytique. Certaines d'entre elles possédant un puissant parfum de chimie appliquée. Elles ont compris la chimie des éléments rares, la chimie des surfaces et la catalyse un grand nombre d'aspects de la spectroscopie, de l'électrochimie, des mécanismes de réaction, de la chimie des hautes températures et des hautes pressions, de la stéréochimie, de la chimie bio-organique, des produits naturels et des antibiotiques. Récemment a eu lieu une conférence intéressante sur la chimie appliquée à certains aspects de la pollution. La répartition parmi les divers pays participant à ces conférences a été la suivante :

Autriche (1), Belgique (1), Danemark (1), France (8), Allemagne (10), Irlande (2), Italie (2), Pays-Bas (2), Norvège (1), Espagne (1), Suède (2), Suisse (8), Royaume-Uni (16).

9 conférences E.U.C.H.E.M. ont eu lieu en 1974.

Projet d'avenir

Dix conférences E.U.C.H.E.M. sont prévues pour 1975. Le nom et l'adresse des organisateurs sont donnés dans le tableau suivant. Les propositions pour 1976 et les années suivantes ont été prises en considération lors de la réunion du Comité qui a eu lieu à Rome en Février 1975.

Les conférences E.U.C.H.E.M. sont un modèle pour la coopération européenne qui pourrait être suivi dans d'autres domaines non scientifiques. Il s'exerce actuellement une pression pour augmenter le nombre annuel de conférences et le nombre de participants. La seconde de ces demandes présente des inconvénients évidents et la réalisation de la première, bien que désirable, ne peut être satisfaite que si l'on trouve un soutien financier supplémentaire. Nous avons une dette de reconnaissance envers tous ceux qui ont participé à l'organisation de ces réunions, mais, en réalité, nous sommes nous-mêmes ces personnes. Les conférences E.U.C.H.E.M. sont faites par des chimistes pour des chimistes avec une bureaucratie marginale. En dehors de leur intérêt scientifique, ces conférences créent des relations et des amitiés internationales, en relation avec les autres moyens d'échange scientifique et elles conduisent à des contacts durables entre les laboratoires et les Instituts de différents pays.

Le Secrétaire Général est Sir David Martin, The Royal Society, 6 Carlton House Terrace, London SW1 Y 5AG. Lui et moi-même accueillerons bien volontiers les suggestions faites par les Membres britanniques pour des sujets de discussions. Les autres Membres peuvent soumettre leurs idées au Comité National de la Chimie de leur pays respectif. Toutes les suggestions seront prises en considération par le Comité International d'Organisation.

Conferences for 1975	Number	Name and address of organizer
Chemically induced magnesic polarization	65	Dr. R. Kaptein, Shell Laboratory, Amsterdam, Netherlands
Organometallic chemistry	66	Prof. G. J. M. Van der Kerk, Institute of Organic Chemistry, State University of Utrecht, Netherlands
Structure and property of battery electrode materials	67	Prof. K. J. Euler, Gesamthochschule, Kassel, Germany (B.R.D.)
Nitrogen and oxygen intermediates in organic synthesis and reaction mechanism	68	Prof. B. Waegell, Dept. of Organic Chemistry, place Victor-Hugo, 13003 Marseille Saint-Charles, France
Preparative aspects of photochemistry	69	Dr. D. De Keukeleire, Organic Chemistry Laboratory, B-9000 Ghent, Belgium
Stereochemistry (Burgenstock meeting)	70	Prof. J. Dale, Chemistry Dept., University of Oslo, Blindern Norway
Bio-organic chemistry	71	Dr. J. W. Cornforth, Shell Laboratory, Sittingbourne, Kent
Electroanalytical chemistry	72	Prof. B. A. V. Nygärd, Institute of Chemistry, University of Uppsala, Sweden
Organic free radicals	73	Prof. Rüchardt, Chemistry Laboratory, University, 7800 Freiburg, Germany (B.R.D.)
Energy migration in crystalline solids	74	Prof. J. Cunningham, Dept. of Chemistry, University College, Cork, Eire

La Fédération des Sociétés chimiques européennes

La Fédération des Sociétés chimiques européennes a été fondée en 1970. Actuellement, 25 sociétés savantes représentant 19 pays y ont adhéré ; 3 sociétés françaises : la S.C.F., la Société de Chimie Physique, le G.A.M.S., sont membres.

La Fédération a pour but de promouvoir la coopération entre ses membres, ceci sans affecter leur autonomie. Cette précision est importante : en effet les Sociétés membres ont des caractères divers pour des raisons historiques, administratives, etc...
Les moyens employés comportent en particulier l'échange d'informations sur les plans professionnel et scientifique. Actuellement, le service du *secrétariat* est assuré, bénévolement, par le Royal Institute of Chemistry (R.I.C.) aidé par la Société chimique hongroise, principalement pour la communication avec les pays de l'Est.
Un *Comité exécutif* de huit membres assure les liaisons et la continuité entre les Assemblées Générales. Actuellement ces membres sont :
MM. Berti (Italie) ;
Brocart (France) ;
Buchovski (Pologne) ;
Fritsche (Allemagne F.) ;
Ohlson (Pays scandinaves) ;
Den Oos (P. Bas) ;
Parker (U.-K.)'
Preisich (Hongrie).
Six groupes de travail ont été créés. La S.C.F. est représentée dans chacun de ces groupes :
Chimie analytique (Mme D. Bauer) ;
Catalyse (M. Gauguin) ;
Éduction chimique (M. Guillaumont) ;
Chimie alimentaire (Mme D. Bauer) ;
Organométalliques (M. J. Normant) ;
Affaires professionnelles (M. Brocart).
Certains groupes sont de formation récente. L'activité des plus anciens progresse. Le travail des groupes ne doit pas interférer avec celui effectué par l'I.U.P.A.C.
Il existe un *Comité des publications* dont l'objet initial était d'étudier les possibilités d'éditer un journal principalement consacré aux recherches effectuées, en Europe, dans le domaine de la Chimie. La réalisation se heurte à de nombreuses difficultés, particulièrement d'ordre financier. Les possibilités croissantes de documentation automatique font hésiter les créateurs éventuels d'un nouveau journal.
La constitution d'un *Comité consultatif* vient d'être décidée. Ce comité sera responsable de l'orientation de l'activité profesionnelle et scientifique de la Fédération. Il sera constitué par les Présidents des Groupes de travail et 6 personnalités scientifiques élues par les Sociétés membres.

∴

Lors de la dernière Assemblée Générale deux résolutions ont été votées et nous en reproduisons le texte ci-après.
Ces résolutions ont pour but (tout en servant l'intérêt général) d'augmenter l'importance du rôle joué par les chimistes et par la chimie ; ceci aux yeux de l'Administration et du grand public dans chaque pays.

1. Le statut du chimiste

« La formation du chimiste en Europe est basée sur des critères et des méthodes qui sont l'objet d'une évolution permanente par suite des progrès scientifiques et techniques.
Il en résulte que les Chimistes possèdent une haute qualification et par suite, ils devraient accéder au statut correspondant. C'est pourquoi la Fédération recommande aux Sociétés membres d'agir, chacune dans leur pays, pour maintenir, sauvegarder et améliorer le statut des chimistes et, là où cela est nécessaire, de s'assurer que la reconnaissance de ce statut est incorporée dans la législation ».

2. Consultation des Sociétés par les gouvernements

« Les Sociétés chimiques sont, dans chaque pays, les organisations adéquates pour formuler un avis qualifié sur les sujets dans lesquels la chimie ou la profession chimique jouent un rôle important.
Dans plusieurs pays, les Sociétés sont normalement consultées par leurs gouvernements respectifs sur la législation à l'étude dans des secteurs tels que l'enseignement, la protection de l'environnement, le développement industriel ; il s'est avéré que de telles consultations apportaient une aide considérable aux gouvernements. Cependant, dans beaucoup de cas, la législation a été préparée, sur des sujets en rapport avec la chimie, sans que les Sociétés chimiques aient été consultées.
Lors de son Assemblée Générale du 14 juin 1974, la Fédération des Sociétés chimiques européennes (comportant 25 sociétés groupant 150 000 chimistes de 19 pays) a voté une recommandation priant ces Sociétés d'agir fermement auprès de leurs gouvernements respectifs afin que les Sociétés chimiques soient consultées au sujet de toute législation en projet ou à l'étude lorsque la chimie ou la profession chimique sont concernés ».

∴

Ces textes ont été adoptés après plusieurs retouches. En effet le recrutement, le mode d'action, les buts sont très différents d'une société à l'autre.
Par exemple, certaines sociétés possèdent des secrétariats spécialisés en vue de la défense du chimiste. Dans d'autres comme en France cette défense est l'affaire des syndicats représentatifs à l'intérieur des familles professionnelles (Industrie chimique par ex.) ou des Administrations (Éducation Nationale par ex.). Les Associations d'Anciens jouent également un rôle (Andes, Fasfid, etc.).
D'autre part, la consultation « automatique » des Sociétés chimiques résulte souvent de la structure économique (Pays de l'Est notamment).
Dans d'autres cas, les Administrations ont coûtume de choisir, sans consulter les Sociétés, leurs experts. Ceux-ci sont souvent membres des Sociétés, mais ces dernières n'exercent aucune action en tant que telles.
Ces quelques considérations montrent que des mesures générales ne peuvent être appliquées. Certaines sociétés possèdent des « Divisions » spécialisées susceptibles de se réunir rapidement pour donner des avis aux Autorités en prenant les responsabilités correspondantes.
Les Sociétés étrangères qui ont une activité sensible dans le domaine professionnel procèdent le plus souvent à une sélection de leurs membres, certaines même à des classifications (4 catégories de membres en Angleterre). Bien entendu, elles ont dû créer un secrétariat très entraîné et très averti en matière sociale avec comme corollaire les conséquences financières correspondantes.

Colloque de chimie hétérocyclique

Un Colloque consacré aux composés hétérocycliques se tiendra à Pau, le lundi 29 et le mardi 30 septembre 1975.
Cette réunion qui regroupera des industriels et des universitaires devrait déboucher sur la formation d'un Groupe français de chimie hétérocyclique.

MANUEL PRATIQUE DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE

par **Robert ROSSET**, Ingénieur E.P.C.I., Docteur ès-sciences
Marcel CAUDE, Ingénieur CNAM, Docteur ès-sciences
Alain JARDY, Ingénieur CNAM

Préface du professeur G. CHARLOT

sommaire

Ouvrage 15 x 23 cm, 280 pages

- **La chromatographie en phase liquide : Généralités.**
- **Grandeurs fondamentales.**
- **Optimisation des conditions d'une analyse.**
- **L'appareillage détecteurs. La colonne et son remplissage.**
- **Les différents types de chromatographie en phase liquide :**
  - **Chromatographie liquide-liquide (adsorption)**
  - **Chromatographie liquide-liquide (partage)**
  - **Échange d'ions**
  - **Exclusion.**
- **Choix d'une méthode de séparation.**
- **Transposition chromatographie couche mince**
  - **Chromatographie sur colonne.**
- **Analyse quantitative.**
- **La chromatographie préparative.**
- **Exemples d'applications. (350 références).**
- **Bibliographie.**
- **Liste des symboles.**
- **Tables numériques.**
- **Adresse des constructeurs et principaux fournisseurs.**
- **Index alphabétique des matières.**
- **Table des matières.**

Renseignements : VARIAN S.A. - B.P. 12 - 91401 ORSAY

BON DE COMMANDE

Veuillez m'adresser ___ exemplaire(s) du manuel de chromatographie liquide au prix unitaire de 80 F HT (85,60 F TTC)

Nom _____
Labotatoire _____
Adresse _____

- Facture en 3 exemplaires ☐
- Je joins un chèque à ma commande ☐
- Veuillez me l'adresser contre-remboursement (frais de port en sus) ☐

Coupon à retourner à VARIAN SA - BP n° 12 - 91401 ORSAY

CITE NOUVELLE

Huit à dix conférences plénières d'une durée d'une heure sont prévues. Les conférenciers qui ont donné leur accord sont actuellement les suivants : Mme Pfister-Guillouzo (Pau), MM. Nguyen Anh Trong (Orsay), Beugelmans (Gif-sur-Yvette), Evleth (Paris), Laszlo (Liège), Lozac'h (Caen), Maquestiau (Mons), Potier (Gif-sur-Yvette).
Les participants auront la possibilité de présenter des communications sous forme d'affiches.
Pour tous renseignements et correspondance, s'adresser à M. J. Arriau, Université de Pau, Laboratoire de chimie structurale, B.P. 290, 64016 Pau. Tél. (59) 02.88.64.

Pharmacochimie quantique

Conception rationnelle
de nouveaux médicaments

Sur ce thème, la Société Droit et Pharmacie organise un symposium les 27 et 28 octobre 1975, à Paris. Des conférences seront présentées par : Mme A. et M. B. Pullman (Institut de Biologie Physicochimique, Paris) ; MM. R. Daudel, O. Chalvet, F. Peradejordi (Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée de Paris) ; C. Cohen (Roussel-Uclaf) ; H. Grunhagen (Institut Pasteur) ; M. Labrid (Centre Européen de Recherche Mauvernay, à Riom) ; C. Leibovici (S.N.P.A., Pau) et C. Viel (C.E.R.C.O.A., Thiais).
Pour tous renseignements s'adresser à : M. Cl. Laruelle et Mlle O. Mathieu, Droit et Pharmacie, 19, rue Louis-le-Grand, 75002 Paris. Tél. 073.42.86 ; 742.84.30 et 742.88.34.

Journées belges de chimie organique

La Division de chimie organique de la Société Chimique de Belgique organisera les premières Journées belges de chimie organique les 10 et 11 novembre 1975 au Memling Palace, square Albert-Ier, Knokke-le-Zoute.
Ces journées seront consacrées à des exposés généraux faits par plusieurs conférenciers belges et étrangers.
Un certain nombre de communications scientifiques pourront être présentées sur invitation du Comité d'organisation. Le nombre de participants est limité. Les candidatures doivent être envoyées dès maintenant à l'adresse suivante :
Professeur L. Ghosez, Président de la Division de chimie organique de la S.C.B., Laboratoire de chimie organique de synthèse, Bâtiment Lavoisier, place Louis-Pasteur, 1, 1348 Louvain-la-Neuve.
Les frais de participation incluant la pension complète pour deux jours (sans boissons) et les droits d'inscription s'élèvent à 3 500 francs belges pour les membres de la S.C.B. travaillant à l'Université, à 5 000 F pour les membres de la S.C.B. travaillant dans l'industrie.
A tous les participants il sera demandé d'arriver le dimanche 9 novembre en fin d'après-midi.

Stages de formation continue

Stages organisés par le C.E.R.F.A.

Le CERFA, 61, rue Albert-Camus, 68096 Mulhouse, tél. : 42.71.87, organise les stages suivants :
Électrodes spécifiques : 22-24 octobre 1975.
Identification spectrométrique des composés organiques : 2-5 mars 1976.
La spectroscopie de photo-électrons (E.S.C.A.-Auger) : 10, 11 et 12 mars 1976.
Synthèse, caractérisation et propriétés des copolymères : 18 et 19 février 1976.
Initiation aux matières plastiques : 13 et 14 mai 1976.
Entartrage, corrosion et traitements des eaux : juin 1976.

Stages de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse

Mécanismes et méthodes de protection des métaux vis-à-vis de la corrosion : 17-21 novembre 1975 et 26-30 janvier 1976.
Pour tous renseignements s'adresser à M. Dabosi, Laboratoire de métallurgie physique de l'E.N.S.C.T., 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse. Tél. : (61) 53.14.21 (304).

Stage organisé par le Laboratoire des transferts électrochimiques du C.N.R.S.

Propriétés électrochimiques des sels fondus : 6-10 octobre 1975, dans les locaux de l'E.N.S. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble.
Pour tous renseignements s'adresser à : M. J. Bouteillon, E.N.S.E.E.G., Domaine Universitaire, 38401 Saint-Martin-d'Hères.

Stages organisés par l'Université de Nantes et l'U.E.R. de Chimie

Initiation à la spectroscopie I.R. et U.V. : 29-30 septembre ; 1-7 octobre 1975 et 29-30 avril et 3-7 mai 1976.
Initiation à la R.M.N. : 3-8 mai 1976.
Perfectionnement en R.M.N. : 10-15 mai 1976.
Pour tous renseignements : Formation continue, Université, 1, quai de Tourville, B.P. 1026, 44035 Nantes Cedex. Tél. : (40) 73.29.05.

S.E.C.O. XIII

La 13e Semaine d'Étude de Chimie Organique (S.E.C.O. XIII) aura lieu du 4 au 10 avril 1976 au Mont Sainte-Odile en Alsace.
Les S.E.C.O. sont destinées aux jeunes chercheurs, chargés ou attachés de recherches, maîtres-assistants ou assistants, chercheurs de même niveau du secteur public ou du secteur privé.
Elles leur permettent d'échanger, dans une atmosphère détendue, leurs idées et celles de leur groupe de travail, sur divers problèmes d'actualité, ainsi que de nouer des relations fécondes entre chercheurs de laboratoires différents, universitaires ou industriels.
Le nombre des participants est limité à une quarantaine, non compris les conférenciers, les invités et les membres du Comité d'organisation. Le choix des candidats doit permettre la représentation de toutes les branches de la chimie organique et de tous les Centres de recherche ou Universités.
Pour faciliter cette répartition et la connaissance de chacun, il est demandé de joindre aux demandes de participation un bref aperçu des activités et centres d'intérêts ainsi que le thème de l'exposé éventuel (soit exposé général d'une heure environ sur un travail non encore publié ou mise au point originale, soit présentation succincte d'un problème en cours d'étude).
Les demandes de participation devront parvenir avant le 1er décembre 1975 à M. Paul Rimmelin, Laboratoire de chimie organique appliquée, Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, B.P. 296/R8, 67000 Strasbourg.
Les candidats seront informés, courant décembre de la décision du Comité d'organisation.

IVe Symposium international sur la polymérisation cationique

Ce symposium se tiendra du 20 au 24 juin 1976 à Akron (Ohio, U.S.A.).
Pour tous renseignements : Prof. J. P. Kennedy, Institute of Polymer Science, The University of Akron, Akron Ohio 44325, U.S.A.

Ve Symposium international de chimie thérapeutique

Le Ve Symposium international de Chimie Thérapeutique se tiendra à Paris du 19 au 22 juillet 1976.
Ce congrès, organisé par la Société de Chimie Thérapeutique, est patronné par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, la Fédération Internationale Pharmaceutique et l'European Federation ou Medicinal Chemistry.
Le programme provisoire est le suivant :
1. Conférences plénières :
Nouvelles approches dans les médicaments du système nerveux central.
Applications thérapeutiques des peptides et minipeptides.
Apport de l'immunologie en chimie thérapeutique.
Prévention du vieillissement.
2. Symposiums :
Stratégie de la recherche en chimie thérapeutique.
Limites et valeurs des modèles pharmacologiques.
3. Communications :
Récents progrès en chimie thérapeutique dans les domaines suivants : système nerveux central, système cardio-vasculaire, allergie, antiinflammatoire.
4. Communications libres présentées sous forme d'affiches.
Pour tous renseignements s'adresser à : Vth International Symposium on Medicinal Chemistry, 49, rue Saint-André-des-Arts, 75006 Paris. Tél. 326.48.31, 325.21.59.

Prix de chimie des glucides « C.E.D.U.S. 1975 »

Le jury du Prix de chimie des glucides « CEDUS » s'est réuni à Paris le 26 juin 1975. Il a désigné pour lauréat du 1er Prix : M. B. Bayard pour sa thèse de Doctorat ès sciences :
Études sur les glycoprotéines.
Exceptionnellement en raison de la qualité des ouvrages présentés, un 2e Prix a été attribué à : M. B. Rayner pour sa thèse de Doctorat 3e cycle :
Sur l'obtention systématique de paires d'anomères de ribofuranonucléosides.

Prix de chimie des glucides « C.E.D.U.S. 1976 »
(Prix Benjamin Delessert)

Le Centre d'Études du Sucre (CEDUS) récompensera cette année une thèse de

Doctorat (Doctorat ès sciences, Doctorat ingénieur chimiste, Doctorat 3e cycle, Doctorat en pharmacie) ayant trait aux problèmes concernant : la biochimie des glucides, leur métabolisme normal et pathologique, leur utilisation en thérapeutique.
Les ouvrages doivent parvenir au CEDUS (30, rue de Lubeck, 75116 Paris) avant le 30 avril 1976.
Le montant du prix attribué sera de 3 000 F. Ce prix est attribué par un jury exclusivement scientifique composé de quatre spécialistes.

Un numéro spécial d'« Informations Chimie »

Informations Chimie a consacré son numéro spécial de juin (360 pages) à deux thèmes particulièrement actuels : les économies de matières premières et d'énergie et le génie chimique.
Ce numéro présente les conférences faites à l'occasion de deux journées organisées par *Informations Chimie* en collaboration avec la Société de Chimie Industrielle.
Placé sous la présidence de M. Jacques Maire, Directeur des industries chimiques au Ministère de l'Industrie, ce colloque a réuni plus de 100 participants : universitaires, industriels, ingénieurs, experts économiques et financiers.
Ce numéro d'*Informations Chimie* est indispensable à tous ceux qui sont confrontés aux problèmes posés par la crise de l'énergie et le renchérissement des matières premières.
Prix de vente : 50 F. Édition et Documentation Industrielle, 5, rue Jules-Lefèbvre, 75009 Paris.

XVIII Colloquium Spectroscopicum Internationale (C.S.I.)

Il est rappelé que le XVIII C.S.I. a lieu à Grenoble du 15 au 19 septembre 1975, dans le Domaine universitaire de Saint-Martin-d'Hères (Amphithéâtre Louis-Weil et École Nationale Supérieure d'Électronique et de Génie physique). Organisé par le G.A.M.S. (Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et Physico-chimiques d'Analyse), il bénéficie du patronage de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, de la Société Chimique de France, de la Société de Chimie Physique, de la Société de Chimie Biologique, de la Société de Chimie Industrielle, de la Société Française de Physique et de la Société Française de Métallurgie.

Programme scientifique

Le Colloque comporte des conférences plénières, des conférences de sessions, des tables rondes et 170 communications qui feront l'objet de prétirages. Les trois langues officielles sont le français, l'anglais et l'allemand. Une traduction simultanée sera assurée pour les conférences plénières et une partie des sessions de communications.
La Conférence inaugurale sera prononcée par le Professeur Néel, Prix Nobel de Physique. Les conférences plénières sont les suivantes:
Dr. Birks : *Current capabilities and future goals in X-ray spectroscopy.*
Prof. Soutif : *Récents développements en spectroscopie instrumentale.*
Prof. Siegbahn : *Electron spectroscopy and molecular structure.*
Prof. Voelter : *New aspects in the structure elucidation of natural products.*
Dr. Plsko : *Les propriétés spectrochimiques de certaines sources lumineuses.*
Dr. Kramer : *Approaches to the design and developments of fluorometric chemical and biochemical methods.*
Prof. Janot : *Application de l'effet Mössbauer à la physique et à la technologie de l'état solide.*

Les conférences de sessions sont les suivantes :
J. Romand et B. Vodar : *Développements récents et possibilités d'utilisation de la spectroscopie dans l'ultraviolet lointain.*
H. Laurent : *Programme de l'Euratom en matière de matériaux et méthodes de référence.*
M. Marschal : *Les activités du Bureau National de Métrologie dans le domaine des matériaux de référence.*
M. Legrand : *Le dichroïsme circulaire et son application en chimie organique.*

Les personnes « non scientifiques » accompagnant les participants participeront à des visites et excursions diverses.
Le programme scientifique laisse libre le mercredi après-midi, 17 septembre, pour une sortie collective au balcon de Belledonne-Chamrousse. Il est proposé en plus une excursion le samedi 20 septembre aux Grands Cols des Alpes.
Ceux qui voudraient prolonger leur voyage dans le Sud-Est de la France pourront faire une excursion de trois jours dans la Provence romaine.

Exposition

Une exposition de matériels spectroscopiques d'analyse et de publications, associée au Colloque, aura lieu à la Bibliothèque Universitaire des Sciences dans une salle attenante au hall d'accueil. Il y aura plus de quarante exposants sur une surface de stands globale d'environ 800 m².
Parallèlement à cette exposition, et en accord avec le Comité scientifique du Colloque, les exposants auront la possibilité de tenir des séminaires dans une salle spécialement prévue à cet effet.

Publications

Le Comité d'Organisation éditera les textes des communications retenues pour les manuscrits reçus en temps utile. Ces documents seront remis à tous les participants régulièrement inscrits.
Le Comité d'Organisation n'a pas retenu la publication complète des communications présentées. Les auteurs auront la faculté de publier le texte développé de leur communication dans la revue de leur choix; celui d'Analusis est particulièrement recommandé.
Les conférences plénières seront publiées dans Pure and Applied Chemistry avec le patronage de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée. Un recueil spécial des conférences plénières sera mis en vente avec une remise de 20 % pour toute commande souscrite avant la fin du Colloque.

Inscriptions

Les droits d'inscription sont de 600 F par personne. Les droits d'inscription des accompagnants « non scientifiques » sont de 200 F par personne.
Les étudiants âgés de moins de 26 ans pourront accéder librement dans les salles de conférence, sur présentation d'une pièce d'identité et d'une carte d'étudiant valable pour la présente année scolaire. Ils ne recevront pas les résumés des communications.
Les demandes d'inscription doivent être adressées au secrétariat du G.A.M.S., 10, rue du Delta, 75009 Paris, tél. 285.39. 13 et 39.52.
Les tables rondes sont les suivantes :
Interactions en absorption atomique sans flamme (Président : Dr. Dawson).
Applications de la spectroscopie moléculaire à la détermination des structures organiques (Président : M. Leicknam).
Analyse des surfaces (Président : Dr. Baudin).
Analyse de traces dans les échantillons minéraux et géologiques (Président : Dr. Rubeska).

Les communications seront présentées en quatre sessions simultanées. Il n'y aura pas de sessions de communications pendant les conférences plénières ni pendant les tables rondes. Les 38 sessions de communications se répartissent ainsi :
10 sessions sur la spectroscopie moléculaire (U.V., I.R., Raman, R.M.N., R.P.E., moments dipolaires, dichroïsme circulaire...),
9 sessions sur la spectrométrie d'émission,
4 sessions sur l'absorption atomique,
4 sessions sur la spectroscopie X,
1 session sur les spectroscopies X, γ et l'E.S.C.A.,
1 session sur la spectroscopie photoélectronique,
2 sessions sur les lasers,
3 sessions sur la spectrométrie de masse et l'émission ionique secondaire,
1 session sur les échantillons de référence,
3 sessions sur l'instrumentation (dont une en absorption atomique et spectroscopie d'émission, une autre en spectroscopie X et de masse).

Visites techniques

Cinq visites techniques d'une demi-journée sont prévues dans l'agglomération grenobloise, à savoir :
Alsthom-Neyrpic (construction mécanique et hydraulique),
Télémécanique (informatique, recherche, développement matériel et logiciel, application et production),
Centre de Recherche de l'Aluminium (Péchiney),
Centre d'Études Nucléaires de Grenoble,
Institut Laue-Langevin (réacteur à haut flux).
Le nombre de participants à chacune de ces visites est obligatoirement limité. Les inscriptions seront enregistrées dans l'ordre d'arrivée.

Programme social

M. le Préfet du département de l'Isère donnera une réception en l'honneur du Colloque dans les salons de la Préfecture, le lundi 15 septembre.
M. le Député-Maire de la Ville de Grenoble donnera une réception en l'honneur du Colloque, à l'Hôtel-de-Ville, le mardi 16 septembre.
Un banquet officiel aura lieu le jeudi 18 septembre.

Informations S.C.F.

40 **Réunions**
Division de chimie organique :
A. 5e Journées sur la chimie et la biochimie des glucides, du 10-12 septembre 1975, à Lyon
B. Journées de chimie organique, du 17 au 19 septembre 1975, à Orsay

Division de chimie analytique :
Journées de radiochimie analytique en biologie, les 10 et 11 octobre 1975, à Clermont-Ferrand.

52 **Communiqués**
Division de chimie analytique
Division de chimie physique et chimie minérale
Division de l'enseignement de la chimie

53 **Nouveaux Membres**

53 **Demandes et offres diverses**

54 **Sommaires des fascicules de mai-juin 1975 du B.S.C.F.**

Réunions

Division de chimie organique

A. Ve Journées sur la chimie et la biochimie des glucides
Lyon 10-12 septembre 1975

Ces Journées, organisées par le Groupe de la chimie des glucides coïncident, cette année, avec la réunion du Club Français du Tissu Conjonctif. Elles se tiendront dans le laboratoire de biochimie (Pr. P. Louisot) de l'Unité Médicale d'Enseignement et de Recherche Lyon-Sud, à Oullins.
Pour tous renseignements : Laboratoire de biochimie, B.P. 12, 69600 Oullins. Tél. (78) 51.08.26 et 51.33.03.

Programme des Journées

Mercredi 10 septembre 1975 (matin)

9 heures, Accueil des participants.
9 h 15, Conférence par S. David (Paris) :
Nouvelles études expérimentales et théoriques sur l'origine de l'effet anomère.
10 heures, Discussion.
10 h 30, Conférence de D. Gagnaire (Grenoble) :
Utilisation de la R.M.N. dans quelques problèmes d'analyse et de biosynthèse.
11 h 15, Discussion.
11 h 30, (1) J. Cléophax, A. Rolland, S. D. Gero, D. Mercier et A. Olesker (Paris) :
Développement récent dans le domaine des antibiotiques cyclitols-aminoglycosides.
11 h 50, (2) J. R. Pougny et P. Sinaÿ (Orléans) :
Une nouvelle méthode de glycosylation par emploi d'imidates.
12 h 05, (3) B. Castro, Y. Chapleur et B. Gross (Nancy) :
Activation de l'hydroxyle anomère du tétracétyl-glucopyrannose par le couple TDAP/CCl_4.
12 h 20, (4) B. Gross, R. A. Boigegrain et B. Castro (Nancy) :
Activation de l'hydroxyle anomère du di-isopropylidène-2,3,5,6-α-D-mannofurannose par le couple TDAP/CCl_4.

Mercredi 10 septembre 1975 (après-midi)

14 h 15, Rapport par P. Sinaÿ (Orléans) :
L'effet synergique en R.M.N. : application à des déterminations de configuration.
14 h 35, Discussion.
14 h 45, Rapport par L. Mester, B. Kraska, J. Crisba et M. Mester (Paris) :
Exploration par méthodes spectroscopiques des premières étapes de l'interaction des sucres réducteurs avec les amines d'intérêt biologique.
15 h 05, Discussion.
15 h 15, Rapport par A. Ducruix et C. Pascard :
Apport des rayons X dans la chimie conformationnelle des sucres.
15 h 35, Discussion.
15 h 45, Remise des Prix CEDUS 1975 et Rapports des lauréats (suivis d'une discussion) :
1er Prix, B. Bayard (Lille) :
Études sur les glycoprotéines.
2e Prix, B. Rayner (Montpellier) :
Sur l'obtention systématique de paires d'anomères de ribofurano-nucléosides.
16 h 45, (5) R. Ducolomb, J. Cadet et R. Téoule (Grenoble) :
Synthèse spécifique et étude conformationnelle des « glycols » cis (+) et (—) d'uridine.
17 heures, (6) C. Bosso, J. Defaye et A. Gadelle (Grenoble) :
Détermination du site et du degré d'oxydation dans les polysaccharides par spectrométrie de masse et analyse multicanaux.
17 h 15, (7) J. Defaye, H. Driguez et A. Gadelle (Grenoble) :
Chélate métallique d'hexuloside ; étude en ^1H et ^{13}C R.M.N. ; aspects fondamentaux et appliqués.
17 h 30, (8) P. Boullanger, G. Descotes et J. C. Martin (Lyon) :
Synthèses d'isocyano-sucres.

Jeudi 11 septembre 1975 (matin)

9 heures, Conférence de D. Horton (Columbus, U.S.A.) :
Structural characterization of oligosaccharide and carbohydrate antibiotics by chemical ionization mass spectrometry and other spectral techniques.
9 h 45, Discussion.
10 heures, Conférence par J. Montreuil (Lille) :
Données récentes sur la structure des glycoprotéines.
10 h 45, Discussion.
11 h 15, Conférence par P. Louisot (Lyon) :
Biosynthèse des glyco-conjugués.
12 heures, Discussion.
12 h 15, (9) F. Moreau et R. Bourrillon (Paris) :
Effet de la lectine de Robinia sur la biosynthèse des glycoprotéines de membrane des cellules de l'hépatome ascitique de Zajdela.
12 h 30, (10) C. Ronin et S. Bouchilloux (Marseille) :
Participation d'intermédiaires lipidiques au transfert du mannose à des glycoprotéines dans les microsomes granulaires thyroïdiens.

Jeudi 11 septembre 1975 (après-midi)

14 h 15, Rapport par R. Bourrillon (Paris) :
Modifications des glycoprotéines des surfaces cellulaires associées avec la transformation maligne. Analyse par les lectines.
14 h 35, Discussion.
14 h 45, Rapport par G. Vincendon (Strasbourg) :
Étude dynamique des glycoconjugués au cours de la morphogénèse du tissu nerveux.
15 h 05, Discussion.
15 h 15, (11) M. Lhermitte, G. Lamblin, J. J. Lafitte, P. Degand, M. Mazzuca et P. Roussel (Lille) :
Interactions des lectines de Ricinus Communis avec les mucines bronchiques humaines.
15 h 30, (12) M. Aumailley (Bordeaux) :
Biosynthèse du collagène dans la paroi artérielle adulte. Étude de la galactosyl-transférase.
16 heures, (13) A. Boersma, G. Lamblin, P. Roussel, P. Degand et G. Biserte (Lille) :
Étude de la copule glycannique d'une glycoprotéine riche en proline isolée de la salive parotidienne humaine.
16 h 15, (14) H. Degrelle (Paris) :
Dérivation des hexosamines, de l'acide sialique et des hexoses par la triméthylsilylimidazole pour leur analyse en G.L.C.
16 h 30, (15) H. Jaquet, W. Wojnarowski, G. I. Pardoe and G. A. Spengler (Lausanne) :
Comparative carbohydrate contents in human IgA myeloma subclasses.
16 h 45, (16) H. Vainer (Paris) : *titre non parvenu.*
17 h 15, Séance administrative du Groupe Français des Glucides.

Réunion du club français du tissu conjonctif

Vendredi 12 septembre 1975 (matin)

9 heures, Table ronde :
Les maladies des glycoconjugués, avec la participation de P. Maroteaux (les mucopolysaccharidoses) et G. Strecker.
11 h 15, Conférence par L. Robert (Paris) :
Les glycoprotéines de structure.
12 heures, Discussion.

Vendredi 12 septembre 1975 (après-midi)

14 h 30, Table ronde :
Métabolisme des glycoconjugués du tissu conjonctif, protéoglycannes et collagène, avec un exposé introductif de J. Picard (Paris).
16 h 30, Pause.
16 h 45, Conférence par G. Biserte :
Les protéines non histones de la chromatine.
17 h 45, Discussion.

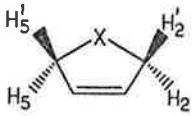
Résumés des conférences et rapports

Sur l'origine de l'effet anomérique : l'apport de la théorie de la résonance quadripolaire des halogènes,
par S. David.

On a mesuré la fréquence de résonance quadripolaire du chlore de plusieurs chlorures d'hexo- et de pentopyranoses peracétylés. Les fréquences observées se répartissent en deux groupes, centrés respectivement sur 32,535 et 35,123 MHz. Ces deux groupes correspondent aux deux conformations possibles, axiale et équatoriale de l'atome de chlore lié au carbone anomère. Cette interprétation est en accord avec les principes généraux de l'analyse conformationnelle, l'étude des équilibres conformationnels en solution et, lorsque celles-ci sont connues, avec les structures à l'état solide. Le calcul des populations orbitales autour du chlore, à partir des mesures de R.Q.N., en utilisant la théorie de Townes et Dailey indique que la liaison axiale est plus ionique. Ceci correspond à une délocalisation de charges électroniques, du doublet libre de l'oxygène vers la liaison carbone-chlore, qui a déjà été invoquée par Lucken et Altona pour expliquer la stabilité conformationnelle plus grande d'un atome électronégatif en position axiale dans certains dérivés du dioxanne. Toutefois, cette théorie doit être élaborée pour être quantitativement acceptable comme explication de l'effet anomérique. On examinera enfin, à la lumière de données cristallographiques récentes, les causes possibles de la dispersion des fréquences axiales autour de leur valeur moyenne, qui est beaucoup plus grande que celle des fréquences équatoriales.

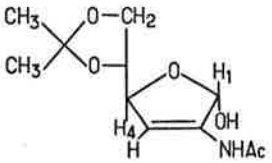
Utilisation de la R.M.N. dans quelques problèmes d'analyse et de biosynthèse,
par D. Gagnaire.
Trois exemples d'application de la R.M.N. sont décrits pour illustrer quelques possibilités de cette méthode :
1. *Réactivité des cyclo-dextrines :* la détermination de la réactivité relative des sites 2,3 et 6 des cyclohexa et cyclohepta amyloses dans l'acétylation et la méthylation a été étudiée (L. Odier. Centre d'Études Nucléaires de Grenoble).
La discussion de ce cas particulier montre les avantages et limitations de la R.M.N. dans l'utilisation de la méthode générale d'acétylation ou de méthylation totale par des produits deutériés des sites n'ayant pas réagi.
2. *Étude par R.M.N. de la lichenine :* il s'agit d'un polymère du glucose à liaisons $\beta(1 \rightarrow 3)$ et $\beta(1 \rightarrow 4)$ extrait de la mousse d'Islande. La R.M.N. du proton et ^{13}C du polymère et de son acétate a permis en particulier de démontrer une structure de copolymère régulier avec une alternance de 2 liaisons 1-4 puis une liaison 1-3 (M. Vincendon, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble).
3. *Biosynthèse de la cellulose à partir de glucose sélectivement deutérié :* l'acétate de cellulose donnant un spectre R.M.N. où tous les signaux des protons du cycle sont séparés et identifiés (à 250 MHz), le dosage du taux de deutériation par site est possible directement sans hydrolyse du polymère. Cette possibilité est comparée à ce que l'on obtient par passage à l'acétate de glucitol et à l'étude de ce dérivé par R.M.N. et spectrographie de masse, dans deux cas de deutériation sélective du glucose : dideutériation en 6_R et 6_S, monodeutériation en 6_R (F. Taravel, C.E.R.M.A.V.).
(Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales du C.N.R.S., B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex).

L'effet synergique en résonance magnétique nucléaire : application à des déterminations de configuration,
par P. Sinaÿ.
Plusieurs auteurs ont montré que, pour une molécule de structure :



X=O, N-R

la constante de couplage *trans* homoallylique $^4J_{H_2,H_5'}$ ou ($^4J_{H_2',H_5}$) est nettement plus élevée que la constante de couplage *cis* homoallylique $^4J_{H_2',H_5'}$ ou ($^4J_{H_2,H_5}$). Il a été suggéré que la liaison double *et* l'hétéroatome sont nécessaires (effet synergique) (1) pour l'observation de cette nette différence. Cette règle a été appliquée pour des déterminations d'anomérie de sucres insaturés (2, 3) ; cependant, étant donné qu'une règle inverse a d'abord été proposée (4), ceci a conduit à une erreur d'interprétation dans le domaine des sucres (3). Nous avons préparé (5) au laboratoire le dérivé cristallisé suivant du « chromogène I » :



Une étude cristallographique a montré (6) que les deux hydrogènes H_1 et H_4 sont bien situés en position trois par rapport au cycle. La constante de couplage $^4J_{H_1-H_4}$ a été trouvée égale à 4,0 Hz, ce qui constitue un exemple de plus de vérification de l'effet synergique. Dans le cas de molécules insaturées type chromogène I, la grandeur de la constante de couplage $^4J_{1,4}$ semble directement exploitable pour la détermination de l'anomérie.

(1) M. Barfield, R. J. Spear et S. Sternhell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5322.
(2) R. U. Lemieux, K. A. Watanabe et A. A. Pavia, *Can. J. Chem.*, 1969, **47**, 4413.
(3) E. F. L. J. Anet, *Carbohyd. Res.*, 1966, **2**, 460.
(4)
(5) J.-M. Beau et P. Sinaÿ, résultats non publiés.
(6) D. Avenel, J. Ohanessian et A. Neuman, *Acta Cryst.*, sous presse.
(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées, 45045 Orléans Cedex).

Exploration par méthodes spectroscopiques des premières étapes de l'interaction des sucres réducteurs avec les amines d'intérêt biologique,
par L. Mester, B. Kraska, J. Crisba et M. Mester.
Tandis que les N-glycosides, produits instables libérant l'amine du départ, montrent très peu de changement dans leur activité biologique, ces changements sont considérables dans le cas des produits d'Amadori, dérivés stables et fortement réducteurs.
La spectrographie de masse permet une rapide détection de la présence des produits d'Amadori après simple acétylation, mais c'est surtout la spectroscopie de R.M.N. du carbon-13 qui rend possible une analyse complète de la structure et de la conformation des produits d'interaction des sucres réducteurs avec les amines d'intérêt biologique, telles que la sérotonine.
Dans le cas de la poly-L-lysine, les changements structuraux ont été suivis également par le dichroïsme circulaire, ce qui a permis de préciser les relations entre la présence des structures hélicoïdales et l'activité biologique.
(Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette).

Apport des rayons X dans la chimie conformationnelle des glucides,
par A. Ducruix et C. Pascard.
Les améliorations survenues récemment dans l'analyse cristallographique aux rayons X, tant dans les techniques d'enregistrement que dans les méthodes de résolution, ont permis son utilisation dans la détermination de structures chimiques, au même titre que les autres méthodes spectroscopiques.
Cette méthode, basée sur la diffraction d'un faisceau X sur un monocristal, donne, en un temps très court, la stéréochimie complète de la molécule dans le cristal : tous les détails de configuration des atomes, ainsi que la localisation de toutes les fonctions, sont obtenus en une seule fois, sans même la connaissance préalable de la formule plane.
On montrera, en s'appuyant sur des exemples pris dans des structures de thioglucides, les grandes lignes de la méthode, sa rapidité et le caractère définitif de ses résultats, ainsi que ses limites.

Structural characterization of oligosaccharides and carbohydrate antibiotics by chemical-ionization mass spectrometry and other spectral techniques,
par D. Horton.
In contrast to the extensive degradation and fragmentation observed in conventional electron-impact mass spectrometry of sugars, oligosaccharides, and their derivatives, the chemical-ionization (C.I.M.S.) technique permits ionization under very mild conditions. Protonated molecular ions are frequently observed as the principal ion-species, even with unsubstituted sugars. The results of a collaborative program with Dr. R. L. Foltz of Battelle Columbus Laboratories on C.I.M.S. of sugar derivatives, oligosaccharides, and carbohydrate-containing antibiotics will be presented. Fragmentations of oligosaccharides in C.I.M.S. are largely confined to cleavage between principal component-moieties. With ammonia as the reagent gas, localization of the charge on amino sugar components is favored, and directs the mode of fragmentation. The use of C.I.M.S. with several series of natural and chemically modified carbohydrate antibiotics will be described to illustrate its value for identifying sites of structural modification. Successive scans as a function of source temperature permits thermal fragmentation to be monitored; this may be significant, especially with larger molecules. Such physical techniques as ^1H and ^{13}C N.M.R. spectroscopy provide complementary stereochemical information not available by mass-spectral methods, but much larger samples are required. For monitoring the products of enzymic modification of carbohydrates, the C.I.M.S. technique may constitute a powerful analytical tool.
(Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus, Ohio 43210, U.S.A.).

Modifications des glycoprotéines des surfaces cellulaires associées avec la transformation maligne. Analyse par les lectines,
par R. Bourrillon, M. Dodeur, F. Moreau et F. Nato.
La face externe des membranes plasmiques comporte un revêtement formé de glycoprotéines avec un pôle hydrophile tourné vers le milieu extérieur et un pôle hydrophobe enraciné dans la matrice lipidoprotéique. Les données analytiques et immunologiques, et les méthodes histochimiques associées à la microscopie optique et électronique ont révélé la présence quasi générale de ce revêtement de glycoprotéines sur la face externe des cellules d'origines diverses.
Bien que ces glycoprotéines constituent seulement 2 à 10 % des membranes cellulaires plasmiques animales, elles ont été impliquées dans des aspects fondamentaux de la fonction cellulaire. Elles interviendraient en particulier dans les fonctions ektobiologiques des cellules, telles que l'inhibition de croissance par contact cellulaire, l'adhésivité cellulaire, l'activité antigénique. En raison de sa situation externe dans les glycoprotéines, l'acide sialique jouerait un rôle particulier dans ces phénomènes biologiques liés aux membranes, en particulier dans la reconnaissance intercellulaire.
La transformation et la différenciation cellulaire provoquent des modifications des propriétés chimiques et architecturales des surfaces cellulaires qui se traduisent par la perte de l'inhibition de croissance par contact cellulaire, entraînant une croissance anarchique des cellules. La transformation cellulaire s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur du revêtement glycoprotéique des surfaces cellulaires et de modifications dans la composition des glycoprotéines et des glycolipides ainsi que dans les activités glycosyl transférases et des osidases, enzymes impliquées dans le métabolisme des glycoprotéines. Ces modifications semblent très différentes selon les types de cellules étudiées mais le plus généralement, il est observé une diminution de l'acide sialique membranaire et des activités des glycosyl transférases au cours de la transformation, tandis que les activités des osidases sont augmentées.
Les modifications des surfaces cellulaires et du comportement des cellules, liées à la transformation cellulaire, maligne ou embryonnaire, peuvent être révélées par les *lectines* qui agissent de façon diffé-

rentielle sur la croissance et l'agglutinabilité des cellules normales et transformées. Leurs effets sur les propriétés biologiques des cellules impliquent leur interaction préalable avec des sites récepteurs glycoprotéiques situés à la surface des cellules. Ainsi les lectines peuvent être utilisées pour explorer les glycoprotéines des surfaces cellulaires.

Données récentes sur la structure des glycoprotéines. Incidences métaboliques, biologiques et pathologiques,
par J. Montreuil.
L'exposé portera sur les acquisitions récentes concernant la structure des isoglycannes (glycannes ramifiés) liés N-glycosidiquement aux chaînes peptidiques et à leurs implications en matière de métabolisme, de biologie moléculaire et de pathologie des glycoprotéines. Il comportera 3 parties :
1. Dans un premier temps, le point sera fait sur les performances et sur les limites de diverses méthodes d'exploration de la structure des glycannes : hydrolyse acide partielle, acétolyse, hydrazinolyse-diazotation, β-élimination, perméthylation, hydrolyses enzymatiques (exo- et endoglycosidases).
2. Dans un second temps, les structures actuellement connues d'isoglycannes seront présentées — en particulier, celles de la sérotransferrine et de la lactotransferrine humaines qui ont été déterminées dans notre laboratoire. Leur connaissance conduit à la conclusion que de nombreux isoglycannes possèdent le « noyau » pentasaccharidique du β-mannotriosido-chitobiose suivant :
Manα1 → 3 [Manα1 → 6] Manβ1 → 4 GlcNacβ1 → 4 GlcNacβ1 → Asn
sur lequel se greffent soit des résidus de sialyl- (ou fucosyl-) N-acétyllactosamine en nombre variable, soit des groupements oligomannosidiques. Nous proposons de dire de ces isoglycannes qu'ils sont, respectivement, de « type N-acétyllactosamine » et de « type oligomannosidique ».
3. La dernière partie de l'exposé répondra à la question de savoir si ces structures sont compatibles avec les données récentes concernant le métabolisme, le rôle biologique — en particulier, comme signaux de reconnaissance des membranes — et la pathologie des fractions glycanniques des glycoprotéines.
(Université des Sciences et Techniques de Lille I, Laboratoire de chimie biologique et Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 217, Institut de Recherches sur le Cancer de Lille, Institut Jules-Driessens).

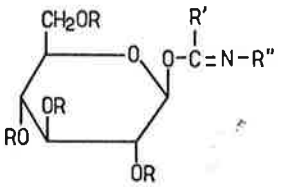
Biosynthèse des glycoconjugués,
par P. Louisot.
En tenant compte des acquisitions récentes sur la structure des glycoconjugués et sur la place éventuelles des intermédiaires polypréniques, on évoquera principalement :
1. Les problèmes posés par les différentes localisations subcellulaires des glycosyl-transférases, au niveau microsomique, mitochondrial, nucléaire et soluble. On insistera sur les différences, les analogies et les intrications métaboliques de ces divers systèmes enzymatiques.
2. Les résultats obtenus dans l'étude de plusieurs glycosyl-transférases animales, sous l'angle de leur cinétique réactionnelle.
On examinera en particulier comment ces systèmes de transfert glucidique s'intègrent dans les mécanismes généraux des réactions enzymatiques à deux substrats et deux produits.
3. Les perspectives qui s'offrent actuellement dans l'étude de la régulation de la biosynthèse des glyco-conjugués, et les conséquences que l'on peut en attendre sous l'angle des interprétations pathogéniques et de la thérapeutique.
(Université de Lyon, Unité Médicale d'Enseignement et de Recherches Lyon-Sud, Laboratoire de biochimie, Équipe de recherches associée au C.N.R.S. n° 562).

Étude dynamique des glycoconjugués au cours de la morphogénèse du tissu nerveux,
par G. Vincendon.
De nombreuses données, obtenues sur le système nerveux d'animaux adultes, démontrent que les divers types de glycoconjugués y ont une localisation, sinon exclusive, du moins préférentielle dans certaines structures cellulaires ou subcellulaires. C'est pourquoi une étude des variations, au cours de l'histogenèse, tant des glycoconjugués eux-mêmes que des enzymes intervenant dans leur biosynthèse et dans leur dégradation, permet d'établir d'intéressantes corrélations entre ces paramètres biochimiques et les événements morphologiques qui marquent la structuration du tissu nerveux. Une telle étude doit être effectuée sur une partie relativement limitée du système nerveux. Le cervelet s'y prête particulièrement, d'autant mieux que, chez le rat par exemple, son développement est principalement post-natal.
Nous rapporterons les résultats concernant :
1. Les cérébrosides et les sulfatides (glycolipides caractéristiques de la myéline) ainsi que certains enzymes de leur biosynthèse (U.D.P. galactose : céramide galactosyl-transférase et P.A.P.S. : cérébrosides sulfo-transférase).
2. Les gangliosides, essentiellement localisés dans les membranes plasmiques, qui ont été étudiés globalement et individuellement.
4. Certaines des glycosidases impliquées dans la dégradation des glycoconjugués.
3. Les monosaccharides constitutifs des glycoprotéines membranaires.
(Institut de Chimie Biologique de la Faculté de Médecine de l'Université Louis-Pasteur et Centre de Neurochimie du C.N.R.S., 11, rue Humann, 67085 Strasbourg Cedex).

Résumés des communications

1. ***Aspects chimiques et biochimiques des antibiotiques aminoglycosidiques,***
par J. Cleophax, A. Rolland, S. D. Gero, D. Mercier et A. Olesker.
Les études de la relation structure-activité ont montré que la nature du résidu glycosidique-tobrosamine, purpurosamine C, sisosamine, lividosamine et kasugamine — des antibiotiques aminocyclitol-glycosides — est de première importance pour l'activité antibiotique et l'inactivation enzymatique.
Une nouvelle voie pour la préparation de ces systèmes hétérocycliques, qui utilise un intermédiaire clef, a été développée dans notre laboratoire et sera discutée en détail.

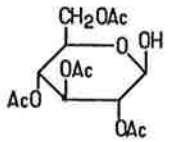
2. ***Une nouvelle méthode de glycosylation par emploi d'imidates,***
par J.-R. Pougny et P. Sinaÿ.
Les amides réagissent avec les halogénures d'oses, dans les conditions de la réaction de Kœnigs-Knorr, pour donner des imidates. Nous décrirons la préparation de plusieurs dérivés du type **1** et **2** :



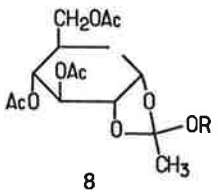
1 R = $CH_2C_6H_5$
2 R = $COCH_3$

Le composé **2**, avec R' = R" = CH_3, est obtenu sous forme cristalline (p.f. 98-98,5°, $[\alpha]_D^{20}$ + 17° (*c* 2,66, chloroforme)).
Les acétimidates du type **1** sont stéréosélectivement alcoolysés en milieu acide, conduisant principalement à des α-glycosides. L'emploi de méthanol, d'éthanol, d'isopropanol, de *t*-butanol et de tri-*O*-benzyl-2,3,4 α-D-glucopyranoside de méthyle sera envisagé.
D'autres propriétés des imidates du type **1** et **2** (hydrolyse, anomérisation) seront décrites.
(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées, 45045 Orléans Cedex).

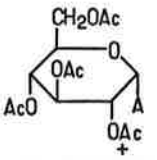
3. ***Activation de l'hydroxyle anomère du tétraacétyl glucopyrannose par le couple TDAP/CCl_4,***
par B. Castro, Y. Chapleur et B. Gross.
L'action de la T.D.A.P. sur **1** en présence de CCl_4 au sein de CH_2Cl_2 à — 40 °C, fournit une solution où il est possible de mettre en évidence par R.M.N. ^{31}P et ^{1}H la présence de deux sels d'oxyphosphonium anomères **2** et **3**. Ce mélange conduit par réchauffement au seul dérivé chloré **4**. Son traitement par une solution aqueuse de KPF_6 conduit à l'isolement de l'hexafluorophosphate **5** correspondant à **2** avec un rendement de 55 % ; par contre, **3** est hydrolysé et régénère le produit de départ (35 %). La solution du mélange **2** + **3** traitée par PhSH — NEt_3 conduit aux thioglycosides **6** et **7** dans le rapport 3/7 avec un rendement global de 75 %. L'acétate d'argent fournit les deux pentaacétates **9** et **10** avec le même rapport anomérique.
La réaction du mélange des anomères **2** et **3** avec un alcool en excès conduit à un seul orthoester **8** avec un bon rendement.
Le sel **5** isolé fournit un seul thioglycoside avec PhSH ; à reflux dans les alcools en présence de pyridine, il conduit aux glycosides trans **9**. En présence de chlorure de tétrabutylammonium, les mêmes alcools réagissent en fournissant les orthoesters **8**.
Un modèle mécanistique rendant compte de ces résultats est proposé

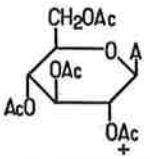


1



8



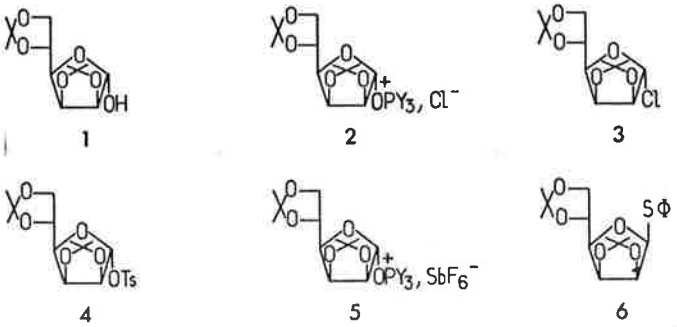


2 A = $OP(NMe_2)_3$, Cl^-
4 Cl
5 $\overset{+}{O}P(NMe_2)_3$, PF_6^-
6 SΦ
9 OAc

3 A = $OP(NMe_2)_3$, Cl^-
7 SΦ
10 OAc

(Laboratoire de chimie organique II et III, E.R.A. C.N.R.S. n° 558, Université de Nancy I, Case officielle 140, 54037 Nancy Cedex).

4. *Activation de l'hydroxyle anomère du di-o-isopropylidène-2,3,5,6 α-D-mannofurannose par le couple TDAP/CCl_4,*
par B. Gross, R. A. Boigegrain et B. Castro.
Le produit du titre **1** réagit sur la T.D.A.P. à — 40° en présence de CCl_4 au sein de CH_2Cl_2 pour donner un sel d'oxyphosphonium unique **2**, non isolable mais identifié par ses spectres de R.M.N. ^{31}P et ^{1}H. En effet, son traitement par une solution aqueuse de KPF_6 régénère le produit de départ; le réchauffement de la solution de **2** conduit au chloré **3**. Le traitement de cette solution à — 40° par le tosylate d'argent, permet la précipitation des ions chlorures; le réchauffement conduit au dérivé tosyl-oxy-1 **4** également identifié par spectroscopie de R.M.N. L'utilisation de $AgSbF_6$ permet d'observer à température ambiante le sel d'oxyphosphonium **5**. Les intermédiaires **2**, **4** et **5** réagissent sur le phényl mercaptan pour conduire au thioglycoside unique **6**; par contre, les alcools conduisent à un mélange de glycosides anomères où l'isomère α est prédominant. Si l'alcool est encombré, la sélectivité dépasse 95 %.
Les mécanismes et les applications de ces réactions sont présentés et en particulier quelques C- et N-glycosylations.



(Laboratoire de chimie organique II et III, E.R.A. C.N.R.S. n° 558, Université de Nancy I, Case officielle 140, 54037 Nancy Cedex).

5. *Synthèse spécifique et étude conformationnelle des « glycols » cis (+) et (—) d'uridine,*
par R. Ducolomb, J. Cadet et R. Teoule.
Les dihydroxy-5,6-dihydro-5,6 uridine *cis* (+) et (—) sont obtenus de manière spécifique à partir de l'iodohydrine correspondante. Le mécanisme réactionnel a pu être établi grâce au marquage isotopique à l'oxygène 18 et analyse en spectrométrie de masse; la substitution de l'halogène nécessite l'assistance et le transfert du groupement hydroxyle porté par le carbone vicinal.
L'analyse des glycols et de leurs intermédiaires de synthèse a été effectuée par R.M.N. à 250 MHz (double résonance, calcul et simulation des spectres à l'ordinateur). Les nucléosides considérés adoptent préférentiellement la conformation S (C_2' endo) alors que l'uridine est de conformation N (C_3' endo). L'aglycone portée par le sucre (iodohydrine ou glycol) présente une conformation *anti* le long de la liaison C — N par rapport au ribose. Le groupe exocyclique des nucléosides est préférentiellement gauche-gauche (*gg*) cependant on observe une déstabilisation de ce conformère dans le cas des dérivés levogyres.

6. *Détermination du site et du degré d'oxydation dans les polysaccharides par spectrométrie de masse et détection d'ions multiples,*
par C. Bosso, J. Defaye et A. Gadelle.
Le polysaccharide de référence est une cellulose de $\overline{DP}$ 200-250 protégée en C-6 par un radical triphénylméthyle. Une oxydation sélective au niveau du diol vicinal secondaire en C-2, C-3, suivie d'une réduction par un agent deutériant et des séquences usuelles de déprotection, conduit à un hétéropolysaccharide partiellement deutérié dont le site de marquage est déterminé par transformation en le mélange d'alditols acétates correspondants et analyse en spectrométrie de masse couplée avec la chromatographie en phase gazeuse. Le site de deutériation est précisé par étude des fragmentations primaires à *m/e* 145-146, 217, 218, 219 et 361. La proportion de deutérium incorporé est mesurée par la méthode de détection d'ions multiples utilisant un champ magnétique fixe et une variation dans le potentiel d'accélération des ions. L'étude du chromatogramme de masse obtenu en fonction des fragments précédents permet la détermination du taux de deutériation.
(Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S., B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex).

7. *Chélates métalliques d'hexulosides; étude en ^{1}H et ^{13}C R.M.N.; aspects fondamentaux et appliqués,*
par J. Defaye, H. Driguez et A. Gadelle.
Les méthyl-α-D-*arabino*-hexopyranosid-2-ulose (1) et méthyl-α-D-*ribo*-hexopyranosid-3-ulose (2) en milieu alcalin et en présence de sels de magnésium donnent lieu à la formation d'un seul et même complexe impliquant un ion magnésium et deux molécules d'hexuloside. Des spectres de ^{1}H et ^{13}C R.M.N. de ce dérivé on déduit la structure d'un chélate métallique intéressant les carbones en C-2 et C-3, sous leur forme ènediol, de l'hexulopyranoside. En accord avec ces résultats, l'éther méthylique en C-3 de **1** ne donne pas d'interaction avec le sel métallique sous les mêmes conditions. En absence de sels de magnésium, les hexulosides **1** et **2** subissent une décomposition rapide en milieu alcalin par β-alcoxy-élimination. Ces résultats ont été étendus à une oxycellulose. Ils permettent de proposer un mode de stabilisation indirect de la cellulose par chélation d'unités hexulopyranosides lors des procédés industriels de délignifiation par l'oxygène en milieu alcalin.
(Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S., B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex).

8. *Synthèses d'isocyanosucres,*
par P. Boullanger, G. Descotes et J. C. Martin.
La réaction du cyanure d'argent avec des halogénures de glycosyle convenablement protégés et ne possédant pas de groupe participant sur le carbone 2 conduit à la formation d'isocyanosucres.
L'étude de la synthèse et de la réactivité de cet enchaînement fonctionnel rare en chimie des sucres a été entreprise.
(E.S.C.I.L., Laboratoire de chimie organique II).

9. *Effet de la lectine de Robinia sur la biosynthèse des glycoprotéines de membrane des cellules de l'hépatome ascitique de Zajdela,*
par F. Moreau et R. Bourrillon.
La biosynthèse des glycoprotéines de membrane des cellules d'ascite est suivie par incorporation de glucosamine ^{14}C et de leucine ^{3}H dans les cellules en culture. Cette incorporation est fortement augmentée par addition de la lectine de Robinia dans le milieu de culture. Les glycoprotéines marquées sont libérées par digestion trypsique des cellules stimulées et non stimulées par la lectine. Les études des trypsinisats marqués par électrophorèse sur gels de polyacrylamide en présence de sodium dodecyl sulfate et par filtration sur Sephadex G 200 montrent la présence de 2 fractions glycoprotéiques marquées par la glucosamine ^{14}C et la leucine ^{3}H et de poids moléculaire très différent. Aucune fraction marquée seulement par la leucine n'est visible. Le composant le moins important qui est exclu sur Sephadex G 200 a un poids moléculaire supérieur à 200 000. Le composant le plus important a un poids moléculaire très faible (2 000). Aucune différence significative n'est observée entre les diagrammes électrophorétiques des glycoprotéines isolées du cell-coat de cellules stimulées et non stimulées par la lectine.
(Centre de recherches sur les protéines, Faculté de Médecine Lariboisière Saint-Louis, Université de Paris VII, 45, rue des Saints-Pères, 75006 Paris).

10. *Participation d'intermédiaires lipidiques au transfert du mannose à des glycoprotéines dans les microsomes granulaires thyroïdiens,*
par C. Ronin et S. Bouchilloux.
Des microsomes granulaires thyroïdiens sont incubés en présence de GDP-mannose [^{14}C]. Nous avons tenté de caractériser les différents types d'accepteurs lipidiques ainsi marqués et d'établir s'ils jouent un rôle dans la glycosylation des précurseurs de la thyroglobuline.
(Laboratoire de biochimie médicale, Faculté de Médecine, boulevard Jean-Moulin, 13385 Marseille Cedex 4).

11. *Interactions des lectines de Ricinus communis avec les mucines bronchiques humaines,*
par M. Lhermitte, G. Lamblin, J. J. Lafitte, P. Degand, M. Mazzuca * et P. Roussel.
Les lectines de *Ricinus communis* sont préparées par fractionnement au sulfate d'ammonium et chromatographie d'affinité sur colonne de Sepharose 4 B. A partir du pool de lectines ainsi obtenu, les lectines RCA I et RCA II sont purifiées par chromatographie sur colonne de Sepharose G 150 puis chromatographie d'échange ionique sur colonne de Carboxy methyl cellulose.
Les lectines purifiées RCA I et RCA II sont ensuite couplées soit avec la fluorescine soit avec la peroxydase et peuvent être utilisées pour mettre en évidence les éléments cellulaires comportant des sites capables de fixer ces lectines. Les lectines RCA II marquées soit par la fluorescine soit par la peroxydase, permettent de révéler les cellules calciformes et les cellules des glandes muqueuses de la paroi bronchique humaine.
Afin de déterminer l'affinité des différentes mucines bronchiques pour les lectines de *Ricinus communis*, l'ensemble des mucines bronchiques d'un malade atteint de bronchite chronique a été préparé par réduction du mucus bronchique fifrillaire puis chromatographie de gel filtration sur Sepharose 4 B. Les mucines ainsi préparées ont été ensuite fractionnées par chromatographie d'affinité sur colonne de Sepharose G 25 couplé avec les lectines de *Ricinus communis*. L'élution conduite à l'aide d'eau distillée puis d'une solution de sodium 0,5 *M* permet d'obtenir deux populations de mucines. Contrairement aux mucines éluées par le chlorure de sodium 0,5 *M* les mucines non retenues sur la colonne et éluées par l'eau distillée ne réagissent pas avec les lectines RCA I ou RCA II. La composition chimique de ces deux fractions de mucines est rapportée et discutée.
*(Unité de Recherches sur la biochimie des protéines, Unité I.N.S.E.R.M. n° 16; * Laboratoire d'histologie de la Faculté de Médecine de Lille place de Verdun, 59045 Lille Cedex).*

12. *Biosynthèse du collagène dans la paroi artérielle adulte. Étude de la galactosyl-transférase,*
par M. Aumailley.
La mise en évidence d'une galactosyl-transférase artérielle est réalisée sur un substrat exogène collagène purifié et convenablement dégalactosylé. L'étude des conditions physicochimiques optimales de la réaction

amène à proposer un milieu acellulaire de biosynthèse de 220 µl dans lequel les concentrations finales en chaque constituant sont les suivantes :
Collagène : 3 à 4 mg/ml ; extrait enzymatique (surnageant 105 000 g de broyat aortique) : 2 à 3 mg de protéines/ml ; UDP galactose ^{14}C : 330 pM/ml. L'enzyme est activée par les ions Mn^{2+} à la concentration de $2,5.10^{-3}$ M. L'activité maximale est obtenue à pH 7,75 à une température de 37 °C. La durée d'incubation est de 30 mn.
Ces conditions réactionnelles appliquées à la mesure de l'activité enzymatique dans la paroi aortique de lapins adultes soumis à une intoxication lathyrique (B.A.P.N.) et à un régime cholestérolé séparés ou successifs permet de montrer :
une augmentation significative, comparable pour les deux traitements, lorsqu'ils sont administrés séparément (+ 30 %),
une très forte augmentation lorsque les deux traitements sont administrés consécutivement : + 75 % après 8 semaines de B.A.P.N. et 16 semaines de cholestérol ; + 120 % après 16 semaines de B.A.P.N. et 16 semaines de cholestérol. Cette augmentation d'activité enzymatique directement corrélée à la durée du traitement lathyrique constitue une mise en évidence biochimique du rôle de l'atteinte pariétale dans la facilitation des dépôts intra-artériels de cholestérol.
(Unité 8 de cardiologie de l'I.N.S.E.R.M., 1, rue Eugène-Jacquet, 33000 Bordeaux).

13. ***Étude de la copule glycannique d'une glycoprotéine riche en proline isolée de la salive parotidienne humaine,***
par A. Boersma, G. Lamblin, P. Roussel, P. Degand et G. Biserte.
Nous avons isolé de la salive parotidienne humaine prélevée sous stimulation, une glycoprotéine de poids moléculaire voisin de 36 000, qui se caractérise à la composition en acides aminés par sa richesse en proline, acide glutamique ou glutamine et glycocolle qui représentent à eux trois près de 70 % des résidus d'acides aminés.
La copule glycannique représente environ 50 % de la molécule. La composition en oses réalisée par chromatographie en phase gazeuse montre que globalement il existe pour 3 mannose, 4 N-acétyl-glucosamine, 2,3-galactose, 2,3-fucose et une très faible quantité d'acide sialique. L'étude des chaînes glycanniques a été réalisée sur les glycopeptides obtenus par protéolyse papaïne-pronase, au moyen de deux groupes de méthodes (chimiques et enzymatiques).
Les méthodes chimiques permettent d'une part de localiser, par l'hydrolyse acide ménagée, le fucose et l'acide sialique en périphérie des chaînes et d'autre part, grâce à l'utilisation de l'oxydation périodique suivie d'hydrolyse acide douce, de localiser 2 résidus de N'-acétylglucosamine et 1 mannose au voisinage du point de branchement glycanne-protéine. En outre, l'oxydation périodique seule, permet de détruire la totalité du fucose, du galactose, de l'acide sialique et la moitié des résidus de N'-acétylglucosamine, ce qui montre leur substitution au niveau du carbone 6.
Les méthodes enzymatiques permettent, au travers de l'utilisation de différentes glycosidases d'origine végétale ou animale préparées au laboratoire (α-fucosidase, β-galactosidase, β-N-acétylhexosaminidase, α-mannosidase) de déterminer la séquence d'enchaînement des résidus osidiques intrachaînes.
Ces résultats nous conduisent à envisager une structure comparable à celles qui ont été décrites pour les glycoprotéines sériques.
Ce travail a été réalisé dans le cadre du Contrat I.N.S.E.R.M. Biochimie des protéoglycannes de sécrétion (N° 74.5.030.2) et a bénéficié de l'aide de la Délégation à la Recherche Scientifique et Technique (A.C.C.) « Biologie des sécrétions exocrines normales et pathologiques de l'appareil digestif » (N° 73.7.1625).
(Unité de recherches n° 16 de l'I.N.S.E.R.M. sur la biochimie des protéines, place de Verdun, 59045 Lille Cedex).

14. ***Dérivation des hexosamines, de l'acide sialique et des hexoses par le triméthylsilylimidazole pour leur analyse en G.L.C.,***
par H. Degrelle.
La dérivation des osamines, de l'acide sialique et des hexoses à l'aide du triméthylsilylimidazole présente, par rapport aux techniques habituelles, les avantages suivants :
1. Ce réactif silyle en totalité les groupements hydroxyles mais non les groupements aminés libres ;
2. La présence de traces d'eau n'empêche pas la réaction ;
3. La silylation n'est pas affectée par la présence de sels neutres.
Les comportements chromatographiques des composés ainsi silylés ont été étudiés sur une colonne d'OV 1 en programmation de température. Cette méthode évite l'élimination des sels neutres et la re-N-acétylation des osamines, mais les temps de rétention très voisins de certains pics imposent une séparation préalable des oses et des osamines par chromatographie sur résine échangeuse de cations Son emploi nous semble particulièrement avantageux pour des études métaboliques (oses et osamines marqués) par « radio gas chromatographie ».

15. ***Comparative carbohydrate contents in human IgA myeloma subclasses,***
by H. Jaquet, W. Wojnarowski, G. I. Pardoe and G. A. Spengler.
Human serum IgA occurs as monomeric and oligomeric structures in IgA_1 and IgA_2 subclasses, which differ in primary sequence of their hinge regions and in number and types of heterosaccharide chains. The lectin from *Phaseolus vulgaris* (PHA) binds cell membrane glycoproteins having β-D-Galp groups linked to β-D-GpNAc and D-Manp residues. D-Galp, D-Manp, D-GpNAc and NANA were present in all the IgA myeloma proteins tested and some had also L-Fucp or D-GalpNAc.
All IgA_2 myeloma proteins, both the monomers and oligomers, precipitated with PHA, and contained fucose but no N-acetyl-D-galactosamine.
Most of the IgA_1 proteins were not precipitated by PHA. Of a few selected precipitating IgA_1 proteins only the oligomers and not the monomers precipitated. The IgA_1 proteins contained N-acetyl-D-galactosamine, but L-fucose was not detected. The non-precipitating IgA_1 proteins had relatively higher neuraminyl contents.
These results confirm the presence of two distinct types of carbohydrate prosthetic groups in human IgA_1 proteins, whereas IgA_2 proteins have chains of probably a single type only.
The ability of monomeric IgA myeloma proteins to precipitate with PHA could well be used as a convenient tool of differentiating IgA subclasses.
(Institut de biochimie and W.H.O./I.R.T.C., Lausanne and Tiefenauspital, Bern).

B. Journées de chimie organique d'Orsay 17, 18 et 19 septembre 1975

Elles comportent essentiellement *treize conférences*, toutes données dans l'Amphithéâtre de mathématiques (Bât. 428), pendant les trois journées du congrès, à savoir :
cinq conférences générales,
quatre conférences dans le cadre d'un Symposium sur le transfert de phase en synthèse organique,
quatre conférences dans le cadre d'un Symposium sur l'utilisation de polymères insolubles comme support en synthèse organique ;
et *quatre-vingt-cinq communications*, toutes données par affiche dans la Bibliothèque du Bât. 337, en trois séances tenues dans la matinée des 17 et 19 septembre et dans l'après-midi du 18 septembre. Contrairement à ce qui était prévu (*L'actualité chimique* de mai 1975), il n'y a aucun chevauchement des séances de communications et des conférences ; il s'en suit aussi que l'après-midi du 18 septembre est utilisée pour celles-ci.

L'accueil des Congressistes a lieu au Secrétariat des Journées, Bât. 338, dit Bât. des Colloques, dès le mardi 16 septembre de 16 à 22 heures (tél. 907.78.21, poste 829).

L'hébergement est assuré exclusivement dans la Résidence de la Pacaterie, Bât. 499.

Repas : Le service du petit déjeuner est assuré au Bât. de la Pacaterie de 7 h 15 à 8 h 30 et à la Caféteria d'Orsay, à partir de 8 h. Les déjeuners et dîners sont servis par le Restaurant d'Orsay, Bât. 306. Les tickets de repas peuvent être obtenus au Secrétariat (Bât. 338 dit Bât. des Colloques) au prix de 6,70 F l'unité.

Cette année il sera remis à chaque Congressiste non pas le numéro de septembre de *L'actualité chimique* comme précédemment, mais une brochure consacrée exclusivement aux Journées d'Orsay. Les personnes n'ayant pu participer à celles-ci pourront obtenir ce document en s'adressant au Secrétaire de la Division.

Conférences générales

NGUYEN TRONG ANH : *Induction asymétrique. Comparaison et interprétation des modèles de Cram, de Karabatsos et de Felkin.*
E. VOGEL : *Aromaticity and Molecular Geometry.*
R. A. RAPHAEL : *The Synthesis of the Germination Stimulant Strigol.*
J. F. OTH : *Le réarrangement thermique de certains annulènes étudié par calorimétrie à température programmée ; informations concernant les énergies de stabilisation ou de déstabilisation associées aux systèmes π.*
J. D. ROBERTS : *Studies of Steric Hindrance in 1,8-Diarylnaphthalenes.*

Symposium sur les réactions par transfert de phase en synthèse organique

A. BRANDSTROM : *Extractive alkylation versus phase transfer catalysis. A comparison of two closely related synthetic methods.*
F. MONTANARI : *Catalysts for phase-transfer reactions.*
J. M. LEHN : *Activation chimique par formation de cryptates.*
E. DEHMLOW : *Preparative organic chemistry by phase transfer catalysis : general survey and special applications to the carbene field.*

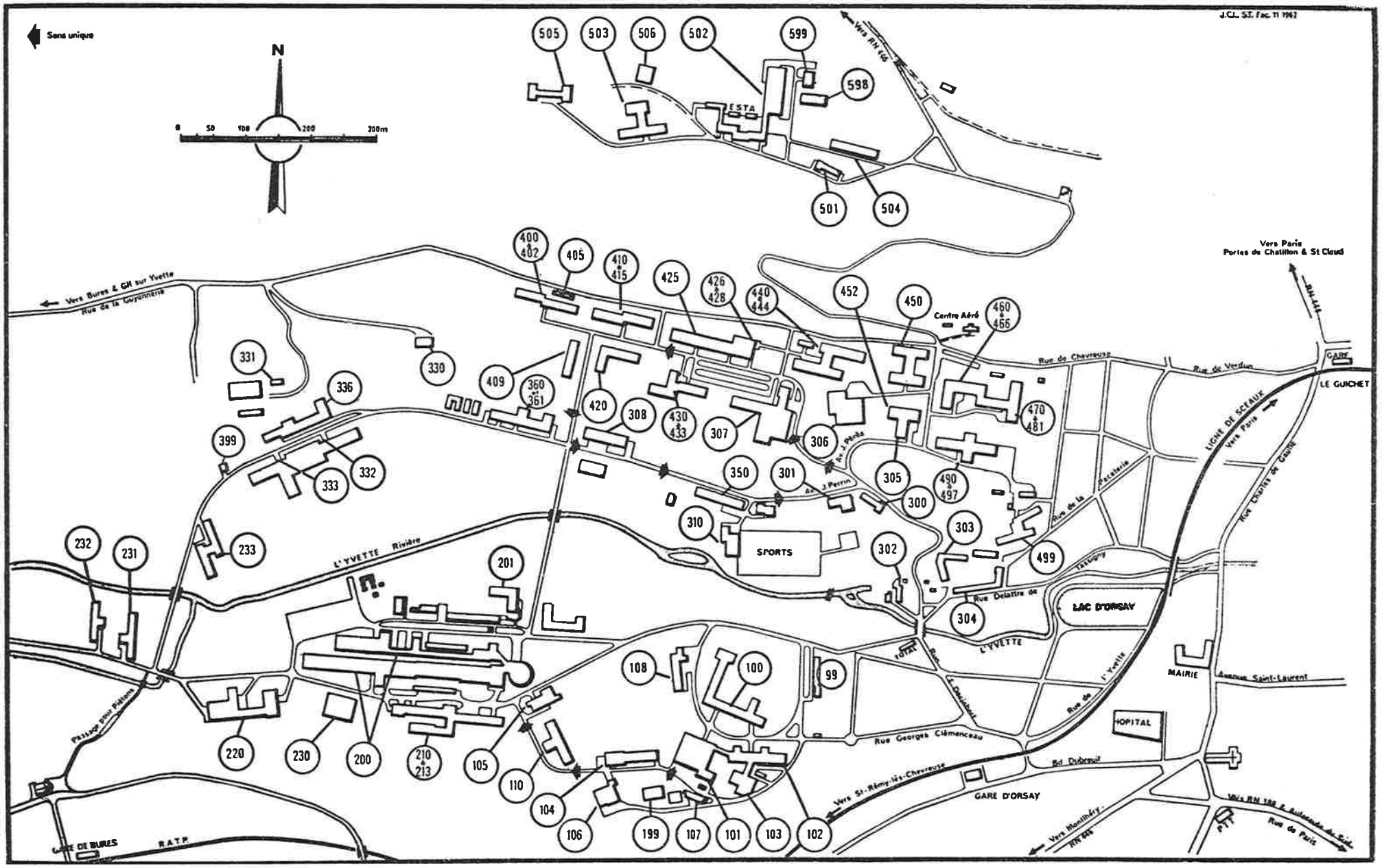
Symposium sur l'utilisation des polymères insolubles comme supports en synthèse organique

D. GAGNAIRE : *La synthèse d'oligosaccharides sur polymère support : situation actuelle.*
J. CASTELLS : *Reactions on insoluble polymers as an approach to high dilution organic chemistry.*
H. KAGAN : *Les réactifs en insertion dans le graphite.*
A. PATCHORNIK : *Polymers as chemical reagents.*

JOURNÉES D'ORSAY 1975 - HORAIRE DES CONFÉRENCES* ET COMMUNICATIONS**

	MERCREDI 17 Septembre	JEUDI 18 Septembre	VENDREDI 19 Septembre
9 heures	NGUYEN TRONG ANH	R. A. RAPHAËL	J. F. OTH
10 h 15			
10 h 30	Communications (Affiches) n° 1 à 29	J. M. LEHN E. W. DEHMLOW	Communications (Affiches) n° 60 à 89
12 h 30			
14 h 30	A. BRANDSTRÖM	Communications (Affiches) n° 30 à 54	H. KAGAN
15 h 30			
15 h 45			
16 heures	F. MONTANARI		A. PATCHORNIK
16 h 15		D. GAGNAIRE	
16 h 45			
17 heures			
17 h 15	E. VOGEL	J. CASTELLS	J. D. ROBERTS
18 h 15			

* Toutes les conférences ont lieu dans l'Amphithéâtre de mathématiques (Bât. 428).
** Les communications par affiches ont lieu dans l'aile droite du Bâtiment 337.



J.C.L. S.T. Fac. 11 1967
Sens unique
N
0 50 100 200 300m
Vers RN 446
ESTA
Vers Paris
Portes de Chatillon & St Cloud
Vers Bures & Gif sur Yvette
Rue de la Guyonnerie
Centre Aéré
Rue de Chevreuse
Rue de Verdun
GARE
LE GUICHET
LIGNE DE SCEAUX
Vers Paris
Rue Charles de Gaulle
Av. J. Pérès
Av. J. Perrin
Rue de la Pacaterie
SPORTS
L'YVETTE Rivière
Rue Delattre de Tassigny
LAC D'ORSAY
L'YVETTE
TOTAL
Rue de l'Yvette
MAIRIE
Avenue Saint-Laurent
HOPITAL
Rue Georges Clémenceau
Bd Dubreuil
Vers St-Rémy-lès-Chevreuse
GARE D'ORSAY
Vers Montlhéry
Vers RN 188 & Autoroute du Sud
Rue de Paris
PTT
Passage pour Piétons
GARE DE BURES
R.A.T.P.
505 503 506 502 599 598 501 504
400 402 405 410 415 425 426 428 440 444 452 450 460 466
331 330 336 409 360 361 420 308 430 433 307 306 470 481
399 332 333 350 301 305 490 497 300 310 303 302 499 304
232 231 233 201 108 100 99
220 230 200 210 213 105 110 104 106 199 107 101 103 102

Communications par affiches

Mercredi 17 septembre

Bâtiment 337 (Bibliothèque)

de 10 h 30 à 12 h 30

(1) Mlle E. Mappus et M. C.-Y. Cuilleron (Unité I.N.S.E.R.M. U 34, Hôpital Debrousse, 69322 Lyon) :
Introduction de chaînons à fonction carboxylique terminale, O-carboxyméthyloximes, hémisuccinates ou téréphtalates, en position C-7 de stéroïdes.

(2) MM. J. L. Barascut, B. L. Kam et J. L. Imbach (Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Laboratoire de chimie bio-organique, Place E.-Bataillon, 34060 Montpellier) :
Étude de la régiosélectivité et de la stéréospécificité de la réaction de fusion en synthèse nucléosidique.

(3) MM. B. Rayner, C. Tapiero et J. L. Imbach (Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Laboratoire de chimie bio-organique, Place E.-Bataillon, 34060 Montpellier) :
Sur la cause du critère (ΔS) *permettant de déterminer la configuration anomérique des ribofuranosylnucléosides.*

(4) MM. D. Gagnaire et M. Vincendon (Laboratoire C.O.P., Département de recherche fondamentale, C.E.N., B.P. 85, 38041 Grenoble) :
Structure de polysaccharides alternés : étude par R.M.N.

(5) MM. K. N. V. Duong, A. Gaudemer, M. D. Johnson, R. Quillivic et J. Zylber (I.C.S.N., C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette) :
Cyclisation radicalaire en série adénosine : application à la synthèse d'un dérivé de la cyclo-5',8 désoxy-5' adénosine.

(6) MM. A. Faure et G. Descotes (Laboratoire de chimie organique II, E.S.C.I.L., Université Claude-Bernard, Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne) :
Formation de xanthates dérivés du glucofuranose et étude de leur dégradation thermique et photochimique.

(7) MM. H. Moulki, M. Pierfitte, J. Villoutreix et J. Lematre (Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Pharmacie, 5, rue Albert-Lebrun, 54001 Nancy) :
Associations entre polyènes antifongiques et stérols membranaires.

(8) Mlle F. Peypoux, MM. G. Michel et L. Delcambe (Laboratoire de chimie biologique, Université Claude-Bernard, Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne et C.N.P.E.S.O.M., 32, boulevard de la Constitution, Liège, Belgique) :
Structure de la mycosubtiline, antibiotique de Bacillus subtilis.

(9) MM. R. Hocquemiller *, H. P. Husson ** et A. Cavé * (* U.E.R. Chimie thérapeutique, Centre de Chatenay-Malabry, Université Paris-Sud, ** Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif-sur-Yvette) :
Synthèse d'alcaloïdes dérivés de la spermidine : révision de la structure de la périphylline.

(10) MM. B. Castro et C. Selve (Laboratoire de chimie organique II, Université de Nancy I, C.O. 140, 54007 Nancy) :
L'hexafluoxophosphate de benzotriazolyl N-oxytrisdiméthylaminophosphonium (B.O.P.) : un excellent réactif de couplage peptidique.

(11) MM. M. Polverelli et R. Téoule :
Radiolyse gamma de la cytosine en solution aqueuse aérée.

(12) MM. G. Levesque et J. C. Gressier (Laboratoire de chimie macromoléculaire, École Nationale Polytechnique, Avenue Pasteur, El Harrach, Alger, Algérie) :
Mécanisme des additions thermique et ionique des dithioacides sur les alcènes. Obtention d'oligomères et l'isoprène à fonction terminale.

(13) MM. J. Durand et C. Arnaud, Mlle M. C. Di Guardo et M. J. Huet (Laboratoire de chimie organique IV, Département de chimie organique, Université Claude-Bernard, Lyon I) :
Réduction de composés carbonylés par $LiAlH_4$, $LiBH_4$ *et leurs dérivés.*

(14) MM. M. Bejaud, L. Mion et A. Commeyras (Laboratoire de chimie organique, E.R.A. n° 555, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier) :
Étude thermodynamique des systèmes acétaldéhyde-acide cyanhydrique-méthylamine ou ammoniac en solution aqueuse et en fonction du pH. Stéréochimie des α-aminodinitriles formés.

(15) MM. M. Bergon et J. P. Calmon (Laboratoire de chimie organique biologique et de physico-chimie du sol, E.N.S. Agronomique, I.N.P. de Toulouse) :
Influence de la structure sur le mécanisme d'hydrolyse alcaline d'esters de l'acide N-acétylcarbamique.

(16) MM. J. F. Biellmann, M. P. Goeldner et J. L. Schmitt (Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg) :
Élimination carbanionique.

(17) Mmes M. Gillard, S. Tellier et M. F. Metras (I.U.R.S., Laboratoire de chimie organique physique, 64016 Pau) :
Étude par migration d'ion hydrure des paires d'ions formées dans des réactions de solvolyse.

(18) MM. M. Franck-Neumann et D. Martina :
Synthèses au départ de complexes partiels de polyènes : série troponoïde.

(19) MM. M. Franck-Neumann et C. Dietrich-Buchecker :
Migrations sigmatropiques [1,5] spontanées de groupes cétone et ester en série pyrazole.

(20) MM. M. Franck-Neumann et M. Sedrati :
Interaction entre site réactionnel et substituant secondaire. Stéréospécificité d'addition de composés diazoïques.

(21) MM. J. Martelli, F. Tonnard et R. Carrié (Groupe de recherche de physico-chimie structurale, Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes) :
Addition de diazoalcane à quelques diènes diactivés : site et orientation de l'addition ; réactivité comparée des diènes et des alcènes correspondants.

(22) MM. J. P. Desvergne et H. Bouas-Laurent (Laboratoire de chimie organique et E.R.A. 167, Université de Bordeaux I, 33405 Talence) :
Réaction des gaz avec les solides organiques : ozonolyse de dérivés éthyléniques et acétyléniques.

(23) MM. P. Geneste, P. Herrmann, J. M. Kamenka et J. Moreau (Laboratoire de chimie organique physique appliquée L.A. 30, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue École-Normale, 34075 Montpellier) :
Isomérisation d'azides au cours de la synthèse de phényl-1 cyclohexylamines substituées.

(24) MM. J. Laureillard et E. Casadevall (Laboratoire de chimie organique physique associé au C.N.R.S., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05) :
Caractérisation d'un mécanisme d'assistance du phényle pour la réaction de solvolyse du phényl-3a tosyloxy-4a bicyclo[4.2.0]octane trans, dans des solvants hydroxyliques en l'absence et en présence de base.

(25) MM. C. Bellec *, R. Colau **, S. Deswarte *, J. C. Doré ** et C. Viel ** (* Laboratoire de chimie des hétérocycles, Université Paris VI, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 et ** Centre d'Études et de Recherches de chimie organique appliquée, C.N.R.S., 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais) :
Préparation, détermination de la configuration et réduction électrochimique d'α-cyano β-nitrostyrènes.

(26) MM. C. P. Pinazzi, J. Esnault et A. Pleurdeau (Laboratoire de chimie et physicochimie organique et macromoléculaire, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Centre Universitaire du Mans, Route de Laval, 72000 Le Mans) :
Synthèse de copolymères séquencés par réaction entre des polymères ω et α,ω-hydroxylés et des polymères ω et α,ω-chloroformiates.

(27) MM. C. Fizet et J. Streith (Laboratoire de chimie organique et de photochimie associé au C.N.R.S. (L.A. 135), École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse) :
Synthèse de nitriles à partir d'aldéhydes au moyen d'acide hydroxylamine-O-sulfonique.

(28) MM. C. Wakselman et M. Tordeux (C.N.R.S.-C.E.R.C.O.A., 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais) :
Acylation de composés aromatiques par des sels d'immonium fluorés.

(29) MM. D. Jasserand, J. C. Rossi, J. P. Girard et R. Granger (Laboratoire de chimie organique pharmaceutique, Université de Montpellier I) :
Nouvelle synthèse spécifique de diols cis : action du NBA — AcOAg — AcOH sur des hydrocarbures éthyléniques.

Jeudi 18 septembre

Bâtiment 337 (Bibliothèque)

de 14 h 30 à 16 heures

(30) MM. J. Leroy et C. Wakselman (C.N.R.S.-C.E.R.C.O.A., 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais) :
Condensation d'ylures d'azométhine avec les perfluoroalcènes.

(31) MM. P. Geneste, J. Grimaud, J. L. Olivé et S. N. Ung (Laboratoire de chimie organique physique appliquée L.A. 30, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue École-Normale, 34075 Montpellier Cedex) :
Réactivité de l'hypochlorite de tertiobutyle dans l'oxydation du benzothiophène.

(32) MM. U. Berg, R. Gallo et J. Metzger (I.P.S.O.I., Centre Saint-Jérôme, rue Henri-Poincaré, 13013 Marseille) :
Étude cinétique de la déméthylation de sels quaternaires de N-méthyl pyridinium et N-méthyl thiazolium.

(33) MM. G. Ferrand, J. P. Maffrand et F. Eloy (P.A.R.C.O.R., Département recherche et développement, 195, route d'Espagne, 31023 Toulouse Cedex) :
Synthèse de dérivés aminothiazoliques.

(34) MM. J. P. Maffrand et F. Eloy (P.A.R.C.O.R., Département recherche et développement, 195, route d'Espagne, 31023 Toulouse Cedex) :
Synthèse de thiénopyridines.

(35) MM. A. Samat et R. Guglielmetti (Laboratoire de synthèse organique, Université de Bretagne-Occidentale, Faculté des Sciences, 6, avenue Le-Gorgeu, 29283 Brest) :
R.M.N. ^{13}C *et* ^{1}H *par transformée de Fourier de formes ouvertes de spiropyrannes benzothiazoliniques.*

(36) MM. M. Kœnig, A. Klaebe, A. Munoz et R. Wolf (Équipe de recherche du C.N.R.S. n° 82, Laboratoire des hétérocycles du phosphore et de l'azote, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex) :
Cinétique d'épimérisation d'un composé du phosphore hexacoordiné optiquement actif.

(37) MM. J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer et F. Mathis (Laboratoire des hétérocycles du phosphore et de l'azote, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex) :
Influence des conditions expérimentales sur la synthèse de composés

phosphorés monocycliques et polycycliques obtenus à partir de phosphorhydrazides.
(38) MM. R. Boigegrain et B. Castro (Laboratoire de chimie organique II, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex) :
Sels d'alkyloxyphosphonium. Monoactivation sélective des diols-1, μ-biprimaires symétriques dans les réactions de substitution nucléophiles.
(39) MM. B. Castro et D. Neibecker (Laboratoire de chimie organique II, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy) :
Sels d'alkyloxy (trisdiméthylamino) phosphonium. Nouveaux complexes π-allyliques cationiques du nickel II.
(40) MM. A. Turcant et M. Le Corre (Laboratoire de synthèse organique, Université de Rennes) :
Action de l'épichorhydrine sur les phosphorannes : nouvelle voie d'accès aux cyclopropylcarbinols.
(41) MM. W. Spillane, H. J. M. Dou et J. Metzger (Laboratoire de chimie organique A, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4) :
Échange hydrogène-deutérium en catalyse par transfert de phase.
(42) MM. F. Jeanne et A. Trichet (Centre d'Études Cryogéniques de l'Air Liquide, B.P. 15, 38360 Sassenage) :
Utilisation de cryptates comme catalyseurs dans des réactions de substitution nucléophile.
(43) M. Nguyen Thoai (C.N.R.S.-C.E.R.C.O.A., 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais) :
Condensation des bromures de perfluoroalkylmagnésium avec des composés carbonylés activés.
(44) MM. B. Cazes et S. Julia (Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure, Équipe de recherche du C.N.R.S. n° 12, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05) :
Transpositions sur carbanions d'éther-nitriles β,γ-insaturés : synthèse de cétones aromatiques, γ-alléniques et de composés dicarbonylés-1,4.
(45) MM. F. Barbot et Ph. Miginiac (Laboratoire de chimie des organométalliques, Groupe de recherches de chimie organique, Université de Poitiers, 86022 Poitiers) :
Action d'organométalliques $(CH_3)_2C = CH — CH_2M$ sur les aldéhydes et cétones. Application de la réaction en série organozincique à la préparation d'alcools de type $(CH_3)_2C = CH — CH_2 — C(OH)RR'$.
(46) Mme E. Matarasso-Tchéroukhine (Laboratoire de recherches de chimie organique de l'E.N.S.C.P., E.R.A. 390, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris) :
Action des métalates de lithium, de type $(R/\varphi^{\bullet})_3MLi$, sur les chlorures de crotyle cis et trans et le chloro-3 butène-1.
(47) MM. D. Michelot et G. Linstrumelle (E.R. 12 du C.N.R.S., Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05) :
Synthèse de composés alléniques.
(48) MM. H. Arzoumanian, H. Bitar et J. Metzger (Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique Industrielle, Université d'Aix-Marseille III, rue Henri-Poincaré, Centre Saint-Jérôme, 13013 Marseille) :
Catalyse homogène bimétallique. Autoxydation sélective d'oléfines linéaires.
(49) MM. M. Bonnet, P. Geneste et M. Rodriguez (Laboratoire de chimie organique physique appliquée L.A. 30, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue École-Normale, 34075 Montpellier Cedex) :
Hydrogénations compétitives des cyclanones en catalyse hétérogène.
(50) MM. J. Benaim et A. L'Honoré (U.E.R. Sciences et Techniques, Centre Universitaire de Toulon, 83130 La Garde) :
Complexes sigma polyinsaturés : réactions de composés diacétyléniques conjugués avec quelques électrophiles et avec les alcools.
(51) MM. P. Detraz, M. Julia et D. Mansuy (Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05) :
Fonctionnalisation en position homoallylique. Synthèse de l'alcool conjugué.
(52) MM. H. Langhals, D. Mansuy et M. Julia (Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05) :
Synthèse des éthers d'énols d'aldéhydes aryléthyliques.
(53) Mme H. Blanc, MM. M. Julia et J. Y. Lallemand (Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05) :
Réaction de participation d'une chaîne peptidique.
(54) MM. Rohmer, A. Van Dorsselaer et G. Ourisson (Laboratoire de biochimie végétale, Institut de Botanique, 8, rue Gœthe, Strasbourg) :
C-glycosyl triterpènes, une nouvelle classe de produits naturels.

Vendredi 19 septembre

Bâtiment 337 (Bibliothèque)

de 10 h 30 à 12 h 30

(60) MM. H. Deshayes, J. P. Pete, C. Portella et D. Scholler (Laboratoire de photochimie, U.E.R. Sciences Exactes et Naturelles, B.P. 347, Reims Cedex) :
Photoréduction d'esters carboxyliques dans l'hexaméthylphosphotriamide.
(61) MM. G. Vermeersch *, N. Febvay-Garot *, S. Caplain ** et A. Lablache-Combier ** (* Laboratoire de physique, Faculté de Pharmacie de Lille, 59045 Lille Cedex; ** Laboratoire de chimie organique physique, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq) :
Étude par C.I.D.N.P. de la réaction photochimique de l'acridine et de quelques dérivés dans le diphénylméthane.
(62) MM. P. Courtot, J. Y. Salaun et R. Rumin (Laboratoire de photochimie organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex) :
Cas de photoisomérisations stéréospécifiques d'hexatriènes « anti Woodward-Hoffmann ».
(63) MM. M. Julliard, M. Pfau et J. Rigaudy (Laboratoire de chimie organique E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05) :
Photoénolisation du diméthyl-2,5 téréphtalate de méthyle en présence d'oxygène.
(64) M. C. Benezra * et Mlle H. Cohen ** (* Institut de Chimie, U.L.P., 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg; ** Université d'Ottawa, Département de chimie, Ottawa, Canada KIN 6N5) :
Photolyse de pyrazolines dérivées du norbornène et du benzooxanorbornadiène, stéréochimie de la réaction directe et photosensibilisée.
(65) MM. S. Jugé et H. B. Kagan (Laboratoire de synthèse asymétrique, Université Paris-Sud, 91400 Orsay) :
Nouvelle méthode de détermination de la configuration absolue des antipodes d'un sulfoxyde racémique.
(66) MM. H. Molines et C. Wakselman (C.N.R.S.-C.E.R.C.O.A., 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais) :
Annélation fluorante par la fluorovinylméthylcétone.
(67) Mme M. Daney *, MM. R. Lapouyade * et H. Bouas-Laurent *; Mme N. Platzer ** (* Laboratoire de chimie organique, Université de Bordeaux I, 33405 Talence; ** Laboratoire de chimie organique structurale, Université de Paris VI, Bâtiment F, 75230 Paris Cedex 05) :
Stéréochimie de la silylation d'alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes et acidité relative des protons benzyliques.
(68) MM. J. P. Vidal, J. P. Girard, J. C. Rossi et R. Granger (Laboratoire de chimie organique pharmaceutique, Université de Montpellier I) :
Réactivité inattendue de composés cyclopentaniques en conformation enveloppe.
(69) MM. J. S. Lomas et J. E. Dubois (Laboratoire de chimie organique physique, associé au C.N.R.S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris) :
Cinétique de la formation des carbocations tertiaires encombrés par déshydratation d'alcools et par solvolyse de p-nitrobenzoates.
(70) MM. J. Grondin, R. Sagnes et A. Commeyras (E.R.A. n° 555, Laboratoire de chimie organique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex) :
Fonctions d'acidité de Hammett d'acides perfluorosulfoniques et de leurs mélanges avec SbF_5.
(71) MM. D. Brunel *, J. Itier *, A. Commeyras * et R. Phan Tan Luu ** (* E.R.A. n° 555, Laboratoire de chimie organique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex; ** Laboratoire de prospective réactionnel et d'analyse de l'information, Université d'Aix-Marseille) :
Détermination des paramètres essentiels de la réaction du n-pentane dans de nouveaux superacides.
(72) MM. T. Drakenberg, P. Rimmelin et J. Sommer (Laboratoire de chimie organique appliquée, L.A. au C.N.R.S. n° 81, Université Louis-Pasteur, Institut de Chimie, 67008 Strasbourg Cedex B.P. 296/R8) :
Échanges inter et intramoléculaires en milieu superacide. Mesure d'acidité par R.M.N.
(73) M. Loudet et Mme G. Pfister-Guillouzo (I.U.R.S., Laboratoire de chimie organique physique, 64016 Pau) :
Nature des interactions intramoléculaires dans la série des halogéno cyclohexanones.
(74) MM. A. Cornélis, S. Lambert et P. Laszlo (Laboratoire de chimie organique physique, Institut de Chimie, Université de Liège, Sart-Tilman par 4000 Liège I, Belgique) :
Nouvelle méthode d'accès aux paramètres σ^+.
(75) MM. J. Cadet et R. Ducolomb :
Étude conformationnelle par R.M.N. d'α-nucléosides pyrimidiques du désoxy-2-D-ribose, comparaison de conformères syn et anti.
(76) M. R. Jantzen et Mme J. Renault (C.N.R.S.-C.E.R.C.O.A., 2 à 8, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais) :
Étude par R.M.N. du proton et du carbone 13 des déformations du squelette carboné dans les cyclohexanes à jonction spiranique en L.
(77) MM. R. Gallo *, C. Roussel *, J. Metzger *, A. Liden ** et J. Sandstrom ** (* I.P.S.O.I., Centre Saint-Jérôme, rue Henri-Poincaré, 13013 Marseille; ** Chemical Center, University of Lund 7, Suède) :
Mise en évidence, par R.M.N. dynamique, de rotations empêchées de groupements alkyl et aralkyl.
(78) Mme L. Merle-Aubry et M. Y. Merle (Laboratoire des polymères chargés, réactifs et chiraux, E.R.A. 471, Faculté des Sciences de Rouen, 76130 Mont-Saint-Aignan) :
Synthèse et étude des conformères des dibenzoyl-2,4 pentanes. Relation avec la conformation locale des polymères correspondants (par R.M.N. du proton).
(79) Mme L. Lacombe (Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 11, place Marcellin-Berthelot, 75231 Paris) :
Une méthode simple d'étude de l'action de chélate de lanthanide même en présence d'impuretés ou de traces d'eau.
(80) M. E. Bengsch (Équipe de recherche de physico-chimie isoto-

pique, Laboratoire de chimie physique, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05) :
La relaxation spin-réseau du proton : cas d'alcools aliphatiques partiellement deutériés.
(81) MM. P. Crozet, E. Flésia, J. M. Surzur, M. Boyer * et P. Tordo * (Université de Droit, d'Économie et des Sciences, Laboratoire de chimie organique B associé au C.N.R.S. L.A. 126, rue Henri-Poincaré, 13013 Marseille; * Université de Provence, Laboratoire de chimie structurale théorique, rue Henri-Poincaré, 13013 Marseille) :
Réactions de substitution nucléophile de radicaux anions de composés nitroso sur les halogénures d'alkyle. Mise en évidence par Résonance Paramagnétique Électronique.
(82) Mme M. F. Grenier-Loustalot *, MM. F. Métras *, J. Bonastre ** et P. Grenier ** (* Laboratoire de chimie organique physique, I.U.R.S., 64016 Pau; ** Laboratoire de chimie analytique, I.U.R.S., 64016 Pau) :
Relation entre l'efficacité, la résolution et la pureté des produits.
(83) Mme M. F. Guimon, M. C. Guimon et Mme G. Pfister-Guillouzo (Laboratoire de chimie organique physique, I.U.R.S., 64016 Pau) :
Apport de la S.P.E. à l'étude des conformations privilégiées d'hétérocycles sulfurés.
(84) MM. J. P. Catteau, J. Grimblot *, P. Karafiloglou, A. Lablache-Combier, Nga Lethanh et G. Surpateanu (Laboratoire de chimie organique physique; * Laboratoire de catalyse et physicochimie des surfaces, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq) :
Étude par E.S.C.A. de la réactivité des composés yluriques.
(85) MM. J. L. Derocque *, F. Effenberger et W. Kurtz (Universität des Saarlandes, Fachbereich 14, Organische chemie, 66 Saarbrücken) :
Mise en évidence de la stabilisation « through-bond » des cations aryliques par des substituants électro-donneurs en position méta.
(86) M. D. M. Bertin, Mmes C. Garbay-Jaureguiberry, C. Liégeois et M. H. Lumbroso (Laboratoire de chimie générale, Université de Paris VI, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05; Département de chimie, École Polytechnique, 17, rue Descartes, 75005 Paris) :
Sur les conformations d'acyl-2 et acyl-3 N-alkylpyrroles.
(87) MM. M. Monnier, R. Lafrance, J. P. Aycard et H. Bodot (Laboratoire de chimie organique structurale associé au C.N.R.S. n° 109, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4) :
Un cyclohexène à t-butyle pseudo-axial? Une preuve Raman de l'hétérogénéité conformationnelle des t-butyl-3 cyano-4 Y-1 cyclohexènes trans.
(88) MM. C. Beguin et C. Coulombeau (C.E.R.M.O. Université Grenoble I, B.P. 53, 38041 Grenoble) :
Utilisation d'électrode spécifique à ion chlorure pour études cinétiques en solvants non aqueux : formolyses de chlorures de benzoyle substitués.
(89) M. C. Rabiller (Laboratoire de chimie organique physique, E.R.A. 315; Ensemble « S »; U.E.R. de chimie, B.P. 1044, 44037 Nantes) :
Stéréochimie de quelques cycles à 5 carbones par R.M.N.

Division de chimie analytique

Journées de radiochimie analytique en biologie Clermont-Ferrand, 10 et 11 octobre 1975

Comme il a été annoncé dans le numéro d'avril 1975, le Groupe de radiochimie analytique organise, le vendredi 10 (après-midi, à partir de 14 heures) et le samedi 11 octobre prochain à Clermont-Ferrand, des *Journées de radiochimie analytique en biologie*. Ces Journées se dérouleront dans les bâtiments des Facultés de Médecine et de Pharmacie et, pour en faciliter l'organisation, elles ont été placées dans le cadre des *5e Journées médicales et pharmaceutiques* de Clermont-Ferrand, qui se tiendront à la même date.
L'inscription limitée aux seules Journées de radiochimie implique une participation minimale aux frais d'organisation, fixée à 50 F par personne et donnant droit notamment à la fiche de réduction S.N.C.F., à la réservation de l'Hôtel, au résumé des communications et au repas de travail du samedi à midi. Les personnes, qui auront manifesté le désir de participer à cette réunion, recevront un programme complet de ces Journées dans le courant du mois de septembre et il leur sera possible alors, si elles le désirent, d'envisager une participation aux autres manifestations prévues, pour lesquelles un complément d'inscription leur sera demandé sur place.
Les inscriptions doivent être adressées à M. J.-A. Berger, Professeur de chimie analytique, Faculté de Pharmacie, B.P. 38, 63001 Clermont-Ferrand Cedex. Le programme est le suivant.

1er Thème

Mises au point analytiques à l'aide de radiotraceurs

Exposé didactique par le Professeur A. Revol (U.E.R. des Sciences pharmaceutiques de Lyon).

Résumés des communications

1. *Radiopolarographie : principes et perspectives d'application en biologie,*
par M. David.
(Institut de Physique Nucléaire, Groupe de radiochimie, Université de Paris XI, Orsay.)
(Résumé non parvenu).

2. *Analyse par dérivatisation isotopique avec double marquage. Application au dosage de médicaments dans les milieux biologiques,*
par J. Godbillon et Y. Le Roux.
L'analyse par dérivatisation avec double marquage est une combinaison de deux méthodes : la dilution isotopique avec un premier isotope, celui de l'étalon interne, et la dérivatisation isotopique avec un second isotope, celui du réactif.
L'étalon interne marqué, de la même structure que le composé à doser, est introduit dans une aliquote de l'échantillon à analyser. Une extraction permet de séparer le produit (étalon interne et quantité inconnue) de certains composants du milieu biologique et éventuellement de certains métabolites. Un dérivé est ensuite formé avec le réactif marqué par le second isotope. Ce dérivé est purifié par chromatographie bidimensionnelle sur couche mince. Les produits secondaires de réaction et l'excès de réactif sont ainsi éliminés. Quelques microgrammes de dérivé non marqué sont ajoutés à l'échantillon avant l'étape de purification pour permettre la localisation du dérivé marqué sur la plaque de chromatographie.
La mesure de la radioactivité correspondant au premier isotope permet d'obtenir un facteur de correction pour les pertes au cours des différentes étapes; celle correspondant au second isotope permet de calculer la quantité de produit présent dans l'échantillon.
Les possibilités offertes par cette méthode — sensibilité, spécificité en particulier — sont discutées et quelques exemples d'application au dosage des médicaments et de leurs métabolites sont présentés.
(Ciba-Geigy, 2 et 4, rue Lionel-Terray, 92505 Rueil-Malmaison.)

3. *Préparation de sphingomyéline marquée au ^{14}C et utilisation en enzymologie,*
par G. Baraton.
La synthèse de sphingomyéline marquée au ^{14}C est réalisée selon la méthode de Stoffel *et coll.*, à partir de sphingomyéline humaine isolée au laboratoire. La sphingomyéline est déméthylée au niveau de l'azote quaternaire de la choline par le thiophenate de sodium, purifiée par un procédé personnel, puis reméthylée par de l'iodure de méthyle marqué au ^{14}C avec un rendement de 80 % minimum.
Avec ce substrat, nous avons mesuré l'activité de la sphingomyélinase, enzyme qui hydrolyse la sphingomyéline en ceramide et phosphorylcholine, dans divers tissus humains, leucocytes, fibroblastes, cellules amniotiques, foie, cerveau, chez des sujets normaux et chez des sujets porteurs de la maladie de Niemann-Pick (homozygote et hétérozygote), ainsi que ses divers phénotypes.
Nous apportons nos résultats et montrons l'intérêt de ces mesures dans la confirmation du diagnostic de différentes maladies de Niemann-Pick et le dépistage des hétérozygotes de cette maladie.
(Laboratoire de la Fondation Gillet, Hôpital Sainte-Eugénie, 69230 Saint-Genis-Laval.)

4. *Apport des radioisotopes en immunochimie,*
*par * B. Claustrat, ** D. Grimaud, * Ch. A. Bizollon et ** Cl. Quincy.*
Les radioisotopes introduits dans l'ensemble des techniques immunochimiques classiques (outchelony, immunoélectrophorèse, immunodiffusion radiale selon Mancini, électroimmunodiffusion selon Laurell) ont permis d'accroître la sensibilité de celle-ci. Il est possible, en effet, en employant des antigènes marqués, de révéler les anticorps par autoradiographie. Un tel procédé s'est révélé particulièrement intéressant pour dépister les anticorps anti-hormones apparus au cours de l'opothérapie.
De plus, la préparation « d'immunoadsorbant antigène » permet de sélectionner des anticorps spécifiques que l'on révèle par une globuline marquée. Ainsi dans le cas des IgE, on détecte l'anticorps qui correspond à un allergène déterminé.
(Service de radiopharmacie et radioanalyse, Centre de médecine nucléaire, Hôpital Cardiologique, 59, boulevard Pinel, 69394 Lyon Cedex 3;*
*** Laboratoire central de biochimie, Hôpital Neurologique, 59, boulevard Pinel, 69394 Lyon Cedex 3.)*

5. *Dosage des catécholamines cérébrales par formation de dérivés radiochimiques et séparation chromatographique,*
par P. Blond et J. F. Pujol.
Les problèmes de régulation abordés ces dernières années dans le domaine de la neurochimie fonctionnelle des médiateurs du système nerveux central nécessitent actuellement un abord des phénomènes de régulation neurochimique avec un degré de résolution anatomique de plus en plus grand. Il faut donc pouvoir extraire et doser les neuromédiateurs dans un volume tissulaire très souvent inférieur au mm^3.
Les progrès en ce domaine sont conditionnés par la possession de techniques analytiques très sensibles telles que les techniques radioenzymatiques et radio-immunochimiques, la chromatographie en phase gazeuse couplée aux détecteurs les plus sensibles [capture

électronique, spectromètre de masse (1-2-3)] la formation de dérivés radiochimiques.
Nous présentons une méthode de dosage radiochimique des catécholamines cérébrales à partir d'extraits cérébraux et dans les conditions d'utilisation pratique (dosage de 1 à 10 picomoles de catécholamines).
On forme des dérivés volatils marqués qui sont séparés par chromatographie en phase gazeuse, détectés et comptés par scintillation liquide.
Le processus expérimental comporte les étapes suivantes :
a) Dérivation de la fonction amine par formation d'une base de Schiff avec le benzaldehyde carbonyl ^{14}C.
b) silylation des groupements OH par le B.S.A. (N,O-*bis*-triméthylsilylacétamide) ;
c) injection dans la colonne simultanément avec une quantité 10 fois supérieure de dérivés de catécholamines préparés à l'aide de réactifs non marqués.
d) recueil de l'effluent sur laine de verre par fractions ;
e) comptage en scintillation liquide.
Cette technique a été mise au point par deux stagiaires I.C.P.I. (4).
Elle est associée pour le dosage cérébral à des micro-techniques d'extraction sur colonne d'amberlite CG 50 ou d'alumine déjà utilisées dans notre groupe permettant l'extraction de la dopamine (DA), noradrénaline (NA), méthoxy-3 dopamine (3-MOeNa) avec un minimum de contamination saline et leur extraction dans la diméthylformamide anhydre avec un rendement de plus de 75 %.
Cette technique permet actuellement le dosage de NA, DA, 3-OMe-NA ou 3-OMe-DA avec une sensibilité d'une picomole. Les résultats obtenus sont reproductibles et tout à fait comparables à ceux obtenus par une technique radioenzymatique par exemple.
(Laboratoire de chimie organique et cinétique, I.C.P.I. 25, rue du Plat, 69002 Lyon ;
Laboratoire de neurophysiologie, Faculté de Médecine, 8, av. Rockefeller, 69008 Lyon.)

6. ***Séparation quantitative de lipides hépatiques, marqués par ^{14}C, à l'aide de chromatographies successives sur couches minces juxtaposées,***
par J.-L. Chabard, F. Vedrine, D. Godeneche, J. Petit et J.-A. Berger.
La plaque chromatographique est constituée par deux couches minces juxtaposées. La première, sur laquelle est située la ligne de départ, est à base de silice imbibée d'une solution 0,4 N d'hydroxyde de sodium et s'étend sur les trois premiers centimètres de la plaque. La seconde couche, qui occupe le reste de la plaque, est constituée uniquement par de la silice G.
Les extraits lipidiques dans le chloroforme-méthanol (2 : 1) de même que les solutions témoins dans le même solvant, sont soumis à trois chromatographies successives à l'aide des solvants suivants ; 1er solvant : ether éthylique-hexane-benzène (55 : 30 : 15), qui sépare cholestérol libre et diglycérides ; 2e solvant : hexane-benzène (80 : 20), qui sépare triglycérides, cholestérol estérifié et squalène.
Au cours de ces deux premières migrations, les phospholipides et les acides gras libres, de même que les monoglycérides, sont retenus sur la première couche alcaline. Le 3e solvant, constitué par ether éthylique-benzène-acide acétique (62 : 20 : 18) sépare finalement ces dernières fractions sur les quatre premiers centimètres de migration.
La reproductibilité de la méthode a été contrôlée par des mesures quantitatives, en scintillation liquide, des fractions lipidiques marquées, après récupération et redissolution dans l'Instagel.
(Laboratoire de chimie analytique de la Faculté de Pharmacie et Unité n° 71 de l'INSERM, B.P. 38, 63001 Clermont-Ferrand Cedex.)

2e Thème

Analyses par compétition, analyses radioimmunologiques,

Exposé didactique, par le Professeur P. Franchimont (Institut de Médecine de l'Université de Liège).

Résumés des communications

7. ***Dosage radioimmunologique de l'antigène carcino-embryonnaire : résultats préliminaires dans le cancer du sein,***
par J. L. Salard, B. Mériadec, N. Drogue et R. Henry.
L'antigène utilisé dans le dosage a été extrait d'une métastase hépatique d'un cancer colique, selon la technique de Gold.
Le dosage est effectué directement sur le sérum.
On utilise pour la séparation un deuxième anticorps sur phase solide.
Les taux normaux sont généralement inférieurs à 10 ng/ml.
L'étude porte sur 131 cas de cancers du sein confirmés histologiquement.
Les premiers résultats montrent qu'en présence de métastase le pourcentage de taux supérieur à une limite de 10 ng/ml est de 82 %, alors que dans les cas sans évidence clinique de métastase, le pourcentage de taux inférieur à 10 ng/ml est de 77 %.
(Département des radioéléments, C.E.N. Marcoule. B.P. n° 106, 30200 Bagnols-sur-Cèze.)

8. ***Dosage radioimmunologique de l'α-faeto protéine humaine : méthologie et possibilité d'application dans le cas des cirrhoses éthyliques,***
par B. Mériadec, J. L. Salard, C. Bourgeaux et Cl. Massart.
Le dosage de l'α-faeto protéine a été mis au point en utilisant comme

Compléments au Nouveau Traité de CHIMIE MINERALE

sous la direction de A. Pacault et G. Pannetier

Ces monographies inaugurent une véritable suite au Nouveau Traité de Chimie Minérale, de P. Pascal. Elles apportent une information actuelle, éclairée par l'esprit critique des auteurs, sur des éléments et combinaisons chimiques dont l'exposé dans le Traité est dépassé en raison soit de sa parution déjà ancienne, soit des développements intervenus récemment.

1. Rubidium - Césium,
par M. SOUSTELLE:
Francium, PAR J.-P. ADLOFF,
128 pages, 22 figures, 96 F*.

2. Protactinium,
par R. MUXART et R. GUILLAUMONT,
184 pages, 57 figures, 120 F*.

3. Hélium,
par P. DELHAES, 152 pages, 26 figures, 110 F*.

4. Peroxyde d'hydrogène et polyoxydes d'hydrogène,
par P.A. GIGUERE, 192 pages, 34 figures, 160 F*.

Sous presse :
Strontium, par H. BRUSSET.

En préparation :
Molybdène,
par J. AUBRY, D. BURNEL et C. GLEITLER.
Sélénium, par H. LUMBROSO.
Tellure, par H. LUMBROSO.

* Prix au 15.8.1975.

Pour toute documentation sur les Compléments au Nouveau Traité de Chimie minérale et pour recevoir gratuitement le catalogue LIVRES de CHIMIE adressez-vous à votre libraire ou retournez ce bon aux Editions Masson - 120, Boulevard Saint-Germain - 75280 Paris cedex 06.

Nom _____
Adresse _____
Spécialité _____

A.C.9.75.

MASSON

produit de base pour le standard, le traceur et l'immunogène, de l'α-faeto protéine humaine extraite de sérum de cordon.
L'antisérum a été obtenu sur lapin ; il est utilisé à une dilution finale de 1/160 000.
La méthode de séparation est basée sur un deuxième anticorps obtenu sur mouton et fixé sur cellulose.
Le dosage comporte deux incubations successives de respectivement 20 heures à 20 °C et 3 heures à 20 °C sous agitation.
Résultats préliminaires portant sur environ 200 sujets atteints de cirrhoses éthyliques.
(Département des radioéléments, C.E.N. Marcoule, B.P. n° 106, 30200 Bagnols-sur-Cèze.)

9. ***Détection des anticorps antithyroglobuline par radioimmunologie ; problèmes méthodologiques,***
par H. Bornet *, B. Claustrat ** et Ch. A. Bizollon **.
De nombreuses techniques radio-immunologiques ont déjà été proposées pour détecter les anticorps antithyroglobuline mais elles présentent toutes l'inconvénient de donner un résultat positif avec les sérums de nombreux sujets sans trouble thyroïdien. Nous avons repris divers points de la méthodologie ; en particulier la filtration sur ultragel montre que la technique de marquage classique d'Hunter et Greenwood scinde la molécule de thyroglobuline en plusieurs fragments d'immunoréactivité très variable.
D'autre part, l'utilisation de l'électroimmunodiffusion comme procédé de séparation diminue le nombre de résultats positifs obtenus avec les sérums normaux.
*(*Laboratoire de biophysique, U.E.R. Médecine, Grange-Blanche, 8, avenue Rockefeller, Lyon ; ** Service de radiopharmacie et radioanalyse, Centre de médecine nucléaire, Hôpital Cardiologique, 59, boulevard Pinel, 69394 Lyon Cedex 3.)*

10. ***Aspects techniques du dosage du cortisol plasmatique par liaison compétitive à la transcortine,***
par C. Houot, M.-C. Patricot et A. Révol.
Nous avons étudié les différents paramètres de la méthodologie :
source de transcortine, plasma d'origine humaine ou animale, plasmas privés de corticoïdes par passage sur résine,
influence des facteurs physiques sur la liaison corticol-transcortine et étude des réactions croisées avec d'autres stéroïdes,
étude des moyens de séparation de fractions libres et liées du cortisol.
Nous faisons part de notre expérience personnelle.
(Laboratoire d'hormonologie, Hôpital Sainte-Eugénie, 69230 Saint-Genis-Laval.)

11. ***Intérêt du dosage des IgE totales et spécifiques en allergie respiratoire,***
par N. Biot.
En 1966, les travaux d'Ishizaka, de Johansson et de *leurs coll.*, ont permis d'établir la responsabilité des IgE dans l'allergie immédiate. La très faible concentration des IgE dans le sérum normal nécessite pour leur dosage des méthodes radioimmunocliniques modifiées : radioimmuno-tests en phase solide.
Il existe deux sortes de tests :
1. le *R.I.S.T.* ou *radioimmunosorbent-test* de Wide et Porath (appliqué par Bennich et Johansson aux IgE) : les anticorps anti-IgE sont liés par des liaisons covalentes à des particules de Sephadex qui forment la phase solide ; la concentration en IgE dans un prélèvement est déterminée par sa capacité à entrer en compétition avec une quantité d'IgE marquée, cette capacité de compétition étant comparée à celle de préparations d'IgE standards connues. Le R.I.S.T. permet le dosage des *IgE globales sériques*. Les résultats sont exprimés en unités par ml de sérum.
2. le *R.A.S.T.* ou *radioallergosorbent-test :* le R.A.S.T. permet de doser les *anticorps spécifiques des allergènes* en cause ; on utilise la liaison de l'allergène à des particules de cellulose activées au *bromure* de cyanogène. Les anticorps sériques (IgE spécifiques de l'allergène en cause) sont ensuite fixés sur le support solide par incubation, et la fixation des IgE est révélée au moyen d'anticorps anti-IgE purifiées et marqués à l'iode radioactif. Les résultats sont exprimés par référence à l'activité du sérum de titre connu et non en valeur absolue (U/ml).
Le présent travail se propose de présenter les résultats obtenus à la clinique pneumophtisiologique de Lyon I, lors de bilans (R.I.S.T. et R.A.S.T.) pratiqués d'une part chez un groupe de sujets témoins, et d'autre part chez les malades atteints d'allergie respiratoire.
Enfin, nous essayerons de dégager une corrélation entre ces tests pratiqués *in vitro* et certains tests cliniques : en particulier tests cutanés et tests de provocation.
(Clinique pneumophtisiologique, Université Claude-Bernard, Lyon I, Hôpital Sainte-Eugénie, 69230 Saint-Génis-Laval.)

12. ***Dosage de l'acide folique par radiocompétition,***
par J. Fiet, J. Y. Osoha et C. Dreux.
Nous avons mis au point une méthode de dosage de l'acide folique du sérum par radiocompétition. La protéine liante retenue est une lactoglobuline extraite du lait de vache. Le traceur utilisé est l'acide pétroylglutamique tritié (3H-P.G.A.) et les solutions standards sont préparées à partir de N5-Méthyltétrahydrofolate.
La réaction d'équilibre de compétition est réalisée en 2 temps selon la technique de Rothenberg.
Le coefficient de variation calculé au cours d'une même série de dosage (répétabilité) est de 12 % ; la reproductibilité d'un jour à l'autre est de 20 %.
La comparaison des résultats fournis par cette méthode avec ceux obtenus par une méthode microbiologique nous a donné un coefficient de corrélation de 0,972.
Cette technique simple, rapide, peu onéreuse et opérant sur un volume de sang de 100 microlitres, nous paraît bien adaptée à une utilisation courante en biologie clinique.
(U.E.R. de Biologie humaine et expérimentale, Service de biochimie de l'Hôpital Saint-Louis, Place du Dr.-Fournier, 75457 Paris Cedex 10.)

3e Thème

Analyses par radioactivation,

Exposé didactique par D. Comar (C.E.A. Service hospitalier F. Joliot, Orsay.)

Résumés des communications

13. ***Application de l'activation neutronique à l'analyse élémentaire de l'os. Étude des variations de la concentration en oligo-éléments en fonction de l'âge. Premiers résultats obtenus chez l'animal,***
par B. Mazière, C. Loc'h et D. Comar.
Dans le cadre général d'une étude sur les relations entre le viellissement tissulaire et une éventuelle accumulation des éléments minéraux, nous avons déterminé la concentration élémentaire d'os longs prélevés chez des rats d'âges croissants.
Pour chaque échantillon, 2 irradiations neutroniques (1 minute et 3 jours) sont pratiquées successivement afin de pouvoir mesurer des éléments donnant naissance à des radioisotopes de périodes très différentes.
Les mesures sont faites par spectrométrie gamma directe ou après séparation chimique du phosphore.
Les premiers résultats portant sur des animaux âgés de 1 à 6 mois sont présentés et discutés.
(C.E.A. Département de biologie, Service Hospitalier d'Orsay.)

14. ***Analyse par radioactivation neutronique de tissus osseux in vivo,***
par A. Guey *, M. F. Meary * et Ph. Leitienne **.
L'analyse par activation neutronique présente deux avantages particulièrement intéressants dans le cadre d'une application biologique, à savoir qu'elle n'est pas destructive, et qu'elle est sélective vis-à-vis d'éléments essentiels dans la composition minérale de l'os. Cette sélectivité n'existe pas dans l'application des deux seules techniques utilisables en clinique humaine pour réaliser la mesure de la composition des tissus osseux, que sont :
l'examen radiologique,
l'analyse de l'absorption photonique des tissus.
Après avoir utilisé le bombardement par des deutons, accélérés dans un cyclotron, d'une cible de béryllium, nous avons mis en œuvre une source de Californium 252, dont le spectre de fission est favorable à l'obtention des réactions (n, γ).
Les caractéristiques d'irradiation et de détection sont développées.
Les principaux résultats présentés concernent :
La bibliothèque des spectres obtenus à l'aide de 2 détecteurs NaI (*tl*) et d'une jonction germanium (Li) (180 cm³) pour les éléments suivants : calcium, phosphore, chlore, sodium.
Les variations quantitatives induites par l'épaisseur d'absorbant, sur les teneurs en phosphore, calcium, chlore et sodium, et leur répercusion sur la précision des mesures.
Les études du calcium total pour des rats, mis en insuffisance rénale chronique.
Les études des teneurs en calcium sur les mains de sujets témoins et pathologiques.
(Laboratoire d'exploration fonctionnelle par les isotopes ; ** Clinique de néphrologie et maladies métaboliques de Lyon, Hôpital Édouard-Herriot, Place d'Arsonval, 69374 Lyon Cedex 2, France.)*

15. ***Études « in vivo » sur la composition en azote, chlore, calcium et phosphore du rat à l'aide de l'analyse par radioactivation neutronique,***
par M. Morel-Jacrot et D. Comar.
L'analyse par radioactivation est la seule méthode permettant la mesure quantitative de la composition élémentaire d'un organisme vivant. Un générateur de neutrons de 14 MeV a été utilisé pour irradier des rats dès la fin du sevrage jusqu'à l'âge de 2 ans. Grâce à un dispositif d'irradiation et de détection original, il a été possible de mesurer simultanément les 4 éléments N, Cl, Ca et P à partir des radioisotopes ^{13}N, ^{38}Cl, ^{49}Ca et ^{28}Al. Le spectre neutronique nécessaire pour induire les différentes réactions nucléaires suppose la présence de neutrons thermiques (réaction n, gamma), de neutrons de quelques MeV (réaction n, alpha) et des neutrons d'énergie supérieure à 10 MeV (réaction n, $2n$). Les interférences possibles ont été étudiées et éliminées dans la mesure du possible. Les résultats obtenus *in vivo* ont été comparés à ceux obtenus après minéralisation des animaux et application de méthodes chimiques conventionnelles. La méthode mise au point a ensuite été utilisée pour suivre principalement les concentrations en calcium et phosphore du rat mâle et femelle tout au long de sa vie biologique ; en particulier il a pu être étudié avec précision les variations dans la composition du squelette des femelles au cours de la grossesse et de l'allaitement.
(C.E.A., Département de biologie, Service Hospitalier d'Orsay.)

Communiqués

Division de chimie analytique

Stage de chromatographie en phase liquide

Trois stages de formation à la technique de la chromatographie en phase liquide rapide auront lieu au Laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris 5e, le premier du lundi 15 au vendredi 19 septembre 1975, le second du lundi 22 au vendredi 26 septembre 1975, le troisième du lundi 29 au vendredi 3 octobre 1975.
Ces stages sont organisés dans le même esprit que ceux qui ont lieu en automne 1974 et au printemps 1975. Leur principale caractéristique est la possibilité offerte aux participants de mettre en œuvre de façon pratique des séparations par chromatographie en phase liquide sur des appareillages variés et, également, de mettre en œuvre les techniques annexes telles que le remplissage des colonnes chromatographiques.
Les stages comprendront deux parties complémentaires :
le matin (9 h-12 h 30) : conférences, travaux dirigés et discussions ;
l'après-midi (14 h-18 h) : travaux pratiques.
Le programme sera le suivant :

Conférences

Accueil des stagiaires et présentation du laboratoire.
Généralités sur la chromatographie en phase liquide (C.P.L.) et comparaison avec la chromatographie en phase gazeuse.
Classification des méthodes de la chromatographie en phase liquide (liquide-solide), partage, échange d'ions, exclusion).
Rappel des notions fondamentales : facteur de capacité, efficacité (H.E.P.T.), sélectivité, résolution, nombre de plateaux efficaces par seconde, pression d'entrée.
Les phases stationnaires en C.P.L.
Basse pression et fine granulométrie.
Les techniques utilisées pour le remplissage des colonnes chromatographiques à hautes performances (supports poreux et pelliculaires).
L'appareillage en C.P.L. : pompes, injecteurs, détecteurs, gradient d'élution, recyclage.
Influence du diamètre des particules, du débit et des caractéristiques géométriques de la colonne sur l'efficacité d'une séparation chromatographique.
Influence de l'injection sur l'efficacité.
Choix d'une phase mobile.
Transposition chromatographie sur couche mince-C.P.L.
Programmation de débit et de concentration.
Analyse quantitative d'un mélange.
Chromatographie préparative.

Travaux pratiques

Les stagiaires pourront manipuler sur des chromatographes en phase liquide (appareils Varian type 8510 et 8520) équipés de différents types de détecteurs. Pour l'étude du remplissage des colonnes ils réaliseront les montages appropriés. La réalisation d'appareils plus simples équipés de pompes haute pression Haskell et Orlita sera également traitée.
L'injection en C.P.L. : deux types d'injecteurs seront utilisés (Stop Flow et Vanne d'injection à boucle).
Reproductibilité de l'injection et influence sur l'efficacité des colonnes chromatographiques à haute performance.
Détermination des principaux paramètres caractérisant une séparation sur une colonne donnée (H.E.P.T., facteur de capacité, sélectivité, résolution, perte de charge).
Exemples de séparations par chromatographie d'adsorption, de partage et d'échange d'ions (en isocratique et en programmation de solvants).
Influence de la vitesse de la phase mobile et de la granulométrie du support sur la H.E.P.T.
Durant les séances de travaux pratiques, les participants seront répartis par groupe de trois personnes maximum, par appareil, ceci pour permettre à chacun de tirer le meilleur profit possible de l'enseignement reçu durant les sessions théoriques de la matinée.

Les frais de participation à ces stages ont été fixés à 2 000 F (en exonération de T.V.A.), somme qui peut être déduite au titre de la formation professionnelle.
Le nombre de places par stage est limité. S'inscrire au plus tôt auprès de M. Caude, Laboratoire de chimie analytique, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05. Tél. 535.00.04.

Groupe de thermodynamique expérimentale

Conférence de thermocinétique

Cette conférence organisée en collaboration avec l'A.F.C.A.T. aura lieu les 4 et 5 mars 1976 dans le cadre de la Maison d'hôtes du Centre d'études nucléaires de Cadarache.

Les thèmes retenus sont :
Détermination des paramètres cinétiques et des mécanismes réactionnels par les méthodes thermiques d'analyse.
Calorimétrie et thermogénèse.

Les personnes qui désirent recevoir les circulaires concernant cette Conférence voudront bien en avertir, au plus tôt, l'un des responsables (H.T.) en indiquant si elles souhaitent présenter une mise au point (45 minutes) ou une communication (20 minutes).
Le montant des frais d'inscription est fixé à 120 F.
L'hébergement pourra être assuré dans des établissements du C.E.A. (dans la limite des places disponibles).

Responsables de l'organisation : A. Radenac, C.E.A., Centre d'études de Bruyères-le-Chatel, B.P. 61, 92120 Montrouge et H. Tachoire, Laboratoire de thermochimie, Université de Provence, Place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3.

Division de chimie physique et chimie minérale

La Division de chimie physique et chimie minérale organise deux Journées consacrées à la chimie de coordination les mardi 25 et mercredi 26 novembre 1975, à partir de 9 heures dans l'amphithéâtre Henri-Mineur de l'Institut d'Astrophysique, 98, boulevard Arago, Paris (5e). Les lauréats de la Société Chimique de France, MM. Jean-François Labarre, Claude Leibovici, Pierre Braunstein et Nguyen Quy Dao présenteront leurs travaux.
Les chercheurs qui désirent présenter une communication à ces Journées sont priés de bien vouloir en adresser le résumé, *avant le 1er octobre 1975*, au Secrétaire de la Division, M. Pierre Besançon, Laboratoire de chimie minérale, Faculté de Pharmacie, 6, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris.

Séminaires de chimie de l'état solide (10e année)

Bilan et perspectives en chimie des solides
(sous l'égide de M. Pierre Piganiol)

Nos deux journées d'études habituelles auront lieu en 1976, probablement en province. Elles seront exceptionnellement groupées et confondues avec celles de la Division de chimie physique et chimie minérale de la Société Chimique de France. Elles comprendront des mises au point de 45 minutes sur les travaux mondiaux des dix dernières années, dans différentes catégories de solides, avec une sélection de références bibliographiques (au maximum une centaine par exposé), des études de prospective et quelques exposés sur des recherches susceptibles d'un développement important au cours des prochaines années.
Les bilans de la chimie des solides métallique, semiconducteur, magnétique 1966-1975 sont déjà assurés. Les personnes désirant présenter d'autres bilans ou des exposés de prospective ou de recherches d'avant-garde sont priées de se mettre en rapport avec M. J. Suchet, Laboratoire de chimie structurale, Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris.

Division de l'enseignement de la chimie

Constitution d'un fonds de documentation pédagogique à l'usage des enseignants de chimie (1er cycle)

Au sein de la Division de l'enseignement de la Société Chimique de France, l'intérêt d'une centralisation de la documentation pédagogique, a été souvent évoqué.
Une première expérience consistera à réunir la documentation en matière d'enseignement expérimental (ou T.P.) de chimie physique au niveau du 1er cycle de l'enseignement supérieur (D.E.U.G. scientifiques exclusivement). A ce travail de centralisation (collecte des fascicules ou fiches) correspondraient deux finalités :
1. Constituer la « banque d'informations » qui éviterait à toute personne intéressée une recherche dispersée (nécessairement incomplète) et souvent fastidieuse de la documentation d'ensemble.
2. Déboucher sur une analyse du contenu actuel de la formation expérimentale en chimie physique de 1er cycle en France, sur la nature de son éventuelle évolution récente, et surtout sur les tendances d'évolution prévisibles et/ou souhaitables.
De plus, si ce projet « pilote » aboutissait (il faudra nous laisser au moins une année à compter de cette date), cette structure couplée « banque d'informations »-« analyse de contenu et tendances » pourrait ultérieurement être étendue à bien d'autres domaines intéressant l'enseignement de la chimie.
La contribution de tous les Collègues chimistes responsables de T.P. de chimie en 1er cycle est donc sollicitée.
Cette contribution consisterait dans un premier temps à renvoyer (à M. Guérin, cf. adresse ci-dessous) par retour du courrier le questionnaire qui a été adressé à toutes les U.E.R. Sciences (*) accompagné des documents correspondants.

(*) Si ce questionnaire ne vous est pas parvenu, veuillez le demander à M. Guérin, Laboratoire de physico-chimie des diélectriques, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. 46.26.30.

Ceci permettrait déjà de faire figurer un bref sommaire de ces documents (avec mention de l'(ou des) auteur(s), et adresse) sur le fascicule qui synthétisera l'information sur l'ensemble de ces documents en France. Ce fascicule sera édité en un grand nombre d'exemplaires, adressé à tout demandeur (et dans tous les cas, adressé à titre gracieux à tous les collègues qui auront collaboré à son édition, grâce au renvoi du questionnaire et des documents demandés).
On connaît l'inégalité des ressources et de bien d'autres conditions qui sont cause d'une grande hétérogénéité de la présentation des fascicules ou fiches de T.P. De plus, la « forme » ou la « présentation » peuvent être très modestes sans mettre en cause le grand intérêt pédagogique du contenu de certains T.P. Aussi, il est fondamental que soient adressés, quelle qu'en soit la présentation (feuilles ronéotypées, photocopies, etc.) tous les documents actuellement utilisés en T.P. de chimie physique de 1er cycle, ainsi que, dans tous les cas possibles, un exemplaire (ou une copie) de ceux qu'ils sont remplacés (donc des T.P. antérieurement en vigueur), avec mention de la date (ou de la période, si progressive) du changement.
La collaboration de chacun à ce travail qui peut être utile à la collectivité sera très appréciée et nous vous en remercions d'avance.

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :
MM. Ammou-Choukroum, ingénieur (MM. Aubry et Bessière).
Auger Jacques, assistant (MM. Nivière et Louquelet).
Mlle Authier Rose-Marie (M. Soulier et Mlle Farines).
Mme Bejaud Maryse (MM. Commeyras et Mion).
MM. Belon Jean-Paul, assistant (M. Perrot et Mme Doucet).
Benlian David, maître de conférences (MM. Horeau et Pannetier).
Berthault Jean-Pierre, chercheur (MM. Jacques et Guetté).
Mmes Bonafos-Bastouill Aline, docteur 3e cycle (M. Soulier et Mlle Farines).
Bourgeois Marie-Josephe, assistante (MM. Lalande et Filliatre).
MM. Buxeraud Jacques, assistant (MM. Horeau et Pannetier).
Canonne Joël, maître-assistant (MM. Perrot et Nowogrocki).
Mmes Chavis Claude, ingénieur (MM. Horeau et Pannetier).
Chenebaux Marie-Thérèse, ingénieur (MM. Horeau et Pannetier).
Claude Janine, assistant (MM. Horeau et Pannetier).
Mlle Claude-Lafontaine Angelina (MM. Rouillard et Gal).
MM. Counioux Jean-Jacques, ingénieur (MM. Cohen-Adad et Tranquard).
Debal Alain, docteur 3e cycle (Mlle Cuvigny et M. Normant).
Debon Alain, docteur 3e cycle (MM. Thuillier et Noël).
Dechelette Jérôme, ingénieur (MM. Germain et Joly).
Delaunay Jacques, chimiste (MM. Normant et Riobé).
Duballet Pierre (MM. Queguiner et Decormeille).
Dubus Pierre (MM. Morel et Decroix).
Dugua Jacques, ingénieur (MM. Porthault et Vittori).
Dumartin Gilles, assistant (MM. Bouas-Laurent et Pereyre).
Echevin Bernard, ingénieur (MM. Teichner et Pajonk).
Faust Gérard, ingénieur (MM. Vessière et Verny).
Fourcade Robert, maître-assistant (MM. Mascherpa et Philippot).
Mmes Fournier Martine (M. Soulier et Mlle Farines).
Jeanne Régine, docteur 3e cycle (MM. Bourelle et Hénin).
MM. Jolivet Jean-Pierre, assistant (MM. Lefebvre et Lemerle).
Kalck Philippe, ingénieur (MM. Laurent et Poilblanc).
Leblanc Jean-Claude, assistant (MM. Tirouflet et Gautheron).
Legube Bernard, assistant (MM. Dore et Bouchoule).
Mmes Limosin Danièle, ingénieur (MM. Cauquis et Pierre).
Merlet Nicole, professeur technique (MM. Bouchoule et Doré).
MM. Pichon Roger, chercheur (MM. Courtot et Rumin).
Plantefeve Jean-Claude, chef de laboratoire (MM. Horeau et Pannetier).
Pommery Jean, assistant (MM. Horeau et Pannetier).
Raby Claude, professeur pharmacie (MM. Mesnard et Devaux).
Rouxhet Paul, docteur (MM. Delmon et Léonard).
Mlle Sabiani Nicole (MM. Ferroni et Galea).
M. Sanchez-Mendoza, professeur (MM. Rempp et Knoesel).
Mme Sanchez-Siem Cristina (MM. Beinert et Knoesel).
M. Simon Gérard, ingénieur (MM. Germain et Joly).
Mme Vellutini Marie-José (MM. Luft et Cabrol).

Demandes et offres diverses

A vendre :
Bull. Soc. Chim. 1934 à 1969, reliés jusqu'en 1961. Écr. Prof. Letellier, 53, rue James-Cane, 37000 Tours.

J.F. 25 ans, Maître ès sciences chimie (Juin 1974), D.E.A. de chim. org., connaissances R.M.N., I.R., masse, U.V., angl. et allem., stages chez Nestlé et à l'I.N.R.A., cherche emploi ds rég. paris. dans Ind. alim., Pharmac., Cosmétiques. Écrire à Mlle F. Boivin, 90, av. de la Paix, 92130 Issy-les-Moulineaux.

Maître-Assistante Chimie D.E.U.G. B 1re année, Université Paris VI, souhaiterait permuter avec maître-assistant de la région Avignon, Nîmes, Montpellier. Écrire Mme Perrier Anne, Laboratoire de spectrochimie moléculaire, Professeur Mlle M. L. Josien, Université Paris VI, 4, place Jussieu, 75005 Paris.

Étudiant physique-chimie, cherche emploi même à temps partiel. Écrire à M. Tahar Mokrani, 6, rue Édouard-de-Taille, 75017 Paris.

J.H. 28 ans, Ing. chim., Lib. O.M. Doct.-Ing. (Chimie Organique, Polymères). Anglais. Cherche poste ingénieur Recherche, Fabrication (province). Écrire à Y. Vinchon, 11, rue Rabelais, 68200 Mulhouse.

A vendre :
1. Journal de Pharm. et de Chimie, relié, de 1821 à 1942 inclus + tome 4 de 1812 + tome 5 de 1813.
2. Bull. des Sciences Pharmacol., relié, de 1899 à 1942.
S'adresser à Mlle Solange Fleury, 9, boulevard Diderot, 75012 Paris. Tél. 307.35.49.

S.S.R. Instruments/Princeton Applied Research à Orsay recherche Ingénieur ou Technicien Méthode et Instrumentation Analytique - Électro-analytique pour poste Technico-Commercial. Anglais indispensable. Envoyer C.V. Écrire Soc. Chim. n° 220.

A vendre :
Une machine à plier-insérer « Adrema Pitney Bowes », Ref. 3317. Absolument neuve. Écrire Soc. Chim. n° 221.

Docteur 3e cycle Chimie organométallique expérience en R.M.N., 3 ans d'activités professionnelles dans l'industrie, recherche emploi en laboratoire ou technico-commercial. Écrire à la Soc. Chim. n° 222.

Maître-assistant chimie, Caen, souhaiterait permuter avec maître-assistant Paris ou Orsay. Écrire Soc. Chim. n° 223.

A vendre :
1 tamiseur à secousses en duralinox AG 3 pour granulés (150 kg à l'heure),
1 mélangeur ROTARY n° 5 (BONNET CALAD) monté sur colonnes, avec 1 cuve supplémentaire sur chariot, 1 armoire électrique et boîte à boutons basse tension,
1 soudeuse rotative (pour sachets plastique) type BD en 220 V (DOUGHBOY-FRANCE), avec pied au sol,
1 banderoleuse (NOVACEL) BS A 6,
1 petite turbine en cuivre pour essais sans aspiration ni soufflerie,
1 centrifugeuse JOUAN, 2 l (en 4 flacons), maxi. : 10 000 tr/mn, avec minuterie et variateur de vitesse,
1 capsuleuse à main (E.M.A.),
1 microdoseuse type électronique (SECAMP), système à thyratron, type F2 B1, maxi. : 400 pesées par heure.
Écrire : J. J. Courtin, Service Achats, Labo. SOLAC, 195, route d'Espagne, B.P. 3032, 31023 Toulouse Cedex.

Bulletin de la Société Chimique de France

Mai-Juin 1975

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

AMOUROUX (J.) et FOLL (J.). Mise au point d'une méthode de dosage par chromatographie en phase gazeuse d'effluents gazeux riches en HCl et Cl_2 1049

ANTONIK (S.). Oxydation et combustion de basse température de l'éthane en présence de brome 1089

BONNET (M. C.) et PÂRIS (R. A.). Hexacyanométallates de lanthanides. I. — Étude radiocristallographique et infrarouge des hexacyanoferrates (III) de lanthanides. Décomposition thermique 1062

BONNET (M. C.) et PÂRIS (R. A.). Hexacyanométallates de lanthanides. II. — Étude radiocristallographique et infrarouge des hexacyanocobaltates (III) de lanthanides. Décomposition thermique 1067

BREMARD (C.). Études cinétique et thermodynamique sur les chélates. Violurato ruthénate (III) 953

CABON (J.-Y.), L'HER (M.) et LE DÉMEZET (M.). Électrochimie dans le carbonate d'éthylène à 40 °C. Électrodes de référence et domaines d'électroactivité 1020

CAUQUIS (G.) et PIERRE (G.). L'oxydation électrochimique de l'ion cyanate en milieu organique et le problème de l'existence du pseudohalogène $(OCN)_2$ 997

CECAL (A.), CALU (N.) et HARABOR (P.). Étude sur la corrosion de l'acier au carbone à l'aide des radioisotopes.. 1076

CHRÉTIEN (J.), LAFOSSE (M.) et DURAND (M. H.). Apport de la chromatographie en phase gazeuse à l'identification de vic-dibromoalcanes et vic-bromométhoxyalcanes isomères et diastéréoisomères 1013

COUTURIER (Y.) et PETITFAUX (C.). Composition et stabilité des complexes cuivriques et cuivreux d'amines pyridiniques. VI. — Étude protométrique des complexes cuivriques de la 2,6-diaminométhylpyridine 1043

CROS (B.) et TOURNÉ (G.). Équilibres de phases dans les systèmes vanadium-métal-oxygène. I. — Le système V_2O_3 — VO_2 — MgO à 1273 K 1085

DAZORD (J.), GUILLEVIC (G.) et MONGEOT (H.). Préparation du décaborane : nouvel appareil de pyrolyse du diborane 981

DENISE (B.), BRODZKI (D.) et PANNETIER (G.). Complexe du rhodium (I). Mise en évidence de deux variétés cristallographiques du composé $[NBDRhCl]_2$. (Note de Laboratoire) 1034

JOUINI (T.) et GUÉRIN (H.). Investigations dans le domaine acide du système Na_2O — As_2O_5 — H_2O au-dessus de 60 °C et caractérisation d'arséniates condensés..... 973

JOZEFCZAK-IHLER (M.), FRANÇOIS (M.) et GUÉRIN (H.). Influence d'une préoxydation sur la texture poreuse d'un peranthracite 976

JULIEN-POUZOL (Mme M.) et GUITTARD (Mlle M.). Sur le composé $Tl_4Bi_2S_5$ et le diagramme de phases Tl_2S—Bi_2S_3.. 1037

KRZYWICKI (A.) et PANNETIER (G.). Carbonylation du méthanol en phase vapeur sous pression atmosphérique en présence de catalyseurs au rhodium. I. — Complexes organométalliques du rhodium déposés sur alumine ... 1093

LORTHOLARY (P.) et BILLY (M.). Étude du système silicium-oxygène-azote. IV. — Dégradation thermique de l'oxynitrure Si_2N_2O 1057

MACCORDICK (J.) et WESTLAND (A.). Nouveaux complexes des tétrachlorures de zirconium et de hafnium avec le chlorure de cyanogène (Lettre à la Rédaction) 1117

MASCHERPA-CORRAL (D.) et POTIER (A.). Équilibres liquide-solide dans les systèmes GaI_3 — KI, GaI_3 — RbI et GaI_3 — CsI heptaiododigallates de rubidium et de césium $M^I[Ga_2I_7]$ 993

MONTEIL (Y.) et VINCENT (H.). Système ternaire phosphore rouge-soufre-sélénium. I. — Étude des coupes isoplèthes 1025

MONTEIL (Y.) et VINCENT (H.). Système ternaire phosphore rouge-soufre-sélénium. II. — Diagramme polythermique 1029

PAJONK (G.), TAGHAVI (M. B.) et TEICHNER (S. J.). Nouveau catalyseur au cuivre pour l'hydrogénation sélective en phase gazeuse du cyclopentadiène en cyclopentène 983

PALAVIT (G.) et NOËL (S.). Les sulfates acides de manganèse. Stabilité et réactivité de l'hydrogénosulfate à l'état solide. 1040

PAPAPIETRO (M.) et MONNIER (G.). Transport chimique à température constante du chrome sur le fer à l'aide d'une phase gazeuse à l'équilibre, influence des impuretés carbone etazote sur le processus réactionnel 1003

PETKOVIĆ (D. M.) et LAURENCE (G.J.). Thermodynamique des équilibres d'extraction. IV. — Extraction de l'acide nitrique et du nitrate d'uranyle par les dialkylsulfoxydes 949

PEZERAT (H.), LAGIER (J.-P.) et DUBERNAT (J.). Mise au point sur la structure des oxalates dihydrates de la série magnésienne 1000

RIZZI (M.), VANDAMME (R.) et CACHET (C.). Combustion des mélanges pentane-oxygène-chlore. Interprétation des résultats relatifs aux limites d'autoinflammation des mélanges pentane-oxygène-chlore 989

ROUILLARD (M.), GIULIERI (N.) et AZZARO (M.). Étude de séries homologues de phénothiazines et phénoxazines en spectrométrie d'émission photoélectronique induite par rayons X (ESCA) 1053

SABBAH (R.) et LAFFITTE (M.). Détermination des enthalpies de formation d'espèces moléculaires ou ioniques en solution à l'aide du calorimètre Tian-Calvet 1008

SALLER DUPIN (A. de) et DUGLEUX (P.). Étude des dihydrogénophosphates de sodium 1105

SUEUR (S.) et BREMARD (C.). Étude des réactions de l'hydroxo-tétranitronitrosyl ruthénate III avec l'acide 1,3-diméthyl barbiturique. Interconversion nitrosyl-nitrite 961

TAVERDET (J.-L.), CERUTTI (M.) et CAMELOT (M.). Contribution à l'étude du rôle d'un charbon actif dans la réaction de formation de $MoOCl_4$ à partir de MoO_2Cl_2 et de chlore 1079

THIEBAULT (C.), GUEN (L.), EHOLIE (R.) et FLAHAUT (J.). Contribution à l'étude du système ternaire Ga—Ge—Se.. 967

VEYSSIÈRE (M.-C.) et COINTOT (A.). Adsorption en phase gazeuse d'hydrocarbures et de leurs mélanges binaires par la zéolithe 5 A 1071

VIOSSAT (B.). Cinétique de décondensation du décavanadate par formation de complexe en milieu peu acide 1111

WEHRER (A.), DUVAL (X.) et WEHRER (P.). Caractères généraux de la cinétique de la décomposition thermique hétérogène du sous-oxyde de carbone 1099

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

L'ABBÉ (G.). Le rôle des aziridinones, thiaziridinimines et autres petits cycles ayant une double liaison exocyclique dans le comportement chimique des azotures 1127

VERKADE (P. E.). Études historiques sur la nomenclature de la chimie organique. XI. — Sur le procédé de Combes (1892) pour la nomenclature des composés acycliques « à fonction complexe » 1119

PAQUER (D.). Action des organo-magnésiens sur les composés thiocarbonylés (Mise au Point) 1439

ALEMANY (A.), FERNÁNDEZ ALVAREZ (E.) et MARTINEZ LÓPEZ (J. M.). Inhibiteurs d'enzymes. XV. — Préparation de (propargylamino méthyl)-3 indoles 1223

BATTESTI (P.), TOURÉ (K.) et SÉLIM (M.). Recherches sur des pyrazolo-pyridazines et pyrimido-pyridazines. III. — Synthèses de pyrazoles et mécanismes réactionnels 1263

BATTESTI (P.), TOURÉ (K.) et SÉLIM (M.). Recherches sur des pyrazolo-pyridazines et pyrimido-pyridazines. IV. — Synthèse et étude de dérivés des pyrazolopyridazines 1268

BENOIT (P.) et COLLIGNON (N.). Métallations par les *n*-butylcésium et -potassium en séries du thiophène et du furanne 1302

BERNARDINI (A.), VIALLEFONT (P.), DAUNIS (J). et ROUMESTANT (M.-L.). Étude de la synthèse et de la tautomérie de méthyl-3 *s*-triazolones-5 1191

BOUCHOULE (C.), CANESSON (P.) et BLANCHARD (M.). Propriétés catalytiques de la thorine : adsorption des acides et des esters; réactions de composés à hydrogène mobile 1243

CALINAUD (P.) et GELAS (J.). Recherches dans la série des acétals cycliques. XX. — Synthèse d'acétals cycliques d'alkyltriols et de leurs chlorhydrines 1228

CALINAUD (P.) et GELAS (J.). Recherches dans la série des acétals cycliques. XXI. — Étude spectrographique d'acétals cycliques d'alkyltriols 1237

CALMON (M.) et CALMON (J.-P.). Étude cinétique de la coupure de dicétones éthyléniques. V. — Mise en évidence d'un changement de mécanisme dans des solutions concentrées d'acides minéraux 1170

DAUPHIN (G.). Cyclisation de systèmes triéniques. IX. — Problèmes d'orientation et de sélectivité (note préliminaire) 1208

DAVY (H.) et VIALLE (J.). Thioaldéhydes par réaction de cycloaddition d'esters et de cétones acétyléniques avec des dithiole-1,2 thiones-3 non substituées en 5 (Lettre à la Rédaction) 1435

DREYFUS (T.) et MARÉCHAL (E.). Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. VI. — Synthèse et étude de monomères colorants insaturés dérivés de l'acrylamide 1196

DUBOIS (J.-É.) et PANAYE (A.). Système DARC. XVIII. — Théorie de génération-description. VII. — Représentation des complexes de coordination 1390

DUBOIS (J.-É.) et PANAYE (A.). Système DARC. XIX. — Théorie de génération-description. VIII. — Représentation des caténanes, rotaxanes et nœuds 1401

DUCHET (J. C.) et CORNET (D.). Hydrogénolyse du méthyl-1 époxy-1,2 cyclobutane sur catalyseurs métalliques I. — Nickel 1135

DUCHET (J. C.) et CORNET (D.). Hydrogénolyse du méthyl-1 époxy-1,2 cyclobutane sur catalyseurs métalliques. II. — Palladium 1141

ELKIK (E.) et IMBEAUX-OUDOTTE (M.). Formyl fluoro cétones et esters. I. — Préparation et dérivés acétylés.... 1165

ÉTIENNE (A.) et BONTE (B.). Sur quelques dioxo-2,4 triazines-1,3,5 1419

FILLIATRE (C.), LALANDE (R.) et POMETAN (J. P.). Décomposition du peroxyde de benzoyle en présence d'hétérocycles azotés N-alkylés et N-phénylés 1147

FILLIATRE (C.), LALANDE (R.) et POMETAN (J. P.). Application du système peroxyde de diacyle-hétérocycles N-substitués à la polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle 1152

FLAD (G.), SADOURIN (R.) et CHOVIN (P.). Sur de nouveaux époxydes 1347

FONTAINE (M.), RIVAT (C.), HAMET (C.), ROPARTZ (C.) et CAULLET (C.). Réduction électrochimique des immunoglobulines. Étude polarographique des IgA humaines. II. — Formes polymériques 1357

GEORGOULIS (C.) et VALERY (J.-M.). Contribution à l'étude des mécanismes de réactions entre composés oléfiniques, sels métalliques et halogènes. II. — Solvomercuration et iodo démercuration stéréospécifiques (Lettre à la Rédaction) 1431

GERMAIN (J.-E.) et PEREZ (R.). Ammoxydation catalytique des hydrocarbures et réactions apparentées. XIV. — Ammoxydation du propène sur les oxydes mixtes 1216

GESSON (J.-P.), JACQUESY (J.-C.), JACQUESY (R.) et JOLY (G.). Réactions en milieux hyperacides. XIII. — Isomérisation phénol-diénone et diénone-diénone. Mécanisme d'isomérisation de cations allyles en série stéroïde 1179

GRANGER (R.), ROBBE (Y.), CHAPAT (J.-P.), BITOUN (J.), TEROL (A.) et GUERRET (P.). Diméthyl-5,5 di(oxathiolanne-2',2" spiro)-1,3 cyclohexane. I. — Synthèse, structure et analyse conformationnelle..... 1201

GRANGER (R.), ROBBE (Y.), CHAPAT (J. P.), BITOUN (J.), TEROL (A.) et BELLY (A.). Diméthyl-5,5 di(oxathiolanne-2',2" spiro)-1,3 cyclohexane. II. — Étude structurale par RMN 1205

GRÉE (R.) et CARRIÉ (R.). Cycloadditions dipolaires 1,3. XXI. — Synthèse et configuration d'esters nitroniques .. 1314

GRÉE (R.) et CARRIÉ (R.). Cycloadditions dipolaires 1,3. XXII. — Addition des esters nitroniques aux oléfines α,β-diactivées. Étude expérimentale de l'approche du dipolarophile par le dipôle 1319

GRÉE (R.), TONNARD (F.) et CARRIÉ (R.). Cycloadditions dipolaires 1,3. XXIII. — Étude de l'approche du dipolarophile par le dipôle. Essai d'interprétation 1325

HAMON (J.-F.), WAKSELMAN (M.) et VILKAS (M.). Lactones phénoliques halométhylées, inhibiteurs bifonctionnels de protéases. III. — Réaction avec l'imidazole en milieu aqueux 1387

HOLAND (S.) et EPSZTEIN (R.). Recherches sur les α-glycols acétyléniques. VII. — Préparation de tosylates et d'éthers vinylacétyléniques 1367

JULIA (M.) et BADET (B.). Synthèse à l'aide de sulfones. VIII. — Synthèse d'aldéhydes ou de cétones par alkylation de carbanions β-carbonylés saturés ou éthyléniques masqués 1363

KELLER (G.) et FLEURY (J.-P.). Sur la réactivité de l'amino-5 cyano-4 triazole-1,2,3 vis-à-vis de réactifs électrophiles 1219

KIENNEMANN (A.) et KIEFFER (R.). Contribution à l'étude des trisdialcoylaminostibines. III. — Réactivité vis-à-vis de composés insaturés conjugués 1185

KOOSHA (K.), BERLAN (J.), CAPMAU (M.-L.) et CHODKIEWICZ (W.). Addition de cuprates sur des systèmes alléniques activés. I. — Nature des intermédiaires 1284

KOOSHA (K.), BERLAN (J.), CAPMAU (M.-L.) et CHODKIEWICZ (W.). Addition de cuprates sur des systèmes alléniques activés. II. — Stéréochimie. 1291

LE GOFFIC (F.), GALLIOT (C.) et GOUYETTE (A). Obtention de substances polycycliques par cyclisation d'alcools acétyléniques arylés 1343

LEGRAND (L.) et LOZAC'H (N.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXXVI. — Dihydro-2,3 imidazo[1,2-*c*]quinazolines et dihydro-3,4 2H-pyrimido[1,2-*c*]quinazolines .. 1411

LEGRAND (L.) et LOZAC'H (N). Composés sulfurés hétérocycliques. LXXVII. — Action du pentasulfure de phosphore ou du soufre sur les diaryl-1,3 dihydro-2,3 1*H*-quinazolinones 1415

LIMAROLA (G.), PETIT (F.) et EVRARD (M.). Synthèse et étude du mécanisme d'isomérisation en phase vapeur du (^{14}C)-3 bicyclo[3,2,1] octène-2 sur catalyseur acide supporté 1295

MARAZANO (C.) et LONGEVIALLE (P.). Préparation d'amino-1 stéroïdes et étude de leur fragmentation en spectrométrie de masse 1307

MARKARIAN (G.), RAGONNET (B.), SANTELLI (M.) et BERTRAND (M.). Effet de relais d'un cyclopropane dans la transposition homoallénylique 1407

MARONI (P.), CAZAUX (L.), GORRICHON (J. P.), TISNES (P.) et WOLF (J. G.). Stéréochimie de β-diols et de leurs dérivés cycliques. VIII. — Calcul empirique des déplacements chimiques dans CCl_4 en série oxo-2 dioxathiane-1,3,2 et application à l'analyse conformationnelle 1253

MARONI (P.), CAZAUX (L.), CHASSAING (G.), PREJZNER (I.) et TRANG (T. le). Stéréochimie de β-diols et de leurs derivés cycliques. IX — Spectres RMN de chloro-5 oxo-2 dioxathiannes-1,3,2. Effets du substituant chloré sur le déplacement chimique des protons 1258

MIGHRI (Z.) et RUMPF (P.). Recherches sur la chélation du calcium. II. — Acides hydroxyalcoyliminodiacétiques et méthoxyalcoyliminodiacétiques 1155

MIGHRI (Z.) et RUMPF (P.). Recherches sur la chélation du calcium. III. — Acides dihydroxyalcoyliminodiacétiques 1160

MILLOT (M.-C.), LESEC (J.), AUDEBERT (R.) et QUIVORON (C.). Polycondensats linéaires de dérivés *s*-triaziniques et de diamines. Préparation et propriétés 1380

MOREAU (J.-L.) et GAUDEMAR (M.). Réactivité des organométalliques issus des bromures α-acétyléniques vis-à-vis des bases de Schiff. III. — Étude de la stéréochimie 1211

MOREAU (J.-L.). Réactivité des organométalliques alléniques avec les dérivés carbonylés. III. — Réversibilité des condensations organozinciques 1248

MUNOZ (A.), GENCE (G.), KŒNIG (M.) et WOLF (R.). Le ligand hydroxyacide en hexacoordination du phosphore : conséquence de la géométrie octaédrique (Lettre à la Rédaction) 1433

PASTOR (G.), BLANCHARD (C.), MONTGINOUL (C.), TORREILLES (E.), GIRAL (L.) et TEXIER (A.). Synthèse de nouvelles 1 H, 3 H quinazolinediones-2,4 1331

PAULMIER (C.), AH-KOW (G.) et PASTOUR (P.). Diazotation d'amino-3 thiophènes. Synthèse des thiéno[3,2-*c*]- et thiéno[2,3-*c*]-furazanne N-oxydes. (Lettre à la Rédaction) 1437

POURCELOT (G.), VENIARD (L.) et CADIOT (P.). Sigmatropie 2-3 au niveau d'ylures de sulfonium du type propargylique et allénique. I. — Réaction à partir des sels de sulfonium insaturés 1275

POURCELOT (G.), VENIARD (L.) et CADIOT (P.). Sigmatropie 2-3 au niveau d'ylures de sulfonium du type propargylique et diénique 1,2-1,3. II. — Réaction à partir des sulfures insaturés et du diazométhane 1281

RASHKOV (I. B.), PANAYOTOV (I. M.) et TYUTYULKOV (N. N.). Adsorption de monomères avec des doubles liaisons conjuguées sur du graphite. II. — Étude théorique (LCAO — MO) de l'interaction d'hydrocarbures aromatiques avec du graphite et avec des composés d'insertion des métaux alcalins dans le graphite 1271

RAULT (J.), LIÉBERT (L.) et STRZELECKI (L.). Sur la synthèse de quelques mésogènes « dimérisés » 1175

RIAND (J.). Spectrométrie de masse. I. — Fragmentations induites par impact électronique d'α-tétralones 1339

RULL (T.) et LE STRAT (G.). Recherche dans la série des pyrazoles. I. — Étude de la formation du diphénylpyrazole-1,4 et des oligomères à cinq ou six noyaux en dérivant 1371

RULL (T.) et LE STRAT (G.). Sur les intermédiaires de synthèse isolés lors de la préparation des diphényl-1,3 et 1,5 pyrazoles 1375

SAINT-RUF (G.), CLÉMENT (M.) et COIC (J.-P.). Analogues *méso*-hétérocycliques du dihydro-9,10 anthracène. X. — Sur l'acétylation de la méthyl-10 phénoxarsine (Note de Laboratoire) 1361

SURZUR (J.-M.), STELLA (L.) et TORDO (P). Hétérocyclisations radicalaires de N-chloroamines éthyléniques. III. — Généralisation de la cyclisation radicalaire en milieu protonant 1425

SURZUR (J.-M.), STELLA (L.) et TORDO (P.). Réactivité du radical amine protoné : compétition entre la réaction d'Hofmann-Loeffler et la réaction d'hétérocyclisation radicalaire des N-chloroamines éthyléniques (Lettre à la Rédaction) 1429

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** .....

en préparation

ANNUAIRE
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
édition 1975

La nouvelle édition de l'Annuaire de la Société Chimique de France répond à un besoin certain puisqu'elle nous est réclamée tant par nos sociétaires que par les milieux industriels, universitaires et scientifiques de notre pays. Fondée en 1857, il y a cent dix-huit ans, la Société Chimique de France peut se flatter d'avoir évolué en même temps que la chimie française. Tous les chimistes, en France comme à l'Etranger, connaissent son action, ses manifestations, et ses publications ainsi que son effort de modernisation dans une discipline de plus en plus vaste.

L'Annuaire 1975 de la Société Chimique de France donnera, comme à l'accoutumée, tous les renseignements utiles sur chacun de ses membres. On y trouvera, à la suite des noms et diplômes universitaires, l'adresse personnelle et l'adresse professionnelle complète avec la fonction exercée. Dans la plupart des cas il est également fait mention du domaine de la chimie où le sociétaire situe ses activités principales : chimie organique, stéréochimie, terpènes, etc.

Administration - Rédaction - Publicité
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Téléphone : 033-20-78, 325-20-78

flammarion médecine-sciences

Appareils et méthodes en biochimie
P. KAMOUN
Professeur agrégé à l'Université de Paris V
pour les laborantins et techniciens de laboratoire.
"Grâce à une remarquable aptitude pédagogique, l'auteur rend facilement accessibles les notions biochimiques les plus complexes. Somme toute, un livre excellent qui rendra beaucoup de services".
(A. GAJDOS - Nouvelle Presse Médicale - juin 75)
1974 · 208 p. · 252 fig. · 45 F

●

Spectroscopie
D.H. WHIFFEN
Principes fondamentaux et techniques expérimentales essentielles - exemples d'applications en chimie.
1973 · 222 p. · 79 fig. · 41 F

●

Effets de solvant en chimie organique
Ch. REICHARDT
1971 · 180 p. · 23 fig. · 43 F

●

Biochimie générale
G. SCHAPIRA
1973 · 6e édition · 314 p. · 89 fig. · 41 F

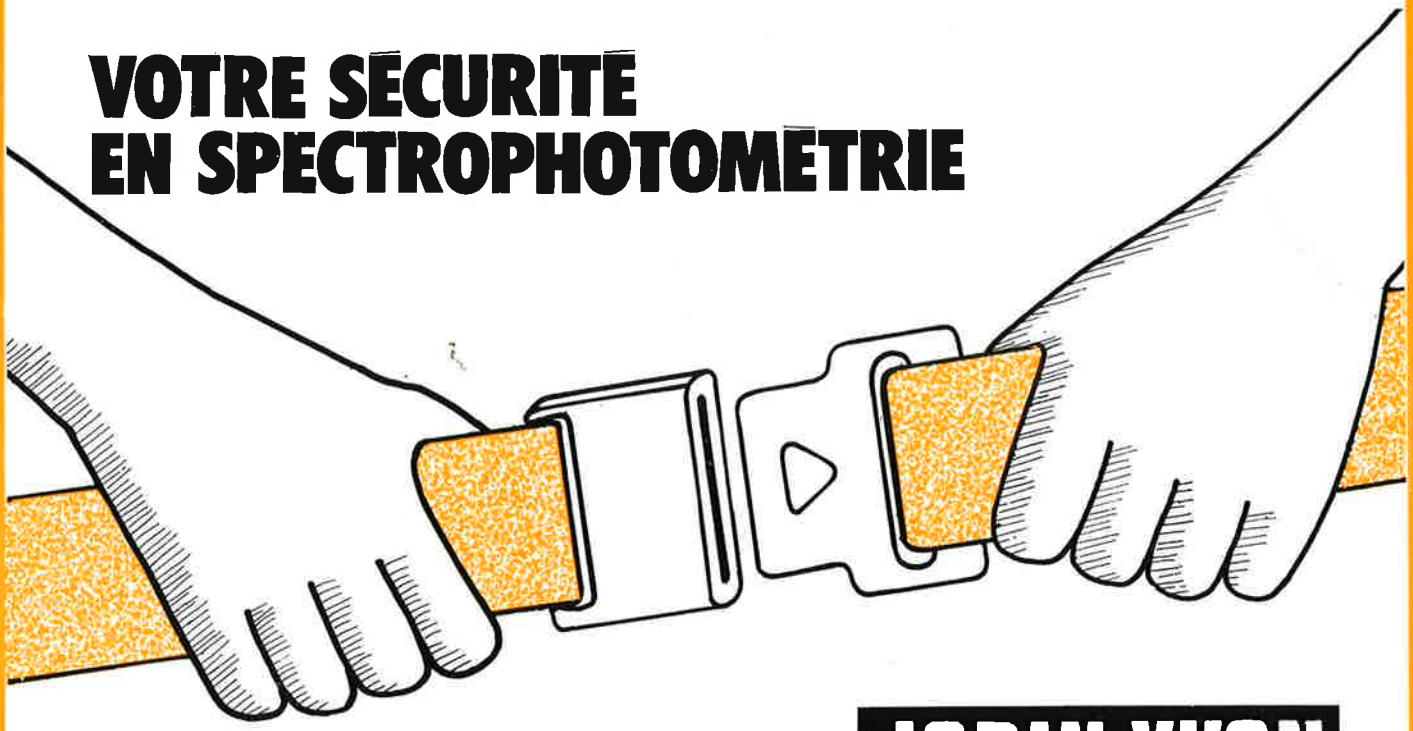
●

Biochimie
Bases moléculaires de la structure et des fonctions cellulaires
A.L. LEHNINGER
1973 · relié 883 p. · 413 fig. · 195 F

●

Catalogues et notices sur demande
20 rue de Vaugirard - 75006 Paris

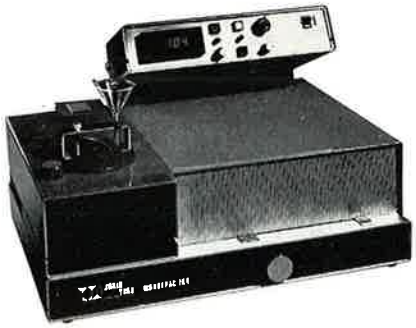
VOTRE SÉCURITÉ EN SPECTROPHOTOMÉTRIE



JOBIN YVON

la recherche. l'analyse. le controle en U.V. visible
résolus par
DUOSPAC 203. MONOSPAC 103 & 104

DUOSPAC 203
double faisceau 185 - 1000 nm
bande passante 0,1 nm - 0,5 nm - 2,5 nm
disperseur réseau holographique
lumière parasite 0,1% à 210 nm.
Nombreux accessoires.



MONOSPAC 104
simple faisceau 270 - 750 nm
bande passante 2,5 nm
lumière parasite 0,1% à 210 nm
disperseur réseau holographique
tarage automatique.
Nombreux accessoires.

MONOSPAC 103
simple faisceau 190 - 900 nm
bande passante 0,5 et 2,5 nm
lumière parasite 0,1% à 210 nm
disperseur réseau holographique
tarage automatique.
Nombreux accessoires.

Pub. Delage

Renseignements et documentation sur demande :

16-18, rue Canal, 91160 LONGJUMEAU
Tél. : 909.34.93 - Télex : JOBYVON 64882 F