

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 27609

(54) Complexes d'inclusion de l'acide 2-chloréthylphosphonique leur préparation et compositions régulatrices de la croissance des végétaux qui contiennent ces complexes.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 08 B 37/16; A 01 N 25/10, 57/20; C 07 F 9/38.

(22) Date de dépôt..... 26 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Hongrie, 28 décembre 1979, n° CI-2000.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 27 du 3-7-1981.

(71) Déposant : CHINOIN GYOGYSZER ES VEGYESZETI TERMEKEK GYARA R.T., résidant en Hongrie.

(72) Invention de : Jozsef Szejtli, Zsuzanna Budai, Magda Tetenyi, née Erdosi et Gabriella Pap, née Imrenyi.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention se rapporte à de nouveaux complexes d'inclusion de l'acide 2-chloréthylphosphonique, à leur préparation, à des compositions régulatrices de la croissance des végétaux qui contiennent ces complexes en tant que substances actives et à un procédé pour la régulation de la croissance des végétaux par utilisation desdites compositions.

Les complexes d'inclusion selon l'invention sont des complexes de l'acide chloréthylphosphonique et de l'alpha-, de la bêta- et/ou de la gamma-dextrine.

L'éthylène appartient à la classe des hormones végétales d'origine naturelle. A une concentration de 0,02 à 1 ppm, l'éthylène est capable d'inhiber la croissance des tiges, d'exercer des effets défoliants et d'accélérer la maturation de fruits, etc. [Osborne, J. Plant Growth Regulators, S.C.I. Monograph n° 31 page 236, (1968)]7.

Toutefois, l'utilisation de l'éthylène gazeux s'accompagne d'un certain nombre de difficultés techniques, de sorte que ce gaz n'est pas utilisé dans la pratique. La préparation du complexe de l'éthylène et de l'alpha-cyclodextrine a été décrite par Cramer et Henglein en 1957 [Chem. Ber. 90, 2572 (1957)]7.

Dans la demande de brevet japonais publiée sous n° 75/58.226, on décrit un complexe de 0,7 mole d'éthylène par mole d'alpha-cyclodextrine; selon cette demande de brevet, ce complexe permet d'écourter la durée de maturation de la tomate d'environ 4 jours. Du fait que ce complexe contient environ 0,7 mole d'éthylène par mole de cyclodextrine, ce qui correspond à une teneur en éthylène de 2% seulement, la préparation de ce complexe ne présente qu'un intérêt théorique et dans la pratique l'éthylène ne peut pas être utilisé sous cette forme.

En effet, dans la pratique, lorsqu'on recherche l'activité de l'éthylène, on utilise des composés qui libèrent cet hydrocarbure par décomposition à la surface des végétaux ou à l'intérieur des cellules. L'acide 2-chloréthylphosphonique constitue un tel composé, d'application extrêmement étendue.

Lors de la décomposition par l'eau, cet acide libère de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphorique et de l'éthylène gazeux. La décomposition ne peut se produire qu'à un pH supérieur à 3,5. Les produits du commerce sont des mélanges qui contiennent des produits d'accompagnement variés et de l'eau. La composition la plus courante est une solution aqueuse contenant environ 40% d'acide 2-chloréthylphosphonique.

Lorsqu'on l'applique par pulvérisation sur les végétaux à une dilution appropriée, l'acide 2-chloréthylphosphonique intensifie la respiration, accroît l'activité de chlorophyllase, diminuant ainsi la teneur en chlorophylle des feuilles et exerçant une activité de défoliation.

Pour protéger le composé contre la décomposition, on règle le pH des concentrés d'acide 2-chloréthylphosphonique du commerce à 2 environ. Cette basse valeur de pH présente des inconvénients à l'application (corrosion), et également dans les effets en ce que le composé pénétrant dans la plante n'exerce pas seulement un effet local : il est absorbé et, à la suite d'un effet systémique, son activité peut encore être observée l'année suivant l'application, au cours de laquelle il endommage les bourgeons.

La présente invention est basée sur la découverte que l'acide 2-chloréthylphosphonique forme avec les cyclodextrines des complexes d'inclusion cristallisés qu'on peut conserver à l'état pulvérulent sans aucun inconvénient et qu'on peut dissoudre juste avant l'application par pulvérisation. Les complexes d'inclusion selon l'invention peuvent également être utilisés sous forme de poudres fines à épandre. Dans un tel cas, le complexe, sous la forme cristallisée, est doté d'un effet prolongé.

La teneur en acide 2-chloréthylphosphonique des complexes d'inclusion selon l'invention représente de 10 à 30%.

Dans tout ce qui suit, pour des raisons de simplicité et de commodité, l'acide 2-chloréthylphosphonique sera désigné sous le nom de "ethrel".

Les complexes ethrel-cyclodextrine selon l'invention ne diffèrent pas seulement du complexe éthylène-cyclodextrine connu antérieurement par la teneur plus forte en éthylène. La différence fondamentale réside en ce que le complexe ethrel-cyclodextrine manifeste ses effets par une voie biologique; lorsqu'on l'applique à la surface de la plante vivante, le complexe pénètre et est transporté dans les tissus et les organes de la plante, et au pH des cellules, il y a dégagement de l'éthylène gazeux,

c'est-à-dire du corps qui exerce réellement l'activité hormonale régulatrice de croissance. Le complexe connu éthylène-cyclodextrine stimule la maturation des tomates et des bananes cueillies avant maturation en libérant par décomposition de l'éthylène dans une enceinte fermée. Cette formation d'éthylène est extrêmement rapide, il apparaît des concentrations locales très fortes en éthylène et il se produit des pertes importantes. Par contre, à partir du complexe ethrel-cyclodextrine selon l'invention, l'éthylène est libéré en au moins deux étapes : dans la première étape, il y a libération de l'ethrel à partir du complexe ethrel-cyclodextrine et dans la deuxième étape il y a libération d'éthylène à partir de l'ethrel. Cette dernière étape assure un retard et également un effet de longue durée de l'éthylène, ce qui est important du point de vue de la réaction de réponse biologique. Le domaine d'application du complexe ethrel-cyclodextrine n'est nullement limité à la stimulation de la maturation lors d'un stockage (la libération d'une forte concentration d'éthylène dans une enceinte de stockage fermée); par un choix approprié du mode et de la période d'application, on peut l'utiliser dans des applications variées (par exemple la régulation de la floraison complète et du mécanisme de formation de la récolte chez une plante vivante en croissance).

L'invention comprend également un procédé de préparation d'un complexe d'inclusion de l'acide 2-chloréthylphosphonique et de la cyclodextrine. Ce procédé se caractérise en ce que l'on fait réagir l'acide 2-chloréthylphosphonique avec l'alpha-, la bêta- et/ou la gamma-cyclodextrine ou un mélange d'une ou plusieurs de ces cyclodextrines avec une dextrine linéaire et/ou de l'amidon partiellement décomposé.

On peut opérer avantageusement en ajoutant une solution de l'acide 2-chloréthylphosphonique dans l'eau ou dans un mélange d'eau et d'un solvant organique miscible à l'eau à des cyclodextrines ou à un mélange de cyclodextrines et de dextrines linéaires ou à une solution aqueuse de ces composés. Parmi les solvants, on préfère les alcools inférieurs et les cétones.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

Exemple 1Procédé de préparation d'un complexe de l'alpha-cyclodextrine et de l'acide 2-chloréthylphosphonique

- On prépare une solution aqueuse à 50% d'alpha-cyclodextrine dans l'eau distillée à chaud (70-80°C). On ajoute sous agitation vigoureuse un volume égal d'une solution à 40% d'acide chloréthylphosphonique (produit du commerce vendu sous la marque Rol-Fruct par la firme Chinoïn). On refroidit la solution à l'aide d'eau glacée toujours sous agitation et on laisse le mélange reposer au réfrigérateur pendant une nuit. On filtre les petits cristaux qui se sont séparés et on les sèche à l'exsiccateur sous vide, sur potasse caustique pendant 2 jours. Le produit sec obtenu dans ces conditions présente une nuance légèrement verdâtre, il est facile à pulvériser, donne alors une poudre blanche consistant en petits cristaux. Rendement : 104% (par rapport à la quantité d'alpha-cyclodextrine mise en oeuvre). Ce produit est le complexe de l'alpha-cyclodextrine et de l'acide chloréthylphosphonique.
- Teneur en ions chlorure libres (selon Volhard) : 0%
- Teneur en chlore combiné : 7,03% (selon Volhard, après chauffage à l'ébullition avec une solution N d'hydroxyde de potassium pendant 1 heure).
- 7,03% de Cl \longrightarrow 5,55% d'éthylène \longrightarrow 28,6% d'acide 2-chloréthylphosphonique \longrightarrow 2,7 moles/mole d'alpha-cyclodextrine.

- Sur la base de la teneur en éthylène : on a déterminé la quantité d'éthylène dégagée à l'état gazeux par des mesures de cinétique de réaction à l'aide d'un appareil de Warburg. Le résultat moyen obtenu dans des mesures répétées est de 745 microlitres d'éthylène pour 20 mg du complexe.
- 745 microlitres d'éthylène/20 mg de complexe \longrightarrow 4,6% d'éthylène.
- Ce résultat correspond à 23% d'acide 2-chloréthylphosphonique incorporé (2 moles/mole). En admettant cette proportion de 2 moles d'acide 2-chloréthylphosphonique incorporée par mole d'alpha-cyclodextrine, le rendement obtenu représente 80,2% du rendement théorique.

Le diagramme de diffraction de rayons X de l'alpha-cyclodextrine

5 en poudre diffère nettement de celui du complexe de l'alpha-cyclodextrine et de l'acide 2-chloréthylphosphonique. Le diagramme de l'alpha-cyclodextrine présente des pics de réflexion nets aux valeurs de $2\theta = 11,7, 12,3, 13,5, 14,3, 21,8$ alors que le diagramme du complexe d'alpha-cyclodextrine et d'acide 2-chloréthylphosphonique ne présente qu'un maximum de réflexion important à 20° .

10 A partir de la quantité d'éthylène dégagée dans l'appareil de Warburg en fonction du temps, on peut calculer les constantes de vitesse de réaction du premier ordre caractéristiques de la cinétique de décomposition de l'acide 2-chloréthylphosphonique. Ces constantes sont rapportées dans le tableau I ci-après. Les résultats rapportés dans le tableau II montrent que, dans une solution aqueuse homogène, la cyclodextrine accélère notablement la formation d'éthylène.

Tableau I

	Temp., °C	pH	k (mn ⁻¹)
5	27	6,64	9,2 x 10 ⁻⁵
		8,04	36,8 x 10 ⁻⁵
		11	138,2 x 10 ⁻⁵
10	37	6,64	3,3 x 10 ⁻⁴
		8,04	13,8 x 10 ⁻⁴
		11	57,8 x 10 ⁻⁴
15	47	6,64	1,4 x 10 ⁻³
		8,04	6,0 x 10 ⁻³
		11	24,4 x 10 ⁻³

Tableau II

	Temp., °C	pH	α -CD-CEPA k (mn ⁻¹)	CEPA k' (mn ⁻¹)	k/k'
20	27	6,64	9,2 x 10 ⁻⁵	7,6 x 10 ⁻⁵	1,21
		8,04	36,8 x 10 ⁻⁵	26,9 x 10 ⁻⁵	1,36
		11	138,2 x 10 ⁻⁵	86,0 x 10 ⁻⁵	1,60

25

30

CEPA = acide 2-chloréthylphosphonique

Exemple 2Préparation d'un complexe de la bêta-cyclodextrine et
de l'acide 2-chloréthylphosphonique

5 On prépare une solution à 30% de bêta-cyclodextrine dans l'eau dis-
tillée à chaud (80-90°C). On ajoute à cette solution encore chaude, sous
agitation vigoureuse, un volume égal d'une solution à 40% d'acide 2-
chloréthylphosphonique (produit du commerce Rol-Fruct de la firme Chi-
10 noin). On refroidit la solution obtenue au bain d'eau glacée sous agita-
tion constante puis on laisse au repos pendant une nuit au réfrigérateur;
la solution s'est alors transformée en une suspension cristalline épaisse.
On filtre le complexe qui a précipité à froid, on lave avec les liqueurs-
mères froides et on sèche à l'exsiccateur sous vide sur potasse caustique.
15 Le séchage demande 2 à 3 jours et peut être accéléré par un broyage. On
obtient un produit verdâtre qu'on peut broyer facilement et qui, à l'état
pulvérulent est constitué de petits cristaux.

Rendement : 60 à 70% par rapport à la bêta-cyclodextrine mise en oeuvre.

On a déterminé la teneur en acide 2-chloréthylphosphonique du com-
plexe bêta-cyclodextrine-acide 2-chloréthylphosphonique obtenu ci-dessus
par titrage argentimétrique de la teneur en chlorure selon Volhard et on
20 a déterminé la quantité d'éthylène formée par décomposition du complexe
(selon Warburg). La solution aqueuse du complexe ne contient pas d'ions
chlorure (selon Volhard); la teneur en chlore combiné de l'acide 2-chlor-
éthylphosphonique est déterminée selon Volhard après chauffage à l'ébul-
lition avec une solution N d'hydroxyde de potassium pendant 15 mn.
25 3% de chlore \longrightarrow 2,4% d'éthylène \longrightarrow 12% d'acide
2-chloréthylphosphonique \longrightarrow 1,15 moles d'acide 2-chloréthyl-
phosphonique par mole de bêta-cyclodextrine. La quantité d'éthylène for-
mée par décomposition correspond également à une proportion de 1,2 moles
30 d'acide 2-chloréthylphosphonique incorporée par mole de bêta-cyclodex-
trine.

Exemple 3Préparation d'un complexe de la gamma-cyclodextrine et
de l'acide 2-chloréthylphosphonique

- A une solution aqueuse chaude (70-80°C) de gamma-cyclodextrine à 30%, on ajoute sous agitation, comme dans les exemples précédents, un volume égal d'une solution à 40% d'acide 2-chloréthylphosphonique (Rol-Fruct de la firme Chinoïn). On refroidit la solution claire dans l'eau glacée et on abandonne au réfrigérateur pendant une nuit. On filtre le produit qui a précipité et on le sèche à l'exsiccateur pendant 2 jours sous vide. Le produit sec présente une nuance verdâtre; après broyage en poudre, il est constitué de cristaux blancs. Rendement : 65% par rapport à la gamma-cyclodextrine mise en oeuvre. Ce produit est le complexe de la gamma-cyclodextrine et de l'acide 2-chloréthylphosphonique.
- Teneur en acide 2-chloréthylphosphonique :
Teneur en chlorure libre selon Volhard : 0%
Teneur en chlore combiné selon Volhard après chauffage à l'ébullition pendant 1 heure avec de l'hydroxyde de potassium :
- 5,3% de Cl \longrightarrow 4,3% d'éthylène \longrightarrow 21,2% d'acide 2-chloréthylphosphonique, soit 2,4 moles par mole.

Exemple 4

- On prépare à partir de l'amidon, de manière connue en soi, un mélange brut de cyclodextrines à l'aide d'une enzyme cyclodextrine-trans-glucosylase elle-même obtenue par culture de *Bacillus macerans*.

- Le mélange brut obtenu contient environ 40 à 80% d'amidon partiellement décomposé, dextrines linéaires, 38 à 42% de bêta-cyclodextrine, 2 à 10% d'alpha-cyclodextrine et 4 à 10% de gamma-cyclodextrine. La composition moyenne du mélange correspond à 2 parties d'alpha-cyclodextrine et 2 parties de gamma-cyclodextrine pour 6 parties de bêta-cyclodextrine.

- On prépare ensuite le complexe de l'acide 2-chloréthylphosphonique et de ce mélange de conversion brut : on prépare une solution aqueuse à 30% du mélange de conversion brut à 50°C; on ajoute une solution à 40% d'acide 2-chloréthylphosphonique; cette quantité correspond à 20 à 30% des cyclodextrines totales. On abandonne au réfrigérateur pendant une nuit puis on termine comme dans les exemples précédents. Le complexe de l'acide 2-chloréthylphosphonique et des diverses cyclodextrines précipite avec une partie des dextrines linéaires. Le produit contient 18% d'acide 2-chloréthylphosphonique.

Exemple 5

On sépare l'amidon partiellement décomposé et les dextrines linéaires formées dans le cours de la préparation de la bêta-cyclodextrine par précipitation. On fait cristalliser le résidu; les liqueurs-mères de la première cristallisation contiennent l'alpha-, la bêta- et la gamma-cyclodextrines en proportions à peu près égales. Jusqu'à maintenant, ce produit n'avait pas d'utilisation et était rejeté. Maintenant, conformément à l'invention, on peut l'utiliser pour la préparation d'un complexe d'inclusion de l'acide 2-chloréthylphosphonique et de cyclodextrines.

Les liqueurs-mères de la première cristallisation de la bêta-cyclodextrine sont évaporées sous vide jusqu'à une teneur en matières sèches de 20%. A 100 l de ces liqueurs-mères concentrées, on ajoute 15 l d'une solution d'acide 2-chloréthylphosphonique (à 40% en poids de matières sèches). On refroidit le mélange sous agitation et on laisse reposer pendant une nuit. On filtre le produit qui a précipité et on le sèche. On obtient 21 kg d'un produit pulvérulent blanc qui contient 20,2% d'acide 2-chloréthylphosphonique.

Exemple 6

Accélération de la maturation du poivron rouge par
un complexe d'ethrel et de cyclodextrine

Le complexe d'ethrel et de cyclodextrine peut être utilisé avec succès pour accélérer la maturation du poivron rouge : en effet, en raison du dégagement lent et de longue durée de l'éthylène, le complexe assure l'harmonie de la valeur économique et de la valeur biologique du produit dans le cours de la maturation. Lorsqu'on utilise l'éthylène pour accélérer la maturation, les propriétés biologiques (coloration, taux de germination) laissent fréquemment à désirer. Cet effet secondaire indésirable peut être amoindri par utilisation du complexe selon l'invention qui provoque également une plus forte accélération de la maturation

Tableau

	<u>Teneur en colorant (pigment),%</u>
3 l/ha d'ethrel	86
3 l/ha d'un complexe ethrel-cyclo-	
5 dextrine	120

Un autre avantage résultant de l'utilisation du complexe ethrel-cyclodextrine selon l'invention réside dans les économies de substance active. En outre, l'effet bénéfique direct de la cyclodextrine se manifeste par l'augmentation de la récolte.

Exemple 7

Régulation de la germination de graines de céleri revêtues
par un complexe d'ethrel et de cyclodextrine

Le complexe peut être utilisé avantageusement - soit seul soit avec d'autres régulateurs de la croissance des végétaux - pour stimuler la germination et accroître le taux de germination de graines de céleri revêtues présentant une faible capacité de germination et également pour parvenir à un état uniforme de la culture. Les graines de céleri sont revêtues par mélange avec environ 0,5% du complexe ethrel-cyclodextrine selon l'invention dans une cuvette à dragéifier de type courant. Les graines revêtues dans ces conditions peuvent être conservées dans des circonstances appropriées pendant plusieurs mois sans aucune diminution du dégagement d'éthylène. Un autre avantage de l'utilisation du complexe pour le revêtement des graines réside en ce que, contrairement à l'ethrel qui est appliqué à bas pH, il ne provoque pas de corrosion des appareils.

On savait déjà (T.H. Thomas - N.L. Biddington - D. Palevich : Improving the performance of pelleted celery seeds with growth regulator treatments, Acta Hort. Tech. Commun, ISHS., The Hague, 1978, 83:235 - 243) que la germination des graines de céleri pouvait être accélérée par un traitement combiné effectué avec plusieurs hormones de croissance. Ces traitements, comportant le trempage habituel réalisé avec de l'acide gibberelinique et de l'ethrel pendant 48 heures, et suivi d'un séchage et d'un revêtement dans une cuve à dragéifier, sont longs et

pénibles.

L'utilisation du complexe selon l'invention (addition du complexe à la matière de revêtement, revêtement de la graine et germination subséquente de la graine revêtue dans une solution d'acide gibberelinique) rend les opérations beaucoup plus simples.

Exemple 8 a

On fait germer des graines de céleri revêtues d'un complexe d'ethrel et de cyclodextrine dans une solution aqueuse à 100 ppm d'acide gibberelinique dans une boîte de Pétri à l'obscurité à 25°C. Le pouvoir de germination et le taux de germination % sont rapportés dans le tableau ci-après

		<u>Nombre de jours</u>		
		8	12	20
	graines de céleri nues	-	-	-
15	graines de céleri nues + acide gibberelinique	60	60	60
	dragées de céleri normales	-	-	-
	dragées de céleri normales + acide gibberelinique	-	-	-
	dragées de céleri revêtues d'un complexe d'ethrel et de cyclodextrine	-	-	-
20	dragées de céleri revêtues par un complexe d'ethrel et de cyclodextrine et traitées par l'acide gibberelinique	10	20	20

Exemple 8 b

On sèche des graines de céleri revêtues d'un complexe d'ethrel et de cyclodextrine à l'étuve à vide à 100°C; la dragée perd 50% de sa teneur habituelle en humidité. Les dragées traitées dans ces conditions sont soumises à germination dans une boîte de Pétri à 25°C à l'obscurité dans une solution aqueuse à 100 ppm d'acide gibberelinique. Dans ces conditions, on constate une amélioration du taux de germination % et du pouvoir de germination.

		<u>Nombre de jours</u>		
		8	12	20
	dragées d'ethrel-cyclodextrine sans séchage + acide gibberelinique	10	20	20

Tableau (suite.)

		Nombre de jours		
		8	12	20
dragées d'ethrel-cyclodextrine séchées				
5	à 100°C + acide gibberelinique	10	40	40

Pour mettre en évidence l'effet de l'éthylène provenant d'un complexe de l'acide 2-chloréthylphosphonique et de cyclodextrine (en abrégé ci-après "complexe"), on a procédé aux essais biologiques ci-après :

- 10 1) on a mesuré la production endogène d'éthylène des tissus végétaux par le procédé décrit dans Tétényi, Bot. Köz. 62:2, 89-94, (1977). On a fait germer des graines de *Pisum sativum* L. cv (Rajna nain) désinfectées par le peroxyde d'hydrogène à 27°C en 48 heures à l'obscurité. Pour l'essai, on isole les hypocotyles acotylédones et on en place 10
- 15 dans une fiole contenant une bande de papier-filtre humide et la plante soumise aux essais. Les fioles sont fermées deux fois par des bouchons de caoutchouc et des échantillons d'1 ml de l'éthylène gazeux formé dans cette enceinte fermée en 24 heures sont injectés directement dans un chromatographe en phase gazeuse.

- 20 Les mesures sont effectuées dans un chromatographe en phase gazeuse type Jeol 810 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions opératoires sont les suivantes : dimension de la colonne : diamètre 3 mm, hauteur 3 m, verre, colonne garnie de DEGS à 10%, Chrom W, dimension de particule 177-250 microns. Température : 50°C dans la colonne, 130°C dans le bloc d'injection; 100°C au détecteur. Gaz véhicule :
- 25 N₂, vitesse : 20 ml/mn. L'éthylène gazeux dégagé par la plante est identifié et mesuré à l'aide d'un étalon d'éthylène obtenu à partir d'une bouteille et qui sert à établir une courbe d'étalonnage.

- 30 On utilise dans l'essai des échantillons traités au préalable par trois modes opératoires différents : les germes témoins sont placés directement dans les boîtes sans aucun traitement (A). D'autres germes sont roulés dans les cristaux du complexe puis placés dans les boîtes avec la substance adhérant sur les germes (B). Les troisièmes échantillons sont les cristaux du complexe adhérant au papier-filtre humide (C).

Seul l'échantillon de gaz prélevé dans l'espace d'air des germes traités par le complexe en poudre donne un pic correspondant à l'éthylène (38 à 40 C_2H_2 /10 germes, 24 heures). Ce résultat prouve que le complexe a pénétré dans les tissus vivants sous forme solide ou dissoute ou sous forme de solution de l'acide 2-chloréthylphosphonique libéré et qu'il s'est formé de l'éthylène dans les tissus aux conditions physiologiques et aux pH particuliers qui y règnent.

2) L'un des effets les plus caractéristiques exercés par l'éthylène sur les végétaux est l'abscission. On procède à l'essai d'abscission ci-après : on cultive des plants de haricots *Phaseolus vulgaris* L. cv. "Juliska" dans une "phytobox" dans des conditions usuelles (lampe fluorescente Flar Floralux Fx, 4.000 lux, photopériode 12 heures) dans des récipients en matière plastique de 10 x 10 cm (trois plants par récipient). On décapite les plants puis on applique le complexe en poudre fine sur les feuilles du feuillage primaire dressé sur les racines. Chacune des feuilles porte donc la substance active qui adhère à sa surface. On utilise comme végétaux témoins des végétaux portant une feuille de feuillage primaire et qu'on immerge dans l'eau (non traitée) ou dans une solution de 2-CEPA. Les plants sont ensuite maintenus dans la phytobox. 36 heures plus tard, seuls les plants traités par le complexe présentent une abscission de 100%. Les feuilles des plants témoins ne tombent pas.

Les résultats obtenus ci-dessus montrent que le complexe pénètre en quelque sorte au travers de la surface de la feuille et est transporté dans d'autres parties appropriées de la plante (feuilles-tiges) et que l'éthylène libéré dans les tissus au pH des cellules provoque l'abscission.

Dans l'essai témoin effectué avec un plant immergé dans une solution de 2-CEPA, on ne constate pas d'abscission. Ce résultat montre que l'application du complexe selon l'invention en poudre conduit à un effet de l'éthylène supérieur à celui observé lorsqu'on applique le 2-CEPA sur les feuilles par immersion dans une solution (on notera que la concentration de 10^{-2} de la solution de 2-CEPA est la concentration maximale à laquelle on puisse soumettre les tissus des feuilles sans provoquer de dégâts).

Revendications

1. Le complexe d'inclusion de l'acide 2-chloréthylphosphonique et de l'alpha-, la bêta- et/ou la gamma-cyclodextrine.

5 2. Complexe d'inclusion de l'acide 2-chloréthylphosphonique et de l'alpha-cyclodextrine selon la rev. 1, caractérisé en ce qu'il contient de 20 à 30% en poids d'acide 2-chloréthylphosphonique.

3. Complexe d'inclusion de l'acide 2-chloréthylphosphonique et de la bêta-cyclodextrine selon la rev. 1, caractérisé en ce qu'il contient de 10 à 15% d'acide 2-chloréthylphosphonique.

10 4. Complexe d'inclusion de l'acide 2-chloréthylphosphonique et de la gamma-cyclodextrine selon la rev. 1, caractérisé en ce qu'il contient de 20 à 30% en poids d'acide 2-chloréthylphosphonique.

15 5. Procédé pour la préparation de complexes d'inclusion cristallisés de l'acide 2-chloréthylphosphonique, ce procédé se caractérisant en ce que l'on fait réagir l'acide 2-chloréthylphosphonique avec l'alpha-, la bêta- et/ou la gamma-cyclodextrine ou un mélange d'une ou plusieurs de ces cyclodextrines avec des dextrines linéaires et/ou de l'amidon partiellement décomposé.

20 6. Procédé selon la rev. 5, caractérisé en ce que l'on ajoute une solution aqueuse de l'acide 2-chloréthylphosphonique aux cyclodextrines ou au mélange de cyclodextrines et de dextrines linéaires éventuellement en solution aqueuse.

25 7. Procédé selon la rev. 5, caractérisé en ce que l'on ajoute une solution de l'acide 2-chloréthylphosphonique dans un mélange d'eau et d'un solvant organique miscible à l'eau aux cyclodextrines ou à un mélange de cyclodextrines et de dextrines linéaires éventuellement en solution aqueuse.

8. Procédé selon la rev. 7, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que solvants des alcools inférieurs et/ou des cétones.

30 9. Composition régulatrice de la croissance des végétaux caractérisées en ce qu'elles contiennent en tant que substance active un complexe d'inclusion selon l'une quelconque des rev. 1 à 4 contenant de 10 à 30% en poids d'acide 2-chloréthylphosphonique, avec de l'eau en tant que diluant.

10. Procédé pour la régulation de la croissance des végétaux caractérisé en ce que l'on utilise à cet effet une substance active consistant en un complexe d'inclusion selon l'une quelconque des rev. 1 à 4.