

- 53 **Assemblée générale annuelle**
- 53 Renseignements divers
- 53 Programme général
- 54 Tableau synoptique des conférences et communications
- 55 Liste des conférences et communications classées par Division
- Résumés des conférences et communications :
 - 62 de la Division de chimie analytique
 - 65 de la Division de chimie organique
 - 81 de la Division de chimie physique et minérale
 - 103 de la Division de l'enseignement de la chimie
- 105 **Réunions**
 - Séances de la Section de Lyon des jeudi 10 et 17 mai 1973
 - Séance de la Section de Toulouse du vendredi 18 mai 1973
- 105 **Communiqués S.C.F.**
 - Division de chimie organique : Journées d'Orsay 1973
 - Division de chimie analytique : Journées d'électrochimie 1973
- 105 **Nouveaux Membres**
- 106 **Demandes et offres diverses**
- 107 **Sommaires des fascicules du mois d'avril 1973 du Bulletin de la S.C.F.**

Assemblée générale annuelle

Marseille, 23, 24, 25 mai 1973

Renseignements divers

L'Assemblée annuelle 1973 se tiendra dans les locaux du Centre Saint-Jérôme de l'Université de Provence, 13013 Marseille.

Accueil

Les congressistes arrivant par train, avion ou voiture particulière pourront obtenir tous renseignements à l'Office d'information de la gare Saint-Charles (Tél. 50.19.58, poste 11.188); une permanence S.C.F. y fonctionnera en outre le mardi 22 mai de 14 h à 24 h et le mercredi 23 de 6 h à 14 h.

Le Secrétariat de l'Assemblée fonctionnera à partir du mercredi 23 mai à 7 h 30, à la Salle des Actes du Centre Saint-Jérôme de l'Université de Provence (Tél. 50.31.61, poste 611). Les congressistes sont priés de s'y présenter dès leur arrivée, en particulier pour y retirer leurs porte-documents.

Moyens d'accès à l'arrivée

Route. Pour les congressistes qui n'auraient pas reçu de plan d'accès à Saint-Jérôme, il est conseillé de s'adresser à l'Office d'information de la gare Saint-Charles (voir ci-dessus) (accès direct par l'autoroute A-7, sortie gare Saint-Charles).

Rail et Air. Accueil à l'Office d'information de la gare Saint-Charles. La gare Saint-Charles est le terminus des cars provenant de l'aéroport de Marseille-Marignane.

Transports journaliers

Des cars assureront le transport des congressistes depuis le centre-ville vers Saint-Jérôme; ils stationneront : Quai des Belges : immeuble faisant l'angle Quai des Belges-Canebière, à droite en descendant la Canebière. Départ 8 heures.

Gare Saint-Charles : se renseigner éventuellement à l'Office d'information de la gare sur le lieu exact de départ. Départ 8 h 15.

Des cars seront mis à la disposition des participants tous les soirs après les réunions.

Le Centre Saint-Jérôme est en outre desservi par la ligne d'autobus n° 34 (départ cours Joseph-Thierry en haut de la Canebière).

Le prix du trajet en taxi centre ville-Saint-Jérôme est de l'ordre de 8 F.

Repas au restaurant universitaire

Le restaurant accueillera les congressistes sous réserve d'inscription préalable au Secrétariat de l'Assemblée. Les portes du restaurant ferment à 13 heures.

Courrier et téléphone

3 levées par jour depuis le Centre Saint-Jérôme. Les participants peuvent se faire adresser leur courrier à : Université de Provence (Centre Saint-Jérôme), Assemblée annuelle S.C.F. 13397, Marseille Cédex 4. Tél. (91) 50.31.61 (poste 611).

Recommandations aux auteurs de communications

Les diapositives projetées devront correspondre au format 5 × 5 et être numérotées. Pour éviter tout retour en arrière il est recommandé de reproduire en double exemplaire les diapositives identiques qui doivent être projetées

en deux instants de la communication. Le temps prévu pour chaque communication ne peut en aucun cas dépasser 15 minutes.

Programme des membres associés

Mercredi 23 mai

Matinée : visite commentée de Marseille en autocar. *Après-midi :* excursion en mer, visite du port, du château d'If, de l'Île du Frioul, de la Baie de Marseille.

Jeudi 24 mai

Après-midi : excursion en car : Saint-Rémy-de-Provence (Les Antiques, Glanum), les Baux-de-Provence.

Vendredi 25 mai

Matinée : visite commentée du Vieil Aix.

Samedi 26 mai

Possibilité, si le nombre de participants est suffisant, d'organiser une excursion en car à Cassis avec retour à Marseille en bateau, par les calanques (durée une journée).

Programme général

Mercredi 23 mai

9 h 15, Assemblée générale. (Amphi. Pythéas)
Allocution de M. le Recteur de l'Académie d'Aix-Marseille.
Rapport moral du Président.
Approbation des comptes de l'exercice 1972.
Remise des prix aux lauréats de la Société Chimique de France.

11 h 15, Conférence plénière de M. F. A. Cotton (Texas University) :
Métaux carbonyles polynucléaires stéréochimiquement non-rigides.

14 h 15, Séances de communications.
16 h 30, Conférence de la Division de chimie analytique, par M. R. L. Biltonen (Baltimore) :
Use of thermodynamic methods in studying ligand-bindings to macromolecule.
Conférence de la Division de chimie physique et chimie minérale par M. C. B. Alcock (Université de Toronto, Canada) :
Caractérisation des systèmes binaires par l'intermédiaire de leurs propriétés thermodynamiques.
18 heures, Réception offerte par M. le Recteur au Centre de Saint-Jérôme.

Jeudi 24 mai

9 h 15, Séances de communications.
11 heures, Conférence plénière de M. G. Olah (Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio) :
Contemporary Friedel-Crafts chemistry.
14 h 15, Séances de communications.
16 h 30, Conférence de la Division de chimie organique par M. C. A. Grob (Université de Bâle) :
Mechanism of nucleophilic substitution on tertiary carbon.
19 heures, Réception à l'Hôtel de ville de Marseille.
20 h 30, Banquet au Restaurant du Parc Chanot.

Vendredi 25 mai

9 h 15, Séances de communications.
11 heures, Conférence plénière de M. J. E. Dubois (Faculté des Sciences de Paris) :
Ordre et génération topologiques en chimie.
14 h 15, Séances de communications.

5 Tableau synoptique des conférences et communications

| Amphithéâtres | Pythéas | Pasteur | De Saporta | Fabre | Cartan | Hadamard | Ampère | Cabannes | I.P.S.O.I. ou autre salle |
|---------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|---|--|---|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 9 h 15 | Assemblée générale | | | | | | | | |
| 11 h 15 | Conférence plénière M. F. A. Cotton | | | | | | | | |
| 14 h 15 | Chimie analytique Exposé d'actualité M. H. Laurent Comm. : 1 et 2 | Chimie organique Comm. : 1 à 6 | Chimie organique Comm. : 7 à 12 | Chimie organique Comm. : 13 à 18 | Chimie analytique Thermodynamique biologique | Chimie minérale Comm. : 1 à 6 | Chimie minérale Comm. : 7 à 12 | Chimie minérale Comm. : 13 à 18 | Enseignement de la chimie Comm. : 1 à 4 |
| 16 h 30 | Conférence de la Division de chimie analytique M. R. L. Biltonen | | | | | Conférence de la Division de chimie physique et chimie minérale M. C. B. Alcock | | | |
| 9 h 15 | Chimie analytique Comm. : 3 à 7 | Chimie organique Comm. : 19 à 23 | Chimie organique Comm. : 24 à 28 | Chimie organique Comm. : 29 à 33 | Chimie analytique Thermodynamique biologique | Chimie minérale Comm. : 19 à 23 | Chimie minérale Comm. : 24 à 28 | Chimie minérale Comm. : 29 à 33 | Enseignement de la chimie Comm. : 5 à 7 |
| 11 heures | Conférence plénière M. G. Olah | | | | | | | | |
| 14 h 15 | Chimie organique Comm. : 34 à 39 | Chimie organique Comm. : 40 à 45 | Chimie organique Comm. : 46 à 51 | Chimie organique Comm. : 52 à 56bis | Chimie analytique Thermodynamique biologique | Chimie minérale Comm. : 34 à 42 | Chimie minérale Comm. : 43 à 51 | Chimie minérale Comm. : 52 à 60 | Enseignement de la chimie Comm. : 8 et 9 |
| 16 h 30 | Conférence de la Division de chimie organique M. C. A. Grob | | | | | | | | |
| 9 h 15 | Chimie analytique Comm. : 8 à 12 | Chimie organique Comm. : 57 à 61 | Chimie organique Comm. : 62 à 66 | Chimie organique Comm. : 67 à 71 | Chimie analytique Thermodynamique biologique | Chimie minérale Comm. : 61 à 65 | Chimie minérale Comm. : 66 à 70 | Chimie minérale Comm. : 71 à 75 | |
| 11 heures | Conférence plénière M. J. E. Dubois | | | | | | | | |
| 14 h 15 | | | | | Chimie minérale Comm. : 102 à 108 | Chimie minérale Comm. : 76 à 83 | Chimie minérale Comm. : 84 à 92 | Chimie minérale Comm. : 93 à 101 | |

Mercredi 23 mai

Jeudi 24 mai

Vendredi 25 mai

Conférences et communications présentées à l'Assemblée annuelle

Précédées d'un tableau synoptique (page 54) les conférences et communications sont présentées dans l'ordre suivant :

Division de chimie analytique, page 55.
Division de chimie organique, page 56.
Division de chimie physique et minérale, page 58.
Division de l'enseignement de la chimie, page 62.

Division de chimie analytique

(Résumé des communications, page 62)

Mercredi 23 mai (après-midi)

Amphithéâtre Pythéas

14 h 15, Exposé d'actualité de M. H. Laurent :
Vers un bureau communautaire de références. Esquisse de ses objectifs et de sa structure.

Analyse organique.

(1) MM. A. Gayte-Sorbier et C. B. Airaud :
Sur le dosage fluorimétrique de la chlorpromazine et de la lévomépromazine.

(2) M. J. Pastor et Mmes A. M. Pauli et N. Papocchia :
Dosage fluorimétrique de mélanges d'œstrogène et de progestatif.

16 h 30, Conférence de la Division par M. R. L. Biltonen :
Use of thermodynamic methods in studying ligand-bindings to macromolecule.

Jeudi 24 mai (matin)

Amphithéâtre Pythéas

Réactions en milieux non aqueux.

A partir de 9 h 15,

(3) M. J. L. Brisset :
Propriétés acido-basiques de quelques cations métalliques en milieu hydro-pyridinique.

(4) M. J. L. Mouton et Mme C. Sinicki :
Établissement d'une échelle de pH dans la pyrrolidone-2 et comparaison avec celle obtenue dans la N-méthylpyrrolidone.

(5) MM. J. C. Fischer, G. Delesalle, Y. Auger et M. Wartel :
Étude électrochimique des solutions de chlorosulfates dans le nitrométhane.

(6) Mme S. Sibille et M. J. Périchon :
Étude des interactions entre le N-méthylacétamide et le brome.

Méthodes électrochimiques d'analyse.

(7) MM. M. Volaire, O. Vittori et M. Porthault :
Application de la polarographie à tension alternative surimposée et de la polarographie à impulsion au dosage de traces de plomb et d'arsenic III.

Vendredi 25 mai (matin)

Amphithéâtre Pythéas

Méthodes chromatographiques.

A partir de 9 h 15,

(8) M. R. Granger et J.-M. Vergnaud :
Chromatographie en phase gazeuse avec des colonnes dans lesquelles la concentration du solvant varie avec l'abscisse longitudinale selon des lois déterminées.

(9) MM. Cl. Éon et G. Guiochon :
Sur l'influence de la phase mobile en chromatographie de partage entre un solvant organique et l'eau.

(10) MM. J. P. Nicolas, M. Viricel et A. Lamotte :
Utilisation de la chromatographie sur couches minces pour l'élaboration de séparations d'organo-phosphorés en chromatographie liquide à grande vitesse.

Radiochimie.

(11) Mlle C. Marsol, MM. K. Sahnouni et G. Ardisson :
Analyse non-destructive de traces de cobalt dans une chalcopyrite par utilisation d'un étalon interne.

(12) MM. G. Ardisson, F. Armanet et Mlle C. Marsol :
Sur la radioactivité γ de quelques éléments naturels.

Conférence de thermodynamique biologique

Mercredi 23 mai de 14 h 15 à 16 h 15

Jeudi 24 mai de 9 h 15 à 10 h 45 et de 14 h 15 à 16 h 15

Vendredi 25 mai de 9 h 15 à 10 h 45

Amphithéâtre Cartan

M. P. Paoletti :
Enthalpie de protonation graduelle des bases polyaminiques en solution aqueuse.

MM. G. Antonetti, J. Galea, G. Ferroni et R. Romanetti :
Étude des complexes Cd^{2+} -lactate, Cd^{2+} -malonate.

M. R. C. Woledge :
Titration calorimetry of Mg^{2+} phosphorylcreatine binding.

M. J. C. Sari et J. P. Belaich :
Étude microcalorimétrique des complexes nucléotides-magnésium.

M. Delaage :
Titre non parvenu.

MM. J. P. Dubes, M. Barres, H. Tachoire et C. Zahra :
Calorimétrie et cinétique.

MM. Jones, H. A. Skinner et E. W. Tipping :
Étude microcalorimétrique des interactions entre protéines globulaires et agents tensioactifs en solution aqueuse.

M. M. Ladzunaki :
Titre non parvenu.

MM. W. W. Forrest et R. L. Berger :
Microcalorimetry of transient metabolic states in streptococcus faecalis.

M. L. Corti :
Recherches microcalorimétriques sur la synthèse de protéines avec des fractions cellulaires de Saccharomyces et d'Escherichia Coli.

M. H. Reiling :
Recherches microcalorimétriques sur la croissance et le métabolisme énergétique de l'extrême thermophile thermus aquaticus.

Pour tous renseignements s'adresser à M. J. B. Belaïch, Laboratoire de chimie bactérienne 7, C.N.R.S. 31, Chemin Joseph-Aiguier, 13009 Marseille. Tél. (91) 75.42.42.

Division de chimie organique
(Résumés des communications, page 65)

Mercredi 23 mai (après-midi)

Amphithéâtre Pasteur

Hétérocycles

14 h 15, (1) MM. R. Pastor, C. Giovannoni, C. Massyn et A. Cambon :
Synthèse d'hétérocycles perfluoroalkylés.

14 h 35, (2) MM. J. Duflos, G. Queguiner et P. Pastour :
Synthèses dans la série du N-méthyl pyrrole.

14 h 55, (3) MM. A. Bouanane, P. Lochon et J. Néel :
Synthèse de nouveaux composés hétérocycliques : les bi-benzothiazoles-6,6. Réaction avec les aldéhydes aromatiques et hétérocycliques. Propriétés des composés obtenus.

15 h 15, (4) MM. L. Ferrero, M. Decouzon et M. Azzaro :
Synthèses d'aziridines par réduction d'une série d'oximes α,β -insaturées cycliques.

15 h 35, (5) MM. A. Valla, M. Giraud et D. Molho :
Obtention de dihydropyranne-2 ones par activation thermique de certains acides pentadiène-2,4 et heptatriène-2,4,6 oïques.

15 h 55, (6) Mme A. Bonafos-Bastouill, Mlle M. Farines et M. J. Soulier :
Réactivité de dihydro-4,7 dioxepinnes-1,3.

Amphithéâtre de Saporta

Photochimie

14 h 15, (7) MM. J. P. Luttringer et J. Streith :
Photoisomérisation de diazépines-1,2 en diaza-bicyclo[3.2.0]heptadiènes ; propriétés physiques et chimiques de ces derniers.

14 h 35, (8) MM. A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combier :
Mécanisme de formation de radicaux semiquinoniques par irradiation de dérivés aromatiques à six chaînons dans du méthanol neutre et acidifié.

14 h 55, (9) MM. A. Castellano, J. P. Catteau, A. Lablache-Combier et B. Planckaert :
Photochimie de la phtalazine.

15 h 15, (10) MM. A. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pete et J. L. Wolfhugel :
Réactions photochimiques d'alcoxy cyclohexanones.

15 h 35, (11) MM. C. W. Jefford et F. Delay :
Fermeture électrocyclique du bicyclo[4.2.1]nona-2,4 diène.

15 h 55, (12) MM. Julliard et A. Guillemonat :
Réactions photochimiques du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures : alcanes, cyclanes, alkylaromatiques.

Amphithéâtre Fabre

Mécanismes. Stéréochimie

14 h 15, (13) MM. J. Casanova et B. Waegell :
Décomposition de tosylhydrazones de cétones cycliques. Compétition entre réaction intermoléculaire et intramoléculaire.

14 h 35, (14) MM. P. Brun et B. Waegell :
Décomposition anormale de l'hypobromite d'hydroxy-3 méthyl-3 bicyclo[3.2.1]octane.

14 h 55, (15) MM. A. Baretta et B. Waegell :
Action du méthylate de sodium sur la bromo-2 bicyclo[3.2.1]octanone-3 et sur la bromo-2 diméthyl-6,6 bicyclo[3.1.1]heptanone-3.

15 h 15, (16) MM. A. Maujean, J. Wolfhugel et J. Chucho :
Thermolyse des liaisons interne et externe du cyclopropane en série homofurannique.

15 h 35, (17) MM. F. Collonges et G. Descotes :
Synthèse et isomérisation de vinylcyclopropylcarbinols.

15 h 55, (18) Mme M. Dupuis et M. Y. Noël :
Stéréosélectivité dans la formation de cyclobutanols par transposition d'alcools alpha-cyclopropaniques : effet stérique d'un substituant tertibutyle.

Jeudi 24 mai (matin)

Amphithéâtre Pasteur

Chimie organique physique. Mécanismes

9 h 15, (19) MM. J. P. Abudarham et W. Smadja :
Chlorures vinyliques. Étude par R.M.N.

9 h 35, (20) MM. D. Canet, J. J. Delpuech, M. R. Khaddar et P. Ribini :
Étude des équilibres de solvation par R.M.N. des noyaux ^1H , ^{31}P , ^{13}C et ^{27}Al .

9 h 55, (21) MM. B. Bianchin et J. J. Delpuech :
Étude par R.M.N. de vitesse de transferts protoniques et d'inversion sur l'azote. Influence du solvant : chlorures d'ammonium et de pipéridinium dans le diméthylsulfoxyde (D.M.S.O.).

10 h 15, (22) MM. T. Drakenberg, S. Forsen et J. Sommer :
Influence de l'équilibre acide-base sur la barrière de rotation intramoléculaire dans les benzaldéhydes protonnés en milieu superacide.

10 h 35, (23) M. J. P. Bégué et Mlle D. Bonnet :
Influence du solvant sur la deshalogénéation par AgSbF_6 de cétones α -bromées.

Amphithéâtre de Saporta

Synthèse

9 h 15, (24) MM. C. W. Jefford, W. Broeckx, A. Roussel, U. Berger et J. C. Gehret :
La synthèse du norbornène, du norbornadiène et du quadricyclane difluorés en position 7.

9 h 35, (25) Mme I. Elphimoff-Felkin et M. P. Sarda :
Réduction de quelques alcools allyliques et de leurs dérivés en oléfines au moyen du zinc et de l'éther chlorhydrique.

9 h 55, (26) MM. D. Joulain et F. Rouessac :
Synthèse de dérivés du bicyclo[4.1.1]octane.

10 h 15, (27) MM. S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro :
Proposition d'une nouvelle voie de synthèse asymétrique de cétones bicycliques β,γ -insaturées.

10 h 35, (28) MM. F. Le Goffic, A. Gouyette, Mlle C. Galliot et M. J. C. Faye :
L'alcool acétylénique comme groupe voisin.

Amphithéâtre Fabre

Chimie organique biologique

9 h 15, (29) M. F. Le Goffic, Mlle M. Chevereau et M. J. Davies :
Mise en évidence et étude d'une nouvelle acétyltransférase capable d'inactiver les antibiotiques aminosidiques.

9 h 35, (30) M. F. Le Goffic, Mme N. Moreau et Mlle M. Chevereau :
Purification de deux acétyltransférases inactivant les antibiotiques aminosidiques.

9 h 55, (31) M. R. Labia, Mme J. Andrillon et M. F. Le Goffic :
Dosage des β -lactamases par microacidimétrie couplée à l'ordinateur.

10 h 15, (32) MM. E. Noyer, J. Bascoul et A. Crastes de Paulet :
Transposition spinale en série stéroïde induite par arrachement spécifique d'atomes d'hydrogène axiaux : premier exemple de transposition spinale biomimétique.

10 h 35, (33) MM. B. Bodo, P. Hébrard, Mme L. Molho et M. D. Molho :
Structure de l'acide bourgéanique métabolite de deux lichens.

Jeudi 24 mai (après-midi)

Amphithéâtre Pythéas

Mécanismes

14 h 15, (34) M. C. Largeau et Mme E. Casadevall :
Influence d'un substituant β sur la différence de réactivité entre l'élimination anti et l'élimination syn dans les dérivés cyclohexaniques.

14 h 35, (35) MM. M. Lasperas, J. Taillades et A. Commeyras :
Recherches sur les conditions de synthèse des acides α -aminés selon Strecker.

14 h 55, (36) MM. J. P. Vidal, R. Granger, J. P. Girard, J. C. Rossi et J. P. Chapat :
Stéréosélectivité dans les réactions de composés cyclopentaniques. Comportement du système bicyclo[3.3.0]octanique trans dans quelques réactions d'addition.

15 h 15, (37) MM. C. W. Jefford, M. H. Laffer, C. Rimbault et A. F. Boschung :
La réaction de l'oxygène singulet avec des oléfines bicycliques méthylées.

15 h 35, (38) MM. C. Georgoulis et G. Mathieu :
Influence du précipité de chlorure d'argent sur l'évolution de la réaction entre chlorures allyliques et sels d'argent.

15 h 55, (39) Mlle C. Bédannin, MM. G. Lanchec et B. Blouri :
Recherches sur la chloration dirigée des hydrocarbures.

16 h 30, Conférence de la Division par M. C. A. Grob :
Mechanism of nucleophilic substitution on tertiary carbon.

Amphithéâtre Pasteur

Chimie organique physique

14 h 15, (40) MM. J. Cassan, P. C. Maria et M. Azzaro :
Étude d'hétérocycles contenant du phosphore par spectrométrie de masse. Spectres de masse de quelques dioxaphosphorinanes et dioxaphospholanes-1,3,2.

14 h 35, (41) MM. C. Marazano et P. Longevialle :
Réactions d'échange H—D au cours de la fragmentation en spectrométrie de masse de certaines amines tertiaires stéroïdiques.

14 h 55, (42) MM. P. Maroni, L. Cazaux, J. P. Gorrichon, P. Tisnes, J. G. Wolf et Y. Koupsi :
Calcul empirique des déplacements chimiques en série dioxannique. Applications à la détermination de configuration et à l'analyse conformationnelle.

15 h 15, (43) MM. C. Sablayrolles, J. P. Girard et J. P. Aycard :
Étude conformationnelle de la diméthyl-3,4 cyclopentanone trans. Spectres de R.M.N.

15 h 35, (44) Mlle C. Jauriguiberry, Mme L. Lacombe et M. B. Roques :
Étude conformationnelle et signe de couplages dans le N-tBu-formyl-3 pyrrole.

15 h 55, (45) MM. J. Brugidou, H. Christol et R. Sales :
Dédoublément et détermination du pouvoir rotatoire spécifique maximal de cétones et de glycols.

Amphithéâtre de Saporta

Organométalliques

14 h 15, (46) MM. F. X. de Charentenay et J. Otton :
Application de nouveaux dérivés des carboxylates de métaux de transition à la catalyse de polymérisation stéréospécifique du butadiène-1,3.

14 h 35, (47) MM. G. Emptoz et F. Huet :
Étude de réactions d'organométalliques du groupe II sur des composés à hydrogène mobile.

14 h 55, (48) Mme M. Joanny, P. Mazerolles et Mlle G. Tourrou :
Synthèse de dérivés cycliques polysiliciés (et germaniés) β -éthyléniques.

15 h 15, (49) M. J. Bertrand, Mmes N. Cabrol et Y. Maroni-Barnaud :
Regio et stéréosélectivité dans les additions de dérivés magnésiens de cétones sur des systèmes carbonyles conjugués.

15 h 35, (50) MM. M. Dagonneau et J. Vialle :
Action des organomagnésiens vinyliques et allyliques sur quelques thiocétones. Cyclisation de thiols β,γ -éthyléniques.

15 h 55, (51) MM. C. Georgoulis et J. M. Valery :
Étude comparative de la réaction du cyclohexène avec le couple carboxylate d'argent-iode et le couple acétate mercurique-iode.

Amphithéâtre Fabre

Chimie organique biologique

14 h 15, (52) MM. M. Petitou et M. P. Sinay :
Synthèse du dioside acétamido-2 désoxy-2 O-(d-D-glucopyrannosyl)-6-D-galactopyrannose.

14 h 35, (53) MM. J. R. Pougny, M. P. Sinay et Mme G. Hajdukovic :
Synthèse, propriétés et conformation des chlorures de tri-O-chloro-sulfonyl-2,3,4 β - (et α)-L-fucopyrannosyle.

14 h 55, (54) MM. J. R. Pougny et M. P. Sinay :
Synthèse des diosides acétamido-2 désoxy-2 O-(d-L-fucopyrannosyl)-6 (ou -4)-D-glucopyrannose.

15 h 15, (55) MM. J. L. Barascut et J. L. Imbach :
Recherche sur les nucléosides de synthèse.

15 h 35, (56) Mmes A. Kolb, C. Gouyette, MM. G. Barnathan, T. Huynh Dinh et J. Igolen :
Cyanoglycosides : intermédiaires pour la synthèse de nouveaux C-nucléosides.

15 h 55, (56bis) MM. S. R. Sarfati et L. Szabo :
Synthèse de l'acide O-(β -D-glucopyranosyl)-5 désoxy-3 octulosonique.

Vendredi 25 mai (matin)

Amphithéâtre Pasteur

Chimie organique physique

9 h 15, (57) MM. M. Rouillard, N. Giulieri et M. Azzaro :
Étude structurale d'une série homologue de phénoxazines et phénothiazines.

9 h 35, (58) MM. R. Gugliemetti, F. Garnier, P. Appriou et F. Mantienne :
Influence de la structure sur la cinétique de décoloration thermique et le spectre d'absorption de benzospiropyranes photochromes.

9 h 55, (59) MM. J. M. Kern et P. Lochert :
Oxydation anodique à l'électrode de platine d'ions énolates α -cyanés.

10 h 15, (60) Mme D. Bauer et M. A. Foucault :
Mélanges nitrométhane-chlorure d'aluminium : propriétés oxydantes et acidité.

10 h 35, (61) MM. C. Chevrot, J. C. Folest, M. Troupel et J. Périchon :
Détermination des propriétés basiques et réductrices de solutions d'organomagnésiens dans le tétrahydrofuranne.

Amphithéâtre de Saporta

Radiobiologie. Radicaux

9 h 15, (62) Mlle R. Ducolomb, MM. J. Cadet et R. Téoule :
Radiochimie de dérivés des acides nucléiques : effets du rayonnement γ sur l'acide uridylique.

9 h 35, (63) M. M. Polverelli, Mlle R. Ducolomb, MM. J. Cadet et R. Téoule :
Irradiation gamma de la cytosine en solution aqueuse aérée.

9 h 55, (64) MM. R. Téoule, A. Bonicel, C. Bert, J. Cadet et M. Polverelli :
Radiochimie des acides nucléiques, irradiation γ de l'A.D.N. en solution aqueuse aérée.

10 h 15, (65) M. J. Fossey :
Réaction de substitution homolytique : influence de la structure du radical.

10 h 35, (66) MM. M. Lebreton, G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger :
Mise en évidence de la polarité des radicaux thiazolyl-2 diversement substitués en position-5.

Amphithéâtre Fabre

Synthèse

9 h 15, (67) M. G. Buono :
Contribution à l'étude de la réactivité du dibromotriphénylphosphorane vis-à-vis des cétones comportant en β un groupement électro-attracteur.

9 h 35, (68) MM. H. Christol, H. J. Cristau, J. P. Joubert et M. Soleiman :
Synthèse et réactivité des sels d'éthynyltriphénylphosphonium.

9 h 55, (69) MM. R. Nabet et R. Guedj :
Nouvelle synthèse sélective d'esters β -fluorés.

10 h 15, (70) MM. Mehpet Acar, A. Cornelis, P. Laszlo et Ch. Pasquet :
Une réaction d'addition-fragmentation du tétracyanoéthylène.

10 h 35, (71) MM. J. C. Doré et C. Viel :
Nitration de dérivés stilbéniques α -substitués et styréniques β -substitués par le bioxyde d'azote : obtention sélective de nouvelles séries de dérivés nitrés substitués et généralisation de la méthode à la préparation de séries nitrées connues mais d'accès difficile.

Division de chimie physique et chimie minérale (Résumés des communications, page 81)

Mercredi 23 mai (après-midi)

Amphithéâtre Hadamard

14 h 30, (1) MM. J. C. Bouloux et J. Galy :
Une série inédite d'hypovanadates : CaV_nO_{2n+1} ($n = 1, 2, 3, 4$).

14 h 50, (2) Mme D. Mercurio et M. B. Frit :
Sur le polymorphisme des vanadates de cuivre (II).

15 h 10, (3) MM. M. Quarton, J. Angenault et A. Rimsky :
Structure cristalline de α - $Hg_2V_2O_7$.

15 h 30, (4) Mme E. Bordes et M. P. Courtine :
Propriétés structurales et thermodynamiques de nouvelles phases VPO_x ($4,50 < x < 5$).

15 h 50, (5) MM. J. Darriet et J. Galy :
Évolution structurale des phases $MVTeO_5$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$ et Ag).

16 h 10, (6) MM. G. Desgardin, J. P. Fayolle et B. Raveau :
Sur de nouveaux oxydes ternaires non stœchiométriques d'euporium divalent de type « bronzes oxygénés de tungstène ».

16 h 30, Conférence de la Division par M. C. B. Alcock :
Caractérisation des systèmes binaires par l'intermédiaire de leurs propriétés thermodynamiques.

Amphithéâtre Ampère

14 h 30, (7) MM. J. J. Bonnet et Y. Jeannin :
Étude cristallographique comparée de quelques composés de coordination de l'histamine avec des métaux de la première série de transition et de l'ion histaminium.

14 h 50, (8) M. M. F. Ludmann-Obier, Mme M. Dartiguenave et M. Y. Dartiguenave :
Pentacoordination : préparation et étude spectroscopique de nouveaux complexes pentacoordinés du nickel (II) et de la triméthylstibine.

15 h 10, (9) MM. R. Louis et R. Weiss :
Macrocycles pentadendates : propriétés complexantes vis-à-vis des métaux de transition.

15 h 30, (10) MM. P. Kalck, A. Maisonnat et R. Poilblanc :
Préparation et étude d'une série de composés dinucléaires du rhodium (I) $[RhCl(CO)PR_3]_2$.

15 h 50, (11) MM. J. P. Barbier et R. Hugel :
Coordination du manganèse (II) : complexes avec l'urée et les dérivés substitués de l'urée.

16 h 10, (12) Mme S. Hubert, MM. M. Hussonnois et R. Guillaumont :
Obtention des éléments 99 et 100 et détermination de quelques constantes de complexation.

Amphithéâtre Cabannes

14 h 30, (13) MM. M. Comtat et J. Mahenc :
Absorption de l'oxygène dans le mélange sulfate-disulfate de potassium fondu en présence d'oxysulfate de vanadium.

14 h 50, (14) MM. H. F. Ayedi, P. Touzain et J. Besson :
Cinétique d'oxydation du sodium, du potassium et de leurs amalgames par le dioxyde de soufre.

15 h 10, (15) MM. Y. Berthier, M. Perdereau et J. Oudar :
Adsorption du soufre sur le platine et interaction de l'oxygène avec la couche d'adsorption.

15 h 30, (16) MM. A. Lebugle et G. Montel :
Sur les différents processus d'oxydation des diborures de zirconium, d'hafnium et de titane.

15 h 50, (17) MM. G. Nouet, J. Vicens et A. Deschavres :
Premiers stades de nitruration et d'oxydation des métaux cubiques centrés vanadium et tantale.

16 h 10, (18) MM. C. Coddet, P. Sarrazin et J. Besson :
Cinétique d'oxydation de l'alliage Ta_6V_4 par l'oxygène sec.

Jeudi 24 mai (matin)

Amphithéâtre Hadamard

9 h 15, (19) MM. J. Fischer, L. Ricard et P. Toledano :
Un nouveau type structural d'hétéropolyanions; structure cristalline de $(NH_4)_5[(MoO_3)_5(PO_4)(HPO_4)] \cdot 3H_2O$.

9 h 35, (20) MM. N. Baffier et M. Huber :
Distribution cationique des manganites spinelles du type $XY_xMn_{2-x}O_4$ où $X = Cu, Co, Ni$ et $Y = Cr, Fe$. Application à la stabilisation octaédrique des ions des métaux de transition de la première série.

9 h 55, (21) M. J. Sériot et Mme F. Gaume-Mahn :
Utilisation du spectre d'excitation de l'ion Mn^{2+} à l'étude structurale des germanates Mg_2GeO_4 et Zn_2GeO_4 .

10 h 15, (22) MM. B. Monnaye, C. Garrault et G. Perez :
Sur une nouvelle famille de composés apparaissant dans le pseudobinaire $Li_4GeO_4 - MO$ avec $M(II) = Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ et Cd .

10 h 35, (23) Mme Olivier-Fourcade, MM. M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin :
Étude structurale dans la série des thiocomposés : thiogermanates à chaînes infinies.

Amphithéâtre Ampère

9 h 15, (24) MM. J. Y. Calves et J. E. Guerschais :
Exemples d'isomères avec des peroxocomposés (coordination 7).

9 h 35, (25) MM. C. Chavant, G. Constant, J. C. Daran, Y. Jeannin et R. Morancho :
Étude des composés de coordination $NbCl_5(HCN)$ et $NbOCl_3(CH_3CN)_2$.

9 h 55, (26) Mlle C. Scampucci et M. J. G. Riess :
Synthèse des halogénures de monoéthylniobium (V) et tantale (V) et de leurs complexes.

10 h 15, (27) MM. A. Goiffon et B. Spinner :
Existence d'une polymérisation de degré élevé dans les solutions aqueuses des sels alcalins du niobium (V).

10 h 35, (28) Mme L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. Postel et M. J. G. Riess :
Mise en évidence d'un alcoxyde mixte $NbTa(OCH_3)_{10}$ en équilibre dynamique avec les alcoxydes symétriques $Nb_2(OCH_3)_{10}$ et $Ta_2(OCH_3)_{10}$. Discussion du mécanisme d'échange.

Amphithéâtre Cabannes

9 h 15, (29) MM. J. L. Bonardet et J. P. Fraissard :
Applications de la résonance magnétique nucléaire moyenne résolution aux équilibres chimiques en phase hétérogène : étude de l'ammoniac adsorbé sur un gel de silice.

9 h 35, (30) Mme R. Beaumont, M. B. H. Ha et Mlle D. Barthomeuf :
Propriétés des zéolithes du type faujasite. Influence similaire de la teneur en aluminium sur leurs capacités acide et adsorbante.

9 h 55, (31) MM. C. Pérès, S. Partyka, F. Rouquérol et J. Rouquérol :
Étude calorimétrique de l'adsorption physique : mise en évidence de la migration lente d'une phase adsorbée à 77 K.

10 h 15, (32) Mme D. Debrun, Mlle M. François, MM. Y. Grillet et H. Guérin :
De la chaleur isostérique d'adsorption du dioxyde de soufre sur divers adsorbants carbonés ou non.

10 h 35, (33) MM. Z. Kessaissia et L. Robert :
Théorie de l'adsorption du mélange benzène-cyclohexane sur le gel de silice.

Jeudi 24 mai (après-midi)

Amphithéâtre Hadamard

14 h 30, (34) MM. A. Gleizes et Y. Jeannin :
Phases non stœchiométriques ternaires $Zr(Se_xTe_{1-x})_2$ et $Zr(S_xSe_{1-x})_2$.

14 h 50, (35) M. J. F. Brice :

*Hydruronitrures à caractère ionique : Li_4NH , M_2NH
($M = Ca, Sr, Ba$).*

15 h 10, (36) MM. J. B. Goodenough, G. Demazeau,
M. Pouchard et P. Hagenmuller :

Sur deux nouvelles phases oxygénées du cuivre trivalent.

15 h 30, (37) M. J. P. Boilot, Mlle J. Théry
et M. R. Collongues :

*Phases de type alumine β et β'' dans le système
 $Na_2O - Ga_2O_3$.*

15 h 50, (38) MM. S. Peytavin, C. Avinens, L. Cot et
M. Maurin :

*Systématique structurale des sels doubles
 $M_2^{II}M^{III}(AB_4)_2 \cdot xH_2O$.*

16 h 10, (39) M. J. M. Manoli :

*Étude cristallographique des sulfates doubles
 $A^+B^{III}(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ (avec $n = 4, 2$ ou 0) issus de la
déshydratation thermique des aluns des éléments du
groupe IIIb.*

16 h 30, (40) MM. A. Tschudy, H. Kessler et
A. Hatterer :

*Contribution à l'étude des produits de réaction du sodium
gazeux sur les oxydes Fe_2O_3 et $NaFeO_2$.*

16 h 50, (41) MM. F. Chassagneux et A. Rousset :

*Préparation et étude des solutions solides entre l'aluminate
de fer (II) et le chromite de fer (II).*

17 h 10, (42) Mme M. Louër, MM. D. Louër et
D. Grandjean :

*Classification structurale des hydroxynitrates de nickel et
de zinc.*

Amphithéâtre Ampère

14 h 30, (43) MM. R. J. Gillespie, B. Landa et
G. J. Schrobilgen :

*Nouveaux composés du xénon et du krypton
 $XeOF_3^+Sb_2F_{11}^-$, $XeO_2F^+Sb_2F_{11}^-$, $XeF_7^+Sb_2F_6^-$, $Kr_2F_8^+SbF_6^-$ et
 KrO_2 .*

14 h 50, (44) MM. J. L. Pascal et A. J. Potier :

Synthèse et analyse structurale du dioxyde de brome.

15 h 10, (45) MM. B. Cutforth, R. J. Gillespie, P. Ireland
et P. K. Ummat :

Nouveaux cations du mercure : Hg_3^{2+} , Hg_4^{2+} et $Hg_n^{0,85n+}$.

15 h 30, (46) MM. P. Braunstein, R. J. H. Clark et
R. S. Nyholm :

*Préparation et étude des complexes contenant les ions
 $AuCl_2^-$, $AuBr_4^-$ et AuI_4^- .*

15 h 50, (47) MM. M. Muller, R. J. H. Clark et
R. S. Nyholm :

*Complexes pentafluorothiophénolés à liaisons platine
(ou or), antimoine.*

16 h 10, (48) MM. M. Burgard et J. M. Friedt :

*Étude de complexes moléculaires du type $SbCl_5L$
($L =$ coordinat oxygène ou azote donneur) par
spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb . Comparaison avec des
résultats partiels de résonance quadripolaire nucléaire.*

16 h 30, (49) MM. R. Heimburger et J. F. Leroy :

*Étude vibrationnelle de composés dimères de
l'antimoine (V) de formule $(SbCl_4Y)_2$.*

16 h 50, (50) MM. N. Habibi, R. Fourcade et
G. Mascherpa :

*Évolution structurale dans les fluoroantimonates (III)
simples et doubles.*

17 h 10, (51) MM. J. Lemerle et J. Lefebvre :

*Étude de la formation de polyantimoniates en milieu
faiblement acide.*

Amphithéâtre Cabannes

14 h 30, (52) MM. P. R. Philip et C. Jolicœur :

*Propriétés thermodynamiques et spectroscopiques des
solutions aqueuses de bromures de tetraalkyl
ammonium.*

14 h 50, (53) M. M. Chabanel et Mlle C. Ménard :

Étude de paires d'ions par spectrométrie infrarouge.

15 h 10, (54) MM. R. Panossian et J. Haladjian :

*Association paranitrophénol-paranitrophénolate de
sodium en milieu méthanolique.*

15 h 30, (55) Mme M. F. Pelliccia-Galand et
M. J. Hurwic :

*Recherches diélectriques sur les interactions
moléculaires entre benzène et dioxane.*

15 h 50, (56) MM. M. Broussely et J. C. Goudeau :

*Comportement électronique du nickel en milieu
hydrazine.*

16 h 10, (57) M. I. Khalil et Mme M. M. Petit-Ramel :

*Étude potentiométrique et polarimétrique des complexes
maliques du cuivre et de l'uranyle.*

16 h 30, (58) MM. J. P. Brunette et M. J. F. Leroy :

*Mise en évidence et caractérisation des ions $MoOCl_4Br^{2-}$
et $WOCl_4Br^{2-}$.*

16 h 50, (59) MM. J. C. Le Gal et J. L. Dorémieux :

*Influence des conditions de précipitation sur la nature
des coprecipités d'oxalates de nickel et de cuivre et de
leurs produits de réduction.*

17 h 10, (60) MM. T. Baratali, J. C. Heughebaert et
G. Montel :

*Influence des ions magnésium sur la constitution et les
propriétés du phosphate tricalcique précipité.*

Vendredi 25 mai (matin)

Amphithéâtre Hadamard

9 h 15, (61) MM. J. Choynet, A. Deschanvres,
M. Goreaud et B. Raveau :

*Évolution structurale de nouveaux germanates et silicates
de type wadeïte ou de structure apparentée.*

9 h 35, (62) MM. G. Coffy et A. Tranquard :

*Mise en évidence et étude d'une solution solide d' H_2O
dans T_1F .*

9 h 55, (63) MM. Y. Piffard, M. Bouchama, R. Marchand
et M. Tournoux :

*Rôle stéréochimique du doublet solitaire du thallium (I)
dans la structure cristalline de composés oxygénés riches
en thallium : Tl_3BO_3 ; $Tl_8Si_2O_7$; $TlSbO_3$.*

10 h 15, (64) M. S. Kabré, Mme M. Julien-Pouzol et
Mlle M. Guittard :

*Nouvelle famille de composés du thallium monovalent
et des terres rares, de formules générales $LTIX_2$,
($X = S, Se, Te$).*

10 h 35, (65) MM. Y. Oddon et A. Tranquard :
Les sulfites de thallium.

Amphithéâtre Ampère

9 h 15, (66) MM. L. Diop, C. Belin et J. Potier :
Protonation et liaisons hydrogène dans l'état solide; interaction acide-base.

9 h 35, (67) MM. C. Jouany, G. Jugie et J. P. Laurent :
Compétition entre différents sites nucléophiles appartenant à la même base de Lewis.

9 h 55, (68) MM. R. Dorschner et G. Kaufmann :
Étude théorique LCAO MO de la trisdiméthylaminophosphine $P(N(CH_3)_2)_3$ et de quelques dérivés $XP(N(CH_3)_2)_3$, ($X = O, S, BH_3$).

10 h 15, (69) MM. Basso-Bert, R. Choukroun et Mme D. Gervais :
Sur l'acidité de Lewis de composés du titane (IV) et du vanadium (V) : échelle d'acidité apparente basée sur la spectrographie R.M.N.

10 h 35, (70) MM. J. C. Pierrard, J. Rimbault et R. Hugel :
Équilibres de redistribution concernant les halogénures de cobalt (II) en présence de triphénylphosphine et de triphénylphosphine oxyde.

Amphithéâtre Cabannes

9 h 15, (71) MM. J. P. Dumoulard et R. Perrot :
Action du chlorure de nitrosyle et de l'oxyde d'azote (IV) sur l'oxyde d'argent Ag_2O .

9 h 35, (72) MM. R. Bes, G. Lacoste, R. Routie et A. Savall :
Mise en évidence d'un potentiel de seuil lors de la décomposition des oxydes d'azote dans un champ électrique alternatif.

9 h 55, (73) MM. S. Fouche, J. C. Goudeau et J. L. Carreau :
Étude de la décomposition catalytique de l'hydrazine liquide dans un réacteur statique à volume constant.

10 h 15, (74) MM. A. Ghorbel, C. Hoang-Van et S. J. Teichner :
Rôle des sites oxydants et réducteurs dans l'isomérisation du butène-1 au contact de l'alumine amorphe.

10 h 35, (75) MM. S. Combet et J. Lleras :
Étude de l'anhydrisation thermique de l'acide polyacrylique.

Vendredi 25 mai (après-midi)

Amphithéâtre Hadamard

14 h 30, (76) MM. J. Ravez et P. Hagenmuller :
Influence de la substitution du fluor à l'oxygène sur les propriétés diélectriques de quelques composés ferroélectriques de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ».

14 h 50, (77) MM. G. Courbion, C. Jacoboni et R. De Pape :
Ordre cationique 1/3 dans les pyrochlores fluorés de l'aluminium.

15 h 10, (78) MM. H. Brusset, Nguyen Quy Dao et S. Chourou :
Structure cristalline du complexe $K_5(UO_2)_9F_9$.

15 h 30, (79) MM. A. Vedrine, L. Baraduc et J. C. Cousseins :
Sur une nouvelle famille de composés $M(II)M(IV)Li_2F_8$ de structure apparente à celle de la scheelite.

15 h 50, (80) MM. J. P. Laval et B. Gaudreau :
Sur quelques systèmes $ZrF_4 - MF_2$ ($M = Sr, Ba, Pb$).

16 h 10, (81) M. M. Vlasse :
Étude cristallographique des quelques oxyfluorures de type MoF .

16 h 30, (82) MM. A. Tressaud et N. Bartlett :
Les fluorures d'iridium : synthèse, propriétés cristallographiques et magnétiques du tétrafluorure IrF_4 .

16 h 50, (83) MM. M. Poulain et J. Lucas :
Étude structurale des fluorozirconates de terres rares $LnZrF_7$.

Amphithéâtre Ampère

14 h 30, (84) MM. M. Khanafer, J. Rivet et J. Flahaut :
Étude des systèmes ternaires : $Cu - Ge - S$ et $Cu - Sn - S$ par A.T.D. et analyse radiocristallographique.

14 h 50, (85) MM. Y. Monteil et H. Vincent :
Diagramme de phase du système $P - Se$.

15 h 10, (86) MM. E. Karmazsin et M. Murat :
Résolution de quelques problèmes pratiques concernant les mesures de résistivité électrique des solides.

15 h 30, (87) MM. F. Colin et R. Collongues :
Utilisation d'une méthode front chaud pour l'élaboration de dépôts cristallins à partir d'une phase vapeur.

15 h 50, (88) MM. A. M. Zahra et M. Laffitte :
Mécanismes de précipitation dans des solutions solides à base d'aluminium.

16 h 10, (89) MM. R. Castanet et M. Laffitte :
Le système or-tellure : étude préliminaire.

16 h 30, (90) Mme S. Aléonard, M. Labeau et Mme Y. Le Fur :
Étude du système $KF - ErF_3$.

16 h 50, (91) M. J. C. Elkaim, Mlle S. Pace, MM. J. Guion et J. G. Riess :
Un schéma d'additivité des énergies d'interaction entre paires de liaisons, appliqué aux équilibres de redistribution dans le III^e groupe. Première évaluation des énergies d'interaction.

17 h 10, (92) MM. J. Ladet et F. Moya :
Hétérodiffusion au voisinage du point de fusion dans le cuivre et l'argent.

Amphithéâtre Cabannes

14 h 30, (93) MM. G. Cros, J. P. Laurent et J. P. Costes :
Mise en évidence d'un équilibre entre les trialkoylbore et leurs produits d'oxydation.

14 h 50, (94) MM. J. Durand, W. Granier, L. Cot, C. Avinens et M. Maurin :
Sur une nouvelle famille d'oxyfluorés du P (V) : les fluorophosphates alcalins, dimensions et configurations de l'ion PO_3F^{2-} .

15 h 10, (95) MM. J. P. Huvenne et P. Legrand :
Contribution à l'étude structurale de Cs/Cl_4 .

15 h 30, (96) MM. H. Baussart et J. M. Leroy :
Caractérisation des phénomènes d'interaction entre les spinelles $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) et les gaz partenaires : oxygène-éthylène.

15 h 50, (97) MM. M. Nogués et P. Poix :
Effet Jahn-Teller coopératif dans le système $Mn_3O_4 - Mn_2SnO_4$.

16 h 10, (98) MM. M. Nardin, G. Lorthioir, M. Barberon, R. Madar, Mme E. Fruchart et M. R. Fruchart :
Influence du gallium sur les déformations cristallographiques de $GeCr_3N$ et $GeMn_3N$.

16 h 30, (99) MM. R. Bardel et M. Soustelle :
Cinétique de la décomposition du carbonate d'argent.

16 h 50, (100) MM. J. Haladjian et J. Rozière :
Étude par spectroscopie de vibration des hexahydroxodialuminate et digallate de potassium.

17 h 10, (101) Mme O. K. Moune et M. P. Caro :
Étude de quelques sels de néodyme de polyacides organiques à l'état solide par les méthodes optiques.

Amphithéâtre Cartan

14 h 30, (102) M. F. Molleyre et Mme M. Bastick :
Oxydation de fibres de carbone par l'oxygène et le dioxyde de carbone.

14 h 50, (103), MM. J. P. Bourgeois et M. Lenzy :
Sur les propriétés catalytiques des phosphates. Les phosphates de calcium-nickel. Recherche des phases actives en déshydrogénation.

15 h 10, (104) MM. R. Combarieu, M. Coutureau et Mme D. Gervais :
Étude par spectrographie de R.M.N. du 1H et du ^{19}F de complexes du titane (IV) avec des β -dicétones et des β -cétoesters.

15 h 30, (105) MM. D. U. Robert, J. Costa et J. G. Riess :
Diastéréotopie des atomes de fluor axiaux dans certains fluorophosphoranes.

15 h 50, (106) MM. M. Le Blanc, G. Santini, F. Jeanneaux, J. Guion et J. G. Riess :
Action des perfluoroalkylcuivreux sur quelques systèmes insaturés.

16 h 10, (107) Mlle F. Haurez et M. J. J. Tondeur :
Cinétique de la réaction de l'aniline avec le p-chloranile.

16 h 30, (108) M. J. P. Goiffon, Mlle O. Hacini et M. L. Robert :
Capacité d'absorption des gels de silice vis-à-vis du benzène en phase liquide.

Division de l'enseignement de la chimie (Résumés des communications, page 103)

Mercredi 23 mai

Amphithéâtre de l' I.P.S.O.I.

De 14 h 15 à 16 h 15

(1) M. E. Pluma (Glaverbel, 6040 Jumet) :
Expériences dans le domaine de la formation permanente au niveau universitaire.

(2) Mme Blais, MM. Blondet, Castagna, Dumas, Fourre, Guérin et Gomel (Laboratoire de physicochimie des diélectriques, Université de Poitiers) :
Recherche sur l'élaboration d'une nouvelle méthode pédagogique : enseignement au niveau du 1^{er} cycle.

(3) M. H. Latreille (I.N.S.A., Université Claude-Bernard, Villeurbanne) :
Tendances actuelles dans l'enseignement de la chimie aux U.S.A.

(4) M. J. Livage (E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris) :
Compte rendu d'un séminaire sur l'enseignement des sciences dans les années 1980.

Jeudi 24 mai

Amphithéâtre de l' I.P.S.O.I.

De 9 h 15 à 10 h 45

(5) M. J. Barbe (Faculté de Médecine et de Pharmacie de Marseille) :
A propos d'un enseignement raisonné de chimie minérale.

(6) MM. A. Cornelis, J. Grandjean et P. Laszlo (Institut de Chimie, Université de Liège au Sart-Tilman, 4000 Liège) :
Ce que permettent les montages audio-visuels.

(7) M. Viovy (E.N.S., Saint-Cloud) :
Le point sur les travaux de la Commission Lagarrigue.

Jeudi 24 mai

Amphithéâtre de l' I.P.S.O.I.

De 14 h 15 à 16 h 15

(8) M. P. Belin (Laboratoire de chimie physique, Université de Tours) :
L'enseignement de la thermodynamique chimique en vue des études de biologie.

(9) MM. J. H. Basso, D. Cabrol et C. Cachet (Groupe de recherche pédagogique en chimie, U.E.R. D.M., Université de Nice) :
Représentation stéréoscopique des orbitales atomiques pures et hybrides.

Discussions organisées par la Division autour de quelques thèmes d'actualité.

Résumés des conférences et communications

Division de chimie analytique

Exposé

Vers un bureau communautaire de références. Esquisse de ses objectifs et de sa structure, par M. H. Laurent

Que ce soit à des fins de recherche, de développement ou d'échanges commerciaux, les caractéristiques des produits issus des laboratoires comme de l'industrie doivent être déterminées avec exactitude et précision. A cet effet, les laboratoires disposent d'une large gamme d'équipements et de méthodes, parfois normalisés, dont la fidélité doit être périodiquement vérifiée. En fait, la diversité des moyens est telle, leur mise en œuvre si variée, qu'il est difficile de savoir *a priori* si

tous les interlocuteurs parlent la même langue. De plus, les disparités des normes, prescriptions administratives et réglementaires ainsi que des méthodes de vérification de conformité à ces normes et règlements introduisent de sérieux obstacles non tarifaires aux échanges commerciaux et perturbent le fonctionnement du Marché Commun. Dans cette perspective, la Commission des Communautés Européennes a proposé au Conseil des Ministres la création d'un instrument technique européen, le Bureau Communautaire de Références (B.C.R.) susceptible de contribuer à la solution des difficultés précitées.

A l'heure actuelle, la mission de ce Bureau pourrait se résumer comme suit :

tenu à jour de l'inventaire des possibilités et besoins en matière de substances de référence,

mise à disposition de la recherche et de l'industrie des « étalons » ou substances de référence dont le besoin a été clairement identifié,

développement des méthodes de fabrication et de mesure nécessaires à la certification de ces substances de référence,

participation et/ou initiatives dans le domaine de la caractérisation des produits,

soutien technique aux services de la Commission dans le cadre de l'élaboration de directives visant, notamment, à faciliter les échanges intracommunautaires, à assurer la protection de l'environnement et de la santé publique, à mieux gérer le tarif douanier commun.

Vu l'ampleur de la tâche et la nécessité d'éviter les doubles emplois, ce B.C.R. s'appuiera, en les coordonnant, sur toutes les compétences disponibles : un Comité de gestion, appuyé par des Groupes de travail, définira les objectifs à atteindre et les moyens nécessaires,

un Secrétariat permanent sera responsable de l'exécution du programme,

les travaux seront exécutés par les laboratoires compétents (nationaux et communautaires) et partiellement financés, en ce qui concerne les laboratoires nationaux, par des fonds communautaires.

La communication présente les résultats des enquêtes effectuées en 1971 et 1972, les travaux en cours et les objectifs à atteindre au cours des trois prochaines années.

(Commission des Communautés Européennes, *Ispra*)

Communications

1. *Sur le dosage fluorimétrique de la chlorpromazine et de la lévomépromazine,*
par MM. A. Gayte-Sorbier et Ch. B. Airaud

Les auteurs étudient la possibilité d'un dosage fluorimétrique pour la chlorpromazine, ou chloro-2 (diméthylamino-3 propyl)-10 phénothiazine, et la lévomépromazine, ou méthoxy-2 (méthyl-2 diméthylamino-3 propyl)-10 phénothiazine.

Les modalités du choix des filtres primaire et secondaire sont tout d'abord précisées. Puis est étudiée l'influence du pH sur l'intensité de la fluorescence : celle-ci est maximale pour des pH compris entre 2 et 5. Au delà de cette dernière valeur, la fluorescence diminue faiblement, puis les dérivés deviennent insolubles vers pH 7,5-8. A pH inférieur à 2, la forte acidité favorise l'oxydation des molécules. Les dosages seront donc généralement effectués à pH 3.

La relation entre la concentration et l'intensité de la fluorescence est linéaire entre 2 et 50 mg/l. Les courbes s'infléchissent pour des concentrations plus importantes par suite de l'effet de filtre interne. Ces résultats ont conduit à réaliser les gammes d'étalonnage entre 2 et 18 mg/l.

Les effets de divers solvants organiques sont également analysés : dans les conditions expérimentales retenues, pour une concentration donnée et une forme définie (base, maléate, acide), la fluorescence varie selon la nature du solvant.

Enfin, l'influence de divers réducteurs couramment utilisés pour éviter l'oxydation des dérivés phénothiaziniques est étudiée.

Les résultats obtenus ont été appliqués au dosage des deux molécules dans les spécialités pharmaceutiques.

(Laboratoire de contrôle, Pharmacie de l'Hôtel-Dieu, 6, place Daviel, 13224 Marseille Cedex 1 et Laboratoire de chimie analytique et d'hydrologie, Faculté de Pharmacie, 27, boulevard Jean-Moulin, 13385 Marseille Cedex 4)

2. *Dosage fluorimétrique de mélanges d'œstrogène et de progestatif,*

par M. J. Pastor et Mmes A. M. Pauli et N. Papocchia

Résumé non parvenu.

3. *Propriétés acido-basiques de quelques cations métalliques en milieu hydro-pyridinique,*

par M. J. L. Brisset

Une série de solutions tamponnées a été préparée dans des mélanges eau-pyridine de teneur variable en amine ($9,6 \leq x \leq 68,2$ % en masse). Ces tampons ont permis de contrôler l'acidité dans chaque solvant mixte, ce qui entre autres applications, a rendu possible l'étude de réactions électrochimiques mettant en jeu des protons (des réductions de quinones par exemple).

A la suite de mesures polarographiques, les diagrammes potentiel-pH relatifs à plusieurs cations métalliques ont pu être établis. Ils font apparaître que les cations solvatés présentaient plusieurs acidités, dues à la présence de coordinats aqueux, malgré les propriétés fortement complexantes du solvant. Les acidités successives d'un même cation varient dans le même sens à mesure que le solvant s'enrichit en pyridine, mais la différence des pKa décroît. Cette propriété démontre que les cations métalliques solvatés ont un comportement tout à fait original par rapport aux familles d'indicateurs acido-basiques organiques.

(Laboratoire de physicochimie des solutions, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

4. *Établissement d'une échelle de pH dans la pyrrolidone-2 et comparaison avec celle obtenue dans la N-méthylpyrrolidone,*

par M. J. L. Mouton et Mme C. Sinicki

Nous nous sommes proposé d'établir une échelle de pH dans la pyrrolidone-2 et de la comparer respectivement à celle de l'eau, solvant protonique, et à celle de la N-méthylpyrrolidone, solvant aprotone isodielctrique de la pyrrolidone-2.

Les constantes de dissociation des couples acide-base étudiés ont été obtenues par spectrophotométrie ou par potentiométrie à l'électrode à hydrogène (référence : $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}/\text{LiCl}_{\text{sat}}$).

Le domaine de pH utilisable dans la pyrrolidone-2 s'étend sur 17,5 unités environ; il est limité, vers les valeurs élevées de pH, par les propriétés acides du solvant. D'après l'hypothèse de Strehlow, le proton serait plus solvaté par l'amide que par l'eau ($p\Gamma = + 5,8 \pm 0,3$) ce qui entraîne un décalage correspondant de l'échelle de pH par rapport à celle de l'eau.

La comparaison des échelles dans la pyrrolidone-2 et dans la N-méthylpyrrolidone fait apparaître un

comportement identique de ces deux solvants vis-à-vis des couples acide-base.

(Laboratoire de chimie analytique C.N.R.S.-I.N.S.A., 20, avenue A.-Einstein, 69621 Villeurbanne, et Centre de chimie analytique, Université de Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

5. *Étude électrochimique des solutions de chlorosulfates dans le nitrométhane,*
par MM. J. C. Fischer, G. Delesalle, Y. Auger et M. Wartel

Les chlorosulfates se dissocient suivant :



Cet équilibre peut être déplacé par utilisation d'un accepteur de SO_3 ou de Cl^- . Dans ce travail, nous nous intéressons plus spécialement à l'ion Cl^- . L'étude est effectuée par le tracé de courbes intensité-potential : avec une électrode indicatrice d'argent on a :



avec une électrode indicatrice de platine on a :



L'étude de l'oxydation de l'argent en présence de SO_3Cl^- nous a permis de calculer la constante de dissociation K du chlorosulfate selon (i). Un phénomène de passivation lors de l'oxydation de SO_3Cl^- sur platine, identique à celui observé par Marchon et Badoz-Lambling (1) dans l'oxydation de Cl^- , ne nous a pas permis de confirmer la valeur de la constante K . Une extension de cette étude à d'autres donneurs de Cl^- , comme HCl , est entreprise.

(1) J. C. Marchon et J. Badoz-Lambling, *Bull. Soc. Chim.*, 1967, p. 4660.

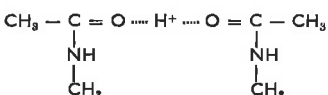
(Université des Sciences et Techniques de Lille, Laboratoire de chimie minérale I C.8, B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

6. *Étude des interactions entre le N-méthylacétamide et le brome,*
par Mme S. Sibille et M. J. Périchon

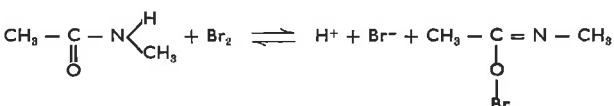
On étudie les interactions entre le N-méthylacétamide (N.M.A.) et le brome.

On décrit tout d'abord comment se manifestent ces interactions, principalement pour ce qui concerne la conductivité des mélanges de N.M.A. et de brome.

La seconde partie est consacrée à l'étude analytique des solutions de brome dans le N.M.A. et des mélanges de ces deux produits. L'étude de l'absorption visible et ultraviolette des solutions a permis d'identifier la présence de l'ion tribromure. La spectroscopie R.M.N. et d'absorption infrarouge a conduit à envisager la présence de l'espèce H^+ , complexée par une fraction du N.M.A. sous la forme :

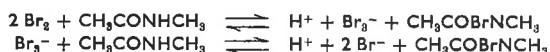


Ces ions H^+ proviennent de la réaction réversible :

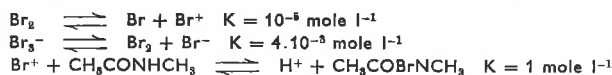


L'étude voltampérométrique à une électrode inattaquable de solutions diluées de brome dans le N.M.A. confirme la présence en solution des espèces Br^- et Br_2^- et laisse envisager l'hypothèse d'une dismutation du brome dans ces milieux.

On montre que les solutions de brome dans le N.M.A. possèdent deux acidités, l'une forte, l'autre faible dont les existences sont interprétées par l'intervention des deux réactions :



On mesure en fonction de la concentration totale en brome les concentrations en H^+ , Br_3^- et Br_2^- et on montre que l'ensemble des équilibres suivants caractérisés par leurs constantes d'équilibre :



rend bien compte des concentrations des diverses espèces à l'équilibre.

L'ensemble de ces équilibres permet d'interpréter toutes les caractéristiques des solutions de Br_2 dans le N.M.A. et peut être étendu aux mélanges et aux solutions diluées de N.M.A. dans le brome.

(Laboratoire d'électrochimie organique de l'Université Paris XII, Avenue du Général-de-Gaulle, 94000 Créteil)

7. *Application de la polarographie à tension alternative surimposée et de la polarographie à impulsion au dosage de traces de plomb et d'arsenic III,*
par MM. M. Volaire, O. Vittori et M. Porthault

Les dosages polarographiques de mélanges de plomb et d'arsenic à l'état de traces ont été effectués en milieu aqueux à différents pH. L'influence de ce facteur a été particulièrement étudié à cause de son rôle sur la séparation des pics du plomb et de l'arsenic. Aux pH supérieurs à 2 l'arsenic est déplacé vers les potentiels cathodiques, favorisant l'estimation du plomb. Les limites de sensibilité des méthodes ont été déterminées.

L'utilisation de la détection de phase en polarographie à tension alternative surimposée permet de bonnes estimations du plomb en présence d'arsenic de 10 à 100 fois plus concentré en milieu HCl 2N, NaCl M. Cependant le courant capacitif limite la méthode à 10^{-7} M en plomb.

En polarographie à impulsion la pureté de l'électrolyte support limite l'estimation du plomb à 10^{-8} M environ.

(Laboratoire de chimie analytique III, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

8. *Chromatographie en phase gazeuse avec des colonnes dans lesquelles la concentration du solvant varie avec l'abscisse longitudinale selon des lois déterminées,*
par MM. R. Granger et J.-M. Vergraud

Une nouvelle méthode de chromatographie en phase gazeuse est présentée : elle travaille avec une colonne dans laquelle la concentration du solvant déposé sur le support décroît avec l'abscisse longitudinale selon des lois déterminées. Deux lois de décroissance sont examinées qui peuvent présenter un intérêt :

dans la première, la concentration décroît de façon linéaire avec l'abscisse de la colonne ; dans la seconde, la concentration varie avec l'inverse de la racine carrée de l'abscisse.

Dans le cas de cette seconde méthode la concentration du solvant varie avec l'abscisse longitudinale sensiblement de la même façon que la concentration maximale du soluté qui parcourt la colonne. La théorie de la rétention du soluté est élaborée dans chacun des deux cas. Les valeurs des temps de rétention ainsi calculées coïncident fort bien avec les

valeurs expérimentales. Il a ainsi été possible de déterminer la variation du temps de rétention d'un soluté avec la valeur de la pression à l'entrée du gaz vecteur, et avec la valeur du gradient de concentration du solvant correspondant à la première loi. Ces méthodes permettent un gain de temps, et doivent présenter un intérêt dans le cas de la chromatographie préparative.

(U.E.R. de Sciences, 23, rue du Dr-Paul-Michelon, Université de Saint-Étienne 42)

9. *Sur l'influence de la phase mobile en chromatographie de partage entre un solvant organique et l'eau,*
par MM. C. Éon et G. Guiochon

Nous avons mis à profit certaines particularités de l'interface solvant organique/eau pour établir des corrélations entre le volume de rétention des solutés et la tension interfaciale du système. On peut alors choisir la phase mobile qui soit la plus apte à séparer un mélange de solutés donné, voire même calculer le meilleur gradient de concentration à utiliser dans le cas où l'utilisation d'un mélange de solvants est rendue nécessaire.

La théorie sera développée et un exemple donné

(Laboratoire de chimie analytique-physique, École Polytechnique, 17, rue Descartes, 75005 Paris)

10. *Utilisation de la chromatographie sur couches minces pour l'élaboration de séparations d'organo-phosphorés en chromatographie liquide à grande vitesse,*
par MM. J. P. Nicolas, M. Viricel et A. Lamotte

Nous avons testé en colonnes un nombre important de systèmes chromatographiques mis au point sur couches minces. Ces systèmes sont basés sur des processus de partage pour l'analyse des organo-phosphorés acides et sur des processus d'adsorption pour l'analyse des organo-phosphorés neutres.

La transposition s'est révélée plus valable pour la chromatographie des organo-phosphorés neutres et nous avons pu établir des relations entre les résultats en colonnes (volume ou temps de rétention) et les résultats sur couches minces (R_F ou R_M).

Nous discuterons sur un certain nombre d'exemples des problèmes les plus importants : transposition du support actif ou inerte et influence de la phase vapeur en chromatographie sur couches minces.

(Laboratoire de chimie analytique I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

11. *Analyse non-destructive de traces de cobalt dans une chalcopryrite par utilisation d'un étalon interne,*
par Mlle C. Marsol, MM. K. Sahnouni et G. Ardisson

On détermine la teneur en cobalt d'une chalcopryrite de la mine d'Aïn-Barbar (Algérie), par activation aux neutrons d'un réacteur. Différents échantillons, de masse comprise entre 20 et 250 mg sont irradiés à un flux de $2 \cdot 10^{13}$ n.cm⁻².s⁻¹. Les comptages en spectrométrie γ sont effectués avec des détecteurs Ge(Li) de 27 cm³ de volume. La comparaison des aires des photopics de ⁶⁰Co et de ⁶⁵Zn nous permet de déduire le rapport Co/Zn du minerai. La teneur en zinc étant connue par ailleurs, on trouve pour le cobalt 0,0084 % avec une précision de 10 %. La méthode permet également la détermination simultanée de Au et de Ag.

(Département de chimie, Faculté des Sciences d'Alger, 2, rue Didouche-Mourad, Alger, Algérie)

12. *Sur la radioactivité γ de quelques éléments naturels,*

par MM. G. Ardisson, F. Armanet et Mlle C. Marsol

Si l'on excepte ⁶Li, ¹⁰B et ¹⁴N, la plupart des isotopes impairs-impairs des noyaux de nombre de masse pair sont instables. La radioactivité d'un certain nombre de ces isotopes, présents dans la nature, a pu être montrée de manière définitive, c'est le cas de ⁴⁰K et de ¹⁷⁶Lu.

Concernant ¹³⁸La (abondance isotopique 0,089 %) et ⁵⁰V (0,25 %), les spectres γ enregistrés jusqu'à présent n'apportent pas de preuve définitive quant à la radioactivité de ces éléments.

Dans le cas du lanthane nous avons utilisé 35 g de La₂O₃ de pureté supérieure à 99,9 %, la mesure effectuée avec un détecteur au Ge(Li) de 27 cm³ nous a permis de déceler la présence de deux raies photoniques d'énergie 0,7879 et 1,4354 MeV. La période radioactive a été évaluée à $T_{1/2} = 1,27 \cdot 10^{11}$ années. L'expérience tentée avec 200 g de V₂O₅ à 99,9 % s'est révélée négative. La période de ⁵⁰V est estimée supérieure à 10¹⁴ années.

(Département de chimie, Faculté des Sciences d'Alger, et Institut d'Études Nucléaires, B.P. 1147, Alger)

Les résumés de la conférence de M. Biltonen et des communications de thermodynamique biologique ne nous sont pas parvenus.

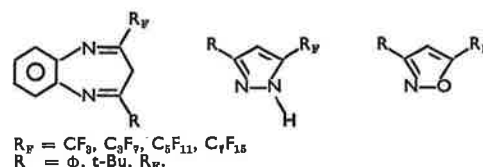
Division de chimie organique

Communications

1. *Synthèse d'hétérocycles perfluoroalkylés,*
par MM. R. Pastor, C. Giovannoni, C. Massyn et A. Cambon

Les iodures de perfluoroalkyles constituent la matière première essentielle pour obtenir des composés portant une chaîne perfluoroalkyle. Or, ils réagissent très mal avec un substrat hétérocyclique.

Nous proposons une synthèse générale d'hétérocycles (benzodiazépines, pyrazoles, isoxazoles), basée sur l'utilisation d'intermédiaires de synthèse (perfluoroalkyl β -dicétones, perfluoroalkyl β -cétosters) que nous avons préalablement synthétisés à partir d'acides perfluorés eux-mêmes préparés à partir des iodures de perfluoroalkyle correspondant. Les produits obtenus nombreux et variés sont du type :

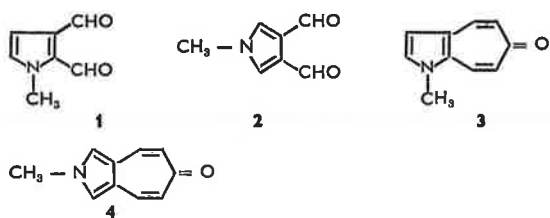


Les conditions de pH, de solvant et de température permettant d'orienter les réactions vers les produits désirés avec d'excellents rendements ont pu être précisées.

(Laboratoire de chimie structurale, Université de Nice, Parc Valrose Nice)

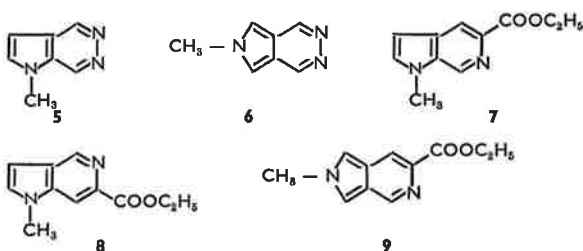
2. *Synthèses dans la série du N-méthylpyrrole,*
par MM. J. Duflos, G. Queguiner et P. Pastour

Dans la série des dialdéhydes du N-méthylpyrrole, nous avons synthétisé les isomères 2,3 et 3,4 1, 2. Ces composés ne sont pas décrits à notre connaissance dans la littérature.



Ces dérivés diformylés en *ortho* permettent d'accéder à de nouveaux hétérocycles : les N-méthyl pyrrolo (2,3-*d*) et (3,4-*d*) tropones 3, 4.

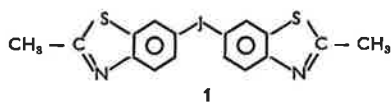
Par condensation sur l'hydrazine et l'aminoacétate d'éthyle nous obtenons les N-méthyl pyrrolo (2,3-*d*) et (3,4-*d*) pyridazines 5, 6 et les N-méthyl pyrrolo-pyridines 7, 8, 9.



(Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, Institut scientifique de Haute-Normandie, B.P. 8, 76130-Mont-Saint-Aignan)

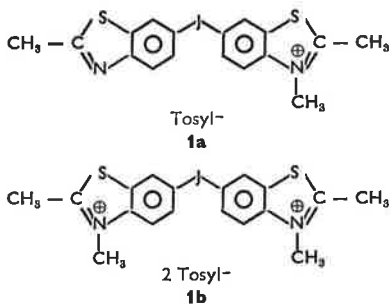
3. Synthèse de nouveaux composés hétérocycliques : les bi-benzothiazoles-6,6'. Réaction avec les aldéhydes aromatiques et hétérocycliques. Propriétés des composés obtenus, par MM. A. Bouanane, P. Lochon et J. Néel

On présente une méthode générale de synthèse des bi(méthyl-2 benzothiazole)-6,6' de formule générale 1



J = liaison simple, -O-, -S-, -CH₂-, -(CH₂)₂-, -C(CH₃)₂-, -N=N-, -SO₂-, -C(=O)-.

L'alcoylation de ces bases par le *p*-toluènesulfonate de méthyle conduit, selon les conditions, aux composés 1a et 1b.



Les sels ainsi préparés donnent lieu à des condensations du type Knoevenagel avec les aldéhydes aromatiques et hétérocycliques. On obtient ainsi des dérivés styryliques et des triméthinecyanines à un ou deux chromophores. Les données d'absorption électronique de ces colorants permettent d'évaluer l'aptitude de la jonction J à permettre la conjugaison entre deux chromophores. La polycondensation avec des bialdéhydes conduit à des enchaînements macromoléculaires filmogènes formés de séquences polyméthiniques.

(Laboratoire de chimie-physique macromoléculaire, E.N.S.I.C., 1, rue Grandville, 54000 Nancy)

4. Synthèses d'aziridines par réduction d'une série d'oximes α,β -insaturées cycliques, par MM. L. Ferrero, M. Decouzon et M. Azzaro

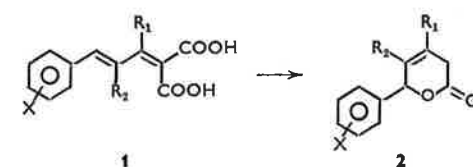
Nous avons étudié la réduction d'une série de cyclohexénone oximes différemment substituées par des groupements alkyles, à l'aide de divers types d'hydrures d'aluminium dans le tétrahydrofurane.

La nature et la quantité des aziridines obtenues, ainsi que celles des amines susceptibles de se former parallèlement, sont principalement fonction de trois facteurs : la stéréochimie des oximes de départ, la nature et la position des substituants alkyles portés par le cycle, la nature de l'agent réducteur : Li Al H₄, Na Al H₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂, [(CH₃)₂CH CH₂]₂ AlH.

(Laboratoire de chimie-physique organique, Université de Nice, Campus Valrose, 06034 Nice Cédex)

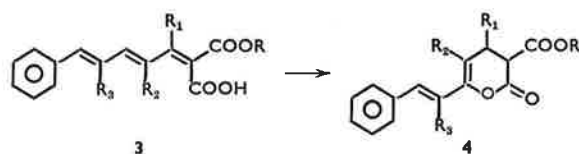
5. Obtention de dihydropyrane-2 ones par activation thermique de certains acides pentadiène-2,4 et heptatriène-2,4,6 oïques, par MM. A. Valla, M. Giraud et D. Molho

Les acides aryl-6 pentadiène-2,4 dioïques du type 1 sont susceptibles de donner par activation thermique des dihydro-3,6 pyranne-2 ones : 2. Cette réaction ne s'effectue que pour des groupements R₁ et R₂ choisis de façon convenable.



L'obtention des lactones à partir des diacides peut également être réalisée par catalyse basique.

La formation de styryl-6 dihydropyrane-2 ones 4, par traitement thermique des acides aryl-7 heptatriène-2,4,6 dioïques du type 3 (R = H ou CH₃) dépend également de la nature des groupements R₁, R₂ et R₃. Ces lactones sont cette fois des dihydro-3,4 pyranne-2 ones et ne peuvent être obtenues à partir des diacides 3 par catalyse basique. Leur structure a été déduite de l'ensemble de leurs propriétés spectrales (I.R., de R.M.N. et de masse).



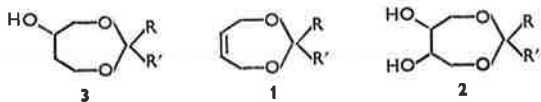
D'une étude comparative des deux séries de diacides envisagées se dégagent certaines conclusions relatives aux différents facteurs qui permettent la cyclisation de ces composés. Le mécanisme est discuté en fonction de l'isomérisation géométrique et une interprétation est apportée pour expliquer le parallélisme ou la dualité des catalyses thermique et basique.

(Laboratoire de chimie appliquée aux corps organisés, Muséum National d'Histoire Naturelle, 63, rue Buffon, 75005 Paris)

6. Réactivité de dihydro-4,7 dioxépinnes-1,3, par Mme A. Bonafos-Bastouill, Mlle M. Farines et M. J. Soulier

La condensation acido-catalysée du butène-2 diol-1,4 *cis* avec des composés carbonylés permet d'obtenir des

dihydro-4,7 dioxépines-1,3 1 diversement substituées en 2 :



L'époxydation de 1 permet d'obtenir un mélange des deux stéréoisomères possibles qui ont été déterminés par R.M.N.

Les diols 2 *cis* et *trans* ont été synthétisés et ont pu être condensés avec le benzaldéhyde et la cyclohexanone. L'alcool 3, obtenu par hydrobaronation de 1 a été oxydé en cétone.

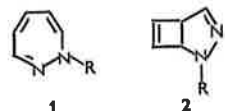
L'étude R.M.N. des composés 1 et des époxydes correspondants laisse prévoir des conformations « chaise » lorsque R et R' sont peu encombrants, et des conformations « croisées » dans le cas contraire.

(Laboratoire de chimie organique, Centre universitaire de Perpignan)

7. Photoisomérisation de diazépines-1,2 en diazabicyclo[3,2,0]heptadiènes; propriétés physiques et chimiques de ces derniers, par MM. J. P. Luttringer et J. Streith

Les (1-H)-diazépines-1,2 sont isomérisées photochimiquement en diaza-2,3 bicyclo[3,2,0]heptadiènes-3,6 2, d'après un mécanisme disrotatoire. On discutera l'influence du groupement R, et celle des substituants fixés sur le cycle, sur la facilité d'isomérisation des diazépines. Les produits bicycliques 2 conduisent, par activation thermique, aux diazépines de départ 1 par un mécanisme qui ne devrait pas être concerté.

Dans le cas où R = CO₂Et, le composé bicyclique existe à basse température, sous forme de deux rotamères par suite de la rotation restreinte autour de la liaison N — C de la fonction uréthane. Les spectres de R.M.N., mesurés à température variable, permettent une étude conformationnelle et le calcul de l'enthalpie libre d'activation ΔG^{*}.



Le traitement par une base du photoisomère bicyclique 2 (R = CO₂iPr) conduit à deux nitriles dont la structure et le mécanisme de formation seront discutés.

(Laboratoire de photochimie organique, associé au C.N.R.S., École supérieure de Chimie de Mulhouse, 68093 Mulhouse Cédex)

8. Mécanisme de formation de radicaux semiquinoniques par irradiation de dérivés aromatiques azotés à six chaînons dans du méthanol neutre et acidifié, par MM. A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combiér

Les dérivés aromatiques azotés comme la quinoléine, l'isoquinoléine, la quinoxaline, la phényl-9 acridine, photoexcités, réagissent avec le méthanol par un processus monophotonique. La quinoléine, l'isoquinoléine, la phényl-9 acridine photoexcitées réagissent avec le méthanol acidifié par HCl par un processus biphotonique.

Dans le premier cas, il y a arrachement d'un hydrogène du méthyle de CH₃OH par le dérivé azaaromatique photoexcité dans un état nπ*. Dans le second, il y a formation d'un exciplexe par interaction entre le dérivé azaaromatique protoné dans un état triplet excité et Cl⁻ ou CH₃OH.

Dans les deux cas, les radicaux formés sont identiques. Ce sont des radicaux de type pyridinyle.

(Laboratoire de chimie organique physique, Université des Sciences et Techniques de Lille)

9. Photochimie de la phtalazine, par MM. A. Castellano, J. P. Catteau, A. Lablache-Combiér et B. Planckaert

La phtalazine photoexcitée ne réagit avec l'éther qu'en présence d'une cétone. Il y a dans ce cas sensibilisation chimique. La phtalazine et la cinnoline photoexcitées réagissent par un processus biphotonique avec le méthanol et conduisent à des radicaux semiquinoniques. La réaction fait intervenir un exciplexe formé par irradiation entre le dérivé diaza-1,2 aromatique monoproté dans un état triplet excité et CH₃O⁻ ou CH₃OH.

La pyrazine ne conduit à un radical de type pyridinyle que lorsqu'une cétone est ajoutée au méthanol.

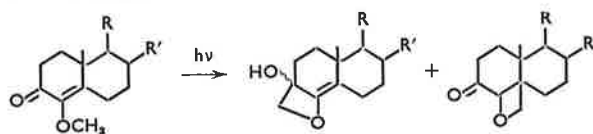
(Laboratoire de chimie organique physique, Université des Sciences et Techniques de Lille)

10. Réactions photochimiques d'alcoxy cyclohexénones, par MM. A. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pète et J. L. Wolfhugel

Les cyclohexénones soumises à l'action de la lumière ultraviolette conduisent à diverses réactions : réarrangement en lumistéroides, déconjugaison, réduction, addition de solvant, cycloaddition.

Lorsqu'un groupement alcoxy est présent sur la double liaison en α du carbonyle, le seul processus rencontré est une cyclisation, qui conduit à un mélange d'α-méthylèneoxétannols et à un cétooxétanne.

Par exemple :



Sur un certain nombre d'exemples, on discutera de la généralité et des limites de la réaction; on étudiera l'orientation de la cyclisation.

(Laboratoire de photochimie, Faculté des Sciences de Reims)

11. Fermeture électrocyclique du bicyclo[4,2,1]nona-2,4-diène, par MM. C. W. Jefford et F. Delay

Les irradiations, directe et sensibilisée, du bicyclo[4,2,1]nona-2,4-diène ainsi que de ses dérivés mono- et dichlorés au moyen d'une lampe à vapeur de mercure (pression moyenne, 125 watts) donnent un mélange d'*exo*- et *endo*-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonènes. Les proportions de ces deux isomères obtenues dans chacun des cas dépendent de la nature de l'état excité (singulet ou triplet).

Nous discuterons ces résultats en termes stériques et électroniques et en montrant l'effet évident de l'atome lourd (le chlore dans le cas présent).

(Département de chimie organique, Université de Genève, CH 1211 Genève 4)

12. Réactions photochimiques du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures : alcanes, cyclanes, alkylaromatiques, par MM. Julliard et A. Guillemonat

L'action photochimique du chlorure de nitrosyle a été étudiée sur onze hydrocarbures. Le bilan des produits

formés a été déterminé dans chaque cas. Les résultats obtenus montrent que contrairement à ce qui était admis, les groupements CH_2 ne sont pas les seuls substituables mais que les CH et les CH_3 sont également réactifs. Les produits formés dans ce cas ne sont pas des chlorhydrates d'oxime, mais des nitrates et des acides. Une interprétation est proposée dans les deux cas. Quatre solvants : tétrachlorure de carbone, benzène, sulfure de carbone et acide acétique ont été utilisés. Leur emploi entraîne des variations dans les réactivités relatives des carbones réactionnels.

Le domaine spectral de la lumière activante intervient également dans la sélectivité de la réaction. L'ensemble des résultats montre que la molécule NOCI doit réagir suivant les substrats soit par paire de radicaux soit sous forme de molécule prédissoyée.

(Laboratoire de chimie industrielle, Faculté des Sciences de Marseille Saint-Jérôme, 13013 Marseille)

13. Décomposition de tosylhydrazones de cétones cycliques. Compétition entre réaction intermoléculaire et intramoléculaire,

par MM. J. Casanova et B. Waegell

Lors de la décomposition de tosylhydrazones en milieu aprotique, en présence d'une base, on a compétition entre une réaction intermoléculaire (avec formation d'azine) et une réaction intramoléculaire (avec formation d'oléfine et de composés bicycliques d'insertion). Cette compétition est étudiée en fonction de la taille du cycle d'une part (de 6 à 15 carbones) et des substituants en α de la fonction tosylhydrazone d'autre part.

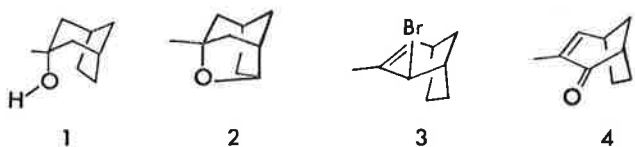
(Laboratoire de stéréochimie, associé au C.N.R.S., Université de Provence, Centre de Saint-Charles, 13003 Marseille)

14. Décomposition anormale de l'hypobromite d'hydroxy-3 méthyl-3 bicyclo[3,2,1]octane,

par MM. P. Brun et B. Waegell

La décomposition des hypobromites d'alcools à quatre carbones ou plus, est une des voies de synthèse des éthers furanniques. Ces hypobromites sont le plus souvent préparés *in situ* par action du brome (sur les alcools) en présence d'oxyde de mercure.

Cette réaction appliquée à l'hydroxy-3 méthyl-3 bicyclo[3,2,1]octane **1** s'est révélée être particulièrement sensible aux conditions expérimentales. Ainsi, si à 0 °C le rendement en éther **2** est satisfaisant (35 %) on constate qu'à température plus élevée : 50 °C, le rendement en **2** diminue tandis qu'apparaissent des oléfines bromées du type **3** ainsi qu'une cétone conjuguée **4**.



Cette évolution inattendue sera discutée du point de vue mécanistique ainsi que synthétique.

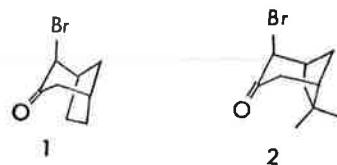
(Laboratoire de stéréochimie, associé au C.N.R.S., n° 109, Université de Provence, Centre de Saint-Charles, 13003 Marseille)

15. Action du méthylate de sodium sur la bromo-2 bicyclo[3,2,1]octanone-3 et sur la bromo-2 diméthyl-6,6 bicyclo[3,1,1]heptanone-3,

par MM. A. Baretta et B. Waegell

Les bromocétones **1** et **2** sont soumises à l'action du méthylate de sodium en milieu protique et en milieu

aprotique. On décrira la structure



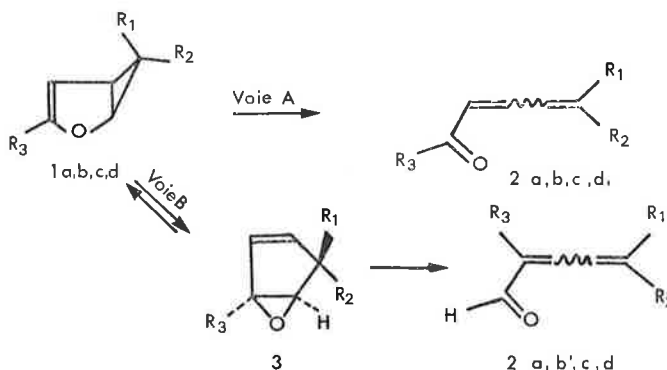
des différents produits obtenus et on discutera des mécanismes que l'on peut envisager.

(Laboratoire de stéréochimie, associé au C.N.R.S., Université de Provence, Centre de Saint-Charles, 13003 Marseille)

16. Thermolyse des liaisons interne et externe du cyclopropane en série homofurannique,

par J. Wolfhugel, A. Maujean et J. Chucho

L'étude de la thermolyse de divers dérivés de la série oxa-2-bicyclo[3.1.0]hexène est envisagée; notamment de dérivés homofuranniques **1** substitués en position 3 et 6.



1a $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$.
 1b $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$; $\text{R}_3 = \text{CH}_3$.
 1c $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$.
 1d $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$.

Il sera montré que l'existence d'une tautomérie valencielle ($1 \rightleftharpoons 3$) est exclue et qu'une épimérisation endo \rightleftharpoons exo des homofurannes 1c et 1d, par l'intermédiaire d'une ylure de carbonyle vinylique, précède la formation des diénals **2**. L'étude de la stéréochimie de ces derniers a permis de préciser le mécanisme de cette réaction.

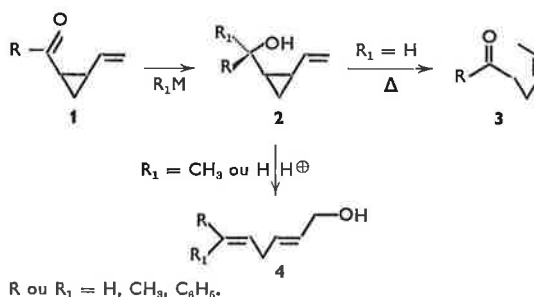
(Laboratoire de chimie organique physique, Faculté des Sciences, 51062 Reims Cédex)

17. Synthèse et isomérisation de vinylcyclopropylcarbinols,

par MM. F. Collonges et G. Descotes

La réduction par les hydrures et les organomagnésiens mixtes de composés carbonyles vinylcyclopropaniques *cis* **1** est stéréosélective. Les alcools secondaires **2** s'isomérisent thermiquement selon une transposition sigmatropique [1,5] en composés carbonyles insaturés *cis* **3**.

Les alcools secondaires et tertiaires **3** donnent par transposition homo allylique les diénols **4**.

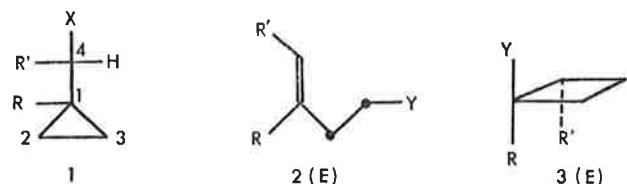


R ou $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

(Laboratoire de chimie organique II, Département de chimie organique, E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)

18. *Stéréosélectivité dans la formation de cyclobutanols par transposition d'alcools alpha-cyclopropaniques : effet stérique d'un substituant tertio-butyle, par Mme M. Dupuis et M. Y. Noël*

On savait que les produits homoallyliques **2** ou cyclobutaniques **3** de transposition de dérivés α -cyclopropaniques **1** (R = H, Me, Et)

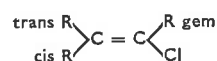


possèdent une configuration déterminée, les stéréomères **2E** et **3E** étant prépondérants. Les raisonnements faits pour rendre compte de la stéréosélectivité (en particulier considération d'un cyclopropyl carbénium « bissecté ») conduisaient à imaginer que dans le cas d'un groupe R dont l'effet stérique subi au niveau de C₄ soit supérieur à celui du noyau cyclopropanique, les résultats stéréochimiques puissent être inversés. C'est cette question qui a été examinée, en prenant R = *t*Bu (et avec R' = Me, X = Y = OH).

(Département de chimie, Université de Caen, 14032 Caen Cédex)

19. *Chlorures vinyliques. Étude par R.M.N., par MM. J.-P. Abudarham et W. Smadja*

Les déplacements chimiques (τ) et l'effet du benzène ($\Delta\tau$) sur les hydrogènes vinyliques, allyliques et homoallyliques de 22 chlorures vinyliques mono et disubstitués du type :



ont été déterminés.

Les séquences suivantes sont obtenues :

$\tau_{\text{cis}} \leq \tau_{\text{gem}} < \tau_{\text{trans}}$ et $\Delta\tau_{\text{cis}} \leq \Delta\tau_{\text{gem}} \leq \Delta\tau_{\text{trans}}$ pour les hydrogènes vinyliques; $\tau_{\text{gem}} < \tau_{\text{cis}} < \tau_{\text{trans}}$ et $\Delta\tau_{\text{cis}} < \Delta\tau_{\text{gem}} < \Delta\tau_{\text{trans}}$ pour les hydrogènes allyliques enfin $\tau_{\text{gem}} = 8.82$ et $\Delta\tau_{\text{gem}} = 6.5$ Hz pour les hydrogènes homoallyliques du chloro-2 diméthyl-3,3 butène-1.

La stéréochimie des halogénoalcènes vinyliques sera discutée.

(Laboratoire de cinétique et mécanismes de réactions organiques, Équipe de recherche n° 84 associée à l'Université de Paris VI, 11, quai Saint-Bernard, 75 Paris)

20. *Étude des équilibres de solvation par R.M.N. des noyaux ¹H, ³¹P, ¹³C et ²⁷Al, par MM. D. Canet, J. J. Delpuech, M. R. Khaddar et P. Rubini*

Nous étudions la solvation du cation Al³⁺ (Al(ClO₄)₃) dans des solutions aqueuses de solvants organophosphorés : phosphates : triméthyle (T.M.P.A.), triéthyle (T.E.P.A.), tributyl (T.B.P.A.); phosphonates : diméthylméthylphosphonate (D.M.M.P.), diéthyléthylphosphonate (D.E.E.P.); phosphites : diméthyle (D.M.H.P.), diéthyle (D.E.H.P.) et dibutyl (D.B.H.P.).

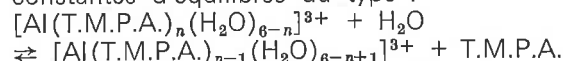
Le principe de la méthode d'étude, est l'observation spectroscopique de signaux distincts pour les molécules liées et celles au sein de la solution.

Les renseignements donnés par l'étude des équilibres de solvation par R.M.N. du ¹H et ³¹P sont satisfaisants,

comparés à ceux obtenus au moyen des méthodes traditionnelles indirectes. Mais dans la plupart des cas, nous n'obtenons que la composition moyenne de la couche de première solvation (1-2).

En R.M.N. du ²⁷Al, plusieurs raies sont observées pour le système Al(ClO₄)₃/T.M.P.A./H₂O (3), de déplacements et largeurs distincts, attribuées (dans le sens des champs croissants) aux espèces solvatées : Al(H₂O)₆³⁺, [Al(H₂O)₅(T.M.P.A.)]³⁺, [Al(H₂O)₄(T.M.P.A.)₂]³⁺ et [Al(H₂O)₃(T.M.P.A.)₃]³⁺...

Ces différentes espèces permettent de déterminer des constantes d'équilibres du type :



La R.M.N. du ¹³C (4) d'échantillon non enrichi permet l'étude de la solvation de Al³⁺; dans ce cas un seul signal lié est observé, mais contrairement au cas du ¹H et ³¹P (1-2), où la solvation produisait un déplacement de sens invariable (à champ faible pour le premier, fort pour le second), les déplacements sont ici de sens et de grandeur variables.

- (1) J. J. Delpuech, A. Peguy and M. R. Khaddar, *J. Electroanal. Chem.* 1971, **29**, 31.
- (2) J. J. Delpuech, A. Peguy and M. R. Khaddar, *J. Magnetic Resonance*, 1972, **6**, 325.
- (3) D. Canet, J. J. Delpuech, M. R. Khaddar and P. Rubini, *J. Magnetic Resonance*, 1973, **9**, 329.
- (4) J. C. Boubel, J. J. Delpuech, M. R. Khaddar and A. Peguy, *Chem. Commun.* 1971, p. 1265.

(Laboratoire de chimie physique organique, Université de Nancy I, Case officielle 140, 54037 Nancy Cédex)

21. *Étude par R.M.N. de vitesses de transferts protoniques et d'inversion sur l'azote. Influence du solvant : chlorures d'ammonium et de pipéridinium dans le diméthylsulfoxyde (D.M.S.O.), par MM. B. Bianchin et J. J. Delpuech*

Dans l'acétonitrile, le transfert protonique entre un cation ammonium BH⁺ et l'amine conjuguée B :



est environ 1 000 fois plus lent (1) que celui mesuré dans l'eau par Grunwald.

Ce ralentissement pouvait être attribué, soit au changement de solvant, soit à une dissociation incomplète du chlorure d'ammonium utilisé.

Cette étude a donc été reprise dans le diméthylsulfoxyde, solvant dissociant. La constante de vitesse k₂ trouvée pour le chlorure d'ammonium NH₄⁺Cl⁻ lui-même vaut :

6,08 × 10⁸ M⁻¹s⁻¹ à 25 °C, de même ordre de grandeur que celle trouvée dans l'eau : (k₂ = 11,7 × 10⁸ M⁻¹s⁻¹).

Ce résultat tend à prouver un processus de transfert (1) intrinsèquement rapide et ralenti dans l'acétonitrile uniquement en raison de l'existence de paires d'ions BH⁺ --- Cl⁻.

Cette conclusion demande l'examen d'autres sels d'ammonium, actuellement en cours. Ainsi le chlorure de triméthyl-1,2,6 (*cis*)-pipéridinium dans le D.M.S.O. est étudié à la fois sous l'angle du transfert et de l'inversion par protonation compétitive (2). Ce dernier processus se produit à la même vitesse lente (de l'ordre de 10⁸s⁻¹ à 25 °C) que dans l'eau (3), vitesse déterminée entre pH = 6,5 et 8 par les méthodes de R.M.N. dynamique. Par contre, en milieu acide (pH = -1 à +3,5), l'inversion mesurée par une méthode de cinétique lente, semble suivre un mécanisme différent, ainsi que le transfert.

- (1) B. Bianchin et J. J. Delpuech, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 2061.

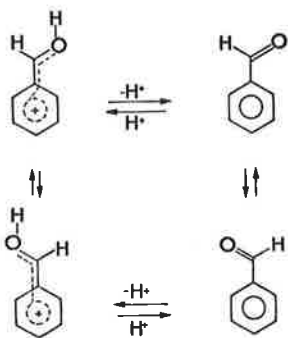
- (2) J. J. Delpuech, *Org. Magn. Resonance*, 1970, 2, 91.
 (3) J. J. Delpuech et M. N. Deschamps, *Chem. Commun.*, 1967, p. 1188.

(Laboratoire de chimie physique organique, Université de Nancy I, Case officielle 140, 54037 Nancy Cédex)

22. Influence de l'équilibre acide-base sur la barrière de rotation intramoléculaire dans les benzaldéhydes protonnés en milieu superacide,

par MM. T. Drakenberg et S. Forsen * et J. Sommer **

En variant la concentration de l'aldéhyde dans le milieu superacide et en analysant la forme des raies R.M.N. obtenues (^{13}C et ^1H) nous avons déterminé les constantes d'équilibre du système :

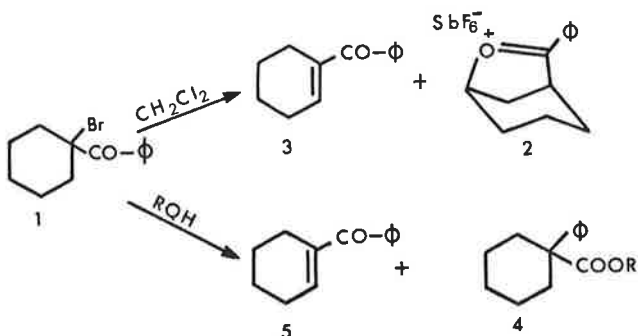


Il nous a été possible ainsi d'évaluer la vitesse de reprotonation en milieu superacide et de préciser l'influence de la vitesse d'échange acide-base sur la vitesse de rotation intramoléculaire.

(* Techniska Högskolan i Lund, Kemicentrum 22007 Lund 7 Suède,
 ** Laboratoire de chimie organique appliquée, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cédex)

23. Influence du solvant sur la deshalogénéation par AgSbF_6 de cétones α -bromées, par M. J.-P. Bégué et Mme D. Bonnet

Il a été montré précédemment que, traité par AgSbF_6 , dans le chlorure de méthylène, la cétone bromée **1** conduit au sel d'oxonium **2** et à la cétone éthylénique **3**, par l'intermédiaire d'un ion α -cétocarbanion. Nous rapportons aujourd'hui les résultats de cette deshalogénéation lorsque le solvant est un alcool. Les mécanismes des réactions compétitives qui conduisent à l'ester **4** et à la cétone éthylénique **5** seront précisés et discutés.



(C.N.R.S., Groupe de recherche n° 12, 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais)

24. La synthèse du norbornène, du norbornadiène et du quadricyclane difluorés en position 7, par MM. C. W. Jefford, W. Broeckx, A. Roussel, U. Burger et J. C. Gehret

Nous avons synthétisé le norbornène, le norbornadiène et le quadricyclane difluorés en position 7, ainsi qu'un

certain nombre de leurs dérivés substitués en position 2. Ces composés se sont révélés intéressants par leurs effets stériques ainsi que par les propriétés électroniques et spectroscopiques du groupement *gem*-difluoré. Nous discuterons en outre l'effet de ce groupement *gem*-difluoré sur la stabilité de ces petits cycles.

(Département de chimie organique, Université de Genève, CH 1211 Genève 4)

25. Réduction de quelques alcools allyliques et de leurs dérivés en oléfines au moyen du zinc et de l'éther chlorhydrique, par Mme I. Elphimoff-Felkin et M. P. Sarda

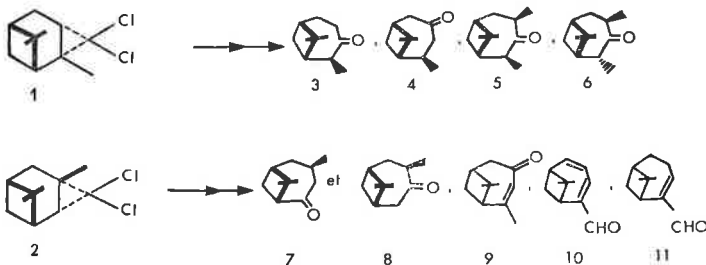
Les réductions, dont plusieurs exemples seront donnés, se font avec de très bons rendements et conduisent généralement, lorsqu'il y a possibilité de choix, en majorité ou exclusivement, à l'oléfine thermodynamiquement la moins stable.

Les résultats seront interprétés par un mécanisme impliquant la formation d'un composé intermédiaire comportant une liaison carbone-zinc.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette)

26. Synthèse de dérivés du bicyclo[4.1.1]octane, par MM. D. Joulain et F. Rouessac

Les dérivés *gem*-dichlorocyclopropaniques **1** et **2** ayant été préparés respectivement à partir de l' α -pinène et de l'orthodène, leur ouverture électrocyclique avec hydrogénolyse simultanée permet d'accéder à des oléfines bicyclo[4.1.1]octaniques. Ces dernières conduisent, au moyen de réactions simples (hydroboration, alcoylation, oxydations) aux diverses bicyclo[4.1.1]octanones (**3** à **8**).



L'obtention de dérivés carbonylés insaturés de cette série tels que **9**, **10** et **11** est décrite. Certaines caractéristiques spectrales de ces composés sont discutées.

(Laboratoire de synthèse organique, Centre Universitaire du Mans, route de Laval, 72000 Le Mans)

27. Proposition d'une nouvelle voie de synthèse asymétrique de cétones bicycliques β,γ -insaturées, par MM. S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro,

La synthèse et l'étude en dispersion rotatoire optique et en dichroïsme circulaire des cétones bicycliques β,γ -insaturées simples, ont été entreprises depuis une dizaine d'années (1, 2, 3).

Les difficultés rencontrées dans la préparation de tels composés n'ont pas permis d'étudier un grand nombre de cétones différemment substituées sur le squelette bicyclique. L'observation et l'interprétation de certaines particularités structurales d'adduits, issus d'une réaction de Diels-Alder entre l'anhydride maléique et des diènes obtenus à partir de cyclohexénones (4) nous ont permis d'envisager la synthèse d'une série de bicyclo[2.2.2]octène-5 ones-2 optiquement actives, diversement substituées par des groupements alkyles et

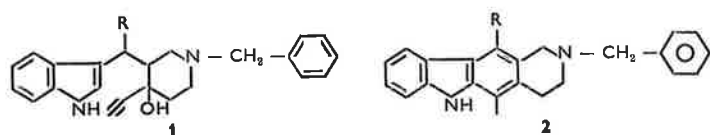
par voie de conséquence, d'étudier l'importance de ces substituants sur l'activité optique de ces chromophores intrinsèquement dissymétriques que sont les cétones β,γ -insaturées.

- (1) A. Moscovitz, K. Mislow, M. A. Glass et C. Djerassi, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 1945.
- (2) E. Bunnenberg, C. Djerassi, K. Mislow et A. Moscovitz, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 2823.
- (3) P. Crabbe, Applications de la D.R.O. et du D.C.O. en Chimie Organique, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1968.
- (4) S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **274**, 2121.

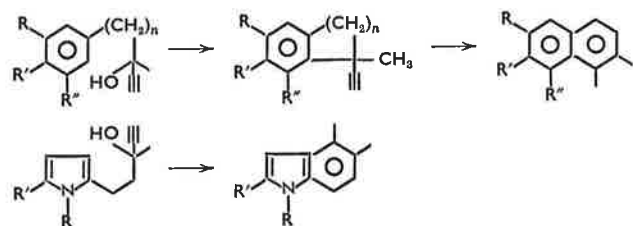
(Laboratoire de chimie physique organique, Campus Valrose, Université de Nice)

28. L'alcool acétylénique comme groupe voisin, par MM. F. Le Goffic, A. Gouyette, Mlle C. Galliot et M. J. C. Faye

La transposition de l'alcool acétylénique **1** par l'acide formique conduit quantitativement au dérivé carbazolique **2**



Cette réaction a été étendue à d'autres substrats possédant un groupe riche en électrons (pyrroles, dérivés benzéniques) situé à distance convenable de la triple liaison. Les séquences réactionnelles suivantes seront discutées :



(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05)

29. Mise en évidence et étude d'une nouvelle acétyltransférase capable d'inactiver les antibiotiques aminosidiques, par M. F. Le Goffic, Mlle M. Chevereau et M. J. Davies

Une nouvelle enzyme découverte chez des « providencia » devenues résistantes à la gentamycine et à la tobramycine a été isolée et étudiée. Il s'agit d'une acétyltransférase dont l'action sur différents substrats sera discutée.

Quelques études d'inhibition seront relatées. L'influence du pH du milieu réactionnel sera aussi signalé. L'isolement et la structure du produit inactivé seront précisés.

(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05, Laboratoire de biochimie, Université de Wisconsin, Madison, Wisconsin, U.S.A.)

30. Purification de deux acétyltransférases inactivant les antibiotiques aminosidiques, par M. F. Le Goffic, Mme N. Moreau et Mlle M. Chevereau

La chromatographie d'affinité est devenue un moyen courant pour purifier les enzymes de manière efficace. Nous avons appliqué cette technique à la purification de

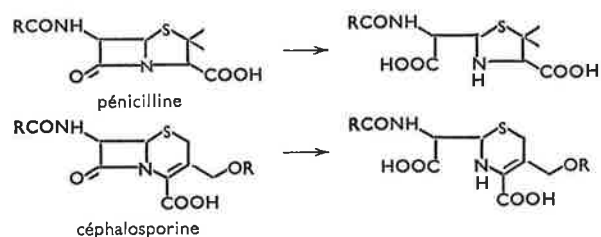
deux acétyltransférases impliquées dans l'inactivation des antibiotiques.

La préparation de deux types de résines d'affinité sera relatée et leur efficacité respective sera discutée.

(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05)

31. Dosage des β -lactamases par microacidimétrie couplée à l'ordinateur, par M. R. Labia, Mme J. Andrillon et M. F. Le Goffic

Les β -lactamases réalisent l'hydrolyse :



Le dosage microacidimétrique, réalisé au pHstat, de l'acide carboxyliène formé permet de suivre l'évolution de la réaction. L'utilisation par le calcul à l'ordinateur d'une seule courbe de titrage qui, prise dans sa totalité contient toutes les informations nécessaires, permet d'accéder aux constantes de Michaelis-Menten. Les avantages de cette méthode sont mis en évidence.

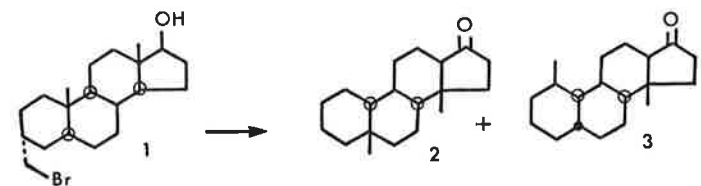
(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05)

32. Transposition spinale en série stéroïde induite par arrachement spécifique d'atomes d'hydrogène axiaux : premier exemple de transposition spinale biomimétique, par MM. E. Noyer, J. Bascoul et A. Crastes de Paulet

La biosynthèse des triterpènes polycycliques fait intervenir, pour certains d'entre eux, une transposition spinale (T.S.). Plusieurs exemples récents montrent l'importance que revêt, dans le contrôle de cette transposition, l'arrachement spécifique par voie enzymatique d'un atome axial d'hydrogène au squelette hydrocarboné polycyclique.

Nous nous sommes donc proposés de rechercher des conditions susceptibles de reproduire, *in vitro*, de tels arrachements et d'en étudier les effets.

Nous rapportons ici un exemple de T.S. déclenchée par l'arrachement spécifique, sous forme d'hydrure, des atomes d'hydrogène 1α et 5α d'un dérivé de l'androstane **1**, selon :



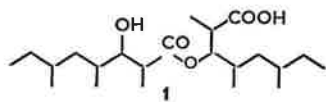
Cette voie d'obtention de T.S. *in vitro*, fondamentalement différente des procédés utilisés jusqu'à présent, est le premier exemple de ce que l'on pourrait considérer comme une réaction de T.S. biomimétique.

(Laboratoire de biochimie, Institut de biologie, boulevard Henri-IV, 34-Montpellier)

33. Structure de l'acide bourgéalique métabolite de deux lichens, par MM. B. Bodo, P. Hebrard, Mme L. Molho et M. D. Molho

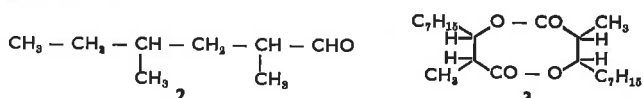
Un nouvel acide, que nous appelons acide bourgéalique ($C_{22}H_{42}O_5$) [$F = 125-126^\circ C$; $[\alpha]_D^{25} = +7^\circ (CHCl_3)$]

a été isolé de deux lichens : *Ramalina bourgeana* et *Desmaziera evernioides*. Par des dégradations et la spectrométrie (I.R., R.M.N., masse) la formule **1** a été démontrée.



La pyrolyse du sel de potassium de **1** provoque une réaction du type Wallach, conduisant à un aldéhyde **2** et à un propionate; celui-ci subit une *cis*-élimination et une décarboxylation pour aboutir à un hydrocarbure éthylénique $C_{10}H_{20}$ et à de l'acide propionique.

Dans les conditions normales d'acétylation, **1** donne lieu à la formation d'un acide α -éthylénique $C_{11}H_{20}O_2$ et d'un lactide **3**.



(Laboratoire de chimie appliquée aux corps organisés, Muséum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, 75005 Paris)

34. Influence d'un substituant β sur la différence de réactivité entre l'élimination anti et l'élimination syn dans les dérivés cyclohexaniques,

par M. C. Largeau et Mme E. Casadevall

Dans un travail précédent, nous avons mis en évidence l'influence de la configuration du groupe partant, sur le mécanisme de l'élimination par les bases, au niveau de tosylates bicycliques présentant un cyclohexane plus ou moins déformé par jonction *trans* avec un petit cycle. L'élimination syn (OTs équatorial) passe par la formation lente d'une paire d'ions intermédiaire; par contre, l'élimination anti (OTs axial) suit un mécanisme E_2 classique. Si on considère les réactivités relatives de ces deux processus, on constate que les rapports k anti/ k syn sont relativement faibles; l'ensemble des résultats décrits dans la littérature indique au contraire, pour les dérivés cyclohexaniques, l'existence de différences de réactivité très importantes ($> 10^4$ pour les tosylates de phényl-2 cyclohexyl). Mais, il faut noter que nous avons effectué nos déterminations au moyen de composés β deutériés; or, les résultats décrits précédemment ont toujours été obtenus à partir de dérivés substitués en β par un groupe alkyle ou aryle. Les auteurs admettent implicitement que la présence du substituant β ne perturbe pas la réactivité relative des deux types d'élimination. Cependant, la présence de mécanismes différents pour ces réactions jointe à l'incompatibilité apparente des résultats en présence ou en absence de substituant nous ont conduit à mettre en doute cette hypothèse.

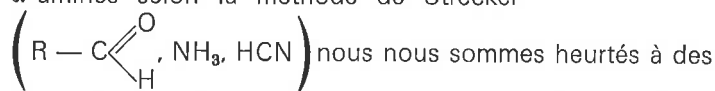
Nous avons alors entrepris de déterminer l'influence d'un groupe méthyle ou phényle β sur la vitesse de l'élimination en série octanique *trans*. Cette étude nous a permis de montrer que les rapports k anti/ k syn obtenus au moyen de dérivés substitués en β par un groupe alkyle ou aryle ne sont pas caractéristiques de la différence de réactivité entre l'élimination anti et l'élimination syn mais reflètent pour une bonne part l'influence du substituant. L'origine de ce phénomène sera discutée à partir des effets stériques et polaires du groupe β . D'autre part, nous considérerons l'influence de la structure du substrat et de la nature du couple base-solvant afin de déterminer si ce comportement présente un caractère général; s'il en était ainsi un certain nombre d'interprétations relatives à la réactivité de l'élimination syn dans les cyclohexanes devraient être reconsidérées.

(L.A. 161 « Intermédiaires réactionnels et catalyse homogène », E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

35. Recherches sur les conditions de synthèse des acides α -aminés selon Strecker,

par MM. M. Lasperas, J. Taillades et A. Commeyras

En étudiant les conditions de synthèse des acides α -aminés selon la méthode de Strecker



nous nous sommes heurtés à des difficultés analytiques en ce qui concerne les réactions d'hydrolyse α -aminonitrile \rightarrow α -aminoamide

\rightarrow α -aminoacide. Si par R.M.N., il est possible d'analyser correctement ces réactions pour les premiers termes de la série ($R = -CH_3, -CH(CH_3)_2$) on arrive très vite à des impossibilités techniques fonction de la nature de R. Dans une première partie nous décrivons une technique générale utilisable théoriquement pour déterminer toutes les cinétiques d'hydrolyse α -aminonitriles \rightarrow α -aminoamides \rightarrow α -aminoacides. C'est la technique du pHstat mise au point à l'aide d'un titrateur Mettler.

L'hydrolyse d'un α -aminonitrile en α -aminoamide s'accompagne d'une augmentation de pH suffisante qui est compensée en chaque instant par addition d'un volume déterminé d'acide de façon à ce que le pH soit maintenu constant au cours de la réaction. A la suite d'une étude théorique du phénomène, nous avons pu déterminer les constantes de vitesse d'hydrolyse de l' α -aminopropionitrile N-méthyl en α -aminoamide dans différents solvants et les comparer à celles obtenues en R.M.N.

Dans une deuxième partie, nous utilisons cette technique dans le but de rechercher des catalyseurs susceptibles d'augmenter la vitesse d'hydrolyse considérée ou de favoriser cette hydrolyse à des pH pour lesquels la réaction naturelle n'a pas lieu.

(Laboratoire de chimie organique, associé au C.N.R.S. n° 82, Université de Montpellier II, Place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

36. Stéréosélectivité dans les réactions de composés cyclopentaniques. Comportement du système bicyclo[3.3.0]octanique *trans* dans quelques réactions d'addition,

par MM. J. P. Vidal, R. Granger, J. P. Girard, J. C. Rossi et J. P. Chapat

Dans le but de préciser les effets stériques en série cyclopentanique, le système bicyclo[3.3.0]octanique *trans* **1**, conformationnellement homogène, a été étudié à travers diverses réactions (époxydation, hydroboration, oxymercuration, réduction de dérivés appropriés).



Des arguments d'ordre conformationnel sont avancés pour expliquer la grande stéréosélectivité observée avec cet édifice.

(Laboratoire de chimie organique pharmaceutique, Faculté de Pharmacie et Institut européen des sciences pharmaceutiques industrielles, Montpellier)

37. La réaction de l'oxygène singulet avec des oléfines bicycliques méthylées,

par MM. C. W. Jefford, M. H. Laffer, C. Rimbault et A. F. Boschung

Nous avons fait réagir l'oxygène singulet produit par irradiation de l'oxygène en présence de bleu de

méthylène avec le 2-méthylnorbornène, le 2-méthylénorbornane et les α - et β -pinènes. La nature de l'état de transition a pu être élucidée grâce à l'étude des vitesses et produits de réaction ainsi qu'à l'aide de marquage isotopique (deutérium).

La discussion aura trait à l'importance relative de la tension au sein de la double liaison et des effets stériques ainsi que les conclusions que l'on peut en tirer quant au choix du site réactionnel par l'oxygène. Nous parlerons également de la probabilité d'un mécanisme faisant intervenir un peroxyde (ou entièrement concerté.)

(Département de chimie organique, Université de Genève, CH 1211 Genève 4)

38. *Influence du précipité de chlorure d'argent sur l'évolution de la réaction entre chlorures allyliques et sels d'argent,*

par MM. C. Georgoulis et G. Mathieu

Le rôle longtemps controversé de ce précipité dans l'évolution de la réaction du titre a été examiné. Un système réactionnel modèle a été défini et étudié dans diverses conditions expérimentales.

L'intervention du chlorure d'argent monomoléculaire ou faiblement associé, et celle de l'argent métallique formé par voie photochimique seront discutées, ainsi que l'influence d'adjuvants tels que la polyvinyl pyrrolidone (stabilisant) et le phénylmercaptotétrazole (inhibiteur).

(Université de Paris VI, Laboratoire de cinétique et mécanismes de réactions organiques, C.N.R.S., E.R. 84)

39. *Recherches sur la chloration dirigée des hydrocarbures,*

par Mlle C. Bégannin, MM. G. Lanchec et B. Blouri

Étude expérimentale de la chloration, en phase liquide et gazeuse, des hydrocarbures de 4 à 8 carbones. En phase liquide, grâce à l'emploi des solvants électrophiles tels que le benzène ou le sulfure de carbone et à des températures de réaction basses, on substitue de préférence les hydrogènes des carbones secondaires et surtout tertiaires des hydrocarbures saturés. Dans la chloration des monooléfines en phase gazeuse, l'élévation de la température diminue l'importance de la réaction d'addition de l'halogène aux doubles liaisons et favorise la substitution des hydrogènes des carbones primaires. Cependant, dans le cas de l'hexène-1, on n'obtient pas le chloro-6 hexène-1 recherché, mais du chlorométhylcyclopentane.

(C.N.R.S., Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, 2 à 8, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais)

40. *Étude d'hétérocycles contenant du phosphore par spectrométrie de masse. Spectres de masse de quelques dioxaphosphorinanes et dioxaphospholanes-1,3,2,*
par MM. J. Cassan, P. C. Maria et M. Azzaro

Nous avons étudié les spectres de masse d'une série d'esters cycliques de dérivés des acides phosphorique, thiophosphorique et phosphonique.



La dégradation de ces composés s'effectue principalement par coupure des liaisons P—O et O—C de l'hétérocycle s'accompagnant de réarrangements mettant en jeu les hydrogènes portés par les atomes de carbone du cycle.

Les mécanismes de fragmentation peuvent souvent être rapprochés de ceux observés lors de la dégradation des dioxanes, d'une part, et des phosphates non cycliques, d'autre part.

La perte du fragment SH dans la dégradation des dérivés de l'acide thiophosphorique (Y = S dans les formules générales) s'expliquerait par une isomérisie « thiono-thiolo », provenant de la coupure d'une liaison O—C intracyclique, ce genre de coupure prédominant dans la plupart des cas.

(Laboratoire de chimie physique organique, U.E.R.D.M., Campus Valrose, Université de Nice, 06034 Nice Cédex)

41. *Réactions d'échange H—D au cours de la fragmentation en spectrométrie de masse de certaines amines tertiaires stéroïdiques,*

par MM. C. Marazano et P. Longevialle

Le marquage au D est une technique largement utilisée dans la démonstration des mécanismes de fragmentation en spectrométrie de masse soit pour montrer la présence ou l'absence de tel C (porteur du D) dans un ion donné, soit pour montrer que tel H (ou D) est réarrangé au cours d'une fragmentation.

Or, depuis ces dernières années, on a montré que des phénomènes d'échange H—D (« scrambling ») pouvaient avoir lieu avant la fragmentation remettant en question la localisation initiale de l'isotope dans la molécule et, par conséquent, sa valeur de « marqueur ». L'importance des échanges H—D et son rapport avec la vitesse de fragmentation des molécules ont été montrés dans de nombreux cas de molécules aromatiques et aliphatiques (cétones).

Dans le cas des amines alicycliques, les expériences de marquage au D faites jusqu'à présent se sont généralement révélées assez claires et sans complications. Le mécanisme de fragmentation des diméthylamino-2 et -3-stéroïdes est ainsi démontré sans ambiguïté par deutériation en α du groupement fonctionnel. En revanche, on observe des échanges H—D très importants dans la fragmentation des diméthylamino-1 et -4-stéroïdes. Ces faits seront interprétés à la lumière des mécanismes proposés.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91 Gif-sur-Yvette)

42. *Calcul empirique des déplacements chimiques en série dioxannique. Applications à la détermination de configuration et à l'analyse conformationnelle,*

par MM. P. Maroni, L. Cazaux, J. P. Gorrichon, P. Tisnes, J. G. Wolf et Y. Koupsi

Afin de calculer empiriquement les déplacements chimiques des protons de dioxannes-1,3 méthylés, nous avons tout d'abord dégagé les valeurs de base du déplacement chimique de chaque proton du dioxanne-1,3. Ensuite en utilisant des dérivés méthylés en conformation chaise, nous avons établi une systématique des effets $\Delta\delta$ des groupes méthyles en position quelconque (effets primaires). Pour certaines molécules présentant des interactions gauches, ces divers effets peuvent être modifiés et nous avons évalué ces perturbations (effets secondaires). L'écart final avec la valeur expérimentale est alors corrélé à la déformation du cycle dioxannique. Nous envisagerons les applications de cette méthode à la détermination de configuration et à l'analyse conformationnelle de dérivés cycliques analogues.

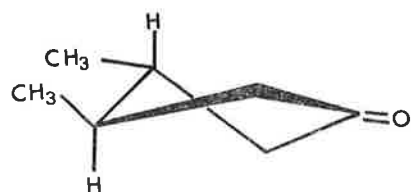
(Laboratoire de synthèse et physicochimie organique, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex)

43. *Étude conformationnelle de la diméthyl-3,4 cyclopentanone-trans. Spectres de R.M.N.,*

par MM. C. Sablayrolles, J. P. Girard et J. P. Aycard *

L'analyse Raman et infrarouge a permis de montrer que la diméthyl-3,4 cyclopentanone-trans possède la symétrie C_2 .

L'identité des spectres Raman à basse température et à température normale conduisent à admettre la présence d'un seul conformère.

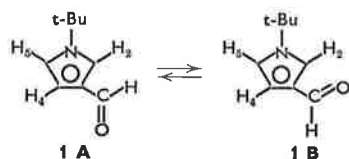


Les spectres de R.M.N. ont été analysés, les constantes de couplage déterminées dans un système $AA'X_3X'_3$ sont en faveur de la conformation présentant les groupements méthyles en position équatoriale.

(Laboratoire de chimie organique pharmaceutique, Faculté de Pharmacie et Institut européen des sciences pharmaceutiques industrielles, Montpellier. * Laboratoire de chimie organique structurale, Faculté des Sciences Saint-Jérôme, Marseille)

44. *Étude conformationnelle et signes de couplages dans le N-tBu-formyl-3 pyrrole,*
par Mlle C. Jaureguiberry *, Mme L. Lacombe ** et M. B. Roques *

Dans le cadre d'études conformationnelles d'aldéhydes hétérocycliques par R.M.N., nous avons étudié le N-tBu-formyl-3 pyrrole, qui présente l'équilibre suivant :



L'existence de la constante stéréospécifique $^5J_{\text{CHO}-\text{H}_3}$ (1) et les expériences d'effet Overhauser montrent que **1A** et le rotamère prépondérant.

Les signes des couplages $^4J_{\text{CHO}-\text{H}_4}$ et $^5J_{\text{CHO}-\text{H}_5}$ ont été déterminés par tickling et double irradiation sélective. Le remplacement du proton aldéhydique par un méthyle permet de discuter du mécanisme de transmission de ces couplages.

(1) B. Roques, C. Jaureguiberry, M. C. Fournier-Zaluski et S. Combrisson, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2693.

(* École Polytechnique, Département de chimie, 17, rue Descartes, 75230 Paris Cédex 05. ** Collège de France, Laboratoire de chimie organique des hormones, 11, place Marcelin-Berthelot, 75005 Paris)

45. *Dédoublément et détermination du pouvoir rotatoire spécifique maximal de cétones et de glycols,*
par MM. J. Brugidou, H. Christol et R. Sales

La réaction stœchiométrique d'un énantiomère du glycol $R-CHOHCHOH-R$ sur une cétone (*dl*) conduit à un mélange 50/50 de deux cétales diastéréoisomères que l'on sépare. L'hydrolyse de chaque cétal fournit un antipode de la cétone. La même réaction réalisée avec un excès de cétone (*dl*) permet par résolution cinétique d'obtenir à côté du mélange de cétales précédent, une cétone partiellement dédoublée. Le calcul de la rotation maximale de la cétone peut être effectué soit à partir du taux d'induction asymétrique déterminé par R.M.N. ou par polarimétrie du mélange de cétales, soit par application de la méthode de Horeau en réalisant une seconde résolution cinétique entre la cétone partiellement dédoublée et un excès de glycol (*dl*).

Ainsi par exemple la (\pm) *t*-butyl-9 spiro[4.5]décane-6 a été dédoublée quantitativement par la (+) hydrobenzoïne. La résolution cinétique se fait avec un taux d'induction asymétrique de 26 %, et permet de calculer le pouvoir rotatoire spécifique maximal de la cétone $[\alpha]_D^{25} \sim 17^\circ$ confirmé expérimentalement.

Par ailleurs, cette méthode permet en utilisant une cétone optiquement active, de dédoubler les glycols (*dl*) et de déterminer leur pouvoir rotatoire spécifique.

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

46. *Application de nouveaux dérivés des carboxylates de métaux de transition à la catalyse de polymérisation stéréospécifique du butadiène-1,3,*
par MM. F.-X. de Charentenay et J. Otton

Par réaction d'un agent halogénant (tel le chlorure de thionyle) sur un trifluoroacétate anhydre d'un métal de transition (tels Ni, Co, Mn) dans un éther anhydre, on prépare des complexes « mixtes » de formule générale : $[\text{CF}_3\text{COO M}_T \text{X}]_4$ (éther)_x où M_T est un métal de transition, X est un halogène, éther est l'éther diéthylique ou le diméthoxyéthane, x est un nombre entier compris entre 3 et 6.

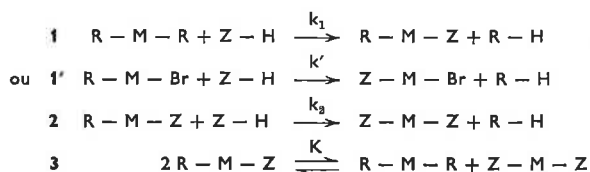
Ces complexes sont peu solubles dans les solvants usuels (à l'exception des éthers). L'étude des spectres électroniques montre que l'atome métallique possède un environnement octaédrique.

Le complexe du cobalt, de formule $[\text{CF}_3\text{COO CoCl}]_4$ (diéthy éther)_x, après élimination de l'éther coordonné, catalyse la polymérisation stéréospécifique photochimique du butadiène-1,3, sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter aucun cocatalyseur. L'irradiation, nécessaire à la propagation de la polymérisation, fait intervenir les transitions *d-d* du cobalt. Le seuil de longueur d'onde active se situe en effet aux environs de 600 nm. La stéréospécificité envers l'isomère *cis*-1,4 est peu sensible au milieu de polymérisation. L'étude cinétique a précisé l'ordre en monomère et en catalyseur, et a permis l'élaboration d'un schéma réactionnel.

(Division recherches chimiques de base, Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92502 Rueil-Malmaison)

47. *Étude de réactions d'organométalliques du groupe II sur des composés à hydrogène mobile,*
par MM. G. Emptoz et F. Huet

Les réactions de protolyse entre des organométalliques du groupe II et des composés à hydrogène mobile peuvent se schématiser principalement de la façon suivante :



La réactivité globale de différents organométalliques du groupe II suit l'ordre : $\text{Et}_2\text{Mg} > \text{Et MgX} > \text{Et}_2\text{Zn} > \text{Et}_2\text{Cd}$. Dans le cas de R_2Cd , et vis-à-vis d'alcools, k_1 est très supérieur à k_2 et l'équilibre **3** est très déplacé vers la gauche ou ne se produit pas. La vitesse et le mécanisme de la réaction **1** dépendent fortement du solvant. La vitesse de la protolyse est également très influencée par la présence, dans le milieu réactionnel, d'halogénures métalliques.

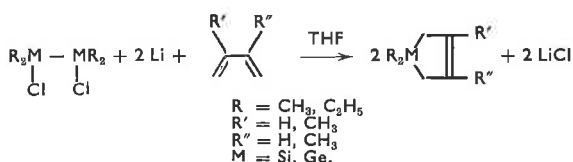
L'étude en R.M.N. de l'alcoolate $\text{Me}-\text{Cd}-\text{O}-t\text{-Bu}$ donne des informations sur sa solvatation et sur les

vitesse d'échange. Une interprétation de divers résultats concernant les échanges de groupes méthyle entre différents dérivés organocadmiques peut être proposée.

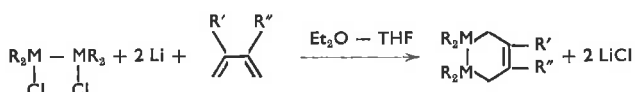
(Laboratoire de chimie organométallique, Bât. 411, Université de Paris XI, 91405 Orsay)

48. Synthèse de dérivés cycliques polysiliciés (et germaniés) β -éthyléniques, par Mme M. Joanny, M. P. Mazerolles et Mlle G. Tourrou

L'action du lithium sur un mélange de dérivé disilicié (ou digermanié) 1,2-dihalogéné et de diène conjugué dépend essentiellement de la nature du solvant utilisé : dans l'éther, le lithium est très peu attaqué, tandis que dans le T.H.F. on observe surtout la formation du dérivé résultant de la coupure de la liaison Si — Si (ou Ge — Ge) :



Par contre, dans un mélange éther-T.H.F. (80-20), l'élimination de l'halogène s'effectue sans coupure de la liaison métal-métal et conduit avec un bon rendement au dérivé disila (ou digerma) 1,2-cyclohexénique :

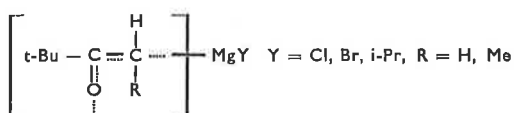


Cette réaction a pu être étendue au dichloro-1,3 hexaméthyl-1,1,2,2,3,3 trisilane et permet d'accéder à des cycles à sept chaînons trisiliciés β -éthyléniques.

(Laboratoire des organométalliques, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31 Toulouse)

49. Régio et stéréosélectivité dans les additions de dérivés magnésiens de cétones sur des systèmes carbonyles conjugués, par M. J. Bertrand, Mmes N. Cabrol et Y. Maroni-Barnaud

Quelques dérivés magnésiens de la pinacolone et de l'éthyltertiobutylcétone

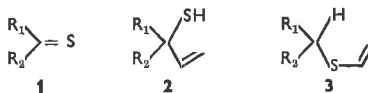


ont été condensés sur la *trans*-chalcone pour conduire aux dérivés d'addition 1-2 et (ou) 1-4. Selon la nature du groupe Y et le mode de préparation de l'intermédiaire magnésien (solvant utilisé par exemple) il est possible de faire varier la régiosélectivité de ces additions et de les rendre éventuellement régiospécifiques : R = H, Y = Br : 100 % addition 1-2; R = H, Y = iPr : 100 % addition 1-4. Nous obtenons également, dans certains cas, des inversions dans la stéréosélectivité de ces additions. Les résultats seront commentés en fonction des différentes espèces nucléophiles envisageables au cours de ces réactions.

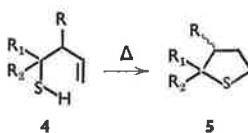
(Équipe de recherches C.N.R.S. n° 13, Laboratoire de synthèse et physicochimie organique, 118, route de Narbonne, 31400 Toulouse)

50. Action des organomagnésiens vinyliques et allyliques sur quelques thiocétones. Cyclisation de thiols β, γ -éthyléniques, par MM. M. Dagonneau et J. Vialle

Le chlorure de vinylmagnésium réagit sur les thiocétones $R_1R_2C = S$ suivantes : thiobenzophénone 1a, thiopivalophénone 1b et thiopinacolone 1c pour donner, dans un premier temps, les thiols vinyliques correspondants 2. Si le temps de réaction est prolongé au-delà de quelques heures, on obtient les sulfures vinyliques 3.



Ce réarrangement se déroule probablement selon un mécanisme radicalaire ainsi que le suggèrent les spectres de R.P.E. enregistrés au cours de la réaction. Les organomagnésiens allyliques (bromure d'allylmagnésium, R = H, et bromure de crotylmagnésium, R = CH₃) réagissent sur les thiocétones 1a, 1b, 1c, sur le thiocamphe 1d et la thiofenchone 1e pour donner les thiols β, γ -éthyléniques $R_1R_2CSH - CHR - CH = CH_2$ 4. Ces composés conduisent, par cyclisation radicalaire, aux thiolanes substitués 5 correspondants.



(Département de chimie, Université de Caen, 14032 Caen Cédex)

51. Étude comparative de la réaction du cyclohexène avec le couple carboxylate d'argent-iodure et le couple acétate mercurique-iodure, par MM. C. Georgoulis et J.-M. Valery

Examen systématique des conditions expérimentales réagissant la stéréospécificité de la réaction de Prévost et Woodward, et comparaison avec le système oléfine-acétate mercurique-iodure. Un schéma réactionnel probable pour ces deux réactions sera exposé et discuté.

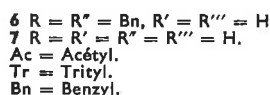
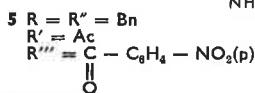
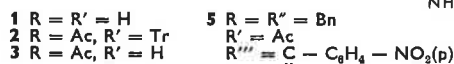
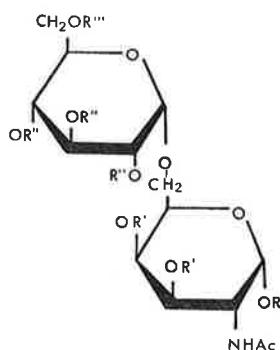
(Université de Paris VI, Laboratoire de cinétique et mécanismes de réactions organiques, C.N.R.S. E.R. 84)

52. Synthèse du dioside acétamido-2 désoxy-2 O-(α -D-glucopyrannosyl)-6 D-galactopyrannose, par MM. M. Petitou et P. Sinay

On a constaté récemment (1) que l'infection de la souche 5.58 de Salmonella Johannesburg par le phage ϕ 1 (40) faisait apparaître à sa surface un nouveau déterminant antigénique. Une étude structurale comparée des deux polysides extraits de la surface a montré qu'ils ne semblaient différer que par la présence, sur le polyside R⁻ (souche convertie), d'un résidu α -D-glucose lié à la position primaire d'une N-acétyl-D-galactosamine située à l'extrémité d'une chaîne latérale. Le dioside acétamido-2 désoxy-2 O-(α -D-glucopyrannosyl)-6-D-galactopyrannose 7 a pu être isolé (1) en faible quantité après hydrolyse du polyside R⁻ (souche convertie). A des fins de comparaisons, la synthèse de 7 a été donc entreprise. Il a été montré (2) que le bromure 4 (α ou β) était un bon précurseur d' α -glucosides. Effectivement, par réaction de 4 avec 3, dans le benzène à 50° et en présence de pyridine, le dioside 5 se forme avec un rendement de 90 %. 3 est préparé à partir de 1 (3) via l'intermédiaire 2. Par désacylation de 5, le composé 6 a été isolé avec un excellent rendement à l'état cristallin [p.f. 208-209°.



4



$[\alpha]_D^{20} + 90,5^\circ$ (chloroforme)]. Par hydrogénation catalytique, le dioside cherché 7 a été obtenu à l'état cristallin.

(1) R. Girard et A. M. Staub, *Carbohydr. Res.*, 1972, **24**, 457.

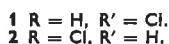
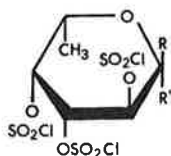
(2) T. Ishikawa et H. G. Fletcher Jr, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 563.

(3) P. H. Gross, F. Du Bois et R. W. Jeanloz, *Carbohydr. Res.*, 1967, **4**, 244.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences fondamentales et appliquées, 45045 Orléans Cédex)

53. Synthèse, propriétés et conformation des chlorures de tri-*O*-chloro-sulfonyl-2,3,4 β - (et α)-L-fucopyrannosyle, par MM. J. R. Pougny, P. Sinay et Mme G. Hajduković *

Par réaction à basse température avec le chlorure de sulfuryle, l' α -L-fucose est transformé directement (1) en chlorure de tri-*O*-chloro-sulfonyl-2,3,4 β -L-fucopyrannosyle 1 [p.f. 112,5°, $[\alpha]_D^{20} - 29^\circ$ (chloroforme)]. La même réaction, effectuée sur un mélange ($\alpha + \beta$)-L-fucose a permis d'isoler, en plus de 1, le chlorure de tri-*O*-chloro-sulfonyl-2,3,4 α -L-fucopyrannosyle 2 [p.f. 71-72°, $[\alpha]_D^{20} - 171^\circ$ (chloroforme)], l'anomère thermodynamiquement le plus stable. Le mécanisme de cette réaction sera expliqué. Une étude détaillée au moyen de la résonance magnétique nucléaire (60 et 100 MHz) montre que 1 et 2 adoptent en solution la conformation 1c (L). Les spectres calculés sur ces bases sont en bon accord avec les spectres expérimentaux. De plus, un spectre de 1 a été enregistré à 250 MHz.



Par réaction avec le méthanol en présence de carbonate d'argent, 1 est transformé principalement en α -L-fucopyrannoside de méthyle (rapport $\alpha : \beta$ égal à 9). De même 2 est transformé en β -L-fucopyrannoside de

méthyle (rapport $\beta : \alpha$ égal à 5,7). Plusieurs conditions de déchlorosulfonylation seront décrites et comparées. Cette étude montre l'intérêt possible de 1 pour la synthèse d' α -L-fucosides d'intérêt biologique.

(1) M. E. Rafestin, D. Delay et M. Monsigny, Réunion Section locale de la Société Chimique de France, Orléans, 8 novembre 1972.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences fondamentales et appliquées, 45045 Orléans Cédex. * Laboratoire de chimie organique physique, U.E.R. de Chimie, 44-Nantes)

54. Synthèse des diosides acétamido-2 désoxy-2 *O*-(α -L-fucopyrannosyl)-6 (ou 4)-D-glucopyrannose, par MM. J. R. Pougny et P. Sinay

Les diosides acétamido-2 désoxy-2 *O*-(α -L-fucopyrannosyl)-D-glucopyrannose sont des composants structuraux des déterminants antigéniques glucidiques de certaines glycoprotéines de groupes sanguins, ainsi que de glycolipides isolés de tissus cancéreux (1).

Dans le cadre d'un programme de nouvelles synthèses de diosides et polyosides d'intérêt biologique, nous décrivons ici la préparation rapide du dioside 3. Ce composé a été récemment préparé (2) à partir d'un bromure de l' α -L-fucose d'accès assez difficile.

Le chlorure de tri-*O*-chloro-sulfonyl-2,3,4 β -L-fucopyrannosyle 1 (voir communication précédente) est condensé avec l'acétamido-2 di-*O*-acétyl-3,4 β -D-glucopyrannoside de benzyle dans le chloroforme, en présence de carbonate d'argent et d'une quantité catalytique de perchlorate d'argent. Il se forme principalement un dioside α , mais avec un rendement assez faible. L'emploi d'acétamido-2 di-*O*-benzyl-3,4 β -D-glucopyrannoside de benzyle 2 permet par contre d'accéder, après déprotection, au dioside 3 avec un rendement acceptable.

On indiquera également les résultats de condensations avec différents dérivés de la *N*-acétyl-D-glucosamine possédant uniquement à l'état libre la position hydroxylique portée par l'atome de carbone 4.

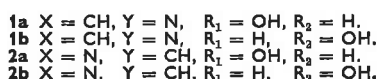
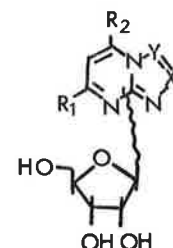
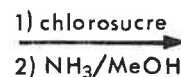
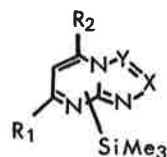
(1) *Blood and Tissue Antigens*, D. Aminoff (Éditeur), Academic Press, 1970.

(2) M. Dejter-Juszynski et H. M. Flowers, *Carbohydr. res.*, 1971, **18**, 219.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences fondamentales et appliquées, 45045 Orléans Cédex)

55. Recherche sur les nucléosides de synthèse. 1. Obtention de ribosides de *s*-triazolo-pyrimidines, par MM. J. L. Barascut et J. L. Imbach

A la suite des travaux de R. K. Robins (1) montrant qu'il est possible d'obtenir des nucléosides à partir d'hétérocycles à azote ponté, il nous a semblé intéressant d'étudier la synthèse de nouveaux nucléosides dans les séries *s*-triazolo[2,3a]pyrimidine 1 et *s*-triazolo[4,3a]pyrimidine 2 afin de tester leur activité.



La synthèse de ces nucléosides est faite par condensation des dérivés triméthylsilylés des bases avec le chloro-1 tri-*O*-acétyl-2,3,5 ribofuranose.

Les nucléosides obtenus sont séparés au niveau bloqué ou débloqué par chromatographie sur colonne.

Le site de ribosidation est démontré par comparaison des spectres U.V. et de R.M.N. des nucléosides avec ceux des dérivés *N*-méthylés des bases obtenus soit par méthylation directe soit par synthèse univoque à partir d'amino-triazoles-1,2,4 convenablement méthylés.

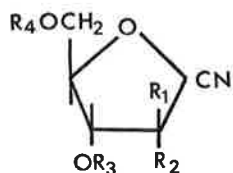
La configuration anomère des nucléosides sur la base du mécanisme de la réaction et de l'étude des spectres de R.M.N. est vraisemblable.

(1) M. W. Winkley, G. F. Judd et R. K. Robins, *J. Heter. Chem.*, 1971, 8, 237.

(Laboratoire de chimie bio-organique U.S.T.L., Place Bataillon, 34000 Montpellier)

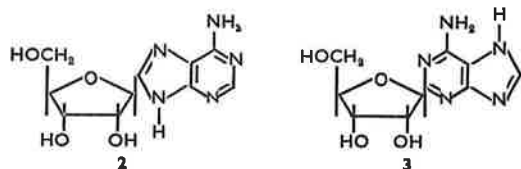
56. *Cyanoglycosides : intermédiaires pour la synthèse de nouveaux C-nucléosides*, par Mmes A. Kolb, C. Gouyette, MM. G. Barnathan, T. Huynh Dinh et J. Igolen

L'action d'un cyanure sur le dérivé halogéné en 1 d'un pentofurannose convenablement protégé conduit aux nitriles suivants :



Ribose, $R_1 = H, R_2 = OBz, R_3 = R_4 = Bz.$
 $R_1 = R_3 = H, R_2 = OH, R_4 = Bz.$
 Arabinose, $R_1 = OBz, R_2 = H, R_3 = R_4 = Bz.$
 $R_1 = OH, R_2 = R_3 = H, R_4 = Bz.$
 Désoxy-2 ribose, $R_1 = R_2 = H, R_3 = R_4 = Tol.$

Les cyanoglycosides 1 servent de matières premières pour la synthèse de nouveaux C-nucléosides imidazoliques et puriques. On décrira en particulier l'obtention des purines 2 et 3, C-nucléosides analogues de l'adénosine.



(Laboratoire de chimie organique, Service de chimie des protéines, Institut Pasteur)

56bis. *Synthèse de l'acide O-(β-D-glucopyranosyl)-5-désoxy-3 octulosonique*, par MM. S. R. Sarfati et L. Szabó

Il est actuellement admis que la région glucidique des endotoxines des Salmonelles se termine par la séquence : (L-glycero-α-D-manno-heptopyranosyl)-1,5-(acide désoxy-3 D-manno-octulosonique). Afin de pouvoir évaluer le comportement d'un acide désoxy-3 octulosonique ainsi lié dans les diverses méthodes de dosage, il est apparu nécessaire de disposer d'un (O-glycosyl)-1,5-(acide 3-désoxy octulosonique). Le composé nommé dans le titre a été synthétisé en couplant l'acétobromo glucose avec le benzyl O-isopropylidène-3,4 β-D-arabinopyranoside et, après enlèvement des groupements protecteurs, la condensation du disaccharide, O-(β-D-glucopyranosyl)-1,2-(D-arabinose),

avec l'acide oxalacétique. Quelques réactions du composé obtenu seront décrites.

(Équipe n° 55 du C.N.R.S., Institut de Biochimie, Université de Paris Sud, 91-Orsay)

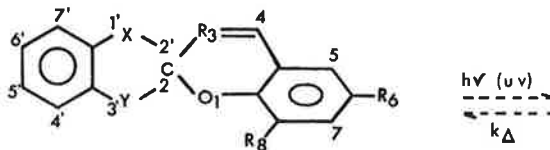
57. *Étude structurale d'une série homologue de phénoxazines et phénothiazines*, par MM. M. Rouillard, N. Giulieri et M. Azzaro

L'étude structurale (R.M.N., I.R., U.V. et E.S.C.A.) de séries homologues d'azaphénoxazines, de phénoxazines et de phénothiazines montre la spécificité de chaque site de substitution. Nos résultats concernant le pliage de ces molécules et la localisation des électrons π, ainsi que des résultats cristallographiques, permettent de noter un comportement différent des phénoxazines et des phénothiazines, notamment les angles dièdres de pliage sont différents suivant les séries considérées et sont fonction de la nature et de la position des substituants.

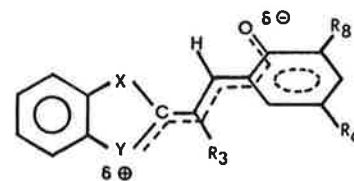
(Laboratoire de chimie physique organique, U.E.R.D.M., Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cédex)

58. *Influence de la structure sur la cinétique de décoloration thermique et le spectre d'absorption de benzospiropyranes photochromes*, par MM. R. Gugliemetti **, F. Garnier *, P. Appriou ** et F. Mentienne *

L'effet général de la structure (X, Y, R₃, R₆ et R₈) sur la transformation photochrome de benzospiropyranes est analysé en ce qui concerne le comportement cinétique et spectroscopique, en solution dans le toluène.



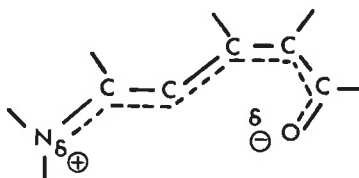
Forme fermée incolore (F.F.)



Forme ouverte colorée (F.O.)

Avec X = S, O, Se; Y = N — CH₃, S; R₃ = alkyles, aryles *para*-substitués; R₆ = NO₂, OCH₃; R₈ = H, NO₂, OCH₃.

La constante cinétique de décoloration thermique de la forme ouverte colorée (k_Δ), prise comme mesure quantitative de la stabilité thermique, varie d'un facteur 1000 avec différents substituants. Une délocalisation électronique importante apparaît au niveau du squelette



de la forme ouverte colorée. L'effet stérique qui empêche la planéité de la molécule et destabilise ainsi la forme colorée agit principalement en position 3.

La nature des hétéroatomes X et Y en position 1' et 3' influe de façon importante sur la stabilité de l'état coloré. L'inversion des substituants nitro et méthoxy en position 6

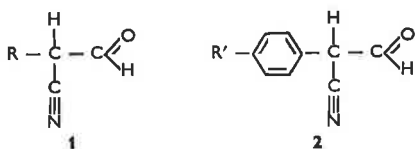
et 8 modifie complètement la stabilité relative lors du passage d'un spiropyranne benzothiazolinique à un spiropyranne benzodithiolinique.

Le spectre d'absorption de l'état coloré est très peu sensible à l'effet de structure.

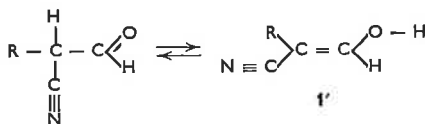
(* Laboratoire de chimie organique physique, associé au C.N.R.S., L.A. 34, Université de Paris VII. ** Laboratoire de synthèse organique, Université de Bretagne occidentale, 6, avenue Victor-Le-Gorgeu, 29283 Brest Cédex)

59. Oxydation anodique à l'électrode de platine d'ions énolates α -cyanés,
par MM. J. M. Kern et P. Lochert

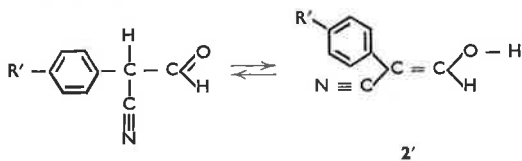
Dans le cadre de l'étude des aldéhydes α -cyanés qui avait pour commencer porté sur l' α -cyano-isobutanal, aldéhyde non-énolisable (1, 2), une double série d'aldéhydes α -cyanés énolisables, de formules générales 1 et 2



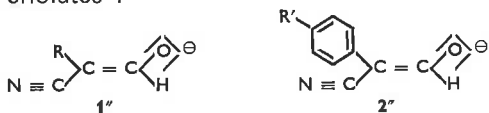
a été synthétisée. Ces aldéhydes, sujets à l'équilibre aldéhyde-énol en solution neutre



et surtout



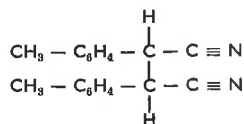
sont transformés en solution aprotique basique (D.M.S.O. + *t*-BuO⁻K⁺) entièrement en leurs anions énolates :



Suite à un travail sur l'oxydation à la microélectrode de platine tournante de carbanions « vrais » (dérivant de carboxides) en milieu D.M.S.O. fortement basique (3), l'étude de l'oxydation anodique, dans des conditions analogues, des aldéhydes α -cyanés énolisables et de leurs énolates de sodium a été entreprise.

Tous les aldéhydes α -cyanés énolisables des types 1 et 2 donnent une vague d'oxydation anodique caractéristique de l'espèce électroactive 1'' ou 2'' en milieu D.M.S.O. additionné de *t*-BuO⁻K⁺, vague d'oxydation de potentiel sensiblement identique à celui de la vague obtenue pour une solution dans le D.M.S.O. neutre (ClO₄⁻-Li⁺) de l'énolate de sodium préalablement préparé, isolé et purifié. Mais à la différence des carbanions de carboxides faibles ou très faibles, qui s'oxydent déjà entre -1,4 V et -0,6 V/ferrocène-ferricinium (3), les énolates en question ne s'oxydent que dans un domaine de potentiel nettement moins négatif : -0,18 V à +0,05 V/ferrocène-ferricinium, domaine voisin de celui d'oxydation des butadiènes-1,3 olates alcalins disubstitués (4). Le potentiel d'oxydation anodique E_{1/2} varie en fonction de la nature de R ou de R'.

Des essais d'électrolyse préparative à potentiel contrôlé ont montré que l'oxydation anodique de ces énolates consomme un électron par molécule. Dans le cas de l'oxydation de l'énolate 2'' avec R' = CH₃, le produit final d'oxydation isolé a été le ditoluyloxy-succinodinitrile :



résultat d'une dimérisation du radical accompagnée de décarbonylation.

- (1) J. M. Kern et P. Federlin, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 4379.
- (2) J. M. Kern et P. Federlin, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 4383.
- (3) P. Lochert et P. Federlin, *Tetrahedron Letters*, 1973, sous presse.
- (4) R. Gelin, M. Breant et D. Makula, *C.R. Acad. Sci.*, 1965, 260, 5767.

(Laboratoire de chimie organique physique I, Institut de chimie de l'Université L.-Pasteur de Strasbourg, 1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg)

60. Mélanges nitrométhane-chlorure d'aluminium : propriétés oxydantes et acidité,
par Mme D. Bauer et M. A. Foucault

Le nitrométhane se dégrade lentement en présence de chlorure d'aluminium (1 à 5 M/l). Parmi les produits de dégradation, il se forme du chlorure de nitrosyle NOCl, composé dont la présence explique les propriétés oxydantes des mélanges CH₃NO₂ — AlCl₃.

On passera en revue les possibilités d'utilisation de ces milieux pour les réactions d'oxydation de composés organiques, pour les réactions de nitrosation et pour la protonation de bases très faibles.

(Laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris)

61. Détermination des propriétés basiques et réductrices de solutions d'organomagnésiens dans le tétrahydrofurane,
par MM. C. Chevrot, J. C. Folest, M. Troupel et J. Périchon

La détermination expérimentale des propriétés basiques d'organomagnésiens en solution dans le tétrahydrofurane (T.H.F.) a pu être effectuée par des relevés voltampérométriques et potentiométriques à une électrode indicatrice à hydrogène. Les organomagnésiens mixtes sont suffisamment conducteurs dans le T.H.F. pour opérer en absence d'un sel conducteur. De toute manière, la présence d'un sel conducteur tel LiClO₄ ou NBu₄ClO₄ ne modifie pas sensiblement les relevés. Par contre, pour les organomagnésiens symétriques la présence de NBu₄ClO₄ anhydre est requise pour effectuer les relevés voltampérométriques, ces composés n'étant pas conducteurs dans le T.H.F. Le comportement particulier d'organomagnésiens tels CH₃ — (CH₂)₂ — CH₂ — OMgX ou C₆H₅NHMgX est d'autre part étudié.

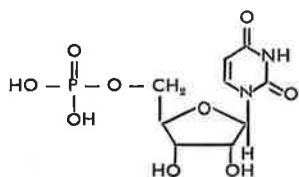
Enfin, une étude semi-quantitative des propriétés réductrices des composés de Grignard mixtes dans le T.H.F. a été réalisée : en confrontant les résultats obtenus d'une part, à l'aide de relevés des courbes intensité-potential à une électrode indicatrice de nature différente (or, platine, platine platiné, argent...) et d'autre part, en suivant à l'aide de méthodes électrochimiques ou spectrophotométriques la réaction de réduction de

quelques hydrocarbures aromatiques polynucléaires (pérylène, pentacène, naphtacène, rubrène...) par les organomagnésiens.

(Laboratoire d'électrochimie organique de l'Université Paris Val-de-Marne, Avenue du Général-de-Gaulle, 94000 Créteil)

62. Radiochimie de dérivés des acides nucléiques : effets du rayonnement γ sur l'acide uridylique, par Mlle R. Ducolomb, MM. J. Cadet et R. Téoule

L'étude de l'action des rayons γ sur l'acide uridylique ^{14}C en solution aqueuse aérée a été effectuée à la concentration 10^{-4} M à pH 6.



Nous avons identifié principalement les produits de rupture de la liaison N-glycosidique du nucléotide dont les rendements radiochimiques ont été calculés pour 16 Krads. Ce sont les dihydroxy-5,6 dihydro-5,6 uracile *cis* ($G = 0,03$) et *trans* ($G = 0,05$); la formyl-N glyoxyl-N' urée (ou formyl-N hydroxy-5 hydantoïne) (G traces); l'acide isodialurique ($G = 0,01$); l'hydroxy-5 hydantoïne ($G = 0,01$); l'alloxane (G traces); l'acide parabanique (G traces) et l'uracile ($G = 0,28$). Seul l'uracile avait été déjà mis en évidence.

La ribonolactone phosphate a pu être décelée indirectement par une réaction d'hydrolyse enzymatique. Cette substance est susceptible d'expliquer la rupture de la liaison N-glycosidique par un mécanisme d'oxydation en 1'. L'attaque au niveau du ribose serait responsable en grande partie de la coupure de la liaison glycosylamine qui est un phénomène important.

La base reste toutefois la partie la plus radiosensible vis-à-vis de l'action des radicaux hydroxyyles.

(Laboratoire de radiologie, B.P. 85, Centre de tri 38041 Grenoble Cédex)

63. Irradiation gamma de la cytosine en solution aqueuse aérée, par M. M. Polverelli, Mlle R. Ducolomb, MM. J. Cadet et R. Téoule

La cytosine irradiée par le rayonnement γ en solution aqueuse aérée se décompose selon deux mécanismes. Après saturation de la double liaison 5,6 par les radicaux libres hydroxyyles provenant de la radiolyse de l'eau, il y a : soit désamination de la cytosine et formation des dérivés saturés existant aussi dans la radiolyse de l'uracile, soit conservation du groupement aminé en C-4.

Les produits provenant de la désamination de la cytosine ont été isolés et identifiés à l'aide de la microspectrométrie infrarouge, de la R.M.N. et de la spectrométrie de masse. Ce sont : les dérivés dihydroxy-5,6 dihydro-5,6 uracile *cis* et *trans*, l'acide isodialurique, l'hydroxy-5 hydantoïne, l'acide parabanique, la formyl-urée, l'acide oxalurique et l'urée. L'alloxane et la formyl-N glyoxyl-N' urée sont décelées à l'état de traces.

L'étude cinétique de la formation de ces produits de radiolyse a permis de calculer les rendements radiochimiques. La cytosine a un $G = 2,49$ du même ordre de grandeur que celui de l'uracile irradié dans les mêmes conditions. Les dérivés dihydroxy-5,6 dihydro-5,6 uracile *cis* et *trans* sont dix fois moins importants que dans la radiolyse de l'uracile.

L'identification du biuret et la mise en évidence du produit

majeur de la radiolyse de la cytosine, de formule brute $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, témoignent de la possibilité d'un autre type de dégradation de la cytosine.

(Laboratoire de radiologie, B.P. 85, Centre de tri, 38041 Grenoble Cédex)

64. Radiochimie des acides nucléiques. Irradiation γ de l'A.D.N. en solution aqueuse aérée, par MM. R. Téoule, A. Bonicel, C. Bert, J. Cadet et M. Polverelli

L'A.D.N. d'Escherichia Coli sélectivement marqué au ^{14}C sur le groupement méthyl de la thymine a été soumis au rayonnement γ à pH 7 et à la concentration de 500 mg/l en solution aqueuse aérée. Dans nos conditions expérimentales l'autoradiolyse due à la présence du ^{14}C est négligeable. Les produits de rupture du fragment thymine ont été séparés par chromatographie sur couches minces et identifiés par leur R_f dans différents solvants puis par des microréactions spécifiques.

Les principales substances sont les suivantes : thymine 1 ; dihydroxy-5,6 dihydro-5,6 thymine *cis* et *trans*; acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique; hydroxy-5 méthyl-5 hydantoïne; formyl-N pyruvyl-N' urée; pyruvamide 2. Aux faibles doses (12 500 rads) 1 est le produit préférentiellement formé; aux fortes doses (500 000 rads) 2 est prépondérant. Ces composés résultent de l'attaque du radical hydroxyle produit par radiolyse de l'eau. Le pyruvamide qui ne se forme pas par radiolyse de la thymine en solution aqueuse doit provenir de l'attaque des chaînes polynucléotidiques par les espèces primaires OH et non de leur interaction sur la thymine libérée dans le milieu. On compare le comportement sous rayonnement de la portion thymine suivant qu'elle est libre ou bien partie intégrante de la thymidine ou de l'A.D.N. bicaténaire.

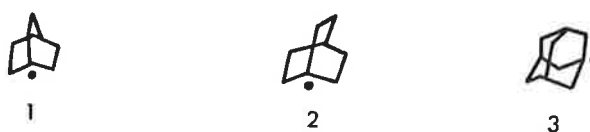
(Laboratoire de radiologie, B.P. 85, Centre de tri, 38041 Grenoble Cédex)

65. Réaction de substitution homolytique : influence de la structure du radical, par M. J. Fossey

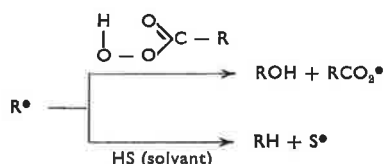
Les caractéristiques d'une réaction de substitution homolytique



dépendent, entre autres choses, de la structure du radical R^\bullet . Afin de mieux connaître la relation existant entre la structure du radical et la réactivité du système, nous avons étudié le comportement des radicaux en tête de pont suivants :



obtenus à partir des peracides correspondants. Leur réactivité est déterminée par compétition entre deux réactions



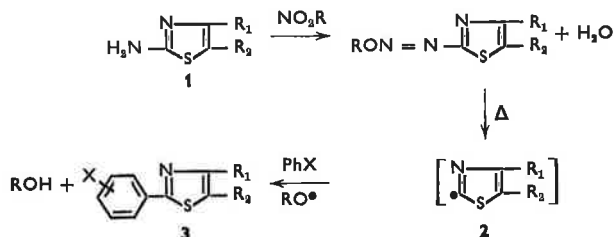
Le radical 1 ne réagit pas sur le peracide mais arrache

presque uniquement l'hydrogène du solvant alors que le radical **3** conduit essentiellement à l'alcool. Une interprétation de ces résultats sera donnée.

(Groupe de recherche n° 12 du C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94-Thiais)

66. Mise en évidence de la polarité des radicaux thiazolyl-2 diversément substitués en position 5, par MM. M. Lebreton, G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger

Nous avons relevé les pourcentages en isomères et les vitesses relatives au benzène, de divers substrats aromatiques PhX (avec X = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu, OMe, Cl, Br, COMe, CO₂Me, C ≡ N, NO₂) vis-à-vis des radicaux thiazolyl-2 **2**, libérés par décomposition thermique des amino-2 thiazoles correspondants **1**, en présence de nitrite d'alkyle, selon la méthode de Cadogan :



o-, m-, p-aryl-2 thiazoles. Dans **1**, **2** et **3** R₁ = H ou Me; R₂ = H, Me, Br, CO₂Me, NO₂.

Les résultats obtenus montrent un accroissement du caractère électrophile des radicaux thiazolyl-2 substitués en position 5 par des groupements électron-attracteur tels que Br et NO₂.

Ce caractère électrophile est également renforcé dans le radical méthyl-4 carbéthoxy-5 thiazolyl-2, mais dans ce cas, un effet d'encombrement stérique a été observé, en particulier avec le tertiobutylbenzène et le *p*-isopropyltoluène.

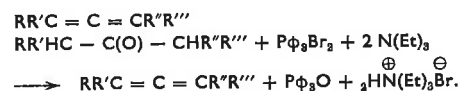
Quant aux substituants méthyle en 4 et 5, ils n'ont qu'une très faible influence sur la polarité du radical thiazolyl-2.

L'identification des aryl-2 thiazoles **3** a été réalisée par C.P.V. (incréments de rétention et indices de Kovats) et confirmée par spectrométrie de masse couplée avec la chromatographie en phase gazeuse.

(Laboratoire de chimie organique A, associé au C.N.R.S., L.A. 126, Université de Provence, Saint-Jérôme, 13013 Marseille)

67. Contribution à l'étude de la réactivité du dibromotriphénylphosphorane vis-à-vis des cétones comportant en β un groupement électro-attracteur, par M. G. Buono

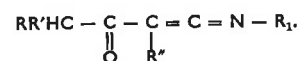
L'addition de composés cétoniques du type : RR'HC — C(O) — CHR''R''' au dibromotriphénylphosphorane en présence de triéthylamine conduit aux composés alléniques suivants :



Les cas suivants seront plus spécialement évoqués :

(R, R' : H, Me, Et) (R'' = Me, Et) (R''' = COCH₃, CO₂Et, C ≡ N).

Les rendements sont variables suivant la nature de R'''. Dans le cas où R''' = CONHR₁ la réaction évolue vers la formation d'une cétone α-cetenimine :



La réaction a été étendue à la synthèse d'esters α-cetenimines.

Un examen rapide des divers mécanismes proposés pour interpréter ces résultats est donné; cet examen montre que la formation du système allénique fait appel soit à un sel d'énol phosphonium intermédiaire soit à un sel de phosphonium.

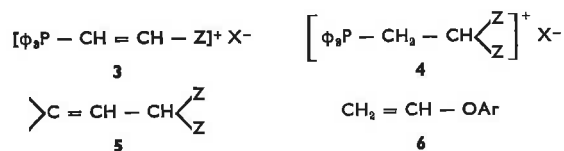
(I.U.T. de Marseille, Traverse Susini, 13337 Marseille Cédex 4, École Supérieure de Chimie de Marseille, Centre de Saint-Jérôme, Université de Provence, 13397 Marseille Cédex 4)

68. Synthèse et réactivité des sels d'éthynyltriphénylphosphonium, par MM. H. Christol, H.-J. Cristau, J. P. Joubert et M. Soleiman

Les sels d'éthynyltriphénylphosphonium **1** sont synthétisés à partir des sels de bis-(triphénylphosphonio)-1,2 éthylène **2**.



Le sel **1** donne, en particulier, des réactions de vinylation qui conduisent à de nouvelles synthèses de composés tels que **3**, **4**, **5** et **6** :



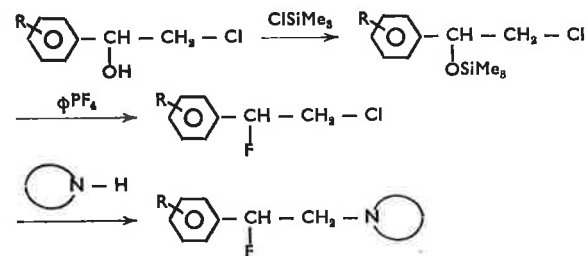
Z = - OR, - SR, - NR₂, - PR₂.

Les réactions de vinylation permettent en outre de discuter le mécanisme de l'hydrolyse basique des sels de phosphonium au stade de la décomposition du quasiphosphorane intermédiaire.

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

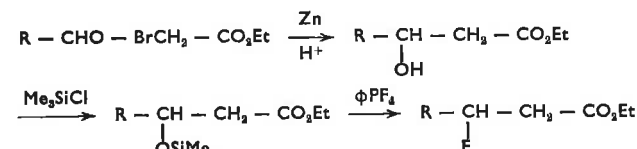
69. Nouvelle synthèse sélective d'esters β-fluorés, par MM. R. Nabet et R. Guedj

De précédents travaux (1, 2) nous avaient permis d'accéder aux amines β-fluorées β-aromatiques grâce à l'utilisation du phényl tétrafluorophosphorane (C₆H₅PF₄) comme agent de fluoration.



Nous avons extrapolé cette méthode de fluoration sélective à l'obtention des esters β-fluorés du type R — CHF — CH₂ — CO₂Et.

La séquence réactionnelle utilisée peut être ainsi résumée :



R = C₆H₅, *p*-F — C₆H₄, *p*-CH₃ — C₆H₄... = Alcoyle.

Les mécanismes plausibles de ce type de réaction sont discutés.

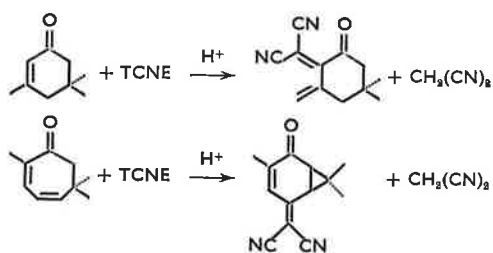
(1) Nouvelle voie de synthèse d'amines cycliques β -fluorées, R. Guedj, R. Nabet et T. Wade, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, 274, série C, 1317.

(2) Amines β -fluorées, β -aromatiques, synthèse et étude par R.M.N. du fluor, R. Guedj, R. Nabet et T. Wade, *Tetrahedron Letters* (sous presse).

(Institut de Mathématiques et Sciences Physiques, Laboratoire de chimie structurale organique, Parc Valrose, 06034 Nice)

70. Une réaction d'addition-fragmentation du tétracyanoéthylène, par MM. M. Acar, A. Cornélis, P. Laszlo et C. Pasquet

Du fait de son excellent caractère diénophile, l'aptitude du tétracyanoéthylène (T.C.N.E.) à subir des réactions d'addition-fragmentation est largement méconnue. Or, cette molécule offre une bonne stabilisation potentielle à une charge négative sur l'un ou l'autre des carbones porteurs du groupement *gem*-dicyano. Pour autant qu'on la mette en présence d'un substrat pouvant fournir deux hydrogènes acides, un produit d'addition-fragmentation apparaît, accompagné par l'élimination de malonitrile. Les exemples de cette réaction ionique qui seront présentés, et dont les mécanismes seront discutés, sont les suivants :

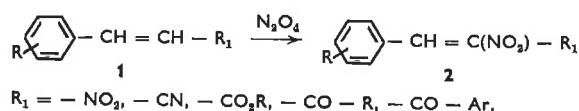


(Institut de Chimie, Université de Liège au Sart-Tilman, par 4000 Liège 1, Belgique)

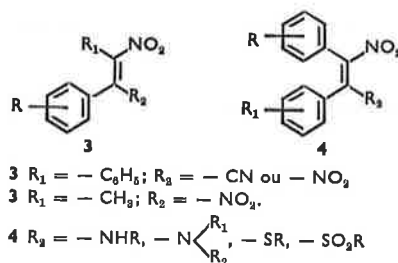
71. Nitration de dérivés stilbéniques α -substitués et styréniques β -substitués par le bioxyde d'azote : obtention sélective de nouvelles séries de dérivés nitrés substitués et généralisation de la méthode à la préparation de séries nitrées connues, mais d'accès difficile, par MM. J.-C. Doré et C. Viel

L'étude de l'activité antitumorale de dérivés arylnitrovinyles a conduit les auteurs à envisager la préparation de dérivés possédant un second groupement électroattracteur en α ou en β du $-\text{NO}_2$ de la double liaison nitrovinyle.

Pour la synthèse des *gem* β -dinitrostyrènes, ainsi que pour celle des *gem* β -cyano β -nitrostyrènes, les auteurs ont adopté la méthode déjà décrite de nitration du dérivé β -styrénique correspondant 1 par le bioxyde d'azote. Cette méthode a été généralisée à la nitration de dérivés du type 1 caractérisés par une double liaison activée par la présence d'un groupement électroattracteur.



Des considérations sur le mécanisme de cette nitration ont conduit les auteurs à envisager dans un premier temps la généralisation de cette méthode à la nitration directe de dérivés β -nitrostyréniques β -substitués et de stilbènes α -substitués. C'est ainsi que les dérivés de type 3 ont été préparés avec d'excellents rendements.



3 $R_1 = -\text{C}_6\text{H}_5$; $R_2 = -\text{CN}$ ou $-\text{NO}_2$

3 $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_2 = -\text{NO}_2$.

4 $R_1 = -\text{NHR}$, $-\text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$, $-\text{SR}$, $-\text{SO}_2\text{R}$

Les dérivés 3 pour lesquels $R_2 = -\text{CO}_2\text{H}$ ou $-\text{CO}_2\text{R}$ n'ont pas été isolés et seuls, les α,β -dinitrostilbènes correspondants ont été obtenus. Le mécanisme de cette réaction sera discuté.

L'action de réactifs nucléophiles sur les α,β -dinitrostilbènes substitués (3, $R_1 = -\text{C}_6\text{H}_5$, $R_2 = -\text{NO}_2$) a conduit aux dérivés stilbéniques de type 4, toujours avec d'excellents rendements.

L'obtention des dérivés des types 2, 3 et 4 permet d'envisager leur utilisation comme points de départ de synthèses ultérieures, certaines étant actuellement en cours au laboratoire.

La stéréochimie des dérivés nitrés obtenus a été déterminée par spectroscopie R.M.N. et électronique.

(C.N.R.S. Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C.N.R.S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais)

Division de chimie physique et chimie minérale

Communications

1. Une série inédite d'hypovanadates :

$\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4$),

par MM. J.-C. Bouloux et J. Galy

L'étude du système $\text{CaO} - \text{VO}_2$ permet de mettre en évidence quatre hypovanadates de calcium : CaVO_3 de type perovskite, CaV_2O_5 et CaV_3O_7 orthorhombique, enfin CaV_4O_9 quadratique.

Dans les structures cristallines de CaV_2O_5 , CaV_3O_7 et CaV_4O_9 , l'environnement du vanadium 4^+ est de type pyramidal à base carrée. Ces pyramides liées par des arêtes ou des sommets communs constituent des feuillettes de composition $(\text{V}_n\text{O}_{2n+1})_m^{2m-1}$. Les atomes de calcium situés entre ces feuillettes en assurent la cohésion.

Les structures cristallines de CaV_2O_5 , CaV_3O_7 et CaV_4O_9 se déduisent de CaVO_3 par l'introduction de plans de cisaillement cristallographiques, donnant naissance ainsi à une famille originale de composés de formule $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 1, 2, 3$ et 4).

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

2. Sur le polymorphisme des vanadates de cuivre II, par Mme D. Mercurio et M. B. Frit

Le métavanadate de cuivre CuV_2O_6 et le pyrovanadate $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ présentent chacun deux variétés allotropiques α et β .

Les caractéristiques structurales de ces diverses variétés ont été précisées par diffraction X sur échantillons mono ou polycristallins.

La variété α de CuV_2O_6 de symétrie triclinique se transforme réversiblement à 620 °C en la variété β de symétrie monoclinique (groupe d'espace C 2/m). La variété α du pyrovanadate $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Fdd2) avec une structure originale. Elle donne naissance de manière réversible à 710 °C à la variété β de symétrie monoclinique (groupe d'espace C 2/c).

Dans chaque cas, la comparaison des structures et l'étude de l'évolution du spectre de diffraction X en fonction de la température permettent d'élucider le processus cristallographique de la transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

(Laboratoire de chimie structurale, U.E.R. des Sciences, 123, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges)

3. Structure cristalline de α - $\text{Hg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, par MM. M. Quarton *, J. Angenault ** et A. Rimsky ***

Des monocristaux ont pu être obtenus, par fusion du mélange $2\text{HgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ suivie d'un refroidissement très lent et d'un recuit. Leur étude, par diffraction des rayons X nous permet de déterminer les caractéristiques cristallographiques de ce composé : système (orthorhombique), paramètres ($a = 7,165 \text{ \AA}$, $b = 3,636 \text{ \AA}$, $c = 21,52 \text{ \AA}$), groupe spatial (Pnma). L'étude structurale est poursuivie grâce à des projections généralisées de Patterson, sections de densité électronique et séries-différences dans lesquelles les contributions des cations ont été soustraites. Enfin une correction des erreurs systématiques par zones de l'espace réciproque permet de minimiser les erreurs expérimentales. On affine ainsi de façon très satisfaisante les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique, particulièrement ceux des atomes légers.

La structure est composée de chaînes $(\text{VO}_3)_\infty$ parallèles à la direction b . Des atomes de mercure relient deux de ces chaînes par des liaisons à caractère électrostatique, formant un ensemble $(\text{Hg}(\text{VO}_3)_2)_\infty$. Entre ces ensembles ainsi obtenus, il y a insertion de chaînes neutres $(\text{HgO})_\infty$ identiques à celles rencontrées dans la structure de HgO (variété orthorhombique).

(* Équipe de recherche du C.N.R.S., n° 9, ** Laboratoire de chimie minérale de Paris VI, Tour 44, 2^e étage, *** Laboratoire de cristallographie, associé au C.N.R.S., Tour 16, 2^e étage, 4, place Jussieu, 75005 Paris)

4. Propriétés structurales et thermodynamiques de nouvelles phases VPO_x ($4,50 \leq x \leq 5$), par Mme E. Bordes et M. P. Courtine

Lors d'un travail précédent, nous avons mis en évidence les méthodes de préparation et les conditions d'obtention des deux formes α et β de l'oxysel $\text{V}^{\text{V}}\text{OP}^{\text{V}}\text{O}_4$. Cet oxysel présente un intérêt particulier dans ses propriétés structurales et thermodynamiques comparables à celles de l'oxyde V_2O_5 .

Placé sous diverses atmosphères réductrices, VOPO_4 délivre facilement de nouvelles phases VPO_x ($4,50 \leq x \leq 5$), dans lesquelles les états de valence formels du vanadium sont 5 et 4. Ces observations nous ont conduits à mesurer à différentes températures les pressions partielles d'oxygène en équilibre avec ces phases, en suivant l'évolution de ces dernières par microthermogravimétrie, permettant ainsi de mieux connaître leur existence et l'étendue des domaines d'homogénéité correspondants.

Nous avons pu isoler en particulier le composé $\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_9$, obtenu à partir de α et β VOPO_4 dans certaines conditions expérimentales. Outre la méthode précédente, une étude cinétique par A.T.G. et A.T.D. et structurale par diffraction X et électronique a permis de compléter sa caractérisation. Sa structure cristalline semble pouvoir être décrite à partir de la compression des motifs de VOPO_4 le long des certains plans de cisaillement, comme, d'une façon analogue, certains des sous-oxydes $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ dérivent de celle de V_2O_5 .

(Laboratoire de cinétique chimique de l'Université de Paris VI, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris)

5. Évolution structurale des phases MVTeO_5 ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs et Ag}$), par MM. J. Darriet et J. Galy

Une famille inédite de composés définis de formule MVTeO_5 appartenant aux systèmes $\text{M}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag}$) a été mise en évidence. Toutes ces phases sont isotypes et de symétrie monoclinique sauf LiVTeO_5 et CsVTeO_5 qui sont respectivement de symétrie orthorhombique et cubique. La structure cristalline de chacun des trois types de phase a été déterminée sur monocristal. L'influence de l'élément M sur la nature du réseau $(\text{VTeO}_5)_n^-$ et la coordinence du tellure est développée.

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

6. Sur de nouveaux oxydes ternaires non stœchiométriques d'europium divalent de type « bronzes oxygénés de tungstène », par MM. G. Desgardin, J. P. Fayolle et B. Raveau

L'étude des systèmes $\text{EuO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{EuO} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ conduit à de nouveaux niobates et tantalates de type bronzes oxygénés de tungstène quadratiques $\text{Eu}_x(\text{MO})_y\text{MO}_3$ ($M = \text{Ta, Nb}$) dont les domaines d'homogénéité et les caractéristiques cristallographiques ont été déterminés par diffraction X et diffraction électronique.

L'étude du système $\text{Eu} - \text{Nb} - \text{O}$ montre de plus l'existence des bronzes oxygénés de niobium Eu_xNbO_3 de type bronze de tungstène quadratique pour $0,5 < x \leq 0,6$ et de type pérovskite pour $0,8 \leq x \leq 1$. Les caractéristiques cristallographiques de ces nouvelles phases sont déterminées. Le remplacement partiel des éléments d'insertion par l'europium divalent dans les phases $(\text{ABC})\text{M}_5\text{O}_{15}$ ($M = \text{Ta, Nb}$) de structure type bronze oxygéné de tungstène a également été étudié.

(Groupe de cristallographie et chimie du solide, Laboratoire de chimie minérale industrielle, Université de Caen, 14032 Caen Cédex)

7. Étude cristallochimique comparée de quelques composés de coordination de l'histamine avec des métaux de la première série de transition et de l'ion histaminium, par MM. J. J. Bonnet et Y. Jeannin

L'histamine, produit de la décarboxylation enzymatique de l'histidine, est étudiée sous l'aspect cristallochimique. Deux formes de l'histamine coordonnée, histamine diprotonée et histamine coordonnée d'un métal de transition, sont examinées et comparées.

Cette étude permet de mettre en évidence que, dans tous les composés de coordination étudiés, le coordonné bidentate histamine se présente sous la forme du 4-(2-aminoéthyl-imidazole, alors que l'histamine base libre obtenue à l'état solide est le 5-(2-aminoéthyl-imidazole (J. J. Bonnet et J. A. Ibers). Le cycle imidazole, rencontré dans l'histamine base libre, dans les composés de coordination et dans l'ion histaminium, possède une géométrie qui fait ressortir le caractère résonant de ce cycle. La variation, d'un composé à l'autre, de l'angle dièdre des deux plans qui contiennent dans tous les cas tous les atomes de l'histamine, à l'exception de ceux d'hydrogène, est discutée.

L'environnement des métaux de transition est comparé. Dans le cas particulier du cuivre (II), un nouvel exemple de l'effet Jahn-Teller est mis en évidence.

(U.E.R. de Chimie inorganique, Laboratoire associé n° 160, Université Paul-Sabatier, Toulouse)

8. *Pentacoordination : préparation et étude spectroscopique de nouveaux complexes pentacoordinés du nickel II et de la triméthylstibine,*

par M. M. F. Ludmann-Obier, Mme M. Dartiguenave et M. Y. Dartiguenave

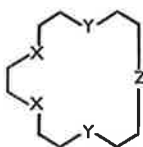
Dans le cadre de l'étude des complexes pentacoordinés du nickel II obtenus avec des coordinats monodentés, nous avons isolé pour la première fois les deux composés $\text{NiBr}_2[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]_3$ et $\text{NiI}_2[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]_3$.

Leurs spectres électroniques ont été déterminés à 295 K et 77 K, aussi bien à l'état solide qu'en solution non aqueuse. L'interprétation de ces spectres nous permet de proposer pour les deux complexes une structure électronique basée sur la géométrie d'une *trans* bipyramide trigonale légèrement déformée.

(Laboratoire de chimie minérale et structurale, associé au C.N.R.S. L.A. 134, Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg)

9. *Macrocycles pentadentates. Propriétés complexantes vis-à-vis des métaux de transition,*
par MM. R. Louis et R. Weiss

Nous avons à l'aide de la méthode de « haute dilution » préparé une série de macrocycles nouveaux à cinq hétéroatomes :



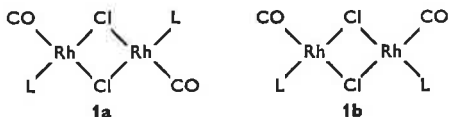
avec X, Y, Z = NH, O, S.

Ces molécules forment des complexes avec un grand nombre d'ions métalliques (Fe II, Co II, Ni II, Pd II, Ag I). Les structures moléculaires de plusieurs complexes ont été établies. Les résultats obtenus seront présentés et les paramètres liés à la stabilité de ces complexes seront discutés.

(Institut de Chimie, Laboratoire de cristallographie et de chimie structurale, associé au C.N.R.S., Université Louis-Pasteur, B.P. 296 R8, 67008 Strasbourg)

10. *Préparation et étude d'une série de composés dinucléaires du rhodium I: $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{PR}_3]_2$,*
par MM. P. Kalck, A. Maisonnat et R. Poilblanc

L'action d'un coordinat phosphoré $\text{L} = \text{PR}_3$ sur le μ -dichloro dicarbonyl diéthylène dirhodium dans le rapport molaire $\frac{\text{L}}{\text{Rh}} = 1$ à température ordinaire se traduit par la substitution très rapide des deux groupements éthyléniques pour former les complexes dinucléaires $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{PR}_3]_2$ [$\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PET}_3, \text{PMe}_2\phi, \text{P}(\text{NMe}_2)_3, \text{P}\phi_3, \text{P}(\text{OMe})_3$] stables et cristallisés. Ces complexes qui peuvent, en principe se présenter sous deux formes isomères



ont été étudiées plus spécialement par spectrographie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire de proton. Dans ce cadre ont été également envisagés les dérivés μ -sulfido ou μ -phosphido homologues. L'étude de leurs transformations en solution est également abordée.

(Laboratoire d'étude et d'application des complexes métalliques de l'Université Paul-Sabatier, L.A. 160 du C.N.R.S., Toulouse)

11. *Coordination du manganèse II : complexes avec l'urée et les dérivés substitués de l'urée,*
par MM. J. P. Barbier et R. Hugel

Les composés nouveaux suivants ont été préparés :

| | | |
|--|------|---------------------------|
| $\text{MnU}_2\text{X}_2, \text{MnU}_4\text{X}_2$ | avec | X = Cl, Br |
| MnU_2X_2 | | X = Br, I, ClO_4 |
| MnU_2X_2 | | X = Br, I |
| $\text{Mn}(\text{DMU})_2\text{X}_2$ | | X = Cl, Br, I |
| $\text{Mn}(\text{DMU})_2\text{X}_2$ | | X = I, ClO_4 |
| $\text{Mn}(\text{DEU})_2\text{X}_2$ | | X = Cl, Br |
| $\text{Mn}(\text{DEU})_2\text{X}_2$ | | X = Br, I, ClO_4 |

où U = urée, DMU = N,N'-diméthylurée et DEU = N,N'-diéthylurée.

La structure de la plupart de ces composés a pu être résolue à l'aide des spectres I.R. et électroniques ainsi que des propriétés magnétiques.

Dans la plupart des cas l'entourage du manganèse (II) est octaédrique, sauf dans certains composés avec la diéthylurée où il peut aussi être tétraédrique.

(Laboratoire de chimie minérale I, Faculté des Sciences, B.P. 347, 51062 Reims Cédex)

12. *Obtention des éléments 99 et 100 et détermination de quelques constantes de complexation,*
par Mme S. Hubert, MM. M. Hussonnois et R. Guillaumont

L'isotope 252 du fermium ($Z = 100$), de 23 h de période, est obtenu par irradiation de cibles d'uranium dans le faisceau interne d'ions $^{18}\text{O}^{5+}$ du cyclotron à énergie variable d'Orsay. Après séparation chimique par coprecipitation du fermium avec 100 microgrammes de fluorure de lanthane, on dispose d'environ 50 000 atomes. Pour obtenir ^{253}Es ($Z = 99$) de 20 jours de période, on irradie avec des neutrons 1/100 de microgramme de californium 252. La séparation Cf/Es est réalisée par chromatographie sur résine cationique; environ 10^9 atomes d'einsteinium sont recueillis dans deux gouttes d'éluat. La première constante d'hydrolyse des ions Fm^{3+} aq et Es^{3+} aq, ainsi que les constantes de formation de complexes citriques ont été déterminées, complétant ainsi les données pour la série Am, Cm, Bk, Cf, Es et Fm. La variation de ces constantes avec Z sera discutée.

(Laboratoire de radiochimie I.P.N., Université Paris XI, Bâtiment 100, 91406 Orsay)

13. *Absorption de l'oxygène dans le mélange sulfate-disulfate de potassium fondu en présence d'oxysulfate de vanadium,*
par MM. M. Comtat et J. Mahenc

La réaction de l'oxygène avec un composé du vanadium au degré d'oxydation + IV dissous dans un mélange fondu de sulfates et de disulfates alcalins est fréquemment signalée dans le schéma réactionnel d'oxydation du dioxyde de soufre sur catalyseurs industriels à base de pentoxyde de vanadium.

Dans le mélange sulfate-disulfate de potassium fondu, à la température de 425 °C, nous étudions la cinétique de cette réaction en suivant au cours du temps la concentration de V (IV) déterminée à partir d'une mesure voltampérométrique effectuée *in situ*.

Les résultats obtenus et l'estimation de la solubilité et du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le mélange fondu par la méthode de l'enclenchement potentiostatique de longue durée permettent de discuter de l'existence et de l'épaisseur d'un film superficiel pour la réaction gaz-liquide.

(Laboratoire de chimie physique et d'électrochimie, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31 Toulouse)

14. *Cinétique d'oxydation du sodium, du potassium et de leurs amalgames par le dioxyde de soufre,*
par MM. H. F. Ayedi, P. Touzain et J. Besson

Les cinétiques d'oxydation du sodium (110 à 220 °C), du potassium (de 70 à 130 °C), de l'amalgame de sodium

(de -10° à 80° °C) et celui du potassium (de 0 à 80° °C) par le dioxyde de soufre ont été étudiées par manométrie. Dans le cas du sodium pur ou amalgamé la réaction suit une loi logarithmique, mais la vitesse d'oxydation de l'amalgame est supérieure à celle relative au métal. Le produit formé est pour l'amalgame de sodium le dithionite de sodium, tandis que pour le métal liquide le sulfure de sodium se forme principalement. Dans le cas du potassium pur ou amalgamé, la réaction obéit à une loi parabolique. Les vitesses sont, dans les deux cas, approximativement du même ordre, le produit formé étant le dithionite de potassium. L'influence de la pression sur ces cinétiques est également discutée.

(Institut National Polytechnique de Grenoble, Laboratoire de chimie minérale, E.N.S. d'Électrochimie et d'Électrometallurgie, Domaine Universitaire, 38401 Saint-Martin-d'Hères, France)

15. Adsorption du soufre sur le platine et interaction de l'oxygène avec la couche d'adsorption,
par MM. Y. Berthier, M. Perdureau et J. Oudar

L'adsorption du soufre sur les faces (111), (100) et (110) du platine a été étudiée par diffraction des électrons lents et spectroscopie Auger étalonnée grâce à l'emploi de l'isotope radioactif S^{35} . On a pu déterminer *in situ* le contenu de la maille de coïncidence pour chacun des états d'adsorption.

Sur la face (111) on observe d'abord une adsorption des atomes de soufre sur les sites de coordinence maximale. Puis, à plus haute température et sous plus forte pression, il y a contraction de la distance S — S pour former un arrangement hexagonal compact, les atomes de soufre étant pour la plupart hors des sites. La stabilité thermique des différentes structures a été étudiée en fonction du recouvrement. On a pu mesurer les cinétiques de désorption du soufre sous faible pression d'oxygène. Durant la réaction d'adsorption sur les faces (100) et (110), on peut distinguer deux étapes : la première qui correspond à une adsorption en sites; la seconde qui constitue la formation d'un composé bidimensionnel ayant une maille carrée.

(Laboratoire de métallurgie et physicochimie des surfaces, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75230 Paris Cédex 05)

16. Sur les différents processus d'oxydation des diborures de zirconium, d'hafnium et de titane,
par MM. A. Lebugle et G. Montel

Nous avons étudié l'oxydation des diborures de zirconium, d'hafnium et de titane dans un intervalle de température compris entre 20 et 750° °C, en atmosphère d'oxygène dilué dans de l'argon. Ces études ont été réalisées sur des échantillons pulvérulents, par thermogravimétrie, par diffraction des rayons X, par analyse chimique et par spectrographie infrarouge.

De l'ensemble des résultats obtenus, nous avons pu déduire que le comportement à l'oxydation est analogue pour les trois diborures étudiés. L'oxydation suit des processus différents selon la température, mais, les températures qui délimitent les domaines dans lesquels ces processus sont observés, dépendent du diborure considéré.

On peut distinguer quand la température augmente : la formation d'un mélange d'oxydes à l'état amorphe. Le film qui en résulte est continu et protecteur, la formation dans un premier temps d'une couche d'oxyde amorphe suivie d'une cristallisation de l'oxyde amorphe : cette dernière est responsable de la destruction progressive du film primaire protecteur, la formation d'une couche d'oxyde initialement cristallisée et protectrice. La température à partir de laquelle le second processus fait

place au troisième coïncide avec la température de cristallisation d'un mélange amorphe d'oxyde borique dans l'oxyde métallique de même composition que la couche produite par oxydation du diborure correspondant. Cependant, des différences ont été constatées lors des études cinétiques quand l'oxydation des borures est régie par le premier et le second processus. Les lois d'oxydation seront examinées et discutées.

(Institut National Polytechnique, Laboratoire de physicochimie des solides et des hautes températures, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., 38, rue des Trente-Six-Ponts, 31078 Toulouse Cédex)

17. Premiers stades de nitruration et d'oxydation des métaux cubiques centrés vanadium et tantale,
par MM. G. Nouet, J. Vicens et A. Deschanvres

Ce travail décrit les conditions de formation et la morphologie des premières phases obtenues par nitruration et oxydation des métaux cubiques centrés vanadium et tantale.

La cinétique hétérogène sous courant d'argon humide et d'ammoniac a été effectuée sur des poudres de tantale et de vanadium. L'analyse des phases a été faite par radiocristallographie et l'avancement de la réaction a été suivi par mesure pondérale aux températures comprises entre 300 et 550° °C pour les oxydes et entre 600 et $1\ 100^{\circ}$ °C pour les nitrures.

Les réactions de nitruration et d'oxydation du tantale et du vanadium donnent le même type de cinétique caractérisée par l'absence de point d'inflexion rencontré habituellement dans les courbes sigmoïdes. On distingue deux stades dont le second peut être décrit par le modèle de diffusion de l'agent nitrurant ou oxydant à travers la couche formée. La morphologie des produits obtenus est étudiée par diffraction et microscopie électroniques.

(Groupe de cristallographie et chimie du solide, Laboratoire de chimie minérale industrielle, Université de Caen, 14032 Caen Cédex)

18. Cinétique d'oxydation de l'alliage TA 6 V 4 par l'oxygène sec,
par MM. C. Coddet, P. Sarrazin et J. Besson

La cinétique d'oxydation de l'alliage TA6V4 a été étudiée entre 700 et $1\ 000^{\circ}$ °C.

Les résultats déjà obtenus mettent en évidence une différence de comportement de cet alliage et du titane (loi cinétique distincte présentant de nombreux stades correspondant à des accélérations successives, vitesse de corrosion plus faible).

L'étude des produits formés (observation micrographique de coupes transversales, examen de la répartition des éléments à la sonde électronique) a permis de localiser et de dénombrer plusieurs sous-couches d'alumine parallèles au front réactionnel.

Les études actuellement en cours tentent d'élucider le mécanisme d'apparition de ces sous-couches d'alumine.

(I.N.P., École d'Électrochimie et d'Électrometallurgie, Laboratoire de chimie minérale, B.P. n° 44, Domaine Universitaire, 38401 Saint-Martin-d'Hères)

19. Un nouveau type structural d'hétéropolyanions; structure cristalline de $(NH_4)_5[(MoO_3)_5(PO_4)](HPO_4) \cdot 3H_2O$,
par MM. J. Fischer, L. Ricard et P. Toledano

$(NH_4)_5[(MoO_3)_5(PO_4)](HPO_4) \cdot 3H_2O$ est un produit de la dégradation alcaline du phospho-12-molybdate d'ammonium. Dans le but d'étudier la filiation de ce composé à rapport Mo/P de 5/2 avec d'autres composés à rapport Mo/P différent, la structure cristalline en a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux. $(NH_4)_5[(MoO_3)_5(PO_4)](HPO_4) \cdot 3H_2O$ cristallise dans le

système orthorhombique, groupe spatial $P2_12_12_1$ avec $a = 14,699(2)$, $b = 9,725(1)$ et $c = 18,201(2)$ Å. La structure a été résolue par les méthodes directes à partir de données tridimensionnelles, obtenues au moyen d'un diffractomètre automatique Picker et affinée à une valeur finale du facteur R de 0,029.

$(NH_4)_5[(MoO_3)_5(PO_4)(HPO_4)] \cdot 3H_2O$ est un phosphate acide formé d'ions complexes $[(MoO_3)_5(PO_4)(HPO_4)]^{5-}$. Cet anion est constitué de cinq octaèdres MoO_6 mettant en commun deux à deux 4 arêtes et un sommet pour former une couronne; sur chaque face de cette couronne est disposé un atome de phosphore lié à trois atomes d'oxygène appartenant également à des octaèdres MoO_6 . Les tétraèdres PO_4 sont complétés pour l'un par un atome d'oxygène doublement lié et pour l'autre par un groupe OH.

(Institut de Chimie, Laboratoire de cristallographie, associé au C.N.R.S. n° 8, Université Louis-Pasteur, B.P. 296 R8, 67008 Strasbourg Cédex)

20. *Distribution cationique des manganites spinelles du type $XY_xMn_{2-x}O_4$ où $X = Cu, Co, Ni$ et $Y = Cr, Fe$. Application à la stabilisation octaédrique des ions des métaux de transition de la première série, par MM. N. Baffier et M. Huber*

L'étude précise de la distribution cationique dans les manganites spinelles du type $XY_xMn_{2-x}O_4$, où $X = Cu, Co, Ni$ et $Y = Cr, Fe$ a permis de vérifier qualitativement les données théoriques relatives à la stabilisation des ions de métaux de transition dans un environnement octaédrique et de montrer que le comportement de ces ions était du même ordre de grandeur, que l'ion se trouve dans un spinelle simple, ou que l'ion se trouve dans un spinelle mixte à trois cations.

La distribution des composés a été déterminée par l'utilisation conjuguée de la diffraction des rayons X en dispersion anormale et de la diffraction des neutrons. L'existence d'une certaine concentration critique d'ions Mn^{3+} dans les sites B nécessaire à l'apparition de la distorsion tétragonale macroscopique a été confirmée. L'étude comparative des différents diagrammes distribution-composition a permis de retrouver les comportements théoriques : par ordre de stabilisation octaédrique décroissante, les ions à l'état d^3 (Cr^{3+}), d^8 (Ni^{2+}), d^9 (Mn^{3+}) puis (Cu^{2+}), d^6 (Co^{3+}), d^5 , d^7 (Fe^{3+} , Co^{2+}).

La tendance octaédrique des ions Mn^{3+} l'emporte nettement sur celle des ions Cu^{2+} , celle des ions Co^{3+} paraît moins faible que celle des ions Fe^{3+} et Co^{2+} .

(Laboratoire de chimie appliquée de l'état solide, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

21. *Utilisation du spectre d'excitation de l'ion Mn^{2+} à l'étude structurale des germanates Mg_2GeO_4 et Zn_2GeO_4 , par M. J. Sériot et Mme F. Gaume-Mahn*

La connaissance des propriétés optiques, c'est-à-dire des spectres d'émission et d'excitation, d'un composé luminescent dopé par l'ion Mn^{2+} apporte des renseignements utiles sur la structure de ce composé. En effet, si le spectre d'émission d'une substance fluorescente dopée par Mn^{2+} est généralement une bande large, le spectre d'excitation fait apparaître des bandes et raies fines caractéristiques des niveaux de l'ion activateur dans un site de symétrie déterminée.

En présence de plusieurs sites, l'émission ne peut fournir de renseignements précis sur la structure, car elle est alors la somme de plusieurs émissions généralement voisines. Lorsque la symétrie de ces sites est peu différente la difficulté réside dans l'obtention des spectres d'excitation propres à chacune des émissions, c'est-à-dire propres à chaque site.

L'étude de l'excitation d'une partie seulement de

l'émission est l'un des moyens utilisés pour atteindre ce but, mais il est alors nécessaire que le rendement de la substance fluorescente soit important. Le principe de cette méthode est simple : on isole une petite partie du spectre d'émission à l'aide d'un monochromateur et on détermine quelles sont les radiations qui excitent cette partie de l'émission. Une autre méthode pour obtenir les spectres d'excitation de chaque site séparément est d'observer pendant un temps très court l'émission, un temps variable après la fin de l'excitation.

La première de ces méthodes est couramment utilisée dans notre Laboratoire; nous donnerons comme exemples les spectres obtenus avec les germanates : Mg_2GeO_4 et Zn_2GeO_4 dopés au manganèse divalent. Dans chacun de ces composés l'étude optique confirme la présence de l'ion Mn^{2+} dans deux sites de symétrie peu différente.

(Équipe de recherche n° 10 du C.N.R.S., Université Claude-Bernard, Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)

22. *Sur une nouvelle famille de composés apparaissant dans le pseudobinaire $Li_4GeO_4 - MO$ avec $M^{II} = Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ et Cd , par MM. B. Monnaye, C. Garrault et G. Perez*

L'étude des ternaires $GeO_2 - Li_2O - M^{II}O$ a déjà fait l'objet de nombreux travaux qui se sont limités à des zones de concentrations pour des rapports $Li_2O/GeO_2 \leq 1$ mettant en particulier en évidence les phases $Li_2M^{II}GeO_4$ et $Li_2M^{II}Ge_3O_8$ pour certains métaux bivalents.

Dans ce travail, nous nous sommes préoccupés des mélanges situés sur la droite $Li_4GeO_4 - M^{II}O$. Après fusion et recuit vers 1 100 °C des mélanges de compositions variables, une nouvelle phase a pu être isolée. L'étude sur monocristal indique une symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace $Pnma$, D_{2h}^{16} ou $Pn2_1a$, C_{2v}^9 .

Les diagrammes de poudre des phases isolées en prenant $M^{II} = Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Zn$ et Cd montrent des analogies avec le composé Li_4GeO_4 laissant supposer des relations structurales. La détermination de la structure cristalline du composé renfermant l'élément Mg actuellement en cours permettra de mieux étayer nos conclusions.

(Laboratoire de chimie minérale et structurale, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Rouen, 6, boulevard de Broglie, 76130 Mont-Saint-Aignan)

23. *Étude structurale dans la série des thiocomposés. Thiogermanates à chaînes infinies, par Mme J. Olivier-Fourcade, MM. M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin*

Les phases de composition Na_2GeS_3 et $PbGeS_3$ ont été isolées dans l'étude des systèmes $Na_2S - GeS_2$, $PbS - GeS_2$. Elles cristallisent dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/C$ avec 4 motifs formulaires par maille.

Na_2GeS_3 : $a = 6,952(7)$; $b = 15,230(9)$; $c = 5,720(5)$; $\beta = 115,24^\circ(4)$.

$PbGeS_3$: $a = 7,224(3)$; $b = 10,441(2)$; $c = 6,825(2)$; $\beta = 105,68^\circ(1)$.

L'étude structurale par diffraction X sur monocristal montre dans les 2 cas, que l'arrangement fondamental de la structure est constitué par des chaînes infinies $(GeS_3)_n$, formées de tétraèdres GeS_4 mettant en commun deux de leurs sommets avec deux autres tétraèdres voisins. Les longueurs de liaison $Ge - S$, $Ge - S - Ge$ et les angles des ponts $Ge - S - Ge$ sont discutés. Une comparaison est développée avec les composés de l'étain Na_2SnS_3 et $PbSnS_3$.

(Laboratoire de chimie minérale C, E.R.A. 314 Chimie des matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

24. Exemples d'isomères avec des peroxycomposés (coordinence 7),
par MM. J. Y. Calves et J. E. Guerschais

Étant donné l'intérêt que présentait la préparation et la connaissance de la structure de peroxy-ions et de peroxy-molécules minérales pour les organiciens et les minéralistes, on a cherché à en synthétiser. Les composés isolés sont pour la plupart solubles dans les solvants organiques et permettront des essais de réaction en milieu homogène.

Pour expliquer les mécanismes des réactions, il est important de connaître la position respective des coordinats liés à l'atome central. Cette communication aura pour but de discuter les renseignements obtenus par résonance magnétique du fluor ^{19}F et du proton ^1H , sur la géométrie des complexes.

Il semble nécessaire d'admettre, dans certains cas, par cette méthode une orientation préférentielle de l'ion O_2^{2-} suivant l'ion métallique de transition. Quelques coordinats choisissent une position *cis* par rapport au groupement « peroxy » et une position *trans* par rapport aux liaisons à caractère π de la sphère de coordination. Ce dernier phénomène a été observé auparavant au laboratoire avec des composés non peroxydés.

Parmi les nombreux cas étudiés, citons les nouveaux ions $[\text{Nb}(\text{O} - \text{O})\text{F}_3(\text{AB})]^-$, $[\text{WO}(\text{O} - \text{O})\text{F}_2(\text{AA})]^-$ et $[\text{WO}(\text{O} - \text{O})\text{F}_2(\text{AB})]^-$. On a mis en évidence deux isomères géométriques pour les deux premiers ions et quatre pour le dernier.

(Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cédex)

25. Étude des composés de coordination $\text{NbCl}_5(\text{HCN})$ et $\text{NbOCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$,
par MM. C. Chavant, G. Constant, J.-C. Daran,
Y. Jeannin, R. Morancho

Depuis plusieurs années, nous nous sommes intéressés à l'action des nitriles, bases de Lewis (HCN , CH_3CN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) sur les halogénures covalents des métaux de transition de la première série (FeCl_3 , TiCl_4 , VCl_4), acides de Lewis.

Afin d'élargir cette étude, nous avons porté notre attention sur l'oxychlorure de vanadium qui a aussi un caractère d'acide de Lewis. Mais les composés obtenus sont difficiles à manipuler. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers l'oxychlorure de niobium.

Dans un but comparatif, nous avons alors entrepris l'étude des composés d'addition du pentachlorure de niobium avec HCN et de l'oxytrichlorure de niobium avec CH_3CN . Les composés d'addition sont étudiés par infrarouge et par rayons X.

Dans le composé $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$, l'acide cyanhydrique se fixe sur le métal par l'atome d'azote, comme dans les cas précédents et la distance NbN est égale à 2,31 Å. Dans le composé d'addition $\text{NbOCl}_3(\text{NCCH}_3)_2$, l'atome de niobium est coordonné aux deux molécules d'acétonitrile. Les deux molécules CH_3CN ne jouent pas le même rôle puisque les longueurs NbN sont respectivement égales à 2,52 et 2,12 Å. Ceci est en accord avec le spectre infrarouge.

(U.E.R. de Chimie inorganique et L.A. n° 160, Université Paul-Sabatier, Toulouse)

26. Synthèse des halogénures de monométhylniobium (V) et tantale (V) et de leurs complexes,
par Mlle C. Scampucci et M. J. G. Riess

Deux méthodes de synthèse des dérivés monométhylés MeNbCl_4 , MeNbBr_4 et MeTaCl_4 ont été mises au point,

utilisant comme agent alkylant, l'une le diméthylmercure, l'autre le tétraméthylétain. Avec les pentachlorures de niobium et de tantale les réactions sont rapides dès -30°C et donnent les dérivés monoalkylés de façon sélective et quantitative, avec comme sous-produits HgCl_2 ou ClSnMe_3 . Aucune autre substitution n'a été observée même en présence d'un excès des agents alkylants. La réaction du diméthylmercure avec NbBr_5 est beaucoup plus lente et nécessite un double excès de réactif car il se forme du bromure de méthylmercure.

MeNbCl_4 , MeTaCl_4 et même MeNbBr_4 sont stables à la température ambiante une fois purifiés, mais ils sont extrêmement réactifs, ce qui confirme l'idée que ce type de liaison Carbone-Métal n'est pas intrinsèquement instable (au sens thermodynamique) comme on l'a longtemps cru, mais plutôt très labile (au sens cinétique). Leur stabilité peut encore être améliorée par complexation. La formation de complexes a été mise en évidence par R.M.N. entre MeNbCl_4 et une variété de coordinats monodentes et bidentes. Un certain nombre d'entre eux ont été isolés et caractérisés. Il apparaît que MeNbCl_4 est un moins bon accepteur que NbCl_5 .

(Laboratoire de chimie minérale, Institut de Mathématiques et Sciences Physiques, Parc Valrose, 06034 Nice)

27. Existence d'une polymérisation de degré élevé dans les solutions aqueuses des sels alcalins du niobium V,
par MM. A. Goiffon et B. Spinner

Les caractères évolutifs des solutions aqueuses de niobates alcalins hexacondensés de type $\text{M}_{8-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ où $\text{M} = \text{K}; \text{Na}; \text{NH}_4$ et $x = 0; 1/2; 1; 2; 3$ sont différents suivant les valeurs de x et la force ionique de la solution, alors que la plupart des auteurs et nous-mêmes avons montré la large prédominance des isopolyanions de condensation 6 dans toutes ces solutions.

La diminution de la solubilité des solutions laissées au repos pendant plusieurs semaines s'accompagne d'une variation de pH; leurs spectres U.V. sont différents de ceux de solutions fraîchement préparées mais similaires à ceux de solutions centrifugées à 36 000 tr/mn pendant 10 h. Une attente d'environ 70 h après centrifugation permet de retrouver des spectres identiques à ceux des solutions de départ.

C'est par chromatographie sur gels que nous avons séparé les isopolyanions hexaniobiques de polymères de degré plus élevé, mais existant en faible proportion; leur masse sera déterminée par viscosité et ultracentrifugation analytique.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences d'Alger, République Algérienne, 2, rue Didouche-Mourad, Téléphone 64.01.24)

28. Mise en évidence d'un alcoxyde mixte $\text{NbTa}(\text{OCH}_3)_{10}$ en équilibre dynamique avec les alcoxydes symétriques $\text{Nb}_2(\text{OCH}_3)_{10}$ et $\text{Ta}_2(\text{OCH}_3)_{10}$.
Discussion du mécanisme d'échange,
par Mmes L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. Postel et
M. J. G. Riess

L'étude par R.M.N. à basse température de la constitution moléculaire de mélanges de pentaméthoxyniobium et de pentaméthoxytantale dans divers solvants a révélé l'existence d'un alcoxyde mixte, de formule $\text{NbTa}(\text{OCH}_3)_{10}$, en équilibre dynamique avec les alcoxydes symétriques. Les proportions d'alcoxyde mixte et d'alcoxydes symétriques obéissent à une distribution statistique.

L'existence de phénomènes d'échange rapides des groupes alcoxy entre les différents sites non équivalents des pentaalcoxydes symétriques, de structure dimère D, en solution non complexante avait été établie par différents

auteurs. Ces échanges avaient été considérés comme étant intramoléculaires.

Nous montrons maintenant, sur la base d'une étude des températures de coalescence en fonction de la dilution, que les vitesses d'échange sont fonction de la dilution pour l'alcoxyde mixte, alors qu'elles restent invariantes pour les alcoxydes symétriques. Ceci remet en question la nature du processus d'échange dans les alcoxydes symétriques.

(Laboratoire de chimie minérale, Institut de Mathématiques et de Sciences Physiques, Parc Valrose, 06034 Nice)

29. Applications de la résonance magnétique nucléaire moyenne résolution aux équilibres chimiques en phase hétérogène. Étude de l'ammoniac adsorbé sur un gel de silice,

par MM. J. L. Bonardet et J. P. Fraissard

La R.M.N. moyenne résolution est maintenant utilisable en phase hétérogène comme elle l'est en phase homogène. En effet, il est devenu possible, entre autre à partir de méthodes mises au point au laboratoire, de déterminer le déplacement chimique *réel* des protons de molécules adsorbées sur un solide. L'adsorption de l'ammoniac sur un gel de silice nous semble un exemple intéressant d'étude, par cette technique, des équilibres chimiques en phase hétérogène.

L'évolution des spectres R.M.N. moyenne résolution de NH_3 adsorbé sur ce solide, en fonction d'une part du taux de déshydratation de celui-ci, d'autre part de l'intensité du champ magnétique appliqué, montre que l'on doit distinguer les deux réactions suivantes :

Transfert d'un proton entre le solide et la phase adsorbée :



Transfert de ce proton dans la phase adsorbée :



Les molécules $(\text{NH}_3)_I$ et $(\text{NH}_3)_{II}$ sont adsorbées respectivement sur un groupe OH et sur un autre site. L'évolution du déplacement chimique et de la largeur des signaux enregistrés en fonction du champ magnétique appliqué montrent que la fréquence d'échange protonique de l'équilibre (1) est de l'ordre de 10^8 seconde; l'énergie d'activation est voisine de 15 Kcal.mole⁻¹.

En outre, à partir d'expériences de R.M.N. par pulses, en présence d'un gradient de champ magnétique, nous avons montré que la fréquence d'échange protonique dans l'équilibre (2) est de 10^8 seconde et l'énergie d'activation correspondante voisine de 5 Kcal.mole⁻¹.

Cette méthode est applicable à l'étude des mécanismes chimiques en catalyse hétérogène.

(Laboratoire de chimie générale, Chimie des surfaces, Université Paris VI, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05)

30. Propriétés des zéolithes du type faujasite. Influence similaire de la teneur en aluminium sur leurs capacités acide et adsorbante,

par Mme R. Beaumont, M. B. H. Ha et Mlle D. Barthomeuf

Dans les zéolithes X et Y, les cations sont les sites d'adsorption et la diminution de leur nombre entraîne une augmentation proportionnelle des sites acides. Il apparaît quantitativement une différence de réactivité importante entre ces deux solides de même structure cristalline mais de composition en aluminium différente. Ce dernier paramètre semble agir sur de nombreuses propriétés superficielles des zéolithes. De ce fait, il a été

procédé à une extraction progressive des atomes d'aluminium du réseau en vue de déterminer l'influence de la teneur en aluminium sur l'acidité déterminée par la méthode des indicateurs colorés et les fonctions thermodynamiques d'adsorption des faujasites.

Des résultats des mesures d'acidité s'est dégage un paramètre α_0 caractéristique des faujasites. Il évalue la quantité d'acidité libérée lors de l'échange d'un cation par un proton et est nommé efficacité d'un site acide. Cette valeur ne dépend que de la teneur en aluminium. La diminution du nombre d'atomes d'aluminium est suivie d'une augmentation proportionnelle de ce coefficient d'efficacité α_0 .

Il apparaît parallèlement que des fonctions caractéristiques du pouvoir adsorbant des zéolithes varient linéairement avec la teneur en aluminium. Ainsi l'énergie caractéristique E d'adsorption de l'eau en phase gazeuse décroît proportionnellement avec le nombre d'aluminium par maille. De même la capacité d'adsorption du benzène et du cyclohexane à saturation dépend de la composition aluminique des zéolithes. Elle prend notamment pour les solides X et Y des valeurs identiques à celles caractérisant l'efficacité acide de ces faujasites particulières.

La densité électrique du réseau, liée au nombre de tétraèdres AlO_4^- exerce donc le même effet inhibiteur sur la capacité adsorbante et l'efficacité acide de chaque site actif.

(Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne et Université Claude-Bernard, Lyon 1)

31. Étude calorimétrique de l'adsorption physique: mise en évidence de la migration lente d'une phase adsorbée à 77 K,

par MM. C. Pérès, S. Partyka, M^{me} F. Rouquérol et M. J. Rouquérol

Par calorimétrie d'adsorption isotherme à basse température, les auteurs étudient l'adsorption d'azote, d'oxygène ou d'argon sur divers adsorbants poreux ou non. Dans certains cas, la courbe de chaleurs d'adsorption enregistrée présente un tracé « anormal » pour un taux de recouvrement inférieur à 0,2. Une étude plus attentive montre que cette anomalie, qui s'observe pour des solides aussi bien microporeux que non poreux, doit être attribuée, dans les deux cas, à une migration de la phase adsorbée, soit vers le fond des micropores, soit vers les points de contact entre particules faiblement associées. Il apparaît que la calorimétrie d'adsorption, utilisée jusque-là principalement pour des études thermodynamiques, est également adaptée aux études cinétiques; son apport est ici d'autant plus précieux qu'elle permet de déceler un phénomène (migration d'une phase déjà adsorbée) que ni la volumétrie ni la gravimétrie d'adsorption ne permettent de détecter.

(Centre de Microcalorimétrie, 26, rue du 141^e-R.I.A., Marseille 3^e)

32. De la chaleur isostérique d'adsorption du dioxyde de soufre sur divers adsorbants carbonés ou non,

par Mme D. Debrun, Mlle M. François, MM. Y. Grillet et H. Guérin

Nous avons étudié l'adsorption de SO_2 à 0,20 et 30 °C entre 10^{-1} et 760 Torr sur plusieurs adsorbants : charbons actifs minéraux (charbons de bois, semi-cokes de lignite), cokes, zéolithes synthétiques, gels de silice, silices et alumine.

Dans le domaine de pression : $1 < p_{\text{SO}_2} < 760$ Torr, nous avons employé une méthode classique d'adsorption en statique (méthode manométrique) et pour :

$0 < p_{\text{SO}_2} < 2 \cdot 10^{-4}$ Torr, domaine de la pollution atmosphérique, une méthode d'adsorption en dynamique mise au point au laboratoire. Dans ce dernier cas, les très faibles teneurs en SO_2 dans l'air sec sont obtenues en appliquant la technique récente « des tubes de perméation »; les variations de concentration sont évaluées en continu par un analyseur de SO_2 de type coulométrique.

Nous avons classé les différents adsorbants en fonction de leur efficacité (capacité d'adsorption) et déterminé, par une étude parallèle de l'adsorption d'azote à -196 °C et de dioxyde de carbone à 0 et 20 °C sur ces mêmes échantillons, les diamètres des pores dans lesquels s'effectue essentiellement l'adsorption de SO_2 à 0 °C.

La détermination de la chaleur isostérique d'adsorption de $\text{SO}_2(q_{st})$ sur ces adsorbants, calculée à partir des faisceaux d'isostères (application de la formule différentielle de Clausius-Clapeyron) ou à partir de deux isothermes (formule intégrée), nous a permis de suivre son évolution en fonction de différents facteurs : nature, texture et granulométrie de l'adsorbant, influence des groupements hydroxyle de surface...

Nous avons ainsi par l'examen des variations de q_{st} en fonction des quantités de gaz adsorbé, suivi les différents modes d'adsorption des molécules de dioxyde de soufre intervenant successivement quand on passe du domaine des très faibles taux de recouvrement de la surface du solide à celui correspondant à la formation d'une monocouche complète.

(Laboratoire de chimie des gaz et des combustibles, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay)

33. Théorie de l'adsorption du mélange benzène-cyclohexane sur le gel de silice, par MM. Z. Kessaissia et L. Robert

On a étudié expérimentalement les isothermes d'adsorption du benzène à partir de son mélange avec le cyclohexane vis-à-vis d'un gel de silice. On compare ces isothermes à celles que l'on peut déduire de la théorie thermodynamique de l'adsorption des mélanges binaires liquides, en faisant intervenir les aires d'encombrement superficiel des molécules de benzène et de cyclohexane en phase adsorbée, l'écart à l'idéalité du mélange liquide et les tensions interfaciales solide-liquide. On obtient un bon accord avec les résultats expérimentaux en admettant que l'aire d'encombrement superficiel du benzène est nettement inférieur à celle du cyclohexane.

(Faculté des Sciences d'Alger, Département chimie, 2, rue Didouche-Mourad, Alger)

34. Phases non stœchiométriques ternaires $\text{Zr}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ et $\text{Zr}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, par MM. A. Gleizes et Y. Jeannin

L'étude des composés ternaires $\text{Zr}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ et $\text{Zr}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ fait suite à celle des phases non stœchiométriques de type C_6 , ZrS_2 , ZrSe_2 et ZrTe_2 , qui avait été présentée aux journées S.C.F. 1972 de Lille. Ces composés ternaires constituent une solution solide continue entre ZrSe_2 et ZrTe_2 d'une part et ZrS_2 et ZrSe_2 d'autre part. L'étendue de leur domaine d'existence a été déterminée et la nature des défauts de réseau précisée. Ces derniers dérivent de ceux observés dans les phases binaires extrêmes. Étant donné que les défauts ne sont pas tous identiques d'un système ZrX_2 à l'autre, on assiste à une évolution progressive au fur et à mesure que le rapport chalcogène 1/chalcogène 2 varie. Ces aspects seront décrits et discutés.

(U.E.R. de Chimie inorganique et Laboratoire associé n° 160, Université Paul-Sabatier, Toulouse)

35. Hydruronitrures à caractère ionique : Li_4NH , M_2NH ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), par M. J. F. Brice

Les nitrures et les métaux nitrurés suivants : Li_3N , Ca_3N_2 , $\text{Sr}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$, $\text{Ba}_3\text{N}_{2-x}$ réagissent, soit avec l'hydrogène sec et désoxygéné, soit avec l'hydrure correspondant pour former des composés à caractère ionique qui associent simultanément les deux anions H^- et N^{3-} en une combinaison ternaire : Li_4NH , M_2NH ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Par analogie avec la série des nitrohalogénures M_2NX , nous pouvons définir ceux-ci comme des hydruronitrures résultant du remplacement de l'halogène par l'hydrogène.

Le caractère essentiellement ionique de ces quatre composés se confirme par la transformation totale de l'azote en ammoniac à l'hydrolyse.

Li_4NH présente une symétrie quadratique dérivant d'une déformation de la symétrie cubique antifuorine :

$a = 9,87$ Å, $c = 9,70$ Å. Ca_2NH et Sr_2NH cristallisent dans la symétrie cubique type NaCl, avec répartition ordonnée de l'hydrogène et de l'azote dans les sites anioniques, de paramètres respectifs $a = 10,13$ Å et $a = 10,90$ Å. Ba_2NH , cubique du même type, mais de paramètre $5,86$ Å, correspond à une répartition statistique des anions sur ces mêmes sites.

L'introduction d'une faible quantité d'oxygène dans le sous-réseau anionique de Li_4NH permet de retrouver la symétrie cubique antifuorine. Dans le cas de Ca_2NH et Sr_2NH ce même remplacement anionique entraîne le passage ordre-désordre des anions. En général ces phases quaternaires qui existent aussi avec Ba_2NH présentent alors une composition s'écartant notablement de celle de l'hydruronitrure.

L'impossibilité de préparer l'hydruronitrure Mg_2NH montre que l'existence de tout hydruronitrure ionique implique nécessairement une stabilité préalable du nitrure et de l'hydrure de l'élément considéré.

(Laboratoire de chimie du solide, associé au C.N.R.S. n° 158, Service de chimie minérale A, Université de Nancy I, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex)

36. Sur deux nouvelles phases oxygénées du cuivre trivalent,

par MM. J. B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard et P. Hagemuller

Les phases $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{O}_4$ et SrLaCuO_4 ont été préparées sous haute pression d'oxygène. De symétrie quadratique, elles comportent une structure de type K_2NiF_4 . Les valeurs élevées des rapports c/a , ainsi que les propriétés magnétiques observées, caractérisent une configuration électronique en d^8 à spin faible du cuivre +III. La comparaison des paramètres cristallins et des distances interatomiques des deux phases a permis de formuler l'hypothèse que cette configuration est associée à un environnement carré du cuivre dans $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{O}_4$ et à deux liaisons colinéaires dans SrLaCuO_4 . Les arguments utilisés sont discutés du point de vue de la liaison chimique.

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

37. Phases de type alumine β et β'' dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3$,

par M. J.P. Boilot, Mlle J. Théry et M. R. Collongues

L'étude du système $\text{Na}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ pour des teneurs en Ga_2O_3 supérieures à 75 moles % précise le domaine d'existence de la phase de type alumine β et met en évidence

une phase de type alumine β'' au voisinage de la composition $5,33 \text{ Ga}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$.

Le diagramme de phases présente deux paliers eutectiques de part et d'autre des domaines de β et β'' . L'étude aux rayons X de monocristaux des phases β et β'' vérifie les symétries hexagonale et rhomboédrique de type alumine β et β'' . En outre, elle montre que les deux phases peuvent parfois coexister en épitaxie.

(Laboratoire de chimie appliquée de l'état solide C.E.C.M., 15, rue Georges-Urbain, 94 Vitry)

38. Systématique structurale des sels doubles

$M_2^I M^{II} (AB_4)_2 \cdot xH_2O$,

par MM. S. Peytavin, C. Avinens, L. Cot et M. Maurin

L'étude systématique des sels doubles de formule générale $M_2^I M^{II} (AB_4)_2 \cdot xH_2O$ où M^I est un métal alcalin, M^{II} le magnésium ou un élément de transition $3d$ et AB_4 un anion tétraédrique divalent (SO_4 , SeO_4 , CrO_4 , MoO_4 ou WO_4), nous a permis de mettre en évidence plusieurs types structuraux :

les hexahydrates ($x = 6$). Ils sont de structure schœnite; l'octaèdre $M^{II}(H_2O)_6$ et les tétraèdres AB_4 ne sont reliés que par liaison hydrogène $O - H \dots O$;

les tétrahydrates ($x = 4$). Malgré un même degré d'hydratation, l'étude cristallographique fait apparaître 3 familles dont les structures caractéristiques sont celles des sels : $Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ et $Cs_2Mg(MoO_4)_2 \cdot 4H_2O$. L'environnement octaédrique de M^{II} est assuré par 4 molécules d'eau et 2 atomes d'oxygène de 2 tétraèdres différents; les 3 autres atomes d'oxygène de chaque tétraèdre participent à la coordination de l'alcalin ou à des liaisons hydrogènes $O - H \dots O$. Le remplissage de la maille ne s'effectue pas de la même façon quand il s'agit de $M = Na$ ou d'un plus gros alcalin $M = K$ ou Cs ;

les dihydrates ($x = 2$). On distingue 4 types structuraux en fonction de la dimension de l'anion et de celle du métal alcalin. L'environnement autour de M^{II} est assuré par 4 atomes d'oxygène de tétraèdres AB_4 différents et 2 molécules d'eau. Les tétraèdres AB_4 participent par 2 de leurs atomes d'oxygène à l'environnement de 2 octaèdres différents autour de M^{II} . Il se développe ainsi des chaînes parallèles à l'axe c . Ces chaînes sont reliées entre elles par liaisons hydrogène $O - H \dots O$.

(Laboratoire de chimie minérale C, E.R.A. 314 Chimie des matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

39. Étude cristallochimique des sulfates doubles

$A^I B^{III} (SO_4)_2 \cdot nH_2O$ (avec $n = 4, 2$ ou 0) issus de la déshydratation thermique des aluns des éléments du groupe IIIb,

par M. J. M. Manoli

L'étude de la dégradation thermique des aluns paraît révéler une corrélation entre la variété structurale des sels initiaux (α , β ou γ selon la classification de Lipson) et l'existence des sulfates doubles hydratés intermédiaires. La connaissance des structures de divers composés $A^I B^{III} (SO_4)_2 \cdot nH_2O$ nous permet de proposer une classification basée seulement sur les rayons ioniques des cations alcalins (A^I), pour les sels doubles $A^I B^{III} (XO_4)_2 \cdot nH_2O$ (avec $X = S$ ou Se) issus des aluns α ou β des éléments du groupe IIIb (c'est-à-dire avec $B^{III} = Al, Ga, In, Tl$).

Si $A^I =$ cation alcalin de rayon ionique moyen (K, Rb, NH_4), on obtient des tétrahydrates monocliniques ($P2_1/c$) et quelquefois aussi des dihydrates tricliniques.

Si $A^I =$ cation alcalin de grand rayon ionique (Cs), on obtient toujours des dihydrates monocliniques ($C2/c$).

A l'inverse des aluns, ou encore des sulfates doubles hydratés $A^I B^{III} (SO_4)_2 \cdot nH_2O$, les composés anhydres $A^I B^{III} (SO_4)_2$ issus de leur déshydratation complète, ne se différencient plus uniquement par la taille du cation monovalent (A^I), mais aussi par celle du cation trivalent (B^{III}). Un essai de comparaison est tenté entre les structures des composés de formule chimique $A^I B^{III} (XO_4)_2$ avec $X = S, Se, Cr, Mo$ et W .

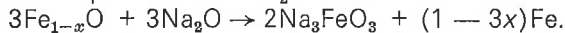
(Laboratoire de cinétique chimique, Université de Paris VI, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75230 Paris Cédex 05)

40. Contribution à l'étude des produits de réaction du sodium gazeux sur les oxydes Fe_2O_3 et $NaFeO_2$,

par MM. A. Tschudy, H. Kessler et A. Hatterer

L'action du sodium gazeux sous 10^{-2} Torr sur $Fe_2O_3\alpha$ et sur $NaFeO_2\alpha$ ou β est suivie par thermogravimétrie par transfert en tube scellé. A $400^\circ C$ on obtient une poudre noire hygroscopique et très oxydable, mélange de fer métallique et d'un produit que divers auteurs formulent $(Na_2O)_2FeO$. A $420^\circ C$ il se forme à côté de fer, un composé $Na_{34}Fe^{III}O_{29}$ mis par ailleurs en évidence dans le système $Na_2O - NaFeO_2$. A température encore plus élevée, ou sous pression de sodium plus faible, on obtient, à côté du fer métallique Na_3FeO_3 puis $NaFeO_2\alpha$ ou β .

Par réaction à l'état solide entre Na_2O et Fe_2O_3 , il apparaît, outre Na_2O et $NaFeO_2$, quatre domaines biphasés et trois composés très hydrolysables, de couleur brun rose Na_5FeO_4 , $Na_{34}Fe_8O_{29}$ ($4,25 Na_2O, Fe_2O_3$) et Na_3FeO_3 . Ce dernier est également obtenu par action de Na_2O_2 sur $Fe_2O_3\alpha$ sous vide ou sous courant d'argon. Il se forme également lors de la dismutation du protoxyde de fer en présence de Na_2O selon :



La susceptibilité magnétique de Na_5FeO_4 et $Na_{34}Fe_8O_{29}$ varie selon une loi de Curie-Weiss dans l'intervalle $300-620 K$. Les valeurs du moment effectif observé correspondent au fer trivalent dans l'état spin seul, haut spin. La susceptibilité de Na_3FeO_3 est approximativement constante ($\chi_m = 2280 \cdot 10^{-6}$ uém cgs) entre 300 et $530 K$.

Les résultats de résonance paramagnétique électronique sont en accord avec ceux habituellement obtenus pour des composés du fer trivalent sans dilution dans une matrice.

(Laboratoire de chimie minérale appliquée, E.R.A. 117 C.N.R.S. « Alcalins et dérivés », École supérieure de chimie, 3, rue A.-Werner, 68093 Mulhouse Cédex)

41. Préparation et étude des solutions solides entre l'aluminate de fer (II) et le chromite de fer (II),

par MM. F. Chassagneux et A. Rousset

Dans le cadre de l'étude du système $Fe - Cr - Al - O$, nous avons procédé à la préparation et à l'examen des solutions solides entre l'aluminate de fer (II) : $FeAl_2O_4$ et le chromite de fer (II) : $FeCr_2O_4$. La méthode de préparation consiste à traiter en atmosphère d'hydrogène et de vapeur d'eau à des températures voisines de $700^\circ C$ des oxydes mixtes ternaires suffisamment réactifs.

Contrairement aux résultats signalés jusque-là, nous n'avons trouvé aucune lacune de miscibilité entre 700 et $1000^\circ C$. Par ailleurs, les résultats cristallographiques montrent que, quelle que soit la composition de ces solutions solides, la structure resté celle d'un spinelle normal.

L'évolution de la morphologie en fonction des conditions de préparation permet en outre d'obtenir des produits

dont la réactivité vis-à-vis de l'oxygène peut être contrôlée. Il en résulte la possibilité d'aboutir après oxydation à de nouvelles phases du type $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ où les ions Fe^{3+} sont substitués à la fois par des ions Al^{3+} et Cr^{3+} .

(Laboratoire de chimie minérale III, U.E.R. de Chimie Biochimie, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)

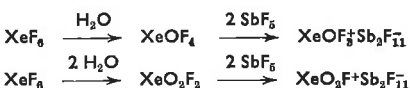
42. *Classification structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc, par Mme M. Louër, MM. D. Louër et D. Grandjean*

L'étude théorique structurale des hydroxynitrates $x\text{M}(\text{OH})_2, y\text{M}(\text{NO}_3)_2, z\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$), fondée sur la seule hypothèse que leur structure dérive de celle de l'hydroxyde correspondant $\text{M}(\text{OH})_2$, conduit à deux types structuraux principaux. Chacun d'eux est caractérisé par la superposition de feuillettes de formule MX_{2+m} (avec $m = z/x + y$ et $\text{X} = \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ ou NO_3^-). Le premier type structural impose m entier, nul (sels anhydres) ou positif (sels hydratés); ces derniers présentent un déficit en cations par rapport aux feuillettes MX_2 caractéristiques des hydroxydes. Chaque feuillet est constitué de $(2 + m)$ plans de type hexagonal compact et les cations M occupent une partie des sites octaédriques. Le deuxième type structural apparaît pour m non entier; chaque feuillet est alors constitué par deux plans compacts et deux plans non compacts, les atomes M occupant une partie des sites octaédriques et les sites tétraédriques. Chaque type structural impose des contraintes sur la valeur des coefficients x, y et z et la classification proposée permet donc de prévoir les formules et les structures d'hydroxynitrates dérivant structurellement de $\text{M}(\text{OH})_2$. Plusieurs déterminations cristallines confirment les résultats de cette étude.

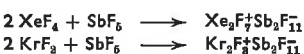
(Laboratoire de cristallographie, U.E.R. « Structure et Propriétés de la Matière », avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cédex)

43. *Nouveaux composés du xénon et du krypton $\text{XeOF}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, $\text{XeO}_2\text{F}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, $\text{Xe}_2\text{F}_7^+\text{Sb}_2\text{F}_6^-$, $\text{Kr}_2\text{F}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_6^-$ et KrO_2 , par MM. R. J. Gillespie, B. Landa et G. J. Schrobilgen*

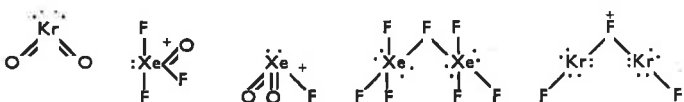
Par hydrolyse de XeF_6 avec H_2O en solution dans HF suivi d'addition de SbF_5 nous avons obtenu les nouveaux composés $\text{XeOF}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ et $\text{XeO}_2\text{F}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$



Les composés $\text{Xe}_2\text{F}_7^+\text{Sb}_2\text{F}_6^-$ et $\text{Kr}_2\text{F}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_6^-$ ont été obtenus par les réactions suivantes dans HF comme solvant.



La réaction de $\text{KrF}_3 \cdot \text{SbF}_6$ avec l'oxygène a donné, parmi plusieurs produits, KrO_2 le premier oxyde de krypton qui ait été préparé. Les spectres R.M.N. du fluor et les spectres Raman de ces composés montrent qu'ils ont les structures suivantes :



Toutes ces structures sont en accord avec les prévisions de la théorie V.S.E.P.R.

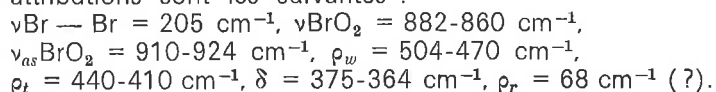
(Department of Chemistry, Mac Master University, Hamilton, Ontario, Canada)

44. *Synthèse et analyse structurale du dioxyde de brome, par MM. J. L. Pascal A. et J. Potier*

Le dioxyde de brome est synthétisé par ozonisation à -50°C du brome en solution dans du fréon 11 selon la méthode décrite par Schmeisser. Une différence importante et indispensable est la substitution par des pièges maintenus à -78°C des colonnes à anhydride phosphorique; en effet des contrôles de pureté I.R. ont montré que l'anhydride phosphorique utilisé comme desséchant ainsi que les acides polyphosphoriques formés se transportaient vésiculairement durant la synthèse. Après 2 à 7 h de réaction, le fréon 11 et l'ozone en excès sont distillés sous vide. Le composé obtenu est à -50°C un solide stable en forme de cristaux de glace collés aux parois du tube, de couleur jaune d'œuf et de densité voisine de 1,64. Des dosages potentiométriques et iodométriques conduisent à un rapport brome/oxygène = 1/2.

L'analyse du composé par spectroscopie Raman est effectuée directement sur le produit tel qu'il se dépose dans le réacteur au cours de la synthèse. Le nombre et la largeur des raies indiquent que l'oxyde se polymérise.

L'absence de raies vers 600 cm^{-1} écarte la possibilité de polymères à pont $\text{Br}-\text{O}-\text{Br}$. L'existence d'une raie très intense vers 205 cm^{-1} , permet d'interpréter sans ambiguïté les spectres en considérant une molécule dimère à liaison centrale $\text{Br}-\text{Br}$ (ce qui élimine *ipso facto* les structures ioniques que l'on aurait pu envisager) les attributions sont les suivantes :



(Laboratoire des acides minéraux, associé au C.N.R.S. n° 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

45. *Nouveaux cations du mercure: Hg_3^{2+} , Hg_4^{2+} et $\text{Hg}_n^{0,35n+}$ par MM. B. Cutforth, R. J. Gillespie, P. Ireland et P. K. Ummat*

En faisant réagir le mercure avec une solution de AsF_5 dans SO_2 nous avons obtenu les composés suivants : $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ (blanc), $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ (jaune), $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$ (rouge) et $\text{Hg}_{2,85}\text{AsF}_6$ (or). Le premier contient le cation Hg_2^{2+} qui est déjà bien connu mais la détermination des structures des autres composés par radiocristallographie a montré qu'ils contiennent les nouveaux cations de mercure : Hg_3^{2+} et Hg_4^{2+} qui sont linéaires et symétriques et le cation $\text{Hg}_n^{0,35n+}$ qui est une chaîne linéaire et infinie. Les chaînes $\text{Hg}_n^{0,35n+}$ traversent la structure $\text{Hg}_{2,85}\text{AsF}_6$ suivant deux directions perpendiculaires.

(Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada)

46. *Préparation et étude des complexes contenant les ions AuCl_2^- , AuBr_2^- et AuI_2^- , par MM. P. Braunstein *, R. J. H. Clark ** et Sir R. S. Nyholm ** (†)*

Dans le but de comparer la réactivité des centres de configuration d^8 [$\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$] et d^{10} [$\text{Au}(\text{I})$] vis-à-vis d'agents nucléophiles « mous », nous avons préparé et isolé les halogénures d' $\text{Au}(\text{I})$ du type $\text{C}^+(\text{X}-\text{Au}-\text{X})^-$ ($\text{C} = \text{Et}_3\text{N}$, $n\text{-Bu}_3\text{N}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Bien que l'or (I) soit connu pour former des complexes linéaires (exemple, avec CN^-), les sels contenant les ions AuX_2^- n'avaient pas encore été isolés. Les seuls

halogénures d'or (I) connus étaient AuX de structure polymérique.

Les composés obtenus sous forme de très beaux cristaux incolores (X = Cl, Br) ou jaune pâle (X = I) sont stables à l'air mais détruits par l'eau avec précipitation d'or métallique. Les sels $C^+(AuX_2)^-$ sont monomères et l'étude infrarouge et Raman montre dans chaque cas la linéarité de l'anion.

Nous donnons les fréquences fondamentales ν_1 , ν_2 et ν_3 et dans chaque cas les comparons à celles des molécules HgX_2 qui ont une structure analogue.

(* Laboratoire de chimie de coordination du L.A. 134, Institut de Chimie, B.P. 296 R8, 67-Strasbourg et ** William Ramsay, Ralph Forster and Christopher Ingold Laboratories, University College, 20, Gordon Street, London W.C. 1, H.O.A.J.)

47. Complexes pentafluorothiophénolés à liaisons platine (ou or)-antimoine, par MM. Maurice Muller *, R. J. H. Clark ** et Sir R. S. Nyholm ** (†)

Dans le but d'obtenir de nouveaux complexes à liaisons métal de transition — métal de post-transition analogues aux systèmes « Pt — $SnCl_3$ » catalyseurs d'hydrogénation, nous avons étudié les réactions des groupements $Sb^{III}X_3$ ou $Sb^{III}X_4^-$ avec des complexes carrés-plan du Pt^{II} et de Au^{III} , avec $X^- = C_6F_5S^-$: ion pentafluorothiophénolate qui présente l'avantage sur Cl^- d'être beaucoup plus π -électrophile, donc de renforcer la liaison Pt (ou Au) — Sb par rétrocoordination π du métal central vers l'antimoine.

Nous présentons la synthèse et la caractérisation des quatre composés suivants :

$(Ph_4As)_3[AuX_4(SbX_4)_2]$ 1, $(Ph_4As)_3[AuX_4(SbX_3Cl)_2]$ 2
 $(Ph_4As)_2[PtX_3(SbX_4)]$ 3 et
 $(Ph_4As)_3[PtX_2(SbX_4)_2(SbX_2Cl_2)]$ 4.

Les liaisons Pt (ou Au) — Sb sont caractérisées essentiellement par les fréquences d'élongation $\nu(M-Sb)$ en spectroscopies infrarouge et Raman. Les stéréochimies des anions complexes dans 1, 2, 3 et 4 et la nature des liaisons métal-métal (caractères σ et π) sont discutées en fonction des résultats de spectroscopie vibrationnelle et de R.M.N. du ^{19}F . Cette étude confirme la prédominance du caractère π dans les liaisons Pt (ou Au) — SbX_4 , comme c'est le cas dans les liaisons Pt — $SnCl_3$.

(* Laboratoire de chimie minérale et structurale, L.A. 134, Institut de Chimie, 67008 Strasbourg Cédex et ** William Ramsey, Ralph Forster and Christopher Ingold, Laboratories, University College, 20 Gordon Street, London W.C. 1)

48. Étude de complexes moléculaires du type $SbCl_5L$ (L = coordinat oxygène ou azote donneur) par spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb . Comparaison avec des résultats partiels de résonance quadripolaire nucléaire, par MM. M. Burgard * et J. M. Friedt **

Le spectre Mössbauer de ^{121}Sb a été obtenu pour les complexes $SbCl_5L$ avec L = $(CH_3)_2NCHO$ (D.M.F.), $(CH_3)_3PO$, $(C_6H_5)_3PO$, $(CH_3)_3SO$ (D.M.S.O.), CH_3CN , $CICN$, CH_3NO_2 , Cl_3PO .

Les déplacements isomériques dans ces complexes se situent entre — 2 et — 3 mm/s par rapport à une source de $BaSn(Sb)O_3$ et sont proches de celui observé pour l'ion $SbCl_6^-$ (— 2,75 mm/s).

Les spectres montrent l'existence dans la plupart des complexes d'une interaction quadripolaire déterminée de façon précise pour certains complexes par résonance quadripolaire nucléaire ($e^{121}QV_{zz} \sim 200$ MHz pour des donneurs « moyens »).

Ils montrent en outre que le gradient de champ (V_{zz}) est positif. Ceci s'interprète par l'existence dans ces complexes d'une déficience électronique dans la

direction z de la liaison de coordination par rapport aux directions x et y du plan perpendiculaire formé par un groupement $SbCl_4$.

(* Laboratoire de chimie minérale et structurale, associé au C.N.R.S. L.A. 134, Professeur R. Rohmer, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cédex. ** Laboratoire de chimie nucléaire du Centre de recherches nucléaires, B.P. C.R.O. 20, 67037 Strasbourg Cédex)

49. Étude vibrationnelle de composés dimères de l'antimoine V de formule $(SbCl_4Y)_2$, par MM. R. Heimbürger et M. J. F. Leroy

Une étude par spectroscopies I.R. et Raman des composés Sb_2Cl_{10} , $(SbCl_4OCH_3)_2$, $(SbCl_4OC_2H_5)_2$ et $(SbCl_4N_3)_2$ a été entreprise dans le but de déterminer le comportement des groupes $SbCl_4$ dans les dimères de formule générale $(SbCl_4Y)_2$ en fonction de la nature de l'atome Y.

Les positions des vibrations de valence relatives à la liaison Sb — Cl ainsi que l'intensité des raies sont comparées pour les quatre composés. Il apparaît une très grande similitude entre les spectres de Sb_2Cl_{10} et $(SbCl_4N_3)_2$ ce qui fournit un argument supplémentaire en faveur de l'existence d'une phase dimère de $SbCl_5$ à basse température.

De plus, les différences observées dans les positions des raies relatives aux vibrations de valence Sb — Cl entre $(SbCl_4OCH_3)_2$ et $(SbCl_4OC_2H_5)_2$ d'une part et Sb_2Cl_{10} et $(SbCl_4N_3)_2$ d'autre part semblent pouvoir être corrélées avec la position de la vibration de valence $\nu(Sb-Y-Sb)$.

Enfin, les vibrations de déformation angulaires dans ces quatre composés ne semblent pas particulièrement sensibles à la nature de l'atome Y.

(Laboratoire de chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie et Laboratoire de chimie minérale et structurale, associé au C.N.R.S. n° 134, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg)

50. Évolution structurale dans les fluoroantimonates III simples et doubles, par MM. N. Habibi, R. Fourcade et G. Mascherpa

L'étude systématique des systèmes SbF_3-MF (M = alcalin, NH_4^+ , TI) a permis de compléter les séries partiellement connues M_2SbF_5 , $MSbF_4$, MSb_2F_7 et MSb_4F_{19} , mais aussi de préparer et de caractériser, par diffraction de rayons X sur poudre et monocristaux, plusieurs antimonates III simples et doubles à stœchiométries nouvelles ($M_4Sb_5F_{19}$, $M_3Sb_4F_{15}$, $M_2Sb_3F_{11}$, MSb_3F_{10} , $MM'SbF_5H_2O$).

Les conditions de formation et de stabilité de ces composés sont déterminées, la nature des gros polyanions, en chaîne ou cyclique, est étudiée par spectroscopie de vibration. La coordinance de l'antimoine III est précisée. Il est possible de suivre l'évolution structurale de ces fluoroanions en fonction de la nature et du nombre de cations associés; dans tous les cas la taille des cations est déterminante.

(Laboratoire des acides minéraux, L.A. n° 79 du C.N.R.S., Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier)

51. Étude de la formation de polyantimoniates en milieu faiblement acide, par MM. J. Lemerle et J. Lefèbvre

L'addition d'acide fort à une solution d'antimoniate de tétraméthylammonium $[N(CH_3)_4Sb(OH)_6]$ provoque la formation d'espèces condensées. Quel que soit le rapport H_3O^+/Sb les solutions présentent des caractères évolutifs très marqués. Dans le domaine de concentration

voisin de 0,1 M en Sb, un système particulier existe pour un rapport H_3O^+/Sb voisin de 0,7 qui est plus particulièrement étudié.

L'emploi de catalyseur (acide polyantimonique β) permet d'accélérer considérablement l'évolution des solutions de polyantimoniates et d'étudier la composition du système à l'équilibre (polyantimoniate cristallisable + espèces peu condensées ou monomères). Les masses molaires ainsi que la réactivité des diverses espèces, stables ou intermédiaires de durée de vie variable, sont déterminées.

(Laboratoire de chimie III, associé au C.N.R.S. n° 146, Université de Paris VI, 8, rue Cuvier, 75005 Paris)

52. *Propriétés thermodynamiques et spectroscopiques des solutions aqueuses de bromures de tétraalkyl ammonium, par MM. P. R. Philip et C. Jolicœur*

Les volumes et capacités calorifiques apparents molaires de transfert à 25 °C [$H_2O \rightarrow D_2O$ (1) et $H_2O \rightarrow H_2O + \text{urée}$ (2)] des R_4NBr ($R = Me, Et, nPr, nBu$) illustrent clairement les influences des cations R_4N^+ sur l'équilibre structural de l'eau telles que généralement admises : Me_4N^+ briseur de structure, nBu_4N^+ promoteur de structure.

Suivant une méthode précédemment élaborée (3), les spectres différentiels de solutions aqueuses de R_4NBr et R_4PBr ont été mesurés à 10, 25 et 40 °C, dans le proche infrarouge (0,8 à 1,1 μ).

Les températures « structurales » (ΔT_{str}) alors déterminées aux différentes températures sont en accord avec les influences structurales des cations telles qu'établies à l'aide des fonctions thermodynamiques de transfert. En outre le comportement des ΔT_{str} en fonction de la température semble indiquer que le phénomène de promotion de structure (par extension de liaisons H) propre au cation nBu_4N^+ est de nature quasi-clathratique.

(1) P. R. Philip et J. E. Desnoyers, *J. Solution Chem.*, 1972, 1, 353.

(2) P. R. Philip, J. E. Desnoyers et A. Hade, *Canad. J. Chem.* (sous presse).

(3) C. Jolicœur, N. D. The et A. Cabana, *Canad. J. Chem.*, 1971, 49, 2008.

(Département de chimie, Université de Sherbrooke, Québec, Canada)

53. *Étude de paires d'ions par spectrométrie infrarouge, par M. M. Chabanel et Mlle C. Ménard*

Les solutions des thiocyanates alcalins dans divers solvants organiques aprotiques ont été étudiées par spectrométrie infrarouge. À côté de chacune des bandes d'absorption $\nu(C \equiv N)$ et $\nu(C - S)$ de l'ion libre (2 058 et 735 cm^{-1} pour les solutions dans le diméthylformamide) il apparaît en général une seconde bande de fréquence plus élevée attribuée à la paire MNCS. La bande $\nu(C \equiv N)$ se déplace par rapport à l'ion de 14 et de 8 cm^{-1} , respectivement pour les paires de Li^+ et Na^+ , et de façon non mesurable pour les autres (≤ 3 cm^{-1}). La bande $\nu(C - S)$ se déplace de 30, 19, 10, 7 et 9 cm^{-1} respectivement pour les cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ . Dans les solvants de basse constante diélectrique l'équilibre ion-paire est remplacé par un équilibre paire-agrégat (en général dimère).

Le pouvoir ionisant d'un solvant dépend essentiellement de deux paramètres que l'on peut indiquer sur un diagramme à deux dimensions : la constante diélectrique D et la basicité selon Gutmann DN. L'identification par spectrométrie infrarouge des associations formées par un sel donné (ici LiSCN) permet de savoir si le solvant est ionisant (équilibre ion-paire) ou associant (équilibre paire-agrégat). Il

apparaît que les deux types de solvants se placent dans deux zones contiguës du diagramme. Ceux de la seconde catégorie correspondent aux faibles valeurs de D et de DN.

La connaissance des fréquences $\nu(C \equiv N)$, $\nu(C - S)$ et $\nu(M...N)$ de la paire suffit pour effectuer le calcul de la perturbation des constantes de force k ($C \equiv N$) et k ($C - S$) consécutive à la fixation du cation. Le résultat montre que les déplacements de fréquence sont surtout dus au couplage mécanique entre les vibreurs de l'anion et le vibreur $\nu(M...N)$. La perturbation des constantes de force est même négligeable dans le cas des cations lourds (K^+ , Rb^+ et Cs^+).

(Laboratoire de spectrochimie moléculaire, B.P. 1044, 44037 Nantes Cédex)

54. *Association paranitrophénol-paranitrophénolate de sodium en milieu méthanolique, par MM. R. Panossian et J. Haladjian*

La réactivité des espèces dissoutes dans les solvants non aqueux, fait depuis quelque temps l'objet de nombreux travaux ; en revanche, relativement peu d'études concernent l'autoassociation dans ces milieux.

Dans le cas du système paranitrophénol-paranitrophénolate de sodium en milieu méthanolique, les titrages potentiométriques mettent en évidence l'existence d'ions dimères et trimères dont on calcule les constantes de formation. L'absence de molécule autoassociée peut s'expliquer par la très forte solvatation de la molécule de paranitrophénol par le méthanol, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par ailleurs en spectrométrie infrarouge.

(Laboratoire de chimie et d'électrochimie des complexes, Université de Provence, Place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cédex 3)

55. *Recherches diélectriques sur les interactions moléculaires entre benzène et dioxanne, par Mme M.-F. Pelliccia-Galand et M. J. Hurwic*

Précédemment (1), nous avons signalé que la valeur du moment dipolaire du dioxanne, déterminée dans le benzène, est un peu plus élevée que celle obtenue à partir de mesures identiques dans des solvants complètement inactifs. Pour expliquer ces résultats, nous avons supposé que le benzène favoriserait la conformation bateau du dioxanne. Si notre hypothèse se vérifie, on peut s'attendre à une certaine influence de la température sur le moment dipolaire du dioxanne en solutions benzéniques. Les mesures effectuées, ainsi que nous l'attendions, montrent, en réalité, une légère augmentation de cette grandeur avec l'élévation de la température. Nous avons aussi confirmé que la valeur du moment dipolaire du dioxanne dans les solvants inertes est indépendante de la température, et, en accord avec nos prévisions, que la température n'a aussi aucune influence sur le moment dipolaire du tétrahydropyrane en solutions dans le benzène ou dans les solvants complètement inactifs.

(1) J. Hurwic et M. F. Pelliccia-Galand, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1972, 275 C, 1073.

(Laboratoire de chimie des diélectriques, Université de Provence, 3, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cédex 3)

56. *Comportement électrochimique du nickel en milieu hydrazine, par MM. M. Broussely et J. C. Goudeau*

Un montage potentiostatique à trois électrodes a été utilisé pour l'étude du comportement électrochimique d'électrodes de nickel divisé dans l'hydrazine.

Le domaine d'électroactivité du milieu a été déterminé en milieu salin neutre (avec KCl comme électrolyte support) et en milieu acide (avec le chlorure d'hydrazinium comme électrolyte support).

En milieu salin neutre, aucune attaque du nickel par l'hydrazine n'a été enregistrée. Par contre, en milieu acide, les courbes intensité-potential enregistrées montrent que le domaine d'électroactivité est nul.

Au potentiel à courant nul, les réactions d'oxydation et de réduction se produisent simultanément sur l'électrode. En absence de polarisation, il se forme un faible dégagement gazeux; nous sommes en présence d'une réaction de corrosion: toutefois cette attaque est relativement lente sur du nickel massif compte tenu de la valeur peu élevée du courant de corrosion.

(Groupe de recherches de chimie physique de la combustion, E.R.A. au C.N.R.S. n° 160, 86022 Poitiers)

57. Étude potentiométrique et polarimétrique des complexes maliques du cuivre et de l'uranyle,
par M. I. Khalil et Mme M. Petit-Ramel

Faisant suite à notre étude potentiométrique de certains complexes métalliques avec l'acide citrique, nous avons abordé la chélation des ions cuivriques et uranyles par l'acide malique optiquement actif.

L'interprétation et le traitement des courbes polarimétriques se sont avérés en effet des compléments indispensables de la potentiométrie tant pour l'agent chélatant seul que pour les espèces complexes formées. Les constantes de protonation de l'acide malique ont été redéterminées pour nos conditions opératoires.

En ce qui concerne les complexes métalliques eux-mêmes, les mesures simultanées de $-\log h$ et du pouvoir rotatoire nous ont permis de tracer conjointement les courbes de neutralisation ainsi que les courbes polarimétriques $\alpha = f(-\log h)$. En suivant la variation de l'activité optique en fonction de $-\log h$ des solutions aqueuses d'acide malique contenant soit les ions Cu^{2+} soit les ions UO_2^{2+} , nous avons déterminé les constantes β_{nppr} de stabilité des chélates formés.

En outre, les pouvoirs rotatoires molaires $[m]_{nppr}$ ont été calculés à 546 m μ . Deux méthodes de calcul ont été employées:

la méthode du « pit-mapping » conduisant directement à l'affinement et l'attribution des limites de confiance de chaque constante potentiométrique, β_{nppr} , et polarimétrique $[m]_{nppr}$;

la méthode graphique de Lefebvre permettant le calcul des constantes des complexes polynucléaires (autres que les dimères) ainsi que la vérification du bien-fondé des hypothèses émises sur les composés formés avec l'uranyle.

(Université Claude-Bernard Lyon I, Chaire de chimie minérale)

58. Mise en évidence et caractérisation des ions $\text{MoOCl}_4\text{Br}^{2-}$ et $\text{WOCl}_4\text{Br}^{2-}$,
par MM. J. P. Brunette et M. J. F. Leroy

Les auteurs ont préparé les composés nouveaux $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{MoOCl}_4\text{Br}$ et $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{WOCl}_4\text{Br}$.

Ces composés ont été étudiés d'une part en solution dans l'acétonitrile par conductimétrie et par spectroscopie visible, et d'autre part à l'état solide par spectroscopies infrarouge et Raman. Ces études montrent l'existence des ions $\text{MoOCl}_4\text{Br}^{2-}$ et $\text{WOCl}_4\text{Br}^{2-}$ de symétrie C_{4v} .

Une analyse en coordonnées normales confirme l'indexation proposée pour les spectres infrarouges et Raman.

(Laboratoire de chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie et Laboratoire de chimie minérale et structurale, associé au C.N.R.S. n° 134, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg)

59. Influence des conditions de précipitation sur la nature des coprécipités d'oxalates de nickel et de cuivre et de leurs produits de réduction,

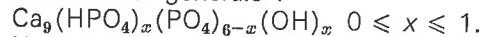
par MM. J. C. Le Gal et J. L. Dorémieux

L'oxalate de nickel et l'oxalate de cuivre ne sont pas isostructuraux et, quelles que soient les proportions relatives Ni/Cu, leur coprécipité est un mélange d'au moins deux composés, l'un ayant la structure de l'oxalate de nickel, l'autre celle de l'oxalate de cuivre. La composition des grains de coprécipité, déduite de celle de son produit de réduction par l'hydrogène à basse température ($t < 320^\circ\text{C}$), dépend des conditions de précipitation, en particulier du pH et de la nature des réactifs. Les oxalates obtenus à pH acide conduisent à un mélange de deux alliages, tandis que ceux formés à pH neutre fournissent généralement un seul alliage. Les grains du coprécipité, de diamètre voisin du micromètre, seraient formés de domaines juxtaposés d'oxalate de nickel et d'oxalate de cuivre, dont la réduction fournit un alliage par diffusion intragranulaire. Si les grains du coprécipité ont la même teneur globale en Ni/Cu, l'alliage obtenu est homogène.

(Laboratoire de chimie, École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, 75272 Paris Cédex 06)

60. Influence des ions magnésium, sur la constitution et les propriétés du phosphate tricalcique précipité,
par MM. T. Baratali, J. C. Heughebaert et G. Montel

On a montré qu'il correspond au phosphate tricalcique précipité, une infinité de compositions correspondant à la formule générale:



Nous étudions dans la présente communication l'influence des ions Mg^{++} en solution solide dans le phosphate tricalcique, sur la structure, la composition et l'évolution de ces phosphates.

Nous avons préparé des phosphates contenant jusqu'à 16 ions Mg^{++} pour 100 cations. Nous les avons étudiés en utilisant les techniques de diffraction des rayons X, d'analyse thermogravimétrique, d'analyse chimique et d'absorption dans l'infrarouge.

Nous montrons qu'à partir d'un certain seuil, les propriétés physico-chimiques de ces phosphates sont profondément modifiées par l'introduction des ions Mg^{++} dans le réseau, et nous proposons une interprétation des phénomènes observés.

(Institut National Polytechnique, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Laboratoire de physicochimie des solides et des hautes températures, 38, rue des Trente-Six-Ponts, 31078 Toulouse Cédex)

61. Évolution structurale de nouveaux germanates et silicates de type wadéite ou de structure apparentée,
par J. Choynet, A. Deschanvres, M. Goreaud et B. Raveau

L'évolution structurale de nouveaux germanates et silicates $\text{A}_2\text{BSi}_3\text{O}_9$ et $\text{A}_2\text{BGe}_3\text{O}_9$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}$; $\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}$) est établie. Les structures de ces phases, déterminées à partir des diffractogrammes, sont de type wadéite ou de type tétragermanate $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. L'étude des solutions solides entre ces différentes phases permet d'établir les conditions de stabilité relatives aux structures wadéite et tétragermanate.

(Groupe de cristallographie et chimie du solide, Laboratoire de chimie minérale industrielle, Université de Caen, 14032 Caen Cédex)

62. Mise en évidence et étude d'une solution solide d' H_2O dans TIF,
par MM. G. Coffy et A. Tranquard

Le diagramme des équilibres liquide-solide du binaire TIF — H_2O présente des anomalies dans le domaine de

crystallisation de la phase terminale TIF. On note, en particulier, un abaissement de la température de transition entre les deux formes allotropiques de TIF. Le calcul thermodynamique des courbes d'équilibres monovariants montre que cette anomalie peut être interprétée par l'existence d'une zone très limitée de cristaux mixtes. Nous avons effectué une étude comparative à l'aide d'un calorimètre C.R.M.T. entre l'enthalpie de dissolution du fluorure soigneusement déshydraté et celle du fluorure maintenu en atmosphère humide. Les résultats obtenus confirment l'existence de cette zone de solution solide.

(Laboratoire de physicochimie minérale III, Université Claude-Bernard Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

63. *Rôle stéréochimique du doublet solitaire du thallium I dans la structure cristalline de composés oxygénés riches en thallium: Tl_3BO_3 , $Tl_6Si_2O_7$, $TlSbO_3$.*
par MM. Y. Piffard, M. Bouchama, R. Marchand et M. Tournoux

Les éléments les plus lourds des groupes B sont stables à un degré d'oxydation inférieur de deux unités au numéro du groupe. C'est le cas par exemple pour $Te^{IV}(5s^2)$; $Sb^{III}(5s^2)$; $Bi^{III}(6s^2)$; $Pb^{II}(6s^2)$ et $Tl^I(6s^2)$. Cette étude est limitée au rôle stéréochimique du doublet du thallium I. Un nombre relativement faible de structures cristallines de composés du thallium I ont été déterminées. Leur étude révèle que le thallium peut présenter des coordinences très diverses allant de 12 à 3. Lorsque la coordinence du thallium I est supérieure ou égale à 4, le comportement du thallium I rappelle celui des ions K^+ ou NH_4^+ et de nombreux cas d'isotypie se manifestent. Lorsque le thallium exerce ces coordinences son doublet peut être considéré comme inerte, c'est-à-dire qu'il est réparti de façon sensiblement symétrique autour du noyau. Nous avons déterminé la structure de composés riches en thallium dans lesquels celui-ci exerce la coordinence 3. Dans $TlSbO_3$ de groupe spatial P_3^-1c , le thallium est au sommet d'une pyramide triangulaire non déformée, la distance $Tl-O$ est de 2,55 Å. Selon l'axe de cette pyramide et dans la direction opposée aux trois courtes liaisons $Tl-O$ une place considérable est disponible pour le doublet solitaire du thallium I. En effet, les trois oxygènes proches voisins du thallium sont alors situés à 3,81 Å. Dans Tl_3BO_3 de symétrie $P6_3/m$ le thallium est au sommet d'une pyramide triangulaire déformée, l'une des distances $Tl-O$ est de 2,58 Å et les deux autres sont égales à 2,54 Å. Dans cette structure, les atomes de thallium sont situés à une distance de 3,06 Å de l'axe 6_3 . Ils délimitent autour de celui-ci un vaste tunnel à l'intérieur duquel se placent les doublets solitaires. La structure de Tl_3BO_3 peut être comparée à celle de la fluoborite $Mg_3BO_3(OH, F)_3$ de symétrie $P6_3/m$. Les doublets solitaires dans Tl_3BO_3 jouent un rôle stéréochimique analogue à celui des ions OH^- ou F^- dans la fluoborite. Les possibilités de substitution seront discutées. La structure de $Tl_6Si_2O_7$ dérive simplement de celle du borate. Elle présente le même rassemblement de doublets dans un tunnel. Tl_2O dont la structure a été proposée par Zabrowsky est du type anti- CdI_2 . Dans cette structure les doublets se disposent dans des couches. Dans toutes les structures discutées les trois atomes d'oxygène liés au cation se retrouvent tous du même côté par rapport à celui-ci. Le doublet solitaire vient compléter un tétraèdre conformément aux prévisions de la théorie de Gillespie et Nyholm qui rend compte de certaines des distorsions observées. Nos conclusions en ce qui concernent le volume du

doublet solitaire et son rôle stéréochimique seront comparées aux résultats récemment obtenus par S. Andersson, J. Galy, et leurs collaborateurs sur d'autres éléments lourds des groupes B.

(Laboratoire de chimie minérale B, U.E.R. de Chimie, B.P. 1044, 44037 Nantes Cédex)

64. *Nouvelle famille de composés du thallium monovalent et des terres rares, de formules générales $LTIX_2$ ($X = S, Se, Te$),*
par M. S. Kabré, Mme M. Julien-Pouzol et Mlle Guittard

Une nouvelle famille de composés ayant pour formule générale $LTIX_2$ est observée pour $X = S, Se, Te$ et $L = Y$ et les lanthanides dans les conditions suivantes : $L = Y$, et Sm à Lu inclus, Eu et Yb compris quand $X = S$; $L = Y$ et Nd à Lu inclus excepté Eu quand $X = Se$; $L = Y$ et Pr à Lu inclus excepté Eu et Yb quand $X = Te$. La structure déterminée à partir de monocristaux de $ErTIX_2$ ($X = S, Se, Te$) est rhomboédrique type $NaFeO_2$. Une étude avec des cristaux des trois chalcogénures s'est révélée nécessaire étant données les différences observées dans l'intensité et le nombre des raies du diagramme de poudre pour une même terre rare lorsque l'on passe du sulfure au séléniure et au tellurure. L'étude des propriétés électriques et magnétiques de certains de ces composés a été réalisée en collaboration avec O. Gorochov. Les composés $TlGdX_2$ ($X = S, Se$ et Te) sont paramagnétiques jusqu'à la température de l'azote liquide. Le composé $LTiTe_2$ a un comportement de semi-conducteur, que nous préciserons.

(Laboratoire de chimie minérale associé au C.N.R.S. n° 200, Faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques, U.E.R. n° 40, Université René-Descartes 75006 Paris)

65. *Les sulfites de thallium,*
par MM. Y. Oddon et A. Tranquard

Un sulfite de thallium I a été signalé par K. Seubert et M. Elten qui en ont donné quelques constantes physico-chimiques. Ce sel apparaît, en réalité, comme un sulfite double $Tl_2Na(SO_3)_2$, comme l'indique l'étude analytique (spectrophotométrie d'absorption atomique) et radiocristallographique du composé préparé selon leur méthode. Le sulfite Tl_2SO_3 que nous avons obtenu par l'action du dioxyde de soufre sur le carbonate de thallium I, lui-même synthétisé à partir du métal de haute pureté, a des propriétés tout à fait différentes et l'étude de ses conditions d'obtention nous a fait rencontrer le pyrosulfite $Tl_2S_2O_5$. Les données cristallographiques de ces sulfites : paramètres, groupe d'espace, nombre de molécules par maille, ont été établies.

(Laboratoire de physicochimie minérale III, Université Claude-Bernard Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

66. *Protonation et liaisons hydrogène dans l'état solide. Interaction acide-base,*
par MM. L. Diop, C. Belin et J. Potier

Ce sujet porte essentiellement sur l'étude des interactions acide nitrique-N,N-diméthylformamide; il fait partie d'une étude plus générale des interactions acides de Brønsted forts tels que les acides perchlorique, nitrique et quelques bases faibles telles que le nitrométhane et le N,N-diméthylformamide; l'acide nitrique est le plus faible des deux acides alors que le diméthylformamide est la plus forte des deux bases. L'étude des équilibres liquide-solide du système HNO_3-DMF a mis en évidence l'existence de deux

composés définis à fusion congruente :
 composé 1-1 (HNO_3 , DMF) t° de fusion : $-27,5^\circ\text{C}$;
 composé 2-1 (2HNO_3 , DMF) t° de fusion : $-10,8^\circ\text{C}$.
 La spectroscopie de vibration (I.R. et Raman) a permis de montrer que le composé 1-1 était formé par protonation de DMF par HNO_3 . En effet, apparaissent dans les spectres les bandes de l'ion NO_3^- à 1 340, 1 040, 835 et 715 cm^{-1} ; corrélativement apparaissent les bandes de vibration de l'ion diméthylformamidium, tout d'abord, une bande intense en I.R. à $1\ 680, 1\ 700\text{ cm}^{-1}$ en Raman, qui correspond à la vibration $\nu_{\text{N}^+ = \text{C}}$ de la liaison centrale $\text{N} = \text{C}$ dont l'ordre de liaison a augmenté par protonation, enfin une bande de vibration de valence ν_{OH} du groupement hydroxyle de l'ion $(\text{DMF})\text{H}^+$ qui n'apparaît pas vers $3\ 000\text{ cm}^{-1}$, mais sous forme de large bande s'étendant de $1\ 800$ à 500 cm^{-1} , ceci est l'indice d'une liaison hydrogène très forte entre $(\text{DMF})\text{H}^+$ et NO_3^- ; à titre de comparaison, dans le cas du composé $(\text{DMF})\text{H}^+\text{ClO}_4^-$, ν_{OH} apparaît à $2\ 600\text{ cm}^{-1}$, la liaison hydrogène est moins forte, ce qui prouve que ClO_4^- est moins basique que NO_3^- .

Il a été montré que le composé 2-1 est formé par addition d'une molécule de HNO_3 sur le composé 1-1, cette addition se fait par liaison hydrogène très forte sur NO_3^- avec formation de l'ion $(\text{NO}_3\text{HNO}_3)^-$. Cet ion n'est pas symétrique, il est caractérisé par les vibrations de NO_3^- et celles du groupement NO_2 de HNO_3 mais ces vibrations sont fortement perturbées ; il est caractérisé aussi par une vibration de valence ν_{OH} qui apparaît vers $1\ 400\text{ cm}^{-1}$; il y a cependant liaison hydrogène plus faible entre les ions $(\text{DMF})\text{H}^+$ et $(\text{NO}_3\text{HNO}_3)^-$, en effet ν_{OH} du cation apparaît à $2\ 500\text{ cm}^{-1}$.

Il faut signaler que le composé 1-2 (HNO_3 , 2DMF) n'existe pas à l'inverse du composé (HClO_4 , 2DMF), ceci est dû à la différence de basicité entre les ions NO_3^- et ClO_4^- ; en conclusion ce travail montre que HNO_3 est un acide beaucoup plus faible que HClO_4 vis-à-vis de DMF.

Cette étude montre que la spectroscopie de vibration est une méthode qui permet d'établir des échelles de basicité ou d'acidité relatives entre différentes bases ou différents acides vis-à-vis d'un étalon de référence.

(Laboratoire des acides minéraux, associé au C.N.R.S. n° 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

67. *Compétition entre différents sites nucléophiles appartenant à la même base de Lewis,*
 par MM. C. Jouany, G. Jugie et J. P. Laurent

Les spectres de R.M.N. ^1H , ^{11}B , ^{31}P , ont été utilisés pour déterminer la nature des atomes donneurs dans les complexes formés par le borane et divers types d'amino-phosphines. Le phosphore apparaît comme un meilleur donneur que l'azote vis-à-vis de BH_3 , quand ces deux atomes sont directement liés, ce qui est le cas dans $(\text{CH}_3)_3\text{NP}(\text{CH}_3)_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{CH}_3)$ et $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$. Au contraire, quand un groupement méthylénique s'insère entre ces deux atomes comme dans $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2]_3\text{P}$, le borane BH_3 , se fixe plutôt sur les atomes d'azote que sur le phosphore. Les facteurs, et en particulier ceux d'ordre stérique, susceptibles de rendre compte de cet état de chose, sont examinés.

(Laboratoire du Pr Gallais, Unité de chimie inorganique, 38, rue des Trente-six-Ponts, 31078 Toulouse Cédex)

68. *Étude théorique LCAO MO de la trisdiméthylaminophosphine $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ et de quelques dérivés $\text{XP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$, ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{BH}_3$),*
 par MM. R. Dorschner et G. Kaufmann

Dans ce travail, qui constitue le second volet d'une étude théorique des aminophosphines $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$)

et de leurs dérivés $\text{XP}(\text{NR}_2)_3$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{BH}_3$), les auteurs analysent et discutent la géométrie moléculaire et la structure électronique de la trisdiméthylaminophosphine (T.D.A.P.), de l'hexaméthylphosphotriamide (H.M.P.T.), de l'hexaméthylthiophosphoramide et du complexe T.D.A.P., BH_3 .

L'analyse détaillée des transferts électroniques et de la participation des différentes orbitales atomiques à la formation des orbitales moléculaires, permet de discuter la réactivité des divers centres donneurs possibles de ces molécules et de désigner sans ambiguïté l'ordre dans lequel ils fixeront un ou plusieurs coordinats X. Cet ordre de basicité est en bon accord avec l'expérience et permet de mieux comprendre la formation de nombreux complexes des aminophosphines et la non formation de certains autres, selon la nature de l'accepteur X.

L'étude comparative des liaisons $\text{P}-\text{O}$, $\text{P}-\text{S}$ et $\text{P}-\text{B}$ permet de mettre en évidence les différences sensibles dans la nature de ces liaisons ; les conséquences du remplacement des groupements amino NH_2 par des groupements diméthylamino $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sont étudiées dans chaque cas, en particulier l'influence de cette substitution sur l'environnement électronique des atomes d'azote et de phosphore.

(Laboratoire de spectrochimie moléculaire, Institut de Chimie, 4, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg)

69. *Sur l'acidité de Lewis de composés du titane IV et du vanadium V: échelle d'acidité apparente basée sur la spectrographie RMN,*
 par MM. M. Basso-Bert, R. Choukroun et Mme D. Gervais

Les déplacements chimiques des protons d'un groupement éthoxy fixé sur le métal ($\text{M}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) ont été mesurés pour un certain nombre de familles d'acides de Lewis tels que $\text{TiCl}_{4-x}(\text{OEt})_x$ (avec $1 < x < 4$), $\text{VOCl}_{3-x}(\text{OEt})_x$ (avec $1 < x < 3$) et $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{OEt})_3$ et pour un certain nombre de familles de complexes de coordination (1,1) et (1,2) de ces acides de Lewis avec des bases telles que des esters et des nitriles.

Les variations de ces déplacements chimiques permettent d'établir une échelle des propriétés acceptrices de l'atome de titane (ou de vanadium) en fonction de son environnement chimique. Les groupements liés au métal peuvent ainsi être classés par leur aptitude à donner des électrons π dans l'ordre croissant suivant : $\text{Cl} < \text{OEt} < \text{C}_5\text{H}_5$.

(Laboratoire de chimie de coordination, associé au C.N.R.S. n° 160, Université Paul-Sabatier, 38, rue des Trente-six-Ponts, 31078 Toulouse Cédex)

70. *Équilibres de redistribution concernant les halogénures de cobalt (II) en présence de triphénylphosphine et de triphénylphosphine oxyde,*
 par MM. J. C. Pierrard, J. Rimbault et R. Hugel

Les deux complexes $\text{CoI}_2(\text{P}\phi_3)_2$ et $\text{CoI}_2(\text{OP}\phi_3)_2$ sont connus, le premier est très sensible à l'oxydation (la phosphine se transformant en phosphine oxyde). Nous avons étudié la stabilité en solution dans le benzène de $\text{CoI}_2(\text{P}\phi_3)_2$ en présence de phosphine oxyde et montré la formation d'un composé mixte intermédiaire $\text{CoI}_2(\text{P}\phi_3)(\text{OP}\phi_3)$ avant de substituer complètement la phosphine par la phosphine oxyde et obtenir $\text{CoI}_2(\text{OP}\phi_3)_2$. Les constantes d'équilibre correspondantes ont été déterminées par spectrophotométrie.

Le complexe mixte a été isolé à l'état solide, c'est un composé pseudotétraédrique. Il subit en solution un équilibre de redistribution $2\text{CoI}_2(\text{OP}\phi_3)(\text{P}\phi_3) \rightleftharpoons \text{CoI}_2(\text{P}\phi_3)_2 + \text{CoI}_2(\text{OP}\phi_3)_2$.

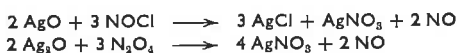
Les constantes thermodynamiques de cet équilibre seront données.

Le bromure $\text{CoBr}_2(\text{P}\Phi_3)_2$ subit le même phénomène en présence de triphénylphosphine oxyde, toutefois le composé mixte est un peu plus difficile à obtenir. Une explication sur la stabilité relative de ces composés sera proposée.

(Laboratoire de chimie minérale I, Faculté des Sciences, B.P. 347, 51062 Reims Cédex)

71. Action du chlorure de nitrosyle et de l'oxyde d'azote (IV) sur l'oxyde d'argent Ag_2O , par MM. J. P. Dumoulaud et R. Perrot

L'oxyde d'argent, dont on compare le comportement à celui du carbonate, est transformé très rapidement en chlorure et nitrate par le chlorure de nitrosyle en même temps qu'il se dégage du monoxyde d'azote. La réaction est analogue avec l'oxyde d'azote (IV) et les deux schémas de réaction s'écrivent :



Ces réactions sont mises à profit pour analyser un mélange de chlorure de nitrosyle et d'oxyde d'azote (IV), gaz particulièrement difficiles à séparer d'une façon quantitative par chromatographie vu leur comportement identique sur la plupart des phases stationnaires utilisées. Il suffit de déterminer le volume de monoxyde d'azote formé pour en déduire les proportions de chlorure de nitrosyle et d'oxyde d'azote (IV) dans un mélange initial de volume connu. Un dosage des nitrates, contenus dans le résidu salin, par réduction par l'alliage de Dewarda peut, le cas échéant, confirmer l'analyse chromatographique.

(Laboratoire de chimie générale, Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon)

72. Mise en évidence d'un potentiel de seuil lors de la décomposition des oxydes d'azote dans un champ électrique alternatif, par MM. R. Bes, G. Lacoste, R. Routie et A. Savall

L'étude cinétique de la décomposition d'un oxyde d'azote, soumis à l'effluve dans un champ électrique alternatif a mis en évidence l'existence d'un seuil de potentiel lié au maintien de la décharge dans l'effluve.

Un travail approfondi, portant notamment sur l'hémioxyde d'azote, montre, qu'à température et concentration déterminées, il existe un seuil de tension V_s au-dessous duquel le gaz n'est pas décomposé. Ce seuil est indépendant de la fréquence F . Pour un appareillage et une concentration de gaz donnés, la constante de vitesse de la réaction s'exprime par la relation : $k = k_0(V - V_s)F$, où V représente la tension appliquée à l'effluve. Le coefficient k_0 est indépendant des paramètres électriques.

Une interprétation microscopique de la constante de vitesse est proposée.

(Laboratoire de spectrométrie de masse, Institut de Génie Chimique, Chemin de la Loge, Empalot, 31078 Toulouse Cédex)

73. Étude de la décomposition catalytique de l'hydrazine liquide dans un réacteur statique à volume constant, par MM. S. Fouché, J. C. Goudeau et J. L. Carreau

Le réacteur statique à volume constant que nous avons réalisé permet de mesurer les paramètres de l'amorçage de la réaction de décomposition catalytique de l'hydrazine.

A partir des enregistrements de pression des gaz de décomposition en fonction du temps et des

enregistrements de température nous avons pu décomposer le phénomène en deux parties. Jusqu'au point d'inflexion des courbes $P = f(t)$, on peut envisager une décomposition en phase vapeur pour laquelle nous avons proposé un mécanisme faisant intervenir la rupture de la liaison N — N des molécules d'hydrazine adsorbées à la surface du catalyseur. Selon ce mécanisme, la vitesse de la réaction est réglée par l'étape adsorption-désorption de l'ammoniac.

(Groupe de recherche de chimie physique de la combustion, E.R.A. au C.N.R.S. n° 160, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

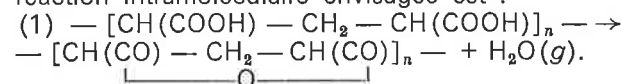
74. Rôle des sites oxydants et réducteurs dans l'isomérisation du butène-1 au contact de l'alumine amorphe, par MM. A. Ghorbel, C. Hoang-Van et S. J. Teichner

L'activité et la sélectivité (rapport *cis* butène-2/*trans* butène-2) de l'alumine amorphe dans la réaction d'isomérisation du butène-1 ont été mesurées en relation avec la température d'activation préalable sous vide du catalyseur (entre 260 et 800 °C). La sélectivité reste constante dans tout le domaine de température d'activation, ce qui tend à montrer que le mécanisme réactionnel est le même pour cette série d'échantillons. En revanche, l'activité isomérisante de l'alumine amorphe présente deux maximums pour des températures d'activation de 470 et 650 °C. Un parallélisme satisfaisant entre l'activité isomérisante et les propriétés oxydantes et réductrices de l'alumine amorphe a été mis en évidence.

(Institut de Recherches sur la Catalyse C.N.R.S., 39, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

75. Étude de l'anhydrisation thermique de l'acide polyacrylique, par MM. S. Combet et J. LLeras.

La formation de groupes anhydrides sur l'acide polyacrylique peut être étudiée à des températures assez basses (entre 100 et 150 °C), la décarboxylation ne se manifestant qu'à des températures supérieures. Elle a été suivie par thermogravimétrie isotherme d'échantillons atactiques lyophilisés, les produits de réaction étant contrôlés par spectrométrie I.R. et tests de solubilité. La réaction intramoléculaire envisagée est :



Mais l'expérience montre que tous les groupes carboxyles ne peuvent réagir. Si m désigne la masse d'eau perdue par l'échantillon au temps t , la valeur limite m_∞ extrapolée à temps de réaction infini (par deux méthodes différentes équivalentes quant à leur résultat) n'est que $86,55 \pm 0,56 \%$ de la perte de masse maximale stœchiométrique (12,5 %). Ce résultat peut s'expliquer à partir de la réaction ci-dessus entre groupes vicinaux et du caractère aléatoire de cette réaction. Le calcul statistique conduit à prévoir que 13,53 % de groupes carboxyles resteront isolés en fin de réaction. Il a été contrôlé par simulation sur ordinateur (valeur moyenne : 13,7).

La courbe de thermogravimétrie isotherme permet l'étude de la cinétique de la réaction. L'emploi de l'équation usuelle :

$$(2) \text{ — } \frac{dh}{dt} = k \cdot h^n \text{ avec } h = \frac{m_\infty - m}{m_\infty}$$

conduit à des valeurs de n variant de 2 à 2,8. Dans les quelques études antérieurement publiées, la valeur limite m_∞ correcte n'a jamais été utilisée, ce qui interdit toute

comparaison. Une grandeur plus intéressante est l'énergie d'activation de la réaction. Elle peut se déduire des variations de la constante k de l'équation (2), ce qui donne $E = 28,4$ kcal. Cette valeur moyenne dans l'intervalle 110-140 °C n'est qu'un résultat global, obtenu à partir de l'équation (2). Il est préférable d'utiliser la méthode des vitesses à degré d'avancement constant d'Audebert et Aubineau. La vitesse est calculée à partir des coefficients d'un polynôme de régression ajusté à la courbe expérimentale masse-temps. Les résultats sont bien différents : E varie régulièrement de 22 kcal à 40 % de réaction à 31 kcal à 80 %, l'écart-type sur E étant de l'ordre de 0,5 kcal. Il y a donc mise en évidence d'une évolution de la réactivité du polymère au cours de la réaction.

(Laboratoire de physicochimie ionique et macromoléculaire, Université de Provence, 13331 Marseille)

76. *Influence de la substitution du fluor à l'oxygène sur les propriétés diélectriques de quelques composés ferroélectriques de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques »*, par MM. J. Ravez et P. Hagemmüller

La substitution du fluor à l'oxygène dans les composés $ABCN_b_5O_{15}$ ($A = Ca, Sr, Ba$; $B = Ca, Sr, Ba$; $C = Na, K$) a permis d'isoler un certain nombre de phases oxyfluorées nouvelles de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ». Toutes ces phases sont ferroélectriques. Le remplacement de l'oxygène par le fluor entraîne une diminution des températures de Curie, mais également une élévation de la valeur de la constante diélectrique pour un faible taux de substitution.

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

77. *Ordre cationique 1/3 dans les pyrochlores fluorés de l'aluminium*, par MM. G. Courbion, C. Jacoboni et R. De Pape

La substitution $2M^{II} \rightarrow M^I + M^{III}$ dans les fluopyrochlores cubiques du type $RbNiCrF_7$ conduit à une distorsion rhomboédrique de la maille pour les composés $CsM_{0,5}^I Al_{1,5} F_6$ ($M^I = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$). La déformation est liée à un ordre 1/3 entre les cations M^I et M^{III} . La structure consiste en un empilement A, B, C de couches identiques $(AlF_{4/2}F'_2)_n$ de symétrie hexagonale; chaque couche est translaturée de sa voisine de $\vec{t} = (\vec{a}_H + \vec{b}_H + \vec{c}_H)/3$; les ions alcalins sont insérés entre les lacunes triangulaires et hexagonales de ces couches.

La croissance cristalline et l'étude de la structure sur monocristaux de $CsNa_{0,5}Al_{1,5}F_6$ seront exposés; l'analogie structurale de ce nouveau type de structure avec les bronzes hexagonaux de tungstène sera discutée.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences du Mans, Route de Laval, 72000 Le Mans)

78. *Structure cristalline du complexe $K_5(UO_2)_2F_9$* , par MM. H. Brusset, Nguyen Quy Dao et S. Chourou

La structure cristalline du complexe $K_5(UO_2)_2F_9$ a été faite par diffraction des rayons X sur un monocristal. Le composé cristallise dans le système monoclinique de groupe spatial C 2/C :

$a = 19,859(7)$, $b = 6,110(1)$, $c = 11,706(4)$ Å,
 $\beta = 102^\circ 58'(4)$.

La résolution de la structure a permis de mettre en évidence l'existence d'un nouvel anion binucléaire

$(UO_2)_2F_9^{5-}$ formé par la condensation de deux anions $UO_2F_6^{3-}$ de symétrie D_{5h} avec mise en commun d'un atome de fluor. Le plan de base composé d'atomes de fluor n'est pas commun pour les deux bipyramides, mais font entre eux un angle de 60° . Cette condensation n'affecte pratiquement pas les angles et les distances U—O et U—F de l'ion mononucléaire $UO_2F_6^{3-}$. L'anion binucléaire $(UO_2)_2F_9^{5-}$ se trouve à l'intérieur d'un prisme hexagonal, terminé par deux pyramides trigonales, formé par 20 atomes de potassium. Enfin, il est à signaler que ce type d'ion complexe peut être considéré comme un des maillons dans les structures en charpentes tridimensionnelles de type $Cs_2(UO_2)_2V_2O_8$.

(Institut de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures, 92 Chatenay-Malabry)

79. *Sur une nouvelle famille de composés $M^{II}M^{IV}Li_2F_8$ de structure apparentés à celle de la scheelite*, par MM. A. Védrine, L. Baraduc et J. C. Cousseins

Le remplacement de la terre rare par un couple cationique de même charge moyenne dans les tétrafluorures $LiLnF_4$ nous a permis de mettre en évidence une nouvelle famille de composés de formule $M^{II}M^{IV}Li_2F_8$ ($M^{II} = Ca$; $M^{IV} = Th, U, Ce, Tb, Zr, Hf$; $M^{II} = Cd$; $M^{IV} = U, Ce, Tb, Zr, Hf$; $M^{II} = Mn$; $M^{IV} = Zr, Hf$). Leur structure dérive de celle de la scheelite par un classement probable des cations M^{II} et M^{IV} dans les sites de coordinence huit. Le groupe d'espace I4 retenu pour ces composés permet de rendre parfaitement compte de cette hypothèse.

L'étude des solutions solides entre les scheelites $LiLnF_4$ ($Ln = Yb, Eu$) et nos composés montre que l'ordre entre les cations M^{II} et M^{IV} est conservé dans tout le domaine d'homogénéité des phases $M_{1-x}^{II}M_x^{IV}Ln_2Li_2F_8$ formées.

(Laboratoire de chimie minérale III, Université de Clermont-Ferrand, B.P. 45, 63 Aubière)

80. *Sur quelques systèmes $ZrF_4 - MF_2$ ($M = Sr, Ba, Pb$)*, par MM. J. P. Laval et B. Gaudreau

Une quinzaine de phases, nouvelles pour la plupart, ont été isolées.

Les composés $PbZrF_6$, $SrZrF_6$ basse température et $BaZrF_6$ haute température, sont isotypes et cristallisent dans le système orthorhombique, de groupe d'espace $Cmma$.

La structure de $PbZrF_6$ déterminée sur monocristal est analogue à celle de $RbPaF_6$.

(Laboratoire de chimie minérale B, U.E.R. des Sciences, 123, rue Albert-Thomas, 87-Limoges)

81. *Étude cristallographique des quelques oxyfluorures de type MOF*, par M. M. Vlasse

L'étude comparative systématique des oxyfluorures MOF a conduit l'auteur à effectuer l'analyse structurale par diffraction X sur monocristal des oxyfluorures FeOF, InOF, TlOF et EuOF.

FeOF possède la structure rutile, TlOF et EuOF dérivent du type fluorine. En revanche InOF présente une structure nouvelle qui n'est apparentée à aucun des deux types précédents. Ces structures seront décrites et leurs données cristallographiques précisées.

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

82. Les fluorures d'iridium: synthèse, propriétés cristallographiques et magnétiques du tétrafluorure IrF_4 , par MM. A. Tressaud * et N. Bartlett **

L'étude des fluorures d'iridium illustre clairement la grande variété de degrés d'oxydation pouvant être obtenus dans la chimie des platinides. Il était connu jusqu'à ce jour IrF_3 , IrF_5 et IrF_6 et bien qu'annoncée depuis longtemps, l'existence du tétrafluorure restait cependant sujette à caution.

Dès 1929 Ruff et Fischer (1), puis en 1956 Robinson et Westland (2) avaient en effet signalé l'obtention d'un fluorure d'iridium qu'ils formulaient IrF_4 . En 1965 Bartlett et Rao (3) montraient que le composé annoncé était en fait le pentafluorure IrF_5 et en étudiaient les propriétés cristallographiques et magnétiques. L'absence du tétrafluorure pouvait alors paraître singulière en raison de l'existence de composés contenant des groupements $(\text{IrF}_6)^{2-}$.

IrF_4 a été obtenu par action à 400 °C de l'iridium métallique sur le pentafluorure en excès, en tubes de nickel hermétiques (4). Le tétrafluorure d'iridium cristallise dans le système monoclinique et est isostructural de PdF_4 et PtF_4 . Sa stabilité thermique ainsi que ses propriétés cristallographiques ont été précisées. L'étude des propriétés magnétiques a permis de vérifier le degré d'oxydation IV de l'iridium dans IrF_4 .

(1) O. Ruff et J. Fischer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1929, 179, 161.

(2) P. L. Robinson et G. J. Westland, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4481.

(3) N. Bartlett et P. R. Rao, *Chem. Commun.*, 1965, p. 253.

(4) N. Bartlett et A. Tressaud, *J. Amer. Chem. Soc.* (en cours de parution).

(* Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence et ** Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley, U.S.A.)

83. Étude structurale des fluorozirconates de terres rares LnZrF_7 , par MM. M. Poulain et J. Lucas

Les fluorozirconates LnZrF_7 existent sous deux variétés cristallines. La variété commune à tous les lanthanides est monoclinique P_{21} ; l'étude structurale a été effectuée sur un monocristal de SmZrF_7 taillé en sphère. L'affinement a été mené jusqu'à $R = 0,028$, pour 2 730 réflexions retenues. Le polyèdre entourant le zirconium est un octaèdre quasi parfait; par contre, sur les huit fluors entourant Sm, six décrivent approximativement un prisme triangulaire, deux étant à l'aplomb des faces.

L'ensemble de la structure peut se décrire comme l'empilement de bicouches d'octaèdres ayant des sommets non partagés. Ce modèle dérive de la structure ReO_3 par un phénomène de cisaillement. SmZrF_7 ne serait en fait que le terme $n = 2$ d'une série homologue M_nX_{3n+1} . Quand Ln = Tm, Yb, Lu, nous avons pu préparer, par trempe à 1 000 °C, une variété cubique $Fm\bar{3}m$ de LnZrF_7 . La structure a été étudiée sur un monocristal cubique taillé en sphère de YbZrF_7 . Les atomes Yb, Zr et un certain nombre de fluors décrivent visiblement un réseau ReO_3 , les fluors interstitiels se répartissant principalement sur certaines positions privilégiées. L'interprétation de cette structure sera discutée.

(Laboratoire de chimie minérale D, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Université de Rennes, U.E.R. « Structure et propriétés de la matière », avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cédex)

84. Étude des systèmes ternaires: $\text{Cu} - \text{Ge} - \text{S}$ et $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{S}$ par A.T.D. et analyse radiocristallographique, par MM. M. Khanafer, J. Rivet et J. Flahaut

Le diagramme de phases du système quasi-binaire $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ montre l'existence de deux composés Cu_2GeS_3 et Cu_8GeS_8 . Le composé Cu_2GeS_3 est une surstructure monoclinique d'un sous-réseau de type blende déformée. Le composé Cu_8GeS_8 présente un changement de phase à 55 °C. La forme α de basse température est monoclinique. La forme β de haute température est cubique à faces centrées. L'enthalpie de cette transformation est égale à 1,7 Kcal.mole⁻¹.

Le diagramme de phases du système quasi-binaire $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ met en évidence l'existence de trois composés: $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, Cu_2SnS_3 et $\text{Cu}_{12}\text{SnS}_8$. Le composé $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ cristallise dans le système cubique à faces centrées. Son groupe spatial est $F4_132$. Le composé Cu_2SnS_3 possède une maille de sur-structure monoclinique analogue à celle du composé Cu_2GeS_3 . Enfin le composé $\text{Cu}_{12}\text{SnS}_8$ présente un changement de phase à 93 °C. La forme α de basse température est orthorhombique. Deux groupes spatiaux sont possibles: $Pnma$ et $Pn2_1a$.

L'enthalpie de cette transition est égale à 0,35 Kcal.mole⁻¹. Le diagramme $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}$ est également un quasi-binaire. Il est simple et ne révèle l'existence d'aucun composé. Les deux systèmes $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sn}_2\text{S}_3$ et $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}$ ne sont que de simples coupes dans le ternaire et ne mettent pas en évidence de nouvelles phases.

(Laboratoire de chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 200)

85. Diagramme de phases du système $\text{P} - \text{Se}$, par MM. Y. Monteil et H. Vincent

Le diagramme de phases du système $\text{P} - \text{Se}$ a été déterminé pour la première fois par analyse thermique différentielle. Plusieurs composés définis ont pu être mis en évidence. Des études cristallographiques nous ont permis d'observer l'existence de plusieurs variétés allotropiques. Dans le domaine riche en sélénium (0 à 13 % en poids de Se) les mélanges existent sous forme vitreuse après leur fusion; leur recristallisation nécessite un recuit de plusieurs mois.

(Laboratoire de physicochimie minérale I, associé au C.N.R.S. n° 116, Service du Pr Cuellieron, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)

86. Résolution de quelques problèmes pratiques concernant les mesures de résistivité électrique des solides, par MM. E. Karmazsin et M. Murat

La détermination de la résistivité électrique des solides et l'évolution de cette grandeur en fonction de la température posent un certain nombre de problèmes pratiques, et c'est de la qualité de la résolution de ces problèmes que dépendent la précision, la valeur et la validité des mesures.

Un ensemble expérimental a été mis au point: il comporte deux cellules de mesure. La première fonctionne selon la méthode des deux électrodes. La seconde selon la méthode des quatre pointes et comporte en fait six pointes, ce qui permet de travailler avec les pointes « en ligne » ou « en carré » selon la valeur de la conductivité électrique du solide. L'ensemble expérimental permet de réaliser des essais sous atmosphère contrôlée entre 25 et 1 000 °C et de couvrir la gamme de résistivité $10^{-6} - 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. Les diverses études et mises au point de cet appareillage sont décrites ainsi que les résultats obtenus dans le cas d'un

certain nombre d'exemples concernant la chimie du solide.

(Université Claude-Bernard, Lyon I, Laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique, Équipe de recherche associée au C.N.R.S. n° 300, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69130 Villeurbanne)

87. *Utilisation d'une méthode front chaud pour l'élaboration de dépôts cristallins à partir d'une phase vapeur,*

par MM. F. Colin et R. Collongues

De nombreux matériaux peuvent être déposés par réaction chimique en phase vapeur sur un substrat chauffé. Le dispositif utilisé réalise ce chauffage par concentration d'un rayonnement selon la méthode du front chaud.

Parmi les avantages de cette méthode on peut noter : la possibilité de maintenir constante la température de la surface où se produit la réaction, ce qui permet d'envisager une croissance continue du matériau ; la possibilité d'opérer dans l'atmosphère de son choix. Le dispositif utilisé est décrit et quelques résultats concernant l'élaboration de dépôts d'oxydes sont donnés.

(Laboratoire de chimie appliquée de l'état solide, C.E.C.M., 15, rue G.-Urbain, 94-Vitry)

88. *Mécanismes de précipitation dans des solutions solides à base d'aluminium,*

par MM. A. M. Zahra et M. Laffitte

Résumé non parvenu.

89. *Le système or-tellure : étude préliminaire,*

par MM. R. Castanet et M. Laffitte

Résumé non parvenu.

90. *Étude du système KF — ErF₃,*

par Mme S. Aléonard, M. Labeau et Mme Y. Le Fur

L'établissement du diagramme d'équilibre du système KF — ErF₃ par analyse thermique différentielle a permis de mettre en évidence l'existence des cinq composés :

K₃ErF₈, K₂ErF₅, KErF₄, KEr₂F₇ et KEr₃F₁₀.

A l'exception de K₂ErF₅ qui tend à se solidifier sous forme de verre, des monocristaux des quatre autres composés ont pu être isolés après fusion suivie d'un refroidissement lent et maintien à 650 °C pendant environ 8 jours. Leurs caractéristiques cristallographiques ont été déterminées :

K₃ErF₈ : système monoclinique, groupe spatial P2₁/n, Z = 2 :

$a = 6,320_{4\pm 9}$ Å ; $b = 6,529_{4\pm 8}$ Å ; $c = 9,02_{38\pm 15}$ Å ;

$\beta = 90^{\circ}36'$.

KErF₄ : système hexagonal, groupe spatial « trigonal », Z = 18 :

$a = 14,08_{2\pm 1}$ Å ; $c = 10,12_{2\pm 1}$ Å.

KEr₂F₇ : système monoclinique, groupe spatial C2, Cm ou C2/m, Z = 8 :

$a = 14,27_{5\pm 2}$ Å ; $b = 7,99_{1\pm 1}$ Å ; $c = 11,92_{3\pm 2}$ Å ;

$\beta = 125^{\circ}9'$.

KEr₃F₁₀ : système monoclinique, groupe spatial C2, Cm ou C2/m, Z = 16 :

$a = 14,08_{8\pm 2}$ Å ; $b = 8,137_{8\pm 8}$ Å ; $c = 32,52_{7\pm 6}$ Å ;

$\beta = 125^{\circ}9'$.

K₃ErF₈ correspond à une surstructure d'une maille pérovskite.

L'examen du réseau réciproque des trois autres composés montre que leur structure est étroitement liée à celle de la fluorine et permet de déterminer *a priori* les positions « idéales » des différents ions.

(Laboratoire des rayons X, B.P. n° 166, 38042 Grenoble Cédex)

91. *Un schéma d'additivité des énergies d'interaction entre paires de liaisons, appliqué aux équilibres de redistribution dans le III^e groupe. Première évaluation des énergies d'interaction,*

par M. J.-C. Elkaim, Mlle S. Pace, MM. J. Guion et J. G. Riess

Comme pour les éléments du IV^e groupe, nous avons cherché s'il était possible, pour les dérivés du bore, de décomposer la non-additivité des énergies de liaison, mise en évidence par l'étude d'équilibres de redistribution, en une somme de termes représentant les interactions entre deux liaisons chaque fois.

Dans le cas du bore l'abondance des données thermodynamiques disponibles nous permet même, pour la première fois, de chiffrer ces énergies d'interaction. Il nous a ainsi été possible, à partir d'enthalpies de formation connues et d'enthalpies de redistribution, d'obtenir un ensemble cohérent de paramètres d'interaction, à partir desquels nous avons pu estimer de nouvelles enthalpies de formation d'espèces mixtes.

(Laboratoires de chimie minérale et de chimie physique, Institut de Mathématiques et de Sciences Physiques, Parc Valrose, Nice)

92. *Hétérodiffusion au voisinage du point de fusion dans le cuivre et l'argent,*

par MM. J. Ladet et F. Moya

A haute température il est signalé une concentration non négligeable de bilacunes dans l'argent, alors que dans le cuivre cette concentration doit être faible. Nous avons tenté de mettre en évidence cette différence en effectuant la diffusion du soufre dans le cuivre et l'argent.

Les résultats de cette étude peuvent être résumés ainsi : dans l'argent entre 800 et 925 °C la relation donnant la variation du coefficient de diffusion avec la température s'exprime par

$D = 0,85 \exp - 39\ 400/RT.$

Cependant le tracé d'Arrhénius des coefficients d'hétérodiffusion du soufre n'est pas rectiligne entre 800 °C et la température de fusion du métal. On peut donc envisager l'existence d'un deuxième mécanisme qui se superposerait au mécanisme monolacunaire.

dans le cuivre le tracé d'Arrhénius des coefficients d'hétérodiffusion du soufre est rectiligne entre 800 °C et la température de fusion. La diffusion se fait donc par un mécanisme unique dans ce domaine de température, et le coefficient de diffusion est donné par

$D = 23 \exp - 49\ 500/RT.$

La comparaison des deux systèmes nous amène donc à admettre qu'une contribution des bilacunes à l'hétérodiffusion est sensible pour l'argent. Par contre, dans le cas du cuivre, la contribution des bilacunes semble être très réduite.

(Laboratoire de métallurgie, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13013 Marseille)

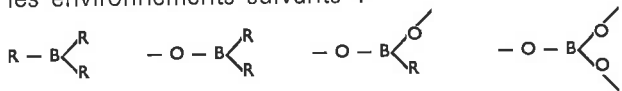
93. *Mise en évidence d'un équilibre entre les trialcoylbore et leurs produits d'oxydation,*

par MM. G. Cros, J. P. Laurent et J. P. Costes

Le regain d'intérêt apporté, ces dernières années à l'étude des réactions d'oxydation des alcoylbore, provient du fait qu'elles semblent faire intervenir des processus homolytiques, mettant en jeu des radicaux libres et qu'elles trouvent de nombreuses applications en synthèse.

L'extrême affinité des trialcoylbore pour l'oxygène rend très difficile leur purification. La spectrographie R.M.N. des noyaux ¹¹B nous a permis de constater que la méthode classique de préparation des trialcoylbore consistant à faire réagir le réactif de Grignard sur l'éthérate de trifluorure de bore ne conduisait à des produits purs qu'en procédant à un

dégazage rigoureux des réactifs. Dans le cas contraire les spectres de la phase étherée présentent quatre signaux, caractéristiques de noyaux ^{11}B possédant, respectivement, les environnements suivants :



L'impossibilité de séparer ces quatre espèces par distillation fractionnée semble impliquer : soit la présence de complexes attribuables à la formation de liaisons du type, donneur-accepteur oxygène-bore ; soit l'existence d'équilibres.

Cette dernière hypothèse a pu être vérifiée. Les phénomènes de redistribution entre le groupement monofonctionnel alcoyl-R et le groupement difonctionnel $-\text{O}-$, étudiés sur des mélanges $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{BR}_3$ conduisent à des équilibres entre les quatre motifs ci-dessus, et à des spectres de R.M.N. ^{11}B présentant les mêmes signaux que ceux observés sur les spectres de la phase étherée réactionnelle, contenant de l'oxygène dissous.

(Université Paul-Sabatier, Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 160, 38, rue des Trente-six-Ponts, 31-Toulouse)

94. *Sur une nouvelle famille d'oxyfluorés du P^V : les fluorophosphates alcalins. Dimensions et configurations de l'ion PO_3F^{2-} .*
par MM. J. Durand, W. Granier, L. Cot, C. Avinens et M. Maurin

Dans le cadre d'une étude systématique des composés oxyfluorés du phosphore (V), les résultats d'un travail d'ensemble sur de nouveaux fluorophosphates simples et doubles de métaux alcalins sont présentés. Il s'agit des familles :

1° fluorophosphates simples, $\text{M}_2\text{PO}_3\text{F}$, de structure orthorhombique type Pnma ou $\text{Pna}2_1$.
2° fluorophosphates doubles, LiMPO_3F et NaMPO_3F , dont l'évolution structurale dépend de la taille du cation alcalin M. Les résultats sont discutés par comparaison avec les sels d'anions oxygénés (SO_4^{2-}) ou fluorés (BeF_4^{2-}). En effet les groupements SO_4^{2-} , BeF_4^{2-} et PO_3F^{2-} sont isoélectroniques et les rayons ioniques de S^{6+} , Be^{2+} et P^{5+} sont de l'ordre de 0,34 Å.

L'étude structurale de deux fluorophosphates alcalins nous permet de donner les dimensions de l'ion PO_3F^{2-} en présence ou en l'absence de liaison hydrogène.

(Laboratoire de chimie minérale C, E.R.A. 314 Chimie des matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

95. *Contribution à l'étude structurale de CsICl_4 .*
par MM. J. P. Huvenne et P. Legrand

L'étude des spectres de vibration de solutions de tétrachloroiodate de césium dans le nitrobenzène, le nitrométhane et l'acétonitrile permet de mettre en évidence 6 raies de basse fréquence caractéristiques de l'ion ICl_4^- de symétrie D_{4h} ($\nu_1(\text{A}_{1g}) = 284 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(\text{B}_{1g}) = 256 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{B}_{2g}) = 127 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\text{A}_{2u}) = 120 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_6(\text{E}_u) = 259 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_7(\text{E}_u) = 146 \text{ cm}^{-1}$).

Les trois fréquences actives uniquement en infrarouge ont été observées grâce à la technique interférométrique par transformée de Fourier.

La diffraction X sur monocristaux de CsICl_4 limitée aux méthodes de Laüe et de Weissenberg montre qu'il cristallise dans le système orthorhombique ($a = 5,97 \text{ Å}$, $b = 12,53 \text{ Å}$, $c = 10,40 \text{ Å}$). L'indétermination qui subsiste entre les deux possibilités de groupes d'espace C_{2v}^{16} et D_{2h}^{17} est levée par spectroscopie Raman et un modèle de la maille est proposé.

(Université des Sciences et Techniques de Lille, Laboratoire de chimie minérale IC.8, B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

96. *Caractérisation des phénomènes d'interaction entre les spinelles $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ ($0 \leq x < 1$) et les gaz partenaires : oxygène-éthylène.*
par MM. H. Baussart et J.-M. Leroy

La préparation et la caractérisation des propriétés physicochimiques des spinelles $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ ($0 \leq x < 1$) ont fait l'objet de la première partie du travail.

L'activité catalytique de ces spinelles est déterminée pour la réaction test d'oxydation de l'éthylène et par la technique du microréacteur pulsé chromatographique. L'évolution de l'activité, en fonction du rapport Ni/Co des échantillons, nécessite de distinguer les catalyseurs dont la valeur de x est inférieure à 0,8 et ceux correspondant à $x > 0,8$.

Pour tenter d'élucider ce phénomène nous avons examiné, à l'aide de la microthermogravimétrie, des mesures de conductibilité électrique et de la spectroscopie infrarouge, l'interaction des gaz partenaires : oxygène-éthylène avec chaque type de catalyseurs.

Nous proposons un mécanisme red-ox pour l'oxydation de l'éthylène en présence de spinelles faiblement substitués ($x > 0,8$). Une corrélation, en fonction du degré de substitution, est établie entre l'activité catalytique et la réductibilité de ces composés.

Par contre les études réalisées sur les spinelles riches en nickel ($x < 0,8$) montrent le rôle particulier de leur interaction avec l'oxygène. Pour ces spécimens le domaine de température de la réaction catalytique correspond à la zone de transition ferrimagnétisme-paramagnétisme. Les forces d'origine magnétique influencent l'interaction oxygène-solide. Cette hypothèse semble confirmée par le fait qu'un simple mécanisme red-ox ne peut, à lui seul, rendre compte des résultats observés.

(Laboratoire de catalyse et physicochimie des solides, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, B.P. 40, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

97. *Effet Jahn-Teller coopératif dans le système $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{SnO}_4$.*
par MM. M. Noguès et P. Poix

Le manganèse, à l'état d'oxydation + 3, est susceptible d'induire, par effet Jahn-Teller coopératif, une déformation de la maille cristalline dans les oxydes mixtes à structure cubique type spinelle.

La synthèse de la solution solide $t \text{Mn}_3\text{O}_4 + (1-t) \text{Mn}_2\text{SnO}_4$ a mis en évidence un domaine de phases à structure quadratique type haussmanite pour $t \geq 0,40$, un domaine de phases à structure cubique type spinelle pour $t < 0,30$, un domaine biphasé « spinelle-haussmanite » pour $0,30 < t < 0,40$. L'étude cristallographique montre que le passage entre les structures spinelle et haussmanite est discontinu, la déformation macroscopique de la maille est directement liée à la déformation microscopique de l'octaèdre d'oxygène, et que l'effet Jahn-Teller coopératif prend naissance dès que quarante pour cent des sites octaédriques sont occupés par du manganèse à l'état d'oxydation + 3.

(Laboratoire de chimie minérale, E.R. 83 du C.N.R.S., Bâtiment 420, Université de Paris XI, Centre d'Orsay, 91405)

98. *Influence du gallium sur les déformations cristallographiques de GeCr_3N et GeMn_3N .*
par MM. M. Nardin, G. Lorthioir, M. Barberon, R. Madar, Mme E. Fruchart et M. R. Fruchart

L'étude des pérowskites au manganèse MMn_3N et au chrome MCr_3N montre que les déformations cristallographiques interviennent lorsque le caractère de la liaison $\text{M}-\text{Mn}$ ou $\text{M}-\text{Cr}$ devient plus covalent. Alors que les pérowskites GaMn_3N et GaCr_3N sont cubiques, les pérowskites GeMn_3N et GeCr_3N sont quadratiques.

respectivement de type T_4 (maille $a\sqrt{2}$, 2 C) et de type T_2 (maille $a\sqrt{2}$, C).

Nous avons étudié l'évolution des déformations dans la solution solide $GaCr_3N - GeCr_3N$, évolution que nous comparons à celle de la solution solide $GaMn_3N - GeMn_3N$ déjà étudiée.

(Centre d'Études de Chimie Métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine)

99. *Cinétique de la décomposition du carbonate d'argent par MM. R. Bardel et M. Soustelle*

On étudie la cinétique de la réaction de décomposition du carbonate d'argent, suivant : $Ag_2CO_3 \rightarrow Ag_2O + CO_2$, par thermogravimétrie et microcalorimétrie. Les produits solides initiaux et finaux sont caractérisés par radiocristallographie et spectroscopie d'absorption infrarouge. On montre expérimentalement que le régime de décomposition est quasi-stationnaire. Dans l'expression de la loi cinétique, les variables pression et température sont séparées. L'étude de l'influence de la pression de gaz carbonique sur la vitesse de la réaction met en évidence une action catalytique de ce gaz.

(École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 bis, cours Fauriel, 42 Saint-Étienne)

100. *Étude par spectroscopie de vibration des hexahydroxodialuminate et digallate de potassium, par MM. J. Haladjian * et J. Rozière ***

L'étude des spectres infrarouges et Raman de $KAlO_2 \cdot 1,5H_2O$ ainsi que de son homologue deutérié $KAlO_2 \cdot 1,5D_2O$ (ou plutôt partiellement deutérié), confirme les résultats de radiocristallographie de Johansson (*Acta Chem. scand.*, 1966, 20, 505) : elle permet d'établir la présence de motifs $[Al_2O(OH)_6]^{2-}$ constitués par deux tétraèdres AlO_4 accolés par un sommet. Aucune différence notable entre les quatre liaisons $Al - O$ n'a pu être mise en évidence. A l'intérieur d'un même motif, l'absence de couplage intertétraèdres a facilité l'étude des vibrations des groupes AlO_3 . L'apparition de trois composantes $\nu(OH)$ bien distinctes dans le spectre du cristal partiellement deutérié, permet de différencier trois liaisons $O - H$, dont deux seraient engagées dans des liaisons hydrogène de force inégale entre motifs $[Al_2O(OH)_6]^{2-}$ voisins. L'étude des spectres infrarouges et Raman de $KGaO_2 \cdot 1,5H_2O$, ainsi que de son homologue deutérié, montre la très grande analogie de ce sel avec le précédent : la similitude des spectres permet d'admettre une isotopie entre dialuminate $K_2[Al_2O(OH)_6]$ et digallate de potassium $K_2[Ga_2O(OH)_6]$. La principale différence observée se réduit à une diminution des fréquences $\nu(OH)$ et une augmentation des fréquences $\delta(OH)$ lorsqu'on substitue le gallium à l'aluminium : cet effet est attribué à l'électronégativité plus élevée du gallium par rapport à celle de l'aluminium.

(* Laboratoire de chimie et électrochimie des complexes, Université de Provence, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cédex 3, et ** Laboratoire des acides minéraux, L.A. au C.N.R.S. n° 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

101. *Étude de quelques sels de néodyme de polyacides organiques à l'état solide par les méthodes optiques, par Mme O. K. Moune et M. P. Caro*

Les polyacides organiques comme par exemple l'E.D.T.A. sont couramment utilisés pour complexer les terres rares lors des opérations de séparation par échanges d'ions. Certains de ces sels comme les oxalates sont très

insolubles. Ces composés ont des structures complexes assez mal connues où les molécules d'eau jouent un grand rôle comme coordinats primaires des terres rares. En général la coordination est élevée (10). Nous avons relevé le spectre d'absorption électronique des transitions aux niveaux excités de la configuration $4f^3$ pour les sels de néodyme de l'acide hydrazinodiacétique, $H[Nd(COO - CH_2 - NH - NH - CH_2 - COO)_2] \cdot 3H_2O$, de l'E.D.T.A.,

$H[Nd(COO - CH_2)_2 - N - CH_2 - CH_2 - N - (CH_2 - COO)_2] \cdot 5H_2O$, et de l'acide oxalique $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$.

Les spectres ont été obtenus à la température ordinaire, à celle de l'azote liquide et à celle de l'hélium liquide. La transition unique au niveau $^2P_{1/2}$ montre qu'il n'y a qu'un seul site cristallographique pour le néodyme. Les composés se placent tout à fait à l'extrémité bleue (ionique) de la série néphélauxétique. Les niveaux d'énergie théoriques obtenus par le calcul des paramètres de Racah et de la constante de couplage spin-orbite sont en excellent accord avec les niveaux expérimentaux. Les paramètres de Racah ont des valeurs plus élevées que pour les composés (oxydes) correspondant à l'extrémité rouge (covalente) de la série néphélauxétique, mais la constante de couplage spin-orbite semble plus faible.

La situation de la terre rare dans les composés organiques à haute coordination est par conséquent beaucoup plus proche de celle de l'ion libre. Ceci indique des recouvrements plus faibles des orbitales des coordinats et des orbitales $4f$: les coordinats sont situés à des distances de l'ordre de 2,60 Å du néodyme. Les intensités respectives des transitions sont également modifiées, notamment celles qui correspondent à un changement du moment total de spin en couplage LS, par contre, l'ordre de grandeur énergétique des décompositions des niveaux $^{25+1}L_J$ liées au « champ cristallin » est sensiblement le même.

(Laboratoire des terres rares du C.N.R.S., 92-Bellevue)

102. *Oxydation de fibres de carbone par l'oxygène et le dioxyde de carbone, par M. F. Molleyre et Mme M. Bastick*

Le comportement des carbones vis-à-vis de l'oxygène et du dioxyde de carbone dépend dans une large mesure de la nature des échantillons ; aussi nous a-t-il semblé intéressant d'étudier celui des fibres de carbone. En effet, ce matériau nouveau est utilisé sous forme de composite : l'adhésion entre la matrice et la fibre joue un rôle fondamental et dépend directement de l'étendue de la surface, de la rugosité et de la présence de groupes fonctionnels superficiels. Par ailleurs, il est essentiel de conserver les propriétés mécaniques des fibres au cours des traitements auxquels elles sont susceptibles d'être soumises.

L'étude est conduite sur des échantillons d'origine polyacrylonitrile AC et AG traités respectivement à 1 100 et 2 500 °C et sur des fibres ex-cellulosiques VSC traitées à 1 000 °C. On étudie simultanément les variations de la vitesse de réaction, de l'aire des surfaces accessibles au krypton et à l'azote, des densités dans l'hélium et dans le mercure. Les fibres à différents degrés d'oxydation sont également examinées par microscopie électronique à balayage.

Des différences notables apparaissent dans le comportement des deux types de fibres. Pour la fibre VSC, la surface initialement étendue ($250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) augmente encore durant la gazéification tant par l'oxygène que par le dioxyde de carbone ; la réaction se développe à l'intérieur du matériau. Pour les fibres à haut module AC et AG les surfaces initiales sont faibles (0,34 et

0,27 m².g⁻¹) elles augmentent par la suite; l'ensemble des résultats obtenus montrent que l'oxydation s'effectue à la périphérie de la fibre sur une faible épaisseur ce qui est compatible avec la structure déduite par Ruland de l'étude aux rayons X. On compare et on interprète les résultats obtenus avec l'oxygène et le dioxyde de carbone.

(Laboratoire de physicochimie industrielle, E.N.S.I.C., 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cédex)

103. *Sur les propriétés catalytiques des phosphates. Les phosphates de calcium-nickel. Recherche des phases actives en déshydrogénation, par MM. J. P. Bourgeois * et M. Lenzy ***

Les coprécipités de phosphate de calcium et nickel, soumis à un traitement thermique, sont des catalyseurs de déshydrogénation particulièrement actifs et sélectifs. Pour préciser l'origine de cette activité et identifier les phases actives, des catalyseurs de rapport calcium-nickel différent ont été préparés et testés lors de la déshydrogénation de l'isopropanol en examinant parallèlement les modifications structurales.

La réaction est d'ordre zéro par rapport à l'alcool et l'activité catalytique décroît avec le temps.

Une solution solide apparaît dans le domaine des faibles teneurs en nickel et l'activité augmente alors avec le taux en nickel. Au-delà de la limite de solubilité de Ni²⁺ dans le phosphate tricalcique, cette activité décroît très sensiblement. L'étude permet de confirmer le rôle des ions nickel dans la déshydrogénation et celui du réseau du phosphate tricalcique dans la stabilité du catalyseur.

(* Laboratoire de chimie, École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, 75272 Paris Cédex 06 et ** École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse)

104. *Étude par spectrographie de R.M.N. du ¹H et du ¹⁹F de complexes du titane IV avec des β-dicétones et des β-cétoesters, par MM. R. Combarieu, M. Coutureau et Mme D. Gervais*

Nous avons préparé des composés de formule TiX₂(AA)₂, TiXX'(AA)₂, TiX₂(AB)₂ et TiXX'(AB)₂ où X et X' = Cl, F, OR.

AA est un groupement chélatant symétrique tel que l'acétylacétonato (AcAc).

AB est un groupement chélatant non symétrique d'une β-dicétoone tel que le pyvaloylacétonato (dhd) ou d'un β-cétoester tel que le méthylacétoacétato (MeAc).

Les mesures des déplacements chimiques du fluor lié au titane et des protons appartenant soit aux cycles soit au groupement alcoxy fixé au titane (complétées par des mesures des fréquences I.R. de vibrations des différentes liaisons), permettent de suivre l'évolution de la délocalisation des électrons π dans ces molécules.

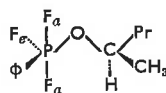
En outre, lorsque le cycle n'est pas symétrique, le nombre d'isomères et leur pourcentage relatif peuvent être déterminés et le mécanisme d'isomérisation discuté.

(Laboratoire de chimie de coordination, associé au C.N.R.S. n° 160, Université Paul-Sabatier, 38, rue des Trente-six-Ponts, 31078 Toulouse Cédex)

105. *Diastéréotopie des atomes de fluor axiaux dans certains fluorophosphoranes, par MM. D. U. Robert, J. Costa et J. G. Riess*

Les atomes de fluor occupant les positions axiales dans les fluorophosphoranes du type RPF₃XR' (R = alkyle ou aryle; X = O, S ou NR'') sont diastéréotopes. Ils deviennent inéquivalents en R.M.N. lorsque R' est

asymétrique, comme par exemple dans le composé :

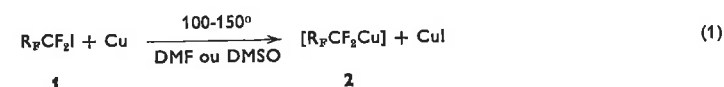


Nous avons pu mettre ce phénomène en évidence dans un certain nombre d'alcoxytrifluorophosphoranes pour R = CH₃ ou C₆H₅ et R' = CH(CH₃)CH₂CH₃, CH(CH₃)CH₂Cl, CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃, CH(CH₂Cl)C₄H₉, bornyle, etc. L'hypothèse selon laquelle le dédoublement observé pour les signaux des fluors axiaux pourrait provenir d'un ralentissement de la rotation autour de la liaison P—O a été écartée. En effet ce dédoublement est indépendant de la température entre -100° et -30°, température à laquelle la pseudorotation des liaisons autour de l'atome de phosphore pentacoordiné devient observable. L'effet disparaît lorsque le groupe alcoxy n'est plus asymétrique (par exemple pour R' = isopropyle, 3-pentyle, cyclohexyle) ou dans les composés du type R₂PF₂OR' (par exemple (C₆H₅)₂PF₂Osec - Bu).

(Laboratoire de chimie minérale, Institut de Mathématiques et de Sciences Physiques, Parc Valrose, Nice)

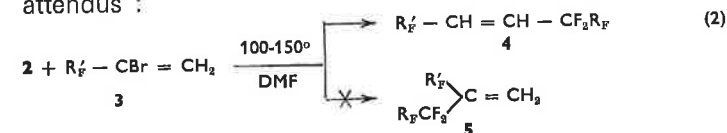
106. *Action des perfluoroalkylcuivreux sur quelques systèmes insaturés, par MM. M. Le Blanc, G. Santini, F. Jeanneaux, J. Guion et J. G. Riess*

Les dérivés perfluoroalkylés du cuivre (I) 2, préparés *in situ* à partir des iodo-1 perfluoroalcanes 1, selon :



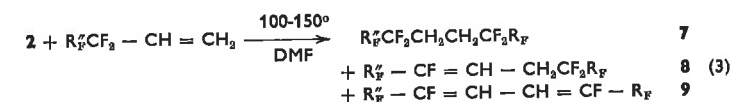
avec R_F = C₃F₇, C₆F₁₁, C₇F₁₅.

réagissent sur les bromures vinyliques à chaînes perfluorées de type 3 pour donner les bis(perfluoroalkyl)-1,2 éthylènes 4, et non les dérivés *gem*-disubstitués 5 attendus :



R'_F = C₄F₉, C₆F₁₃, C₈F₁₇.

Les dérivés perfluoroalkylés du cuivre (I) réagissent par ailleurs sur les perfluoroalkyléthylènes 6, pour donner les composés 7, 8 et 9 :



R'_F = C₃F₇, C₆F₁₁, C₇F₁₅.

Le diène 8, qui présente le motif original —CF = CH — CH = CF—, a pu être obtenu de façon prépondérante (50 à 70 % en produits isolés) dans des conditions expérimentales précises. Le mécanisme de ces réactions sera discuté.

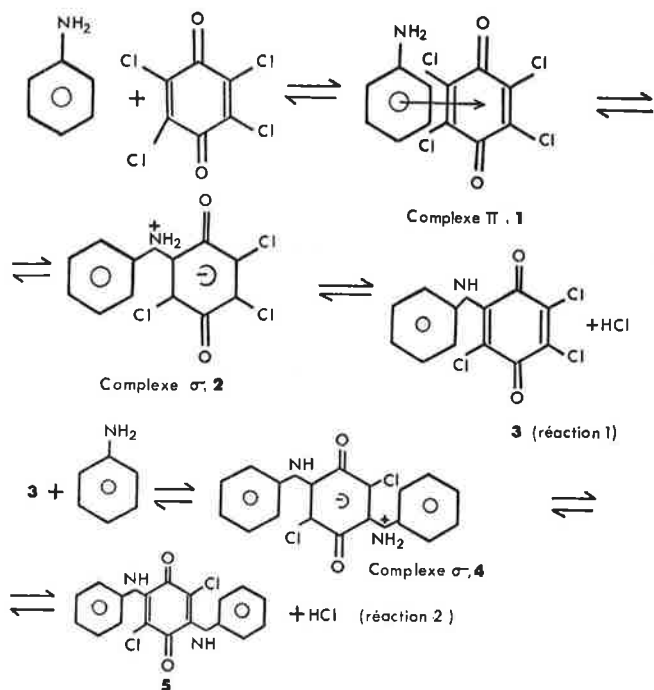
(Laboratoires de chimie minérale et de chimie physique, Institut de Mathématiques et de Sciences Physiques, Parc Valrose, Nice)

107. *Cinétique de la réaction de l'aniline avec le p-chloranile (1), par Mlle F. Haurez (2) et M. J.-J. Tondeur*

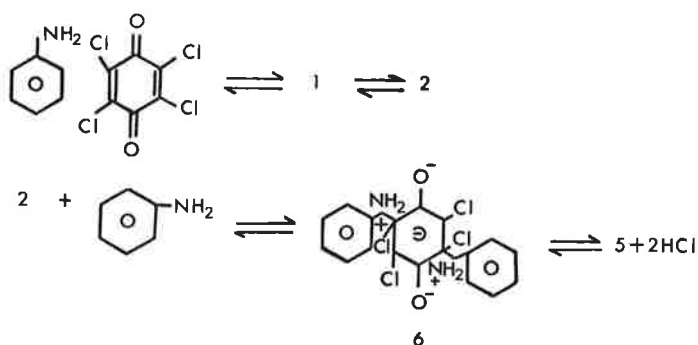
Des travaux antérieurs (3, 4) laissent prévoir que la réaction de l'aniline avec le p-chloranile est initiée par

une complexation donneur-accepteur, et procède selon l'un ou l'autre des mécanismes suivants :

Mécanisme a.



Mécanisme b.



L'étude de cette réaction par conductométrie dans le méthanol redistillé et par pHmétrie dans le mélange réactionnel méthanolique dilué à l'eau permet d'obtenir, à quatre températures différentes (10, 25, 35 et 45 °C) des courbes cinétiques qui obéissent à l'équation cinétique intégrée d'ordre 2 réversible (5), correspondant à l'équation différentielle :

$$-\frac{d[\varphi\text{NH}_2]}{dt} = k_1 [\varphi\text{NH}_2]^2 - k_{-1} [\text{HCl}]^2,$$

cas particulier de l'équation cinétique d'ordre 2, les concentrations initiales en aniline et en *p*-chloranile étant égales. Ceci tend à montrer que, pendant les temps de réaction étudiés (150 mn) la réaction 1 est prédominante et que le mécanisme *a* doit être choisi. L'équation cinétique intégrée permet d'obtenir les valeurs des constantes k_1 et k_{-1} et de la constante d'équilibre, aux diverses températures, et de calculer les énergies d'activation E_1^\ddagger et E_{-1}^\ddagger , les entropies d'activation ΔS_1^\ddagger et ΔS_{-1}^\ddagger , et la chaleur de réaction.

Dans le N,N-diméthylformamide (DMF), on montre par spectrophotométrie visible à λ_{max} (2) = 540 nm que la réaction directe est bien du premier ordre par rapport à chacun des réactifs initiaux. Dans le DMF, où la solubilité du *p*-chloranile est élevée, on obtient également des résultats cinétiques par titrage potentiométrique du chlorure produit, après blocage de la réaction par dilution du milieu réactionnel à l'eau.

- (1) Partie de la thèse de doctorat de Mlle F. Haurez.
- (2) Boursier de doctorat de l'I.R.S.I.A.
- (3) T. Nogami, K. Yoshihara, H. Hosoya et S. Nagakura, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 2670.
- (4) R. D. Srivastava et P. C. Varma, *Electrochim. Acta*, 1972, **17**, 2129.
- (5) Z. G. Szabo, dans *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 2, p. 44; Ed. Ch. Bamford et C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, 1969.

(Université de Mons, Faculté des Sciences, 19, avenue Maistriau, B-7000 Mons, Belgique)

108. *Capacité d'adsorption des gels de silice vis-à-vis du benzène en phase liquide*, par M. J.-P. Goiffon, Mlle O. Hacini et M. L. Robert

On a étudié expérimentalement les quantités de benzène adsorbé en excès par sept gels de silice d'origine différente à partir de son mélange avec le cyclohexane. Selon l'origine des gels de silice, tous traités à 150 °C, la quantité de benzène adsorbé en excès par unité de surface du solide varie dans le rapport de 1 à 1,7. Ces gels de silice doivent donc présenter des différences de structure superficielle importantes, différences qui modifient profondément les quantités de benzène qui sont préférentiellement adsorbées à partir des mélanges benzène-cyclohexane.

(Faculté des Sciences d'Alger, Département chimie, 2, rue Didouche-Mourad, Alger)

Division de l'enseignement de la chimie

Conférences

2. *Recherche sur l'élaboration d'une nouvelle méthode pédagogique. Enseignement au niveau du premier cycle universitaire*, par Mme Blais, MM. Blondet, Castagna, Dumas, Fourré, Guérin et Gomel

La méthode proposée a été expérimentée durant deux années consécutives au niveau de chacune des deux années de premier cycle (PC₁ et PC₂), dans des conditions d'encadrement usuelles. L'objectif consiste à transmettre, en plus des connaissances et du savoir-faire à acquérir, une méthodologie (utilisation de la documentation en particulier) et encourager, en créant une situation pédagogique adaptée à cet effet, le développement d'attitudes jugées positives : autonomie, expression fréquente, travail en équipe, etc... On définit, dans le cadre de cette méthode, le rôle de l'équipe d'enseignants (organisatrice d'une stratégie de l'enseignement et productrice du matériel pédagogique correspondant) et la fonction essentielle de chaque enseignant, animateur pédagogique. Cette conception s'oppose à l'image traditionnelle des tâches d'enseignement assurées dans l'individualisme par chaque enseignant et réduites, d'une part à la collecte et transmission orale d'informations (cours), d'autre part à la correction d'exercices (T.D.) et à la « surveillance » de travaux pratiques (T.P.).

(U.E.R. Sciences fondamentales et appliquées, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86-Poitiers)

5. *A propos d'un enseignement raisonné de chimie minérale systématique*, par M. J. Barbe

L'auteur rapporte et discute l'expérience d'un enseignement de chimie minérale qui ignore

délibérément l'aspect descriptif de cette discipline mais qui est, au contraire, basé sur le seul raisonnement. Cet enseignement comprend deux parties d'inégale longueur mais d'égale importance : un bref rappel dans lequel on examine tant les causes que les effets pratiques de quelques lois chimiques et physiques et par ailleurs une application systématique de ces réflexions à la classification périodique. Le but recherché est alors de permettre de déduire le comportement physico-chimique de chaque élément aussi bien que de comparer les différents éléments et corps simples et cela à partir de faits expérimentaux collectés sous forme de tableaux numériques.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté de Médecine, boulevard Jean-Moulin, 13-Marseille-5^e)

6. *Ce que permettent les montages audio-visuels,*
par MM. A. Cornélis, J. Grandjean et P. Laszlo

Les montages audio-visuels, réalisés par le couplage synchronisé de vues fixes avec un commentaire sonore enregistré sur cassette, fournissent un appoint utile à tous les niveaux de l'enseignement. Lors des travaux pratiques, les explications de routine (sur le maniement d'un colorimètre, par exemple) peuvent être ainsi enregistrées une fois pour toutes. De la même manière, les expériences de cours peuvent être minutieusement préparées, photographiées à l'échelle adéquate, et nanties de l'indispensable commentaire. Les parties descriptives du cours sont plus attrayantes lorsqu'elles sont illustrées de diapositives en couleurs. Des montages audio-visuels ont également été conçus pour les travaux dirigés ou l'évaluation automatique des étudiants.

Des exemples de ces différents registres d'utilisation seront présentés.

(Institut de Chimie, Université de Liège au Sart-Tilman par 4000 Liège 1, Belgique)

9. *Représentations stéréoscopiques des orbitales atomiques pures et hybrides,*

par MM. J. H. Basso, D. Cabrol et C. Cachet

Dans l'enseignement de la chimie les étudiants sont confrontés en règle générale avec les fonctions d'ondes atomiques.

Leurs représentations planes et en particulier celles que l'on retrouve systématiquement dans les ouvrages pédagogiques depuis plus de trente ans présentent des difficultés cachées et faussent souvent les idées que le débutant peut se faire en la matière. L'expérience nous a montré que les courbes classiques de densités électroniques radiales et d'isodensité ont une signification souvent difficile à assimiler par l'étudiant. L'utilisation des ordinateurs et des appareils de tracé automatique permet d'atteindre une meilleure représentation des fonctions d'onde, notamment par des projections planes ponctuelles de la probabilité de présence de l'électron et par des projections isométriques des orbitales atomiques ou de leurs carrés. Pour illustrer ceci nous présenterons un ensemble de graphes relatifs aux orbitales atomiques pures et hybridées. Ces documents servent de support aux travaux dirigés que nous avons organisés.

La représentation isométrique donne une visualisation nette des orbitales atomiques; cependant, elle n'est qu'un élément complémentaire des autres formes de représentation. Son originalité tient dans l'impression très nette de relief qu'elle donne, ce qui permet de pouvoir mieux saisir les éléments de symétrie des orbitales et la différenciation du signe des lobes.

Ces représentations plus concrètes apportent une aide efficace à l'étudiant et lui permettent de mieux assimiler l'atomistique moderne.

(Groupe de recherche pédagogique en chimie, U.E.R.-D.M., Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cédex)

Les résumés des autres conférences ne nous sont pas parvenus.

Réunions

Section de Lyon

Séance du jeudi 10 mai 1973

Cette séance se tiendra, à 17 h 30, dans l'amphithéâtre Grignard de l'Université Claude-Bernard, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, à Villeurbanne. M. Sing (Université Brunel, Londres) présentera la conférence suivante :

The surface properties of some oxides and hydroxides.

Séance du jeudi 17 mai 1973

Au cours de cette séance qui se tiendra, à 16 h 30, dans l'amphithéâtre de chimie de l'I.N.S.A., 20, avenue Albert-Einstein, à Villeurbanne, M. J. Weill-Raynal (Centre de Recherche Roussel-Uclaf, Romainville) présentera une conférence intitulée :

Synthèse totale des stéroïdes et progrès thérapeutiques.

Section de Toulouse

Séance du vendredi 18 mai 1973

La réunion aura lieu à 17 heures dans un amphithéâtre de l'E.N.S.C.T., 118, route de Narbonne, à Toulouse. M. R. Ugo (Université de Milan) présentera une conférence sur les résultats de ses travaux actuels dans le domaine de la chimie de coordination et de la catalyse.

Communiqués S.C.F.

Division de chimie organique

Journées de chimie organique d'Orsay

Les Journées de chimie organique 1973 se tiendront dans les locaux de l'Université de Paris-Sud, à Orsay, le mercredi 19, le jeudi 20 et le vendredi 21 septembre. Six conférences et des séances de communications sont prévues.

Les communications seront groupées par thèmes afin de faciliter les contacts et discussions entre chercheurs d'une même spécialité. Les thèmes suivants sont proposés : *chimie organique théorique, chimie organique physique, mécanismes de réaction, synthèse générale, organométalliques, stéréochimie, produits naturels, chimie organique biologique, photochimie et chimie macromoléculaire.*

Les auteurs de communications sont priés d'indiquer sur la fiche de résumé à quel thème se rapporte, selon eux, le sujet du travail présenté.

Il est souhaitable que seuls des résultats originaux soient présentés et que lorsqu'un même laboratoire soumet plusieurs communications, un ordre de préséance soit proposé.

La durée des communications sera de l'ordre de 20 minutes, discussion comprise. Les textes (titre et résumé suffisamment explicite de 20 lignes dactylographiées) devront parvenir à M. J. C. Chottard, Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, avant le vendredi 22 juin, *délaï de rigueur*, et figurer sur des formulaires spéciaux disponibles au Secrétariat de la Société Chimique de France et aux Bureaux des Sections régionales. Un accusé de réception sera envoyé pour chaque demande, dans la seconde quinzaine de Juillet. Vous trouverez dans les prochains numéros de l'Actualité chimique les informations complémentaires et détails de l'organisation, ainsi que la fiche d'inscription à cette manifestation.

Division de chimie analytique

Journées d'électrochimie 1973 Pau, 7 au 9 novembre

En vue d'associer plus étroitement toutes les personnes s'intéressant à l'électrochimie, le Comité d'organisation des Journées d'Électrochimie Organique, la Société des Électriciens et Électroniciens, la Section française de la Société Internationale d'Électrochimie et la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France proposent qu'une réunion commune soit organisée cette année.

Celle-ci, appelée « Journées d'Électrochimie 1973 » se déroulera à Pau les 7, 8 et 9 novembre.

Eu égard à ce regroupement, il serait souhaitable que tous les aspects de l'électrochimie (générale, organique, analytique, appliquée) soient représentés et, pour l'instant, aucun thème particulier n'est privilégié.

Nos amis des pays voisins, membres de la S.I.E., désireux de participer à cette réunion en langue française, sont cordialement invités et nous espérons qu'ils seront nombreux (malgré l'éloignement géographique) comme l'an dernier à Grenoble.

Pour nous aider à organiser ces Journées, nous vous prions de bien vouloir nous retourner *avant le 20 juin* le questionnaire que vous trouverez à la fin de ce fascicule (page 109).

Une modeste contribution (50 à 70 F) sera demandée aux participants.

Le programme définitif de ces Journées paraîtra en septembre, accompagné d'un formulaire d'inscription. Toute correspondance concernant ces Journées doit être adressée à : Journées d'Électrochimie 1973, M. J. Bonastre, Faculté des Sciences Exactes, Boîte postale 290, 64016 Pau.

Nouveaux membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Accary Armand, assistant (MM. Huet et Ducret).
Aubineau Claude, chargé de recherches (MM. Audebert et Siguchi).
Baboullène Michel (MM. Sturtz et Lavielle).
Mme Bonnin Martine, chimiste (MM. Cariou et Bigot).
Mlle Boulay Nicole, maître assistant (MM. Dizabo et Roch).
MM. Bourgeois Jean-Paul, ingénieur (M. Boulle et Mme Dorémieux-Morin).
Breda Antoine (MM. Michel et Pannetier).
Cabut (MM. Michel et Pannetier).
Castelli Francis, docteur ès sciences (MM. Michel et Pannetier).
Croissant Pierre (MM. Michel et Pannetier).
Dechenaux (MM. Michel et Pannetier).
Dieudonné (MM. Michel et Pannetier).
Dubois Bernard, assistant (MM. Heubel et Vandorpe).
Foct Jacques, maître-assistant (MM. Aubry et Faivre).
Gangneux Philippe (MM. Michel et Pannetier).
Gassend Roger, chercheur (MM. Maire et Ducret).
Gouzerh Pierre, maître-assistant (MM. Souchay et Bigorgne).
Granger Robert, maître-assistant (MM. Monthéard et Vergnaud).
Gurtner (MM. Michel et Pannetier).
Hardouin (MM. Michel et Pannetier).
Karmazsin Étienne, assistant (MM. Murat et Charbonnier).

Lanzarone Roland (MM. Michel et Pannetier).
Lebugle Albert (MM. Montel et Bonel).
Lecuire Jean-Marie, assistant (MM. Malaprade et Évrard).
Legal Jean-Claude, ingénieur (MM. Boullé et Dorémieux).
Lemerle Jean, maître-assistant (MM. Souchay et Lefebvre).
Marchand Jean, maître ès sciences (MM. Winternitz et Fonzes).
Mlle Marmier Danielle, assistant (MM. Texier et Guenzet).
M. Marzio Gilles (MM. Michel et Pannetier).
Mme Mascherpa Daisy, assistant (MM. Potier et Maurin).
MM. Monjoint Pierre, assistant (MM. Lalot et Vilkas).
Moret Jacques, maître-assistant (MM. Maurin et Cot).
Morvan Jean-Marcel, assistant (MM. Kerfanto et Brault).
Muscat Pierre (MM. Michel et Pannetier).
Payard Marc, assistant (MM. Tronche et Couquelet).
Pedroso-Muller Enrique, chercheur (MM. Michel et Pannetier).
Pereillo Jean-Marie (MM. Bouchet et Elguero).
Peronin (MM. Michel et Pannetier).
Pigasse (MM. Michel et Pannetier).
Sauvage Jean-Pierre (MM. Kintzinger et Lehn).
Tarradellas Joseph (MM. Bonnetain et Caillet).
Tariot Pierre (MM. Michel et Pannetier).
Tong (MM. Michel et Pannetier).
Torres Liberto, maître-assistant (MM. Voigt et Mathieu).
Touratier Philippe (MM. Michel et Pannetier).
Vinh Charles (MM. Michel et Pannetier).
Yanagida Akino (MM. Rumpf et Gansser).

Demandes et offres diverses

J.H. 28 ans, libre O.M., formation d'ingénieur en génie chimique, D.E.S. chimie, cherche emploi dans laboratoire recherche ou dans industrie. Écrire à J. Pagniet, 5, rue Estienne-d'Orves, 93170 Bagnolet.

J.F. 21 ans, D.U.T. chimie, cherche sit. ds laboratoire (recherche-contrôle fabrication) rég. indiv. Écrire à Mlle Monique Rolland, Le Rusquec 29223 Saint-Thégonnec.

J.F. 26 ans, chimiste possédant le B.T.S., cherche emploi dans laboratoire de la région parisienne (Est), bonne expérience des méthodes physiques d'analyse. Écrire Société Chimique n° 167.

Ing. ch. 30 ans, plusieurs années d'expérience dans synthèse, analyse, propriété industrielle dans centre de recherches de laboratoire pharmaceutique cherche sit. dans région parisienne. Écrire Société Chimique n° 168.

Maître-assistant chimie organique, E.N.S.C.P. (U.E.R. de l'Université Paris-VI) cherche possibilité d'échange pour Toulouse. Écrire Société Chimique n° 169.

Recherchons Dr. c. org. avec grande exp. nomenclature des terpènes, stéroïdes, antibiotiques pour préparer index nouvelles substances. Connaissance parfaite nomenclature anglaise nécessaire. Convierait à

universitaire rég. parisienne pouvant consacrer 20 h par semaine dans l'immédiat et 5 h par semaine en été 73. Écrire Société Chimique n° 170.

Recherchons Ing. chim. ou Dr. ch. minimum 10 ans d'expérience pratique, pr être conseil mi-temps nouvelles synthèses. Envoyer C.V. Société Chimique n° 171.

Souffleur de verre, 18 ans expérience chimie (privé), plus 4 ans électrotechnique (privé), plus 14 ans travail partiel lab. de chim. org. univ., cherche travail temps partiel, 2 samedis par mois, dans lab. univ. chimie ou physique. univ. Paris, V, VI, VII ou XI. Écrire à M. J. Hamel, 56 résidence « Les Cendrennes », 91, Saint-Germain-les-Arpajon. Tél. 490.24.11.

A vendre :
Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, Sections C et D, 1970 et 1971 (reliées, neuves).
Collection complète de l'Encyclopedia of Chemical Technology (2^e édition) de Kirck-Othmer.
Chemical Abstracts :
1928 à 1972 inclus (vol. 22), relié jusqu'en 1971.
1956 vol. 50 Subject Index, Part 1 et 2 + Formula Index.
1957 vol. 51 Subject Index, Part 1 et 2 + Formula Index.
1966 vol. 64 n° 1 à 13 inclus, pas de tables.
1966 vol. 65 n° 1 seulement.

1967 vol. 67 n° 16 seulement.
1968 vol. 68 n° 2 seulement.
1970 vol. 72 n° 1 à 26, 1^{er} semestre complet sans tables.
Organic Chemistry Section :
1966 vol. 64 n° 1.
1966 vol. 65 n° 2 à 13 inclus, manque n° 1.
1967 vol. 66 n° 1, 2 et 3.
Applied Chemistry Section :
1966 vol. 64 n° 1.
1966 vol. 65 n° 2 à 13 inclus, manque n° 1.
Biochemistry Section :
1966 vol. 64 n° 1.
1966 vol. 65 n° 2 à 13 inclus, manque n° 1.
1967 vol. 66, n° 1, 2 et 3.
Écrire à Société Chimique de France n° 172.

Ing. chimiste E.N.S.C.P., 43 ans, cherche poste en synthèse org. dans Centre de recherches ou lab. d'application. Écrire Société Chimique n° 173.

Doct. en chimie, marié, libéré O.M., 27 a., dyn., allemand, notions anglais, 4 a. expér. labo., 2 stages labo. hosp. anal. méd., cherche situation dans indus. chim. ou pharm. Écrire Société Chimique n° 174.

J.F. 28 a., maîtrise chimie, doct. 3^e cycle chimie anal., cherche situation dans labo. de recherche ou dans industrie. Écrire Société Chimique n° 175.

Bulletin de la Société Chimique de France

Avril 1973

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

| | |
|---|------|
| BARBIER (M ^{me} M.-J.) et RAMEAU (J.-J.). Répertoire des électrodes de référence utilisables dans les solutions aqueuses, les solvants organiques et minéraux et les sels fondus. Qualités et critères d'utilisation (Mise au point) | 1268 |
| JACQUELOT (P.) et THOMAS (G.). Chromatographie en phase gazeuse des chélates métalliques (Mise au point) | 1261 |
| BAUER (D.) et BECK (J.-P.). Utilisation des hydrocarbures aromatiques alternés comme références de potentiel indépendantes du solvant | 1252 |
| BONNET (F.) et LEMAIRE (J.). Transitions non radiatives de l'oxyde de mésityle | 1185 |
| CALVES (J.-Y.) et GUERCHAS (J. E.). Étude stéréochimique par résonance magnétique nucléaire (¹⁹ F). Préparation d'un oxoperoxotrifluoroaquotungstate (VI) (Note de Laboratoire) | 1220 |
| CALVES (J.-Y.) et GUERCHAS (J. E.). Étude stéréochimique par résonance magnétique nucléaire (¹⁹ F et ¹ H). Les <i>cis</i> -dioxo <i>trans</i> -difluoro <i>cis</i> - β -dicétonatotungstates (VI) | 1222 |
| CARCALY (C.), CHÉZEAU (N.), RIVET (J.) et FLAHAUT (J.). Description du système GeSe ₂ — Cu ₂ Se. Transition de phases du composé Cu ₈ GeSe ₈ | 1191 |
| CUEILLERON (J.) et CRUZIAS (B.). Préparation de bore de pureté élevée par réduction du chlorure de bore par l'hydrogène dans un plasma d'induction d'argon | 1207 |
| FRANGE (B.). Préparation et étude d'hétérocycles dérivés du dibora-2,4 diazaro-1,3 benzène et de borazines N-asymétriques. III | 1216 |
| GARCIA-FERNANDEZ (H.). Hétérocycles minéraux. IV. — Contribution à l'étude des nitrures de soufre, S ₄ N ₄ ; sélénium, Se ₄ N ₄ ; tellure, Te ₄ N ₄ et de leurs dérivés | 1210 |
| HALLE (J.-C.), TERRIER (F.) et SCHAAL (R.). Ionisation d'amines nitroaromatiques substituées dans les milieux mixtes eau-diméthylsulfoxyde. I. — Étude des polynitroarylamines | 1225 |
| HALLE (J.-C.), TERRIER (F.) et GABORIAUD (R.). Ionisation d'amines nitroaromatiques substituées dans les mélanges eau-DMSO. II. — Inversion des ionisations protoniques des acides trinitro-2,4,6 diphenylamine carboxyliques-4' et -3' | 1231 |
| HUBERT-PFALZGRAF (L. G.) et RIESS (J. G.). Les complexes des alcoxydes de niobium (V) et de tantale (V). II. — Dynamique moléculaire | 1201 |
| LAMPRECHT (I.) et SCHAARSCHMIDT (B.). Dispositif favorisant l'agitation sous pression dans un microcalorimètre E. Calvet | 1200 |
| REVEL (M.) et NAVECH (J.). Hétérocycles contenant du phosphore. XVI. — Calcul de l'angle de torsion de la liaison C ₄ — C ₅ dans des séries de dioxa-, diaza- et dithiaphospholanes-1,3,2 | 1195 |
| RINAUDO (M ^{me} M.) et LOISELEUR (B.). Fixation des cations monovalents et bivalents par les polyanions. Influence de la densité de charge | 1241 |
| THOMAS (R.). Transformations des solutions aqueuses d'iodure de cadmium irradiées par les ultrasons (Note de Laboratoire) | 1209 |
| THOZET (H.) et LAMOTTE (A.). Influence de l'adsorbant en chromatographie d'adsorption sur couches minces. Application à la chromatographie des organophosphorés sur silice | 1245 |
| VERBAERE (A.) et TOURNOUX (M.). Contribution à l'étude des titanates de métaux monovalents. Étude structurale de Ti ₂ Ti ₄ O ₆ | 1237 |

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

| | | | |
|---|------|--|------|
| ALTMAN (J.) et JULIA (M.). La réaction de Mannich de la pargyline avec des amino-acides | 1427 | GESSION (J. P.), JACQUESY (J. C.) et JACQUESY (R.). Réactions en milieux hyperacides. VI. — Isomérisation phénol-diénone et déshydrogénation sélective en série stéroïde | 1433 |
| ARRIAU (J.), CAMPILLO (J. P.) et DESCHAMPS (J.). Étude par les méthodes semi-empiriques de la chimie théorique des produits d'addition de la phénylhydrazine sur les composés β -carbonylés. I. — Équilibre tautomère | 1398 | GOCMEN (M.), SOUSSAN (G.) et FRÉON (P.). Action des organocadmiums sur les aldéhydes α,β -éthyléniques : étude de la compétition des réactions d'additions 1,2 et 1,4 | 1310 |
| ARRIAU (J.), CAMPILLO (J. P.) et DESCHAMPS (J.). Étude par les méthodes semi-empiriques de la chimie théorique des produits d'addition de la phénylhydrazine sur les composés β -carbonylés. II. — Structures électroniques et spectres d'absorption | 1403 | GORGUES (A.). Hydratation d'acides aryldiacétyléniques conjugués en aryl-6 hydroxy-4 pyrones-2 | 1293 |
| AUFAUVRE (Y.), VERNY (M.) et VESSIÈRE (R.). Réduction par les ions thiolates des halogénures et sulfures α -esters. III. — Séries α -halogéno acétylacétique et phénylacétique | 1373 | GUILLERM-DRON (D.), CAPMAU (M. L.) et CHODKIEWICZ (W.). Variation du cours stérique de l'addition d'organométalliques, principalement acétyléniques, à des cétones α -méthoxylées | 1417 |
| BASSO (J. H.), CABROL (D.) et LUFT (R.). Recherches sur les composés éthyléniques. III. — Détermination des densités électroniques globales par les méthodes CNDO/II et Pariser et Parr $\sigma - \pi$ | 1338 | JOULAIN (D.) et ROUESSAC (F.). Dérivés du bicyclo[4.1.1]octane. I. — Action sur le dichlorocarbène sur l' α -pinène, l'orthodène, l'apopipène et les <i>cis</i> - et <i>trans</i> - δ -pinènes | 1428 |
| BASSO (J. H.), CABROL (D.) et LUFT (R.). Recherches sur les composés éthyléniques. IV. — Utilisation des densités électroniques globales pour le calcul des grandeurs physico-chimiques et comparaison avec les valeurs expérimentales dans le cas des α -étones | 1342 | JULIA (M.), BAGOT (J.) et SIFFERT (O.). Sur une nouvelle voie d'accès aux tryptamines | 1424 |
| BELLY (A.), PETRUS (C.) et PETRUS (F.). Recherches dans la série des azoles. Quaternarisation des isoxazolines-2. Synthèse et étude spectrale des sels d'isoxazolinium-2 | 1390 | LARCHEVEQUE (M.) et CUVIGNY (T.). Réduction de composés carbonylés par les métaux alcalins dissous dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) | 1445 |
| BELLY (A.), PETRUS (F.) et VERDUCCI (J.). Recherches dans la série des azoles. Mécanisme de l'action de l'hydroxylamine sur l'oxyde de mésytilite | 1395 | LE GOALLER (R.) et PIERRE (J.-L.). Une synthèse nouvelle des cyclopropanols (Lettre à la rédaction) | 1531 |
| BRUNEL (D.), CASADEVALL (A.), CASADEVALL (E.) et LARGEAU (C.). Conformation et réactivité de dérivés (4.n.0)bicycliques à jonction <i>trans</i> . XVIII. — Mécanisme des réactions d'élimination des tosylates des décalols-2 <i>trans</i> épimères : stéréochimie et cinétique | 1325 | LORNE (R.) et JULIA (S.). Réactions de l'hydroxy- $\beta\beta$ Δ^4 -cholestène-4 et de ses esters avec les acides hypobromeux et hypochloreux | 1357 |
| CHOAY (P.), MONNERET (C.) et KHUONG-HUU (Q.). Alcaloïdes stéroïdiques. CLVI (1). — Préparation d'iodo-18 stéroïdes et leur utilisation dans la synthèse de l'holantogénine. Synthèse stéréospécifique des oxirannes 18, (20 R) et 18, (20 S) stéroïdiques | 1456 | MAIGNAN (C.) et ROUESSAC (F.). Une voie d'accès aux alcoyl-3 méthyl-4 cyclopentanediones-1,2 ou cyclohexanediones-1,2 | 1454 |
| DANG QUOC QUAN et BERNADOU (J.). Sur la préparation et l'identification structurale des α -hydroxyiminocétones aliphatiques en C_6 de type monoisonitrosoacétone (MINA) et diacétylmonoxime (DAM) | 1452 | MAILLARD (B.), CAZAUX (M.) et LALANDE (R.). Additions radicalaires. XI. — Additions de dioxolannes au β -pinène | 1368 |
| DESCOTES (G.), LEGRAND-BERLEBACH (M ^{me} P.) et SABADIE (J.). Hydrogénation catalytique des alkyl-2 biphényles. Étude de leur réactivité comparée | 1517 | MAMLOK (L.) et LACOMBE (L.). Étude par RMN d'énantiomères en milieu chiral. Acides méthylcyclohexylidène acétiques racémiques- α -naphtyléthylamine chirale | 1524 |
| DUHAMEL (P.), DUHAMEL (L.) et VALNOT (J.-Y.). Bromation des aldéhydes en présence de quantités catalytiques de dioxanne (Note de Laboratoire) | 1465 | MARTIN (R.) et COTON (G.). Études sur la réaction de Fries. VIII. — Transposition des propionates de phényle, de crésyles et de xylényles | 1438 |
| EL GAÏED (M.) et BESSIÈRE-CHRÉTIEN (Y.). Réduction par le lithium dissous dans l'ammoniac liquide de cétones α -cyclopropaniques dérivées de terpènes | 1351 | MARTIN (R.) et COTON (G.). Études sur la réaction de Fries. IX. — Transposition des propionate et benzoate de tertibutyl-4 phényles | 1442 |
| ELKIK (E.) et FRANCESCH (C.). Condensation de Darzens entre aldéhydes benzoïques et fluoracétate d'éthyle. I. — Configuration des fluorhydrines intermédiaires | 1277 | METZNER (P.) et VIALLE (J.). Composés organiques sulfurés XXXVIII. — Thiocétones α,β -éthyléniques : énethiolisation, réaction de Diels-Alder | 1317 |
| ELKIK (E.) et FRANCESCH (C.). Condensation de Darzens entre aldéhydes benzoïques et fluoracétate d'éthyle. II. — Aldéhydes <i>p</i> -substitués, mécanisme de la réaction | 1281 | MOISE (C.) et MUGNIER (Y.). Recherches dans la série des métalloènes. XXVI. — Ferrocènes asymétriques et pseudo-asymétriques au départ du ferrocène dicarbaldéhyde-1,2 et du diacétyl-1,2 ferrocène | 1382 |
| FOUCAUD (A.) et CORRE (É.). Préparation de cyclopropanes substitués par action d'un dioxaphospholène-1,3,2 sur quelques oléfines électrophiles | 1514 | MUZART (J.) et PETE (J.-P.). Préparation et détermination de la stéréochimie d' α -époxy cétones spiranniques | 1376 |
| GANGNEUX (P.) et MARÉCHAL (E.). Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. I. — Synthèse et étude de monomères colorants utilisables en polycondensation | 1466 | PINAZZI (P.), MÉNIL (A.) et PLEURDEAU (A.). Synthèse de molécules modèles de polycalcadiènes ω -chloroformates. Réactions sur les alcaloïdes du quinquina | 1345 |
| GANGNEUX (P.) et MARÉCHAL (E.). Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. II. — Copolycondensation de divers monomères colorants | 1483 | RIGAUDY (J.), RABAUD (M.) et AHOND (M.). Études sur les amino-9 anthracènes. VI. — Mode d'obtention et réactivité du tétrafluoroborate de nitro-10 anthracène-diazonium-9 | 1305 |
| GAUTHERON (B.) et BROUSSIER (R.). Recherches dans la série des métalloènes. XXVII. — Préparation d'isopropylferrocénocyclohexénone racémiques et d'alcools dérivés | 1384 | ROLLIN (P.). Autocondensation des cyclanones catalysée par le sodium métallique. I. — Autocondensation de quelques cyclanones simples | 1509 |
| GELIN (R.), GELIN (S.) et DOLMAZON (R.). Acylation du morpholino-1 cyclohexène par des chlorures d'acides éthyléniques | 1409 | SERVOIN-SIDOINE (M ^{me} J.), MONTAIGNE-LÉPINE (M ^{me} M.) et SAINT-RUF (G.). Analogues méso-hétérocycliques du dihydro-9,10 anthracène. VI. — Comportement du thianthène dans les réactions de Friedel et Crafts; quelques dérivés de l'acétyl-2 thianthène et de l'amino-2 thianthène | 1460 |
| | | THOMAS (J.). Étude de la réaction du diéthylmagnésium vis-à-vis des bases de Schiff | 1296 |
| | | THOMAS (J.). Étude sur le rôle des halogénures métalliques dans la réactivité des organométalliques vis-à-vis des bases de Schiff. Différence de réactivité entre le diéthylmagnésium et le Grignard correspondant | 1300 |
| | | WAHL (H.), LE BRIS (M.-T.) et BERKOVITCH (D.). Sels quaternaires dérivés des méthyl-2 quinoxalines. I. — Préparation et réactions avec les agents minéraux basiques | 1285 |
| | | WAHL (H.), LE BRIS (M.-T.) et BERKOVITCH (D.). Sels quaternaires dérivés des méthyl-2 quinoxalines. II. — Oxydation en quinoxalinophénazines | 1289 |