

- 45 Assemblée générale annuelle
- 45 Renseignements divers
- 45 Programme général
- 46 Plan de la région de Nancy et du campus de Vandœuvre
- 47 Tableau synoptique des conférences et communications
- 48 Liste des conférences et des communications classées par Division
- Résumés des conférences et communications :
 - 51 de la Division de chimie analytique
 - 55 de la Division de chimie organique
 - 60 de la Division de chimie physique et minérale
- 68 Réunions
 - Division de chimie analytique : séance du lundi 17 juin 1974, à Paris
- 68 Communiqués
 - Importante décision du Conseil de la S.C.F.
 - Lauréats de la S.C.F. en 1974
 - Division de chimie analytique
 - Division de chimie organique
 - Division de chimie physique et minérale
- 69 Nouveaux Membres
- 70 Compte rendu des séances des Sections régionales
- 74 Demandes et offres diverses
- 75 Sommaires des fascicules de Mars-Avril 1974 du B.S.C.F.

Informations S.C.F.

Assemblée générale annuelle

Nancy, 29, 30, 31 mai 1974

Renseignements divers

L'Assemblée annuelle 1974 se tiendra dans les locaux de l'Université de Nancy I, Campus de Vandœuvre, boulevard des Aiguillettes.

Accueil

Le Secrétariat de l'Assemblée fonctionnera à partir du mercredi 29 mai, à 8 h 30, dans le Hall du Bâtiment du 1^{er} cycle du Campus de Vandœuvre (tél. 53-15-73). Pour les moyens d'accès à l'arrivée, consulter les plans page 46.

Transports journaliers

Des cars assureront le transport des congressistes depuis le centre-ville vers le Campus de Vandœuvre. Ils partiront de la place Stanislas (départ 8 h 45 le 29, 8 h 15 les 30 et 31), feront un arrêt place Thiers devant la gare. Des cars seront mis à la disposition des participants tous les soirs après les réunions.

Le Campus de Vandœuvre est en outre desservi par les lignes d'autobus n° 7 et 37 (descendre au « Carrefour du Vélodrome »); départ de Nancy place du Marché.

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 h 15.

Courrier et téléphone

Les participants peuvent se faire adresser leur courrier à : Université de Nancy I, Assemblée annuelle S.C.F., Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex. Tél. 53-15-73.

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 29 mai, après midi : visite commentée du Musée de l'École de Nancy.

Jeudi 30 mai : excursion de la journée : Gérardmer (galerie Anne de Solène). Déjeuner au Lycée Climatique. Épinal (Musée de l'Imagerie).

Vendredi 31 mai, matin : visite commentée du Musée Lorrain et de la Vieille Ville.

Programme général

Mercredi 29 mai

9 h 30, Assemblée Générale (Amphithéâtre A. 8). Allocution de M. le Recteur Pastour, Recteur de l'Académie de Nancy-Metz.

Rapport moral du Président.

Approbation des comptes de l'exercice 1973.

Remise des prix aux lauréats de la S.C.F.

11 heures, Conférence plénière de M. Pierre Seguela (Directeur Général Technique Adjoint de la Société Solvay) dans l'amphithéâtre A 8 :

Le sel : matière première fondamentale de l'industrie du chlore et des alcalis sodiques.

14 h 15, Séances de communications.

16 h 30, Conférence de la Division de chimie analytique par M. Paul Chovin (Directeur du Laboratoire central de la Préfecture de Police) dans l'amphithéâtre A 3 :

Les méthodes modernes de dosage des polluants atmosphériques.

17 h 30, Conférence de la Division de l'enseignement de la chimie par M. M. Fayard (Université de Paris) dans l'amphithéâtre A 8 :

Réforme de l'enseignement des sciences physiques dans le second degré.

Jeudi 30 mai

9 heures, Séances de communications.

11 heures, Conférence plénière de M. le Professeur E. O. Fischer, Prix Nobel (Université de Munich) dans l'amphithéâtre A 8 :

On the way to Carbene- and Carbyne-Complexes.

14 heures, Séances de communications.

16 h 45, Conférence de la Division de chimie physique et de chimie minérale par M. N. Bartlett (Université de Berkeley) dans l'amphithéâtre A 8 :

A chemistry of high oxidation states; salts of rare gas cations, O_2^+ et $C_6F_6^+$.

20 h 15, Banquet à l'hôtel de Ville de Nancy, place Stanislas.

Vendredi 31 mai

9 heures, Séances de communications.

11 heures, Conférence de la Division de chimie organique par M. J.-P. Collmann (Université de Stanford, Californie) dans l'amphithéâtre A 8 :

Fully characterized synthetic analogs for the oxygen binding heme protein.

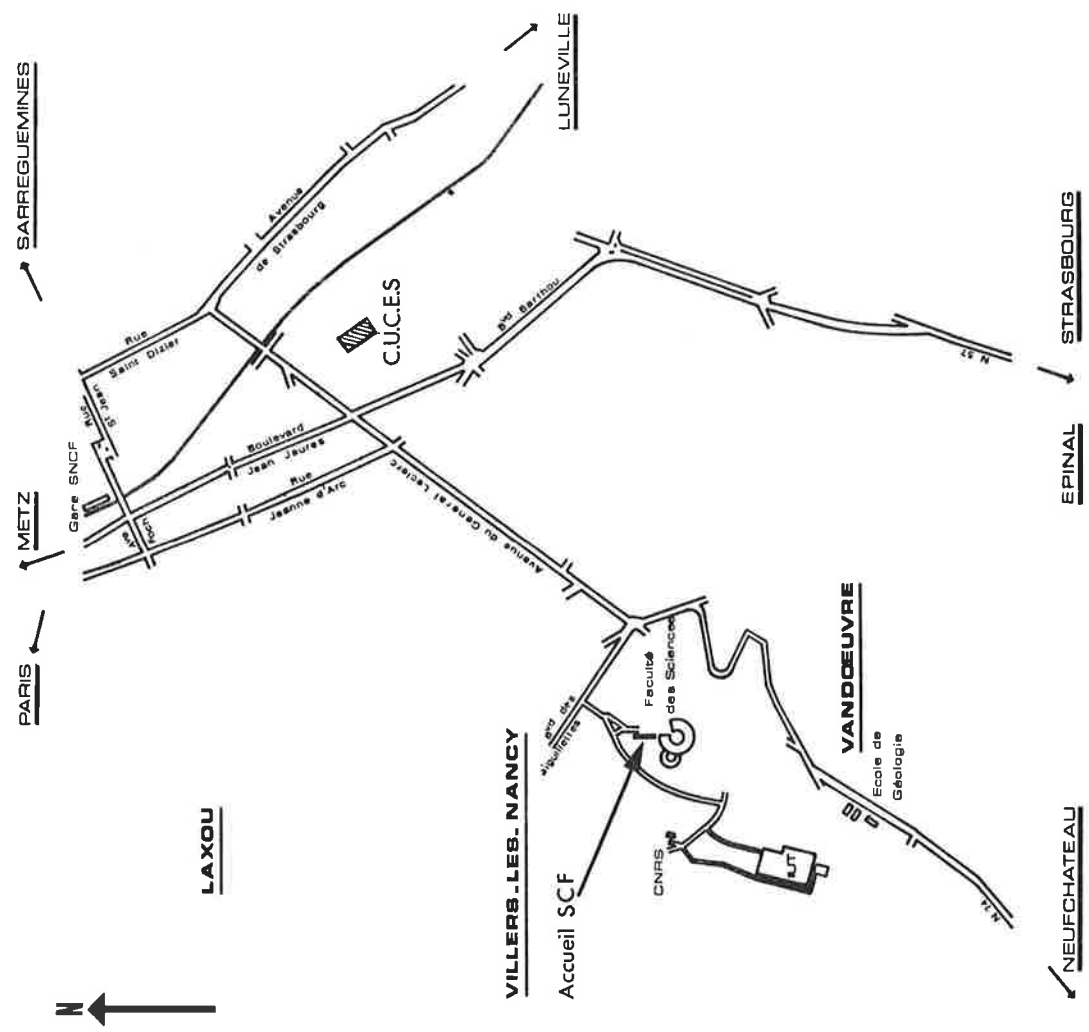
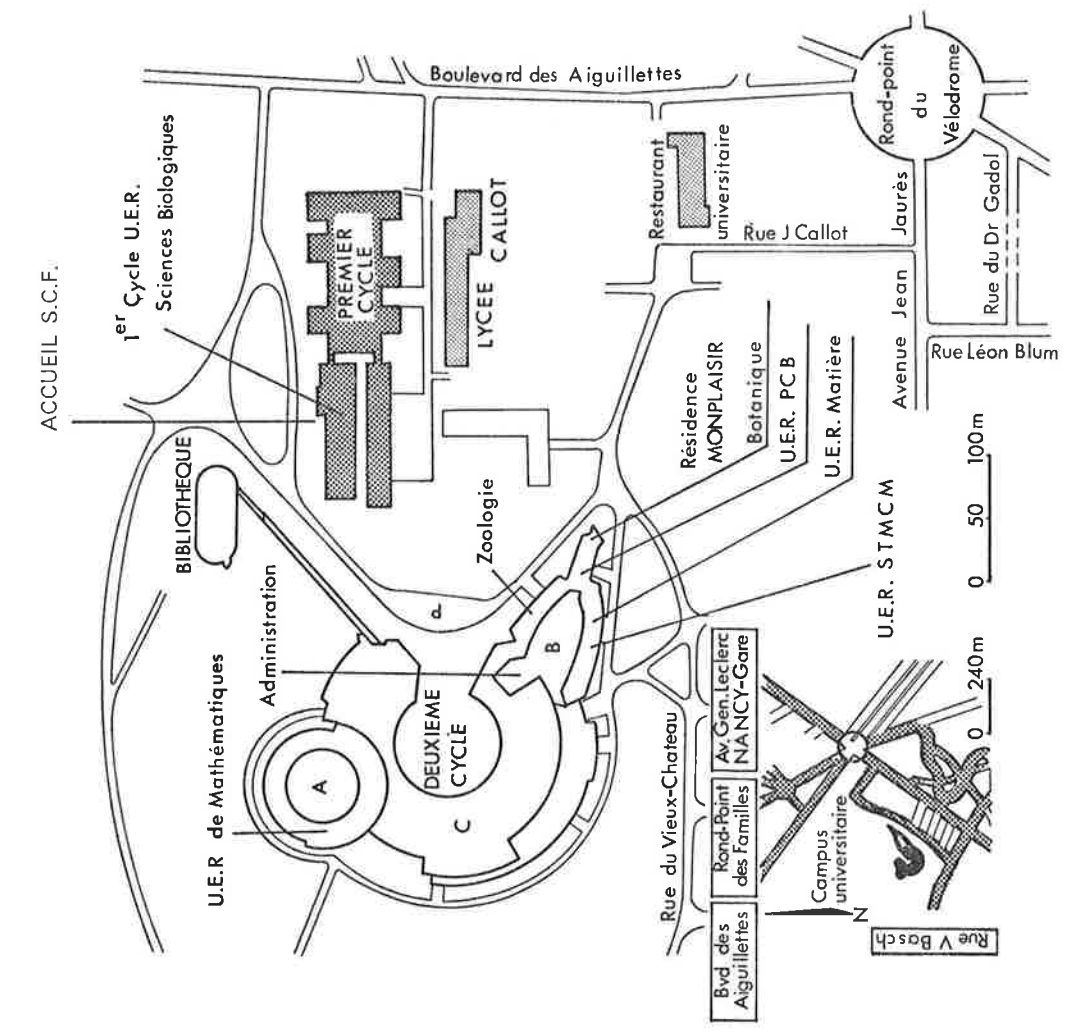


Tableau synoptique des conférences et communications

	Amphithéâtres	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 8
Mercredi 29 mai	9 h 30						Assemblée générale
	11 heures						Conférence plénière de M. P. Seguela
	14 h 15	Chimie organique Comm. : 1 à 5	Chimie organique Comm. : 6 à 10	Chimie analytique Comm. : 1 à 4	Chimie minérale Comm. : 1 à 5bis	Chimie minérale Comm. : 6 à 11bis	
	16 h 30			Conférence de la Division de chimie analytique de M. P. Chovin			
	17 h 30			Chimie analytique Comm. : 5 et 6			Conférence de la Division de l'enseignement de M. M. Fayard
Jeudi 30 mai	9 heures	Chimie organique Comm. : 11 à 15	Chimie organique Comm. : 16 à 19	Chimie analytique Comm. : 7 à 9	Chimie minérale Comm. : 12 à 16	Chimie minérale Comm. : 17 à 20	
	11 heures						Conférence plénière de M. E. O. Fischer Prix Nobel
	14 heures			Chimie analytique Comm. : 10 à 17		Table ronde sur l'enseignement de la chimie	
	14 h 30				Chimie minérale Comm. : 20bis à 23		
	16 h 45						Conférence de la Division de chimie minérale de M. N. Bartlett
Vendredi 31 mai	9 heures	Chimie organique Comm. : 20 à 24	Chimie organique Comm. : 25 à 29		Chimie minérale Comm. : 24 à 28		
	11 heures						Conférence de la Division de chimie organique de M. J. P. Collmann

Conférences et communications présentées à l'Assemblée annuelle

Précédées d'un tableau synoptique (page 47) les conférences et communications sont présentées dans l'ordre suivant :

Division de chimie analytique, page 48.
Division de chimie organique, page 48.
Division de chimie physique et minérale, page 49.
Division de l'enseignement de la chimie, page 51.

Division de chimie analytique (Résumés des communications page 51)

Mercredi 29 mai (après-midi)

Amphithéâtre A3

Pollution atmosphérique.

A partir de 14 h 15,

(1) MM. J. C. Cornut, J. Lascombe, C. Lucat et P. Pineau :
Mise au point d'une méthode d'analyse des polluants atmosphériques, à l'état de traces, par spectrométrie infrarouge.

(2) M. J. P. Contour :
Analyse des particules atmosphériques par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.

(3) MM. G. Maffiolo et J. Dubois :
Étude, au laboratoire, des caractéristiques de quelques analyseurs de dioxyde de soufre ou d'indices de pollution acide gazeuse dans l'air ambiant.

(4) M. F. Klein :
Étalonnage statique et dynamique des méthodes de dosage des polluants atmosphériques.

16 h 30, Conférence de la Division de chimie analytique par M. P. Chovin :
Méthodes modernes de dosage des principaux polluants atmosphériques.

A partir de 17 h 30,

(5) M. J. M. Lecuire :
Analyse par électrochimie de faibles quantités d'oxyde de fer.

(6) M. R. Petit :
Mesure et contrôle des principaux polluants de l'air par les techniques de photométrie de flamme et de chimiluminescence.

Jeudi 30 mai (matin)

Amphithéâtre A3

Pollution des eaux.

A partir de 9 heures,

(7) MM. P. Garbay et M. Astruc :
Détermination du contenu en métaux lourds d'eaux de rejet industrielles.

(8) MM. Y. Audouard, A. Suzanne, O. Vittori et M. Porthault :
Détection par polarographie de traces de phénols dans les eaux usées.

(9) MM. X. Herbeuval, J. L. Maso, Ph. Baudot, Mme M. F. Hutin et M. D. Burnel :
Dosage du plomb et du cadmium dans le sang et les urines.

Jeudi 30 mai (après-midi)

Amphithéâtre A3

Chimie analytique.

A partir de 14 heures,

(10) MM. F. Ammar, C. P. Andrieux et J. M. Saveant :
Cyclisation électrochimique. Mécanisme de réduction du dibenzoyl-1,3 propane.

(11) Mme C. Rioux-Lacoste, MM. P. Rumpf et C. Viel :
Isolement et détermination de la structure des produits formés lors de la réaction de Dische avec l'acétylacroléine et dans la réaction modifiée avec les phénylglyoxals.

(12) MM. J. Pelerin et A. Hatterer :
Le dosage des formes du carbone dans le sodium.

(13) MM. J. Hennion, J. Nicole et G. Tridot :
Détermination des constantes de stabilité de complexes métalliques de la thiourée ou de l'ion thiocyanate dans la diméthylsulfone fondue.

(14) M. C. Colin et Mme D. Bauer :
Électrochimie dans le chlorure d'acétyle : étude des complexes chlorure et acétylium.

(15) M. J. Bessière :
Utilisation du paramètre pC1 pour la prévision des réactions dans SOCl₂.

(16) MM. J. Serpinet et G. Untz :
Étude par chromatographie en phase gazeuse de l'état physique et des propriétés de sorption de films de composés gras à la surface de solides poreux ou de liquides hydroxylés.

(17) MM. B. Devallez et J. M. Vergnaud :
Chromatographie avec programmation de la pression du gaz vecteur. Théorie réalisée sans approximation et détermination rapide du temps de rétention.

Division de chimie organique (Résumés des communications page 55)

Mercredi 29 mai (après-midi)

Amphithéâtre A1

Chimie organique théorique.

Chimie organique physique.

14 h 15 (1) MM. J. Gayoso et A. Boucekkine :
Sur la possibilité d'existence de deux molécules aromatiques nouvelles contenant le cycle enneagonal : l'ennea-azulène et l'ennea-ferrocène.

14 h 35, (2) MM. G. Cauquis, B. Chabaud, O. Chalvet et R. Constanciel :
La différence de comportement réactionnel des cations diazénium alkylés et phénylés.

14 h 55, (3) MM. M. T. Cung, M. Marraud et J. Néel :
Influence de l'autoassociation sur les conformations adoptées par des composés modèles dipeptidiques dissous dans un solvant organique inerte.

15 h 15, (4) MM. G. Boussard, M. Marraud et J. Néel :
Conformations prises par des composés modèles tripeptidiques et depsitripeptidiques dissous dans un solvant organique inerte.

15 h 35, (5) Mmes E. Laurent et N. Pellissier :
Conformations préférentielles de N-acylamides.

Amphithéâtre A2

Photochimie. Radicaux. Électrochimie.

14 h 15, (6) MM. A. Couture, A. Lablache-Combiér et H. Ofenberg :
Effet de solvant lors de la photocyclisation du diphenyl 2-3 benzo(b)furanne.

14 h 35, (7) MM. J. Rigaudy et A. Defoin :
Effet des substituants sur la photooxygénation des dérivés anthracéniques : cas du méthylamino-1 diphenyl-9,10 anthracène.

14 h 55, (8) MM. M. Chatzopoulos et J. P. Montheard :
Réactions radicalaires d'aldéhydes éthyléniques.

15 h 15, (9) Mme E. Laurent, MM. P. Mison et M. Thomalla :
Réactivité comparée d'espèces engendrées chimiquement et électrochimiquement.

15 h 35, (10) Mlle F. Vincent, MM. R. Tardivel et P. Mison :
Électrooxydation de dérivés halogénés en série adamantane.

Jeudi 30 mai (matin)

Amphithéâtre A1

Synthèse.

9 heures, (11) Mme R. A. Boigegrain et M. B. Gross :
Synthèse en série didesoxy-4,6 thio-4 qulose.

9 h 20, (12) MM. J. Amos et B. Castro :
Méthode d'oxalylolation fonctionnalisante stéréosélective de dérivés carbonylés.

9 h 40, (13) MM. J. C. Depezay et Y. Le Merrer :
Synthèse stéréospécifique de doubles liaisons trisubstituées fonctionnalisées. Synthèse du ($\pm$) E nuciférol.

10 heures, (14) Mlle H. Molines et M. C. Wakselman :
Mise en évidence d'un époxyde lithié à caractère carbénoïde.

10 h 20, (15) MM. M. S. Mourad et P. Caubère :
Réactivité des tricyclo[6,n,0,0^{2,7}]triènes-2,4,6 ols-1 en milieu acide.

Amphithéâtre A2

Hétérocycles.

9 heures, (16) MM. G. Henrio, J. Morel et P. Pastour :
Synthèse de composés de type « chromones » en série thiophénique.

9 h 20, (17) MM. G. Ah-Kow, C. Paulmier et P. Pastour :
Synthèses de sélénolo- et thiéno-[3,2-d]pyrimidines.

9 h 40, (18) MM. M. Mallet, F. Marsais, G. Quéguiner et P. Pastour :
Réactions du butyllithium avec des halogénopyridines.

10 heures, (19) MM. P. Ribéreau, G. Nevers, G. Quéguiner et P. Pastour :
Synthèse et étude de pyridyl-furannes.

Vendredi 31 mai (matin)

Amphithéâtre A1

Synthèse. Chimie organique biologique.

9 heures, (20) MM. G. Freslon et Y. Lepage :
Nouveau type de cycloaddition donnant accès à un furoisobenzofuranne.

9 h 20, (21) MM. M. Leblanc, G. Santini, F. Jeanneaux et A. Cambon :
Bis (perfluoroalkyl)-1,2 iodo éthènes : préparation et duplication en tétrakis (perfluoroalkyl) 1,2,3,4 butadiènes-1,3, par action du cuivre.

9 h 40, (22) MM. A. Christen et J. P. Fleury :
Synthèse et structure de système aza-2 triéniques.

10 heures, (23) M. F. Le Goffic et Mlle A. Martel :
Étude de la résistance de bactéries appelées « moraxella » aux antibiotiques aminosidiques.

10 h 20, (24) MM. R. Labia, F. Le Goffic et Mme J. Andrillon :
Problèmes posés par la chromatographie d'affinité des β lactamases.

Amphithéâtre A2

Organométalliques. Coordination. Catalyse.

9 heures, (25) MM. J. C. Ziegler et B. Gross :
Observations sur l'induction asymétrique par des alcoolates au cours d'une condensation d'un Grignard sur une cétone.

9 h 20, (26) MM. D. Mansuy, J. C. Chottard et J. F. Bartoli :
Labilité de la liaison platine-oléfine dans des complexes du type trans-[PtCl₂ (oléfine) (pyridine)].

9 h 40, (27) M. J. Barbier, Mme G. Leclercq et M. R. Maurel :
Empoisonnement sélectif de catalyseurs métalliques.

10 heures, (28) MM. J. Giraud et B. Blouri :
Recherches sur l'aminocraquage des cétones et imines à longue chaîne.

10 h 20, (29) M. J. R. Jones :
Some applications of highly basic media.

Amphithéâtre A8

11 heures, Conférence de la Division de chimie organique par M. J. P. Collmann (Stanford, Californie) :
Fully characterized synthetic analogues for the oxygen binding heme proteins.

Division de chimie physique et chimie minérale (Résumés des communications page 60)

Mercredi 29 mai (après-midi)

Amphithéâtre A4

14 h 15, (1) MM. M. Zinoune, Mme M. Dartiguenave et M. Y. Dartiguenave :
Complexes penta et tétracoordinés du bromure de cobalt II (d⁷) avec la triméthylphosphine.

14 h 35, (2) MM. J. Y. Calves et J. E. Guerchais :
Les peroxocomposés du tantale.

14 h 55, (3) MM. P. Braustein et J. Dehand :
Complexes linéaires de l'or (I) à liaison métal-métal.

15 h 15, (4) MM. Y. Couturier et C. Petitfaux :
Étude en solution aqueuse des complexes cuivriques hydroxylés d'amines pyridiniques.

15 h 35, (5) MM. J. Dehand, M. Pfeffer et M. Zinsius :
Étude spectroscopique de nouveaux composés cyclopalladiés.

15 h 55, (5 bis) MM. N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet et S. J. Teichner :
Étude systématique de l'oxydation photocatalytique des alcanes. Corrélation entre la structure et la réactivité. Schéma réactionnel.

Amphithéâtre A5

14 h 15, (6) M. K. Tomkov, Mmes T. Siemieniewska, A. Baldyga, MM. H. Guérin, Y. Grillet et Mlle M. François :
Sur l'adsorption de CO₂ sur des adsorbants microporeux. Comparaison à l'adsorption de SO₂.

14 h 35, (7) MM. Le Corre et J. Foct :
Traitement numérique de la réduction d'un oxyde poreux.

14 h 55, (8) MM. A. Galerie, M. Caillet et J. Besson :
La réaction du tantale avec le disulfure de carbone gazeux. Étude cinétique de la formation d'un sulfocarbure nouveau.

15 h 15, (9) Mlle Motte, MM. C. Coddet, M. Azzopardi, P. Sarrazin et J. Besson :
Cinétique de corrosion du titane et de l'alliage de titane TA6V4 par la vapeur d'eau.

15 h 35, (10) MM. A. Souchon, M. Soustelle, et R. Lalauze :
Étude cinétique de l'action du chlore sur le niobium.

15 h 55, (11) M. J. M. Herrmann :
Interdépendance de la conductivité électrique et de l'activité catalytique du bioxyde de titane (atanase) au cours de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.

16 h 15, (11 bis) MM. H. F. Ayedi, M. Caillet et J. Besson :
Comportement du carbonitride de zirconium en atmosphère oxydante.

Jeudi 30 mai (matin)

Amphithéâtre A4

9 heures, (12) MM. M. F. Ludmann, C. D'Hem, M^{me} M. Dartiguenave et M. Y. Dartiguenave :
Spectres électroniques et stéréochimie des complexes pentacoordinés du nickel II : NiL₂L₃ L = P(CH₃)₃, As(CH₃)₃ et Sb(CH₃)₃.

9 h 20, (13) M. J. Dehand et Mlle G. Jordanov :
Étude spectroscopique de complexes du Pt(II) avec des hétérocycles à intérêt biologique.

9 h 40, (14) MM. J. Sala-Pala et J. E. Guerchais :
Caractérisation d'alkoxocomplexes du titane (IV). Étude de leur comportement en milieu non alcoolique.

10 heures (15) MM. J. Dehand et J. F. Nennig :
Synthèse et caractérisation de composés polymétalliques.

10 h 20, (16) MM. J. J. Cubaynes, J. C. Daran et Y. Jeannin :
Sur les produits de solvation du tétrachlorure de titane et du chlorure ferrique par des ligands bifonctionnels contenant une fonction nitrile.

Amphithéâtre A5

9 heures, (17) MM. J. P. Pascault, M. J. Kawak, J. Golé et Q. T. Pham :
Mécanisme de polymérisation du méthacrylate de méthyle dans les solvants aprotiques. Nature des centres actifs.

9 h 20, (18) R. Pradel-Goutille et F. Lancelot :
Comportement électrochimique de solutions colloïdales de noir de carbone oxydé.

9 h 40, (19) J. P. Bourgeois et M. Lenzi :
Influence du pH de préparation sur les propriétés catalytiques des phosphates de calcium-nickel.

10 heures, (20) H. Londiche et F. Lancelot :
Structure de la zone frontière dans l'électrophorèse d'un acide fort.

Jeudi 30 mai (après-midi)

Amphithéâtre A4

14 h 30, (20 bis) MM. M. Jarjoui, P. C. Gravelle et S. J. Teichner :
Application de la méthode chromatographique « pulsée » à l'étude de la texture de l'argent déposé sur Cab-O-sil.

14 h 50, (21) MM. J. Dehand et B. Munchenbach :
Intermédiaires bimétalliques et migration du groupe nitrosyle en chimie de coordination.

15 h 10, (22) Mlle M. Th. Youinou et M. J. E. Guerchais :
Complexes pentacoordinés et hexacoordinés du cobalt (II) avec des anions organophosphorés.

15 h 30, (23) MM. M. Aplincourt et R. Hugel :
Coordination du soufre en solution aqueuse : complexes du nickel (II) avec des acides carboxyliques soufrés dans lesquels le soufre se trouve en position de thioéther.

Amphithéâtre A8

16 h 45, Conférence de la Division de chimie physique et chimie minérale, par M. N. Bartlett :
A chemistry of high oxidation states : salts of rare gas cations, O₂⁺ and C₆F₆⁺.

Vendredi 31 mai (matin)

Amphithéâtre A4

9 heures, (24) M. J. Gayoso :
Une méthode semi-empirique basée sur les concepts de liaison localisée et délocalisée : la méthode CNDO/2-simplifiée (CNDO/2-S).

9 h 20, (25) MM. Y. Monteil et H. Vincent :
Synthèse de nouveaux composés phosphore-soufre-azote.

9 h 40, (26) MM. A. Boueckine et J. Gayoso :
Détermination théorique des anisotropies diamagnétiques de quelques molécules conjuguées hydrocarbonées et hétéroatomiques.

10 heures, (27) Mme M. J. Boinon et M. A. Tranquard : *Les fluorhydrates de thallium (I). Caractérisation et domaine d'existence.*

10 h 20, (28) MM. G. Vuillard et C. Reynaud : *Les phases cristallines du système $Al_2O_3 - B_2O_3$.*

Division de l'enseignement de la chimie

Mercredi 29 mai (après-midi)

Amphithéâtre A8

17 h 30, Conférence de la Division par M. M. Fayard (Paris) :

Réforme de l'enseignement des sciences physiques dans le second degré.

Judi 30 mai (après-midi)

Amphithéâtre A5

14 heures, Table ronde sur l'enseignement de la chimie.

Résumés des conférences et communications

Division de chimie analytique

Conférence

Méthodes modernes de dosage des principaux polluants atmosphériques,
par Paul Chovin

Les différentes techniques analytiques de dosage des polluants atmosphériques seront passées en revue en les classant en méthodes électrochimiques (conductibilité de solutions, électrodes spécifiques, coulométrie, etc...), méthodes optiques (absorption I.R., visible, U.V., émission, fluorescence, fluorescence X, etc...). Quelques cas particuliers n'entrant pas dans les catégories précédentes seront examinés.

(Laboratoire central de la Préfecture de Paris, 39 bis, rue de Dantzig, Paris)

Communications

1. *Mise au point d'une méthode d'analyse des polluants atmosphériques, à l'état de traces, par spectrométrie infrarouge,*
par MM. J. C. Cornut, J. Lascombe, C. Lucat, P. Pineau.

La méthode consiste à enregistrer le spectre d'absorption infrarouge de l'air pollué après l'avoir liquéfié. La mesure de l'absorbance au maximum des bandes d'absorption des polluants dissous dans l'air liquide conduit à leur dosage.

L'intérêt de la liquéfaction de l'air est de multiplier le nombre des molécules par unité de longueur de la cuve d'absorption et d'augmenter l'absorbance maximale des bandes.

Une cuve, relativement simple, a été réalisée pour la liquéfaction de l'air pollué et l'enregistrement des spectres. Par ailleurs, un dispositif permet de réaliser des mélanges gazeux de composition connue.

Les premières mesures ont été effectuées avec de l'air contenant quelques milligrammes par mètre cube de méthane. L'étude de l'air pollué avec les polluants courants est en cours.

(Laboratoire de spectroscopie infrarouge, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

2. *Analyse des particules atmosphériques par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X,*
par M. J. P. Contour

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X mise au point et développée par Siegbahn et coll. depuis 1950 (1), est basée sur la mesure à haute résolution, de l'énergie des photoélectrons émis par une substance irradiée par des rayons X mous. Outre la détection des éléments l'intérêt de la méthode réside dans le fait que suivant l'état de valence et l'environnement de l'atome dans la molécule la position des pics caractéristiques est susceptible de subir un déplacement chimique. Ainsi, il est possible d'effectuer l'analyse qualitative d'aérosols et de suivre, avec le temps, l'évolution de ses constituants (N, S, C, Pb, ...) (2). La spectroscopie de photoélectrons trouve aussi des applications dans l'étude de la corrosion des matériaux (3) ou de la pollution des sols (4).

L'utilisation de cette technique pour l'analyse quantitative est plus délicate ; pourtant des résultats intéressants ont été obtenus, par exemple dans le cas d'acides aminés (1), d'oxydes de molybdène (5) ou de fibres de verre (6).

(1) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, I. Bergmark, S. C. Karlsson, I. Lindgren et B. Lindberg, *Nova Acta rejiac Societatis scientiarum upsaliensis*, 1967, 20, (IV).

(2) T. Novakov, P. K. Mueller, A. E. Alcocer, J. W. Otvos, *J. Colloid Inter. Sci.*, 1972, 39, 225 ; — Y. E. Arakwgi, N. S. Bhalla, W. G. Proctor et J. W. Robinson, *Spectrosc. Lett.*, 1971, 4, 365.

(3) K. Kishi, S. Ikeda, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 1973, 46, 341.

(4) L. D. Hulet et T. A. Carlson, *Appl. Spectrosc.*, 1971, 25, 33.

(5) W. E. Swartz et D. H. Hercules, *Anal. Chem.*, 1971, 43, 1774.

(6) D. H. Hercules, L. E. Cox, S. Oxisick, G. D. Nichols et J. C. Carver, *Anal. Chem.*, 1973, 45, 1973 ; — J. Escard et D. Brion, Communication à la journée de spectroscopie photoélectronique du G.A.M.S., 23 novembre 1973.

(Laboratoire de physico-chimie instrumentale, Université Paris VII, 2, place Jussieu, Paris 5^e)

3. *Étude, au laboratoire, des caractéristiques de quelques analyseurs de dioxyde de soufre ou d'indices de pollution acide gazeuse dans l'air ambiant,*
par MM. G. Maffioli et J. Dubois

Avant son installation sur site, tout analyseur destiné à la mesure de concentration d'un polluant gazeux dans l'air ambiant, doit nécessairement être étudié et contrôlé au laboratoire. Cette étape a pour but :

de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil, d'étudier ses principales caractéristiques grâce notamment à l'utilisation de mélanges gazeux synthétiques et de se familiariser avec la maintenance.

Les principaux résultats d'essais concernant cette phase d'études en laboratoire sont présentés pour six appareils automatiques permettant de mesurer un indice de pollution gazeuse acide ou une concentration en dioxyde de soufre dans l'air ambiant.

(Électricité de France, Direction des Études et Recherches, 6, quai Watier, 78400 Chatou)

4. *Étalonnage statique et dynamique des méthodes de dosage des polluants atmosphériques,*
par M. F. Klein.

Le Laboratoire d'étude et de contrôle de l'environnement sidérurgique a pour mission, entre autres, de conseiller ses commettants en matière d'analyse automatique ou manuelle

des polluants atmosphériques. Ainsi, depuis plus de deux ans, une investigation systématique des matériels du commerce et des méthodes analytiques préconisées dans la littérature est menée sous la forme de tests de performances. Ceux-ci concernent plusieurs gaz polluants : SO_2 , NO , NO_2 , CO , NH_3 , ...

L'étalonnage statique englobe l'examen des propriétés des appareils ou des techniques en termes métrologiques classiques — précision, stabilité, reproductibilité, linéarité, etc... — en présence ou non de composés interférents. Dans ce cas, les difficultés surviennent surtout dans le domaine de la production, stable dans le temps, de très faibles concentrations de polluants gazeux.

Une étude statique ou à concentration constante ne peut constituer qu'une approche simplifiée de l'aptitude des matériels et des techniques analytiques à suivre les taux de polluants dans l'air ambiant. En effet, ces derniers sont étroitement liés à la variabilité des conditions météorologiques, ce qui exige des qualités tout à fait particulières de la part des analyseurs de gaz et des principes analytiques qu'ils impliquent.

Ce deuxième examen ou « étalonnage dynamique » est nettement plus élaboré et implique l'analyse mathématique des réponses obtenues à des signaux de concentration complexes.

(Leces, Maizières-les-Metz)

5. Analyse par électrochimie de faibles quantités d'oxydes de fer,

M. J. M. Lecuire

L'étude du comportement électrochimique des oxydes de fer cristallisés conduit à une application analytique directe. Par une technique simple reposant sur le couplage de mesures coulométriques et colorimétriques, une valeur précise du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans ces composés est rapidement obtenue. Cette détermination s'effectue sur de très faibles quantités de matière (0,1 mg) et ne nécessite pas de mise en solution préalable. L'étude présentée, conduite sur des oxydes synthétiques et purs, semble pouvoir être aisément étendue au contrôle des poussières des atmosphères sidérurgiques.

(Laboratoire de chimie analytique, Université de Nancy I, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex)

6. Mesure et contrôle des principaux polluants de l'air par les techniques de photométrie de flamme et de chimiluminescence,

par M. R. Petit

1. L'un des traceurs de pollution industrielle le plus universellement adopté pour la mesure et le contrôle de la pollution atmosphérique, est, sans aucun doute, le SO_2 . Plusieurs méthodes furent ou sont encore utilisées, qui cependant tendent à être remplacées par la technique utilisant la réaction de chimiluminescence du soufre dans une flamme réductrice.

Le détecteur, couramment appelé F.D.P. (Flame Photométric Detector), utilisé selon des combinaisons diverses, permet d'accéder aux mesures spécifiques et sélectives de : SO_2 — SH_2 — CS_2 — soufre total, avec extension au mercaptans, pour des limites de détection meilleures que 0,005 ppm. Une utilisation simultanée de la flamme en mode de détection « ionisation de flamme » permet par ailleurs moyennant certains compléments, d'effectuer en simultané, la mesure de : hydrocarbures totaux, méthane et NMHC (non méthane hydrocarbonés).

2. Les oxydes d'azote, considérés comme étant parmi les polluants les plus nocifs susceptibles de se trouver dans l'atmosphère, sont également recherchés de plus en plus à l'aide de la technique utilisant la réaction de

chimiluminescence qui a lieu hors de la rencontre de NO avec O_3 , dans le cadre :

d'une spécificité absolue

d'une gamme dynamique supérieure à 10^6

d'une limite de détection meilleure que 0,005 ppm.

3. Enfin la recherche de l'ozone, pris comme traceur des oxydants totaux de l'air, s'effectue de plus en plus par la technique utilisant la réaction de chimiluminescence, qui opère dès que l'ozone à détecter se trouve en présence d'éthylène : ceci dans le cadre d'une instrumentation permettant d'obtenir :

une spécification absolue

une gamme dynamique de mesure supérieure à 10^4

une limite de détection meilleure que 0,001 ppm.

(Société Techmation, 113, rue Lamarck, 75018 Paris)

7. Détermination du contenu en métaux lourds d'eaux de rejet industrielles,

par M. P. Garbay et M. Astruc

Un certain nombre d'analyses sont pratiquées de façon courante sur les eaux de rejet industrielles pour en vérifier les caractéristiques de toxicité.

Cependant, les méthodes classiques sont impuissantes à déceler certains toxiques dangereux, en particulier les traces de métaux lourds qui sont pourtant présentes très couramment.

A la demande d'une Société industrielle, nous avons entrepris d'établir un bilan de ces traces dans ses eaux de rejet. Les méthodes employées sont la spectrométrie de masse à étincelles, la voltamétrie par redissolution anodique et la spectrophotométrie d'absorption atomique avec et sans flamme dont nous avons essayé de concorder les résultats.

(Laboratoire de chimie analytique, Faculté des Sciences, B.P. 290 64016 Pau)

8. Détection, par polarographie, de traces de phénols dans les eaux usées,

par MM. Y. Audouard, A. Suzanne, O. Vittori et M. Porthault

Les auteurs présentent une étude par polarographie à tension alternative surimposée (PTAS) et impulsionnelle dérivée (PID) de traces de phénols dans les eaux usées. La méthode comprend quatre étapes : concentration, nitration, extraction, détection polarographique.

Après la concentration en milieu basique dans un évaporateur rotatif, la nitration est effectuée par des mélanges H_2SO_4 — HNO_3 de proportions variables. Ensuite est réalisée une extraction à l'éther, puis cette phase organique est évaporée à sec.

Le résidu est alors repris par le tampon Britton-Robinson. Le pH du milieu, qui est un facteur important pour le courant de réponse, est discuté.

La méthode a été appliquée à la détermination de phénols dans les eaux du Rhône et de la Saône. Des teneurs de l'ordre de 1 à $10 \cdot 10^{-8}$ mole.litre⁻¹ peuvent ainsi être estimées.

(Laboratoire de chimie analytique III, Université Claude Bernard, 46, Bd du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne)

9. Dosage du plomb et du cadmium dans le sang et les urines,

par MM. X. Herbeuval, J. L. Maso, Ph. Baudot, Mme M. F. Hutin et M. D. Burnel

Cette communication rentre dans le cadre général de nos recherches sur le dosage des oligoéléments sanguins et urinaires par polarographie. Notre principal souci a été de

mettre au point un dosage de plomb et de cadmium qui soit sensible, précis, pratique, et très rapide pour être utilisé couramment par des biologistes.

On utilise la polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique (polarographe : PRG₄ Tacussel). L'électrode de travail est une électrode à goutte calibrée de mercure, suspendue à un fil d'argent amalgamé de très faible section (3/10 mm de diamètre). On renouvelle la goutte après chaque mesure dans le cas du sang. La solution à analyser est thermostatée avec précision, et une désoxygénation par un courant d'azote pendant 10 minutes est indispensable. On utilise la technique des ajouts.

Dans les urines (pH 5,6) le plomb et le cadmium sont dosés directement sans addition d'aucun réactif. Après électrolyse à $-1,20$ V (ECS) pendant 1 à 2 mn avec agitation constante de la solution, cette dernière est laissée en repos pendant 1 mn au potentiel de $-0,75$ V. On augmente alors le potentiel de l'électrode de travail de 2 mV/s. Les pics du cadmium et du plomb apparaissent vers $-0,60$ V et $-0,40$ V respectivement. L'addition d'environ 10 μ l d'alcool octylique normal secondaire empêche la formation de mousse. Dans le cas de traitements du saturnisme par l'E.D.T.A. on travaille vers pH 1 par addition de HCl suprapur (environ 0,50 cm³).

Pour éliminer les protéines qui gênent le dosage, il a fallu minéraliser le sang à l'acide perchlorique (1 cm³ HClO₄ concentré suprapur pour 1 cm³ de sang), chauffé dans une capsule de platine pendant 10 mn. Le dosage est ensuite effectué vers pH > 5 (tampon) au potentiel de $-1,40$ V, la température est de 30 °C.

Cette technique très sensible permet de doser le plomb et de cadmium dans le sang et les urines en moins de 40 mn avec une précision supérieure à 10 % avec un apport minimum de réactifs.

(Faculté de Médecine A et B, service de chimie 1^{re} année, Université de Nancy, 54019 Nancy Cédex)

10. Cyclisation électrochimique. Mécanisme de réduction du dibenzoyl-1,3 propane, par MM. F. Ammar, C. P. Andrieux et J. M. Saveant

La réduction électrochimique en milieu acétonitrile du dibenzoyl-1,3 propane conduit après passage de 2 faraday par mole au diphenyl-1,2 pentane diol-1,2 avec un rendement de 80 % en produit pur. Un seul stéréoisomère est obtenu.

Le mécanisme de cette réduction est étudié au moyen de la voltamétrie à variation linéaire de potentiel. Pour cela, il est tout d'abord nécessaire d'étudier les cinétiques formelles des divers mécanismes possibles.

Il est possible de préciser que le mécanisme met en jeu :

- un transfert monoélectrique
- une réaction de dismutation du monoradical anion formé
- une cyclisation au niveau du diradical dianion, cette dernière réaction étant cinétiquement déterminante.

(Laboratoire d'électrochimie, Université de Paris VII, 2, place Jussieu, 75 Paris V^e)

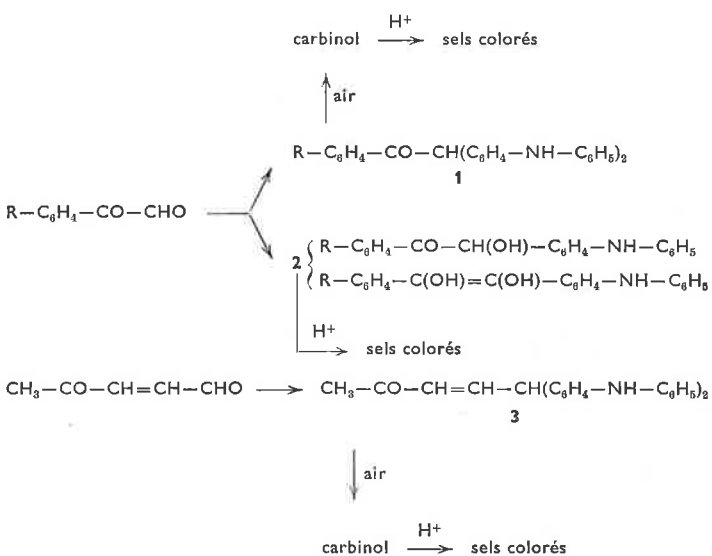
11. Isolement et détermination de la structure des produits formés lors de la réaction de Dische avec l'acétylacroléine et dans la réaction modifiée avec les phénylglyoxals, par Mme C. Rioux-Lacoste, MM. P. Rumpf et C. Viel.

Faisant suite à nos précédentes recherches sur la réaction de Dische du désoxyribose, de l'alcool furylique ou de leur produit de déshydratation en milieu acide, l'acétylacroléine, avec la diphenylamine ou certaines alcoyldiphenylamines, et sur la réaction modifiée avec les aldéhydes α -cétoniques, nous avons isolé les produits principaux formés dans les deux cas et déterminé leur structure.

Pour cette étude, nous avons réalisé ces réactions colorées à grande échelle, en conservant le réactif de Dische à la diphenylamine, et en choisissant respectivement l'acétylacroléine pour la réaction de Dische proprement dite, les méthyl-4- et chloro-4-phénylglyoxals pour la réaction modifiée.

Après neutralisation du mélange réactionnel acide par du bicarbonate de sodium puis chromatographie sur alumine du résidu d'extraction à l'éther, deux composés ont été isolés avec chacun des phénylglyoxals et un seul avec l'acétylacroléine ; ces dérivés donnant respectivement, avec le réactif de Dische à blanc sans diphenylamine, la coloration et le maximum d'absorption caractéristiques de la réaction correspondante.

Pour les phénylglyoxals, les résultats conjugués de la microanalyse élémentaire, de la spectrométrie de masse et de la résonance magnétique nucléaire permettent d'établir les structures **1** et **2** pour les deux principaux composés obtenus, alors que pour l'acétylacroléine, ces mêmes méthodes conduisent à la structure **3** prépondérante, accompagnée d'une quantité mineure du ou des dérivés résultant de la condensation de cette molécule avec une ou deux molécules d'acétylacroléine.



(Centre d'études et de recherches de chimie organique appliquée, C.N.R.S., rue Henry Dunant, 94320 Thiais)

12. Le dosage des formes du carbone dans le sodium, par MM. L. Pélerin et A. Hatterer

Différentes espèces carbonées (Na₂C₂, sodium-alkyles et hydrocarbures dissous, Na₂CO₃, C_{libre}, NaCN) peuvent apparaître à des teneurs variant de 10⁻³ ppm à 10³ ppm dans le sodium au contact d'aciers, en particulier dans certains réacteurs nucléaires.

L'appareillage et les modes opératoires adoptés permettent le dosage de ces composés et du carbone libre dans le métal alcalin.

Une partie de l'appareillage est en quartz et permet : d'introduire un échantillon de sodium sous atmosphère contrôlée en boîte à gants ;

de minéraliser le sodium et libérer les hydrocarbures ;

de décomposer le carbonate par acidification ;

d'oxyder le C_{libre} en CO₂ par le réactif liquide de Van Slyke ;

de distiller HCN après acidification de la solution de minéralisation.

Les divers gaz libérés (hydrocarbures et CO₂) sont balayés avec de l'hélium purifié, puis piégés dans une boucle refroidie par de l'azote liquide et enfin dosés par chromatographie en phase gazeuse.

La microdétermination du cyanure après distillation de HCN utilise une colorimétrie selon Weiner et Leiss (1).

Les limites inférieures de dosage pour $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ +hydrocarbures, Na_2CO_3 , C_{libre} et NaCN sont respectivement 10^{-3} , 10^{-1} , 2 et 10^{-2} $\mu\text{gC/gNa}$.

(1) Weiner et Leiss, *Metalloberfläche*, 1971, 25 (6), 1850.

(Laboratoire de chimie minérale appliquée, École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cédex)

13. Détermination des constantes de stabilité de complexes métalliques de la thiourée ou de l'ion thiocyanate dans la diméthylsulfone fondue,

par MM. J. Hennion, J. Nicole et G. Tridot

La diméthylsulfone fondue, solvant peu dissocié et peu solvatant, constitue un excellent milieu d'étude des réactions de complexation.

A force ionique constante (NaClO_4 à 2 M/l) la détermination des complexes et de leur constante de stabilité est obtenue par spectrophotométrie ultra-violette et par électrochimie.

Nous mettons en évidence la formation de $\text{Cu}(\text{TU})_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{TU})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{TU})_3^{2+}$ et $\text{Co}(\text{TU})_3^{2+}$ avec la thiourée et de $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$, $\text{Ni}(\text{SCN})_4^{2-}$, $\text{Fe}(\text{SCN})_4^{2-}$ et $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ avec l'ion thiocyanate.

Les espèces présentes en milieu fondu existent en solution aqueuse, mais les constantes de stabilité dans la diméthylsulfone fondue sont en général plus élevées que dans l'eau.

Les complexes thiocyanate ont le même spectre que les sels des mêmes cations dans le thiocyanate de potassium fondu, compte tenu de l'écart de température de travail des deux solvants.

(Laboratoire de chimie analytique, E.N.S.C.L., 59650 Villeneuve-d'Ascq)

14. Électrochimie dans le chlorure d'acétyle : étude des complexes chlorure et acétylium,

par M. C. Colin et Mme D. Bauer

Le chlorure d'acétyle est un solvant polaire, peu dissociant, de domaine d'électroactivité étendu.

Il est légèrement dissocié selon :



Il joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'ions chlorure et acétylium. Les propriétés des composés en solution dans le chlorure d'acétyle dépendent par conséquent de leur comportement vis-à-vis de Cl^- et CH_3CO^+ .

L'échange de ces ions entre « donneurs » et « accepteurs » a été étudié, un classement quantitatif des couples « accepteur-donneur » selon leur force est proposé sous la forme d'une « échelle de pCl », une valeur supérieure de la constante d'autodissociation a été calculée :

$$K_i \leq 10^{-18,3} \text{ mol}^{21} \text{ l}^{-2}.$$

(Laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de Paris, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05)

15. Utilisation du paramètre pCl pour la prévision des réactions dans SOCl_2 ,

par M. J. Bessière

La mise au point d'une électrode à chlore et d'une électrode d'argent, indicatrices de l'ion chlorure, a permis le classement quantitatif d'une série de donneurs et d'accepteurs de l'ion chlorure dans le chlorure de thionyle SOCl_2 comme solvant. A partir de l'échelle d'échange de l'ion Cl^- , il est possible d'étudier l'évolution des propriétés oxydo-réductrices du

solvant et d'interpréter l'attaque de nombreux métaux et la solubilité de nombreux oxydes.

(Laboratoire de chimie analytique, Université de Nancy, Case officielle 140, 54037 Nancy Cédex)

16. Étude par chromatographie en phase gazeuse de l'état physique et des propriétés de sorption de films de composés gras à la surface de solides poreux ou de liquides hydroxylés, par MM. G. Serpinet et G. Untz

Les théories de la chromatographie gaz-liquide souffrent en général d'une grave imperfection : le modèle de colonne chromatographique utilisé admet une certaine répartition de la phase stationnaire à la surface du support. Or, en fait, on peut se demander où est la phase stationnaire, dans quel état physique elle se trouve et si elle mouille réellement le support. Dans le but d'apporter une réponse partielle à ces questions, nous avons étudié le comportement de quelques phases stationnaires simples à longues chaînes grasses possédant ou non un groupe fonctionnel, à la surface de supports classiques solides et même de substrats liquides.

La méthode d'étude suivie représente un cas de chromatographie en phase gazeuse « inverse », dans laquelle les solutés utilisés (hydrocarbures et perfluorocarbures) constituent des indicateurs permettant de caractériser le comportement du système.

Les volumes de rétention spécifiques V_g ou par unité de masse du support V_s sont mesurés en fonction de la température dans des chromatographes à bain liquide pour différents taux généralement faibles, de phases stationnaires (colonnes très peu chargées). Les courbes obtenues mettent en évidence au voisinage du point de fusion de la phase stationnaire, l'existence de points de transformation bien définis caractéristiques de plusieurs phases distinctes (1 à 5), ces points de transformation ont été confirmés par analyse thermique différentielle (microenthalpimétrie) (6). L'interprétation de ces résultats montre la complexité de la phase adsorbée qui est susceptible de présenter de nombreux états physiques, distincts de l'état liquide normal, selon la nature de la surface (solide : silice, carbone, polyols — ou liquide : glycérine ou eau) sur laquelle elle est déposée. Elle conduit ainsi à mettre au point une nouvelle méthode d'étude des films de matériaux non volatils adsorbés sur diverses surfaces et également de ces surfaces elles-mêmes, ce qui peut présenter un certain intérêt en biologie ou en catalyse.

(1) J. Serpinet et J. Robin, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, 272, 1765.

(2) J. Serpinet, *J. of Chrom.*, 1972, 68, 9.

(3) J. Serpinet, *J. of Chrom.*, 1973, 77, 289.

(4) G. Untz et J. Serpinet, *Bull. Soc. Chim.*, 1973, p. 1591.

(5) G. Untz et J. Serpinet, *Bull. Soc. Chim.*, 1973, p. 1595.

(6) C. Daneyrolle, J. Serpinet, M. Troccaz et C. Eyraud, *C.R. Acad. Sci.*, 1973, 276, 129.

(Laboratoire de chimie industrielle et analytique 401, 20, avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne)

17. Chromatographie avec programmation de la pression du gaz vecteur. Théorie réalisée sans approximation et détermination rapide du temps de rétention, par MM. B. Devallez et J. M. Vergnaud

La théorie de la méthode a été élaborée en ne faisant pas apparaître l'hypothèse simplificatrice habituelle, à savoir que le régime de propagation est stationnaire. Ainsi, les valeurs du temps de rétention sont valables lorsque le régime est transitoire, et dans un domaine très large des paramètres : perméabilité de la colonne, vitesse d'élévation de la pression du gaz vecteur.

Les équations obtenues sont transcendantes, et elles ont été résolues à l'aide d'un ordinateur.

Les valeurs obtenues nous ont permis de représenter à l'aide d'une relation simple, la variation du temps de rétention d'un soluté en fonction des différents paramètres : facteur de rétention, pression à l'entrée de la colonne à l'instant de l'injection, perméabilité et longueur de la colonne, viscosité du gaz vecteur.

Enfin, nous avons pu construire un normogramme qui permet de façon très rapide d'une part de prévoir le temps de rétention en fonction des valeurs données à ces différents paramètres, d'autre part de déterminer les valeurs optimales de ces paramètres nécessaires pour obtenir un temps de rétention convenable. L'erreur relative due à l'emploi de ce normogramme n'est pas supérieure à 20 %.

(Laboratoire de chimie analytique, U.E.R. de Sciences, 23, rue du Dr P. Michelon, Université de Saint-Étienne, 42100)

Division de chimie organique

Communications

1. *Sur la possibilité d'existence de deux molécules aromatiques nouvelles contenant le cycle enneagonal : l'ennea-azulène et l'ennea-ferrocène, par MM. José Gayoso et Abdou Boucekkine*

Des considérations théoriques simples, basées sur la règle $4n + 2$ de Hückel, permettent de formuler une hypothèse selon laquelle, à tout composé conjugué pentagonal pourrait correspondre un composé ennéagonal homologue, possédant des propriétés physicochimiques semblables. Ce dernier serait formellement obtenu en remplaçant le cycle à cinq du composé pentagonal par un cycle à neuf membres. Les méthodes de Hückel, de Hückel autocohérente $\omega'\omega''\beta$ (MHAC $\omega'\omega''\beta$), SCF-II de Pople et la méthode CNDO/2, qui tient compte de tous les électrons de valence, ont été appliquées à deux séries d'hydrocarbures conjugués, supposés plans, contenant les cycles à cinq et neuf membres. Les grandeurs physicochimiques, théoriquement obtenues, indiquent, conformément à notre hypothèse, une nette similitude entre couples de composés pentagonaux et enneagonaux. A l'azulène et au ferrocène devraient donc correspondre deux molécules nouvelles, l'ennea-azulène et l'ennea-ferrocène, possédant des propriétés physicochimiques analogues. Un travail théorique reste cependant à faire, pour s'assurer de la planéité des conformations préférées.

Quelles que soient les réserves et la prudence nécessaires quant aux conclusions d'un travail théorique, au demeurant incomplet, il ne fait pas de doute que la synthèse d'un ennea-azulène et d'un ennea-ferrocène, répondant aux propriétés prévues, ouvrirait deux nouveaux chapitres, l'un dans la chimie des hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes, l'autre dans celle des composés Sandwich.

(Laboratoire de chimie quantique, Département de chimie, Faculté des Sciences d'Alger, Alger)

2. *La différence de comportement réactionnel des cations diazénium alkylés et phénylés, par MM. G. Cauquis *, B. Chabaud *, O. Chalvet ** et R. Constanciel ***

Les quelques cations diazénium de formule générale $(\text{XYN} = \text{NH})^+$ qui ont été obtenus et caractérisés en tant qu'espèces libres en solution ont un comportement réactionnel vis-à-vis des oléfines qui est totalement différent selon que X et Y sont tous deux des groupements alkyles ou bien un ou deux groupes phényles.

Ces cations dialkylés, d'une part, et mono ou diphenylés, d'autre part, n'étant pas obtenus ni par la même voie ni dans le même milieu, on montre que leurs dissemblances réactionnelles ne sont pas dues aux facteurs expérimentaux

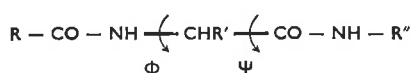
mais à la nature des substituants. Cette influence des substituants est établie dans le cas de la réaction avec la double liaison carbone-carbone isolée et avec les diènes conjugués.

Une interprétation de ces résultats est présentée sur la base du calcul de la répartition électronique entre les deux atomes d'azote.

(*Laboratoire d'électrochimie organique et analytique du Département de recherche fondamentale, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, BP 85, Centre de tri 38041 Grenoble Cédex et ** Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23, rue du Maroc, Paris 75019)

3. *Influence de l'autoassociation sur les conformations adoptées par des composés modèles dipeptidiques dissous dans un solvant organique inerte, par M. M. T. Cung, M. M. Marraud et M. J. Néel*

On a étudié, par spectrométrie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire, les conformations prises en milieu inerte (CCl_4) par des molécules modèles dipeptidiques de formule générale :



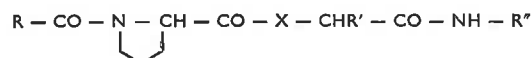
R, R', R'' étant des radicaux aliphatiques choisis dans la série Me, Et, iPr, iBu. Φ , Ψ étant respectivement les angles qui décrivent, selon les conventions usuelles, l'état rotationnel autour des liaisons $\text{NH} - \text{C}$ et $\text{C} - \text{CO}$ issues de l'atome de carbone médian.

Dans les solutions les plus diluées, où le soluté n'est pas auto-associé, on identifie deux conformères en équilibre. Le premier, désigné C_5 ($\Phi \neq \Psi \neq 180^\circ$) est stabilisé par une interaction intramoléculaire qui s'exerce entre les sites NH et CO adjacents au carbone asymétrique. Le second appelé C_7 équatorial ($\Phi = -75^\circ$, $\Psi = 50^\circ$) est une forme repliée par une liaison hydrogène qui s'établit entre les groupes CO et NH extrêmes. Lorsqu'on augmente la concentration, l'équilibre est déplacé en faveur de la conformation C_5 , celle-ci s'autoassociant plus facilement en donnant naissance à des agrégats dimères de structure bien définie.

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

4. *Conformations prises par des composés modèles tripeptidiques et depsitripeptidiques dissous dans un solvant organique inerte, par M. G. Boussard, M. M. Marraud et M. J. Néel*

On a étudié, par spectrométrie infrarouge, les conformations prises, en milieu inerte, par des molécules modèles de formule générale :



X = $-\text{NH}-$ (peptides) ou $-\text{O}-$ (depsipeptides).
R, R' = substituants aliphatiques R' = H, Me.

En opérant avec des solutions très diluées ($2 \cdot 10^{-4} \text{ M.l}^{-1}$) dans le tétrachlorure de carbone, afin d'éviter l'autoassociation du soluté, on a mis en évidence l'existence de deux conformères repliés qui sont stabilisés par une liaison hydrogène intramoléculaire qui s'établit entre les deux fonctions amide extrêmes.

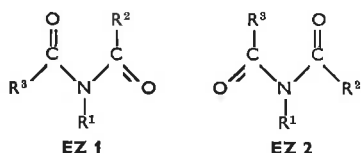
D'autres conformations apparaissent dans le cas particulier des modèles tripeptidiques.

L'importance relative de ces différentes structures dépend de la configuration des deux atomes de carbone asymétriques contenus dans l'enchaînement principal.

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

5. Conformations préférentielles de N-acylamides,
par Mme E. Laurent et Mme N. Pellissier

Les N-acylamides se présentent sous deux conformations de type **EZ1** et **EZ2** :



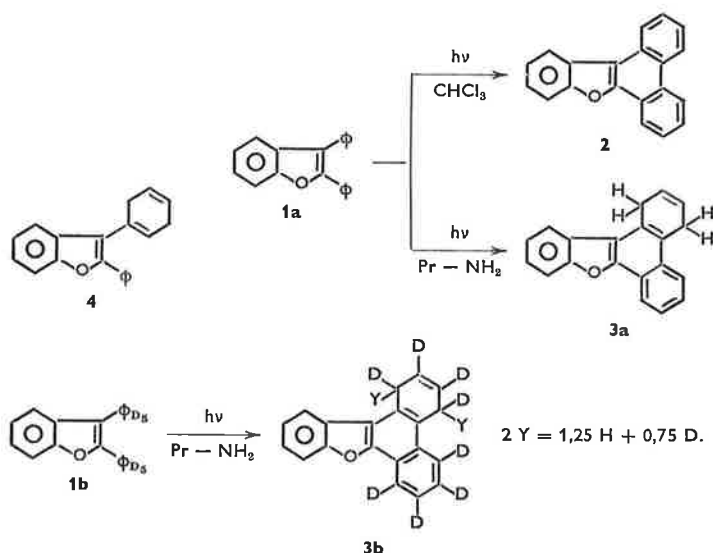
A l'aide des moments dipolaires et des spectres U.V., nous avons déterminé l'influence de la nature des groupes R^1 , R^2 et R^3 sur les conformations de trois séries de N-acylamides [1] $R^2 = R^3 = CH_3$, R^1 variable, 2) $R^1 = s-C_4H_9$, $R^2 = CH_3$, R^3 variable, 3) $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$, R^3 variable].

Seuls le N-méthyl diacétamide et le N-phényl diacétamide ont une conformation plane. Dans les autres produits, les conformations sont gauches et les deux liaisons $C=O$ sont situées d'un même côté du plan $C-N-C$. La position de l'équilibre entre les deux conformations **EZ1** et **EZ2** est également discutée.

(Laboratoire de chimie organique III, Université Lyon I, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne)

6. Effet de solvant lors de la photocyclisation du
diphényl 2-3 benzo(b)furanne,
par M.M. A. Couture, A. Lablache-Combier et H. Ofenberg

Irradié dans un solvant tel que l'éther, l'éthanol, le chloroforme ou la triéthylamine, le benzo(b)furanne, conduit à **2** alors que dans la propylamine et dans $PrND_2$ c'est le composé dihydro **3a** qui est obtenu. **3a** ne se forme pas par photoréduction de **2** et **4** n'est pas le produit primaire de la réaction. **1b** irradié dans la propylamine est cyclisé en **3b**. Il y a donc incorporation d'hydrogène provenant de la chaîne alkyle de la propylamine. L'action des radicaux sur la propylamine est du même type que sur les autres solvants utilisés ; par contre c'est le seul de ces solvants dans lequel peuvent être effectuées les réductions de Birch.

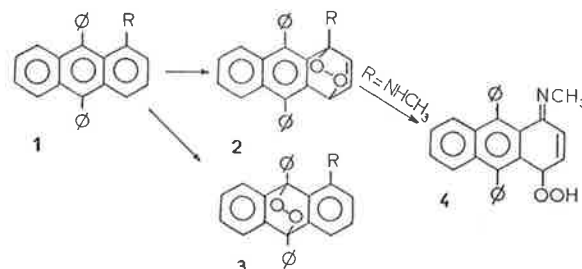


Ce travail prouve que, lors d'une réaromatisation, les hydrogènes du composé dihydro sont relâchés sous une forme réductrice et non radicalaire.

(Laboratoire de chimie organique physique, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36, 59650 Villeneuve d'Ascq)

7. Effet des substituants sur la photooxygénation des
dérivés anthracéniques : cas du méthylamino-1
diphényl-9,10 anthracène.

par MM. J. Rigaudy et A. Defoin



a $R = OCH_3$
b $R = NHCH_3$
c $R = N(CH_3)COCF_3$

Dans la série du diphényl-9,10 anthracène, l'introduction de substituants en position 1 peut avoir un effet déterminant sur l'orientation de la photooxygénation. Ainsi, avec OCH_3 , **1a**, on obtient les deux types d'endopéroxydes **1,4 2a** et **9,10 3a** (1).

Avec $NHCH_3$, la fixation de l'oxygène s'effectue exclusivement en **1,4** comme avec le groupement $N(CH_3)_2$ (2) ; toutefois, le composé que l'on isole n'est pas l'endopéroxyde **2b** mais un hydroperoxyde secondaire instable **4**.

En revanche, l'amide trifluoroacétique **1c** se photooxyde uniquement en *méso* et conduit à deux endopéroxydes de type **3c** qui constituent un exemple intéressant d'atropisomérisation. Par hydrolyse ces deux peroxydes fournissent un composé unique, l'endopéroxyde *méso* **3b**, qui n'est pas accessible par photooxygénation de l'amine correspondante **1b**.

(1) J. Rigaudy, F. Gobert et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **274**, série C, 541.

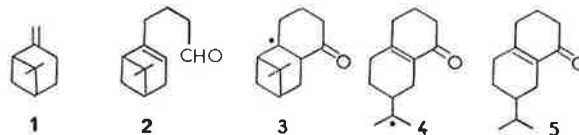
(2) J. Rigaudy, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, **271**, Série C, 1258.

(Laboratoire de recherches de l'E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231, Paris Cédex 05.)

8. Réactions radicalaires d'aldéhydes éthyléniques,
par M. M. Chatzopoulos et M. J. P. Montheard

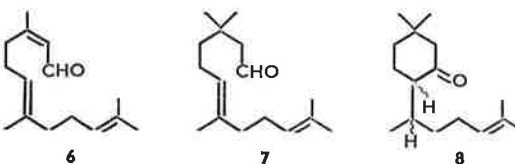
Certains aldéhydes éthyléniques subissent une cyclisation en présence de radicaux libres issus de la décomposition de peroxydes organiques. Cette réaction a été appliquée à 2 aldéhydes dérivés de monoterpènes et sesquiterpènes.

a) Le diméthyl 66 bicyclo [311] heptène 2, *n*-butyraldéhyde 2,2 préparé par fixation de l'acroléine sur le β -pinène 1



est transformé en cétone **5** par chauffage à 135 °C en présence de peroxyde de di-*t*-butyle. Cette cétone résulte de l'ouverture du radical intermédiaire **3** en radical mésomère **4**. Des ouvertures analogues ont été observées lors de réactions radicalaires d'addition sur l'hydrocarbure **1** en présence de peroxydes ou de lumière ultraviolette.

b) à partir du Farnésal **6** (Isomères E et Z) on prépare l'aldéhyde **7** par action du complexe CH_3Li/ICu



La réaction radicalaire effectuée dans des conditions

analogues à l'exemple précédent permet de caractériser la cétone **8**, produit de monocyclisation avec formation exclusive de cyclohexanone.

(U.E.R. de Sciences, Université de Saint-Étienne, 23, rue du Dr P. Michelon, 42100 Saint-Étienne)

9. Réactivité comparée d'espèces engendrées chimiquement et électrochimiquement, par Mme E. Laurent, M. P. Mison, M. M.M. Thomalla

Les ions acétonitrilius peuvent être engendrés aussi bien par oxydation anodique d'acides carboxyliques que par réaction de Ritter dans l'acétonitrile.

Ces deux réactions ont été étudiées sur le système cyclopropylcarbinyle-cyclobutyle-allylcarbinyle. Les résultats obtenus s'interprètent par une isomérisation d'ions nitrilius.

La comparaison entre électrolyse et réaction de Ritter permet de préciser dans cette dernière le mécanisme de passage de $R-OH_2^+$ à l'ion acétonitrilium.

(Laboratoire de chimie organique III, Université Lyon I, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne)

10. Électrooxydation de dérivés halogénés en série adamantane, par Mlle F. Vincent, MM. R. Tardivel et P. Mison

L'électroactivité de la liaison carbone-halogène (Br, I) du substrat adamantyl-2 a été étudiée.

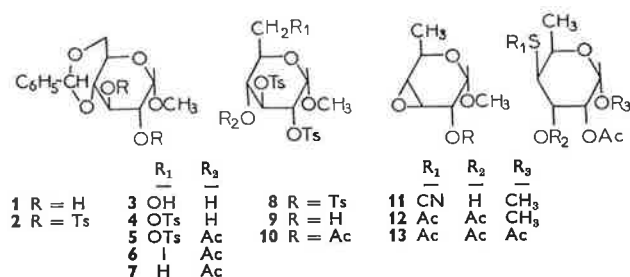
Lorsque l'halogène est l'iode, l'oxydation de la liaison C_2-I est toujours observée quelle que soit la position du ou des substituants méthyle portés par le substrat. Par contre, lorsque l'halogène est le brome, nous observons une compétition entre l'oxydation des liaisons C_2-Br et $C-H$ (tête de pont).

Électroactivité et réactivité chimique semblent donc comparables.

(Laboratoire de chimie organique III, Université Lyon I, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne)

11. Synthèse en série didésoxy-4,6 thio-4 gulose, par Mme R. A. Boigegrain et M. B. Gross

On présente une synthèse multistade du composé du titre à partir du méthyl- α -D-glucopyranoside. Ce dernier est transformé par une suite de blocages et de déblocages (**1** à **8**) en l'intermédiaire clé **8**. Ce n'est qu'après avoir coupé, par voie photochimique, la fonction sulfonate en C-2 de **8** que l'on procède à l'ouverture de l'époxyside **10** par SCN^- . Elle conduit en majorité à la configuration gulo **11**.



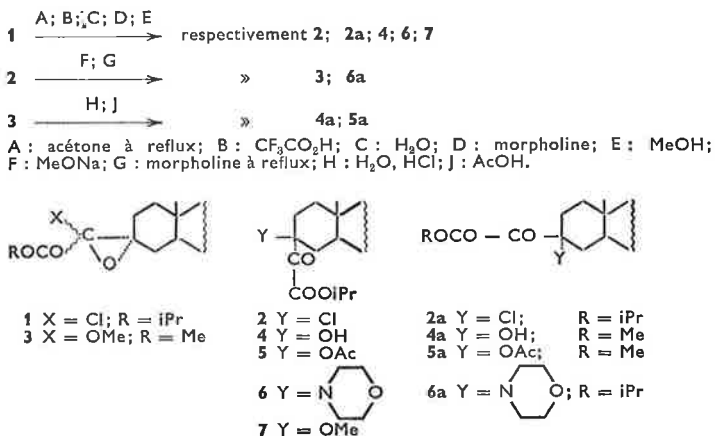
La réduction par le zinc en milieu acétique conduit à **12**. Enfin, une acétylolyse (**13**) puis l'action du méthylate de sodium en quantité catalytique permettent l'accès au sucre libre.

(Université de Nancy I, Laboratoire de chimie organique III, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cédex)

12. Méthode d'oxalation fonctionnalisante stéréosélective de dérivés carbonylés, par MM. J. Amos et B. Castro.

Dans des conditions précises de réaction, la cholestanone réagit sur l'énolate potassique du dichloroacétate

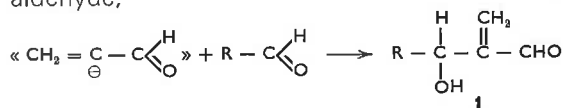
d'isopropyle pour donner un époxyde α chloré unique **1**. La transposition thermique de **1** conduit au chloro-céto ester unique **2** qui permet d'atteindre **3** par action du méthylate de sodium. **1**, **2**, **3** obtenus pratiquement quantitativement à partir de la cholestanone, sont les intermédiaires clés pour l'obtention stéréosélective de dérivés oxalylés α fonctionnels. Les réactions à partir de **1** sont résumées dans le schéma suivant :



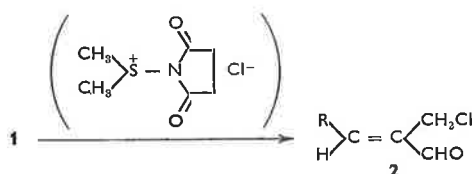
(Université de Nancy I, Laboratoire de chimie organique II, 54 Nancy)

13. Synthèse stéréospécifique de doubles liaisons trisubstituées fonctionnalisées. Synthèse du ($\pm$) E Nuciférol, par MM. J. C. Depezay et Y. Le Merrer

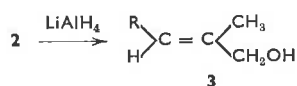
La nouvelle méthode de synthèse stéréospécifique de doubles liaisons trisubstituées fonctionnalisées décrite, fait intervenir d'une part, une réaction formelle d'aldolisation dirigée du carbéniate de l'acroléine sur un aldéhyde,



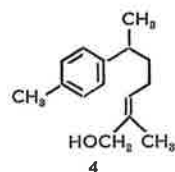
d'autre part, une transposition allylique stéréospécifique effectuée sur les β -hydroxy α -méthylène aldéhydes **1** et conduisant aux oléfines **2**.



Par réduction à l'aluminohydride de lithium des aldéhydes **2**, on obtient l'alcool **3**.



Cette méthode est utilisée pour préparer le ($\pm$) E Nuciférol **4**.

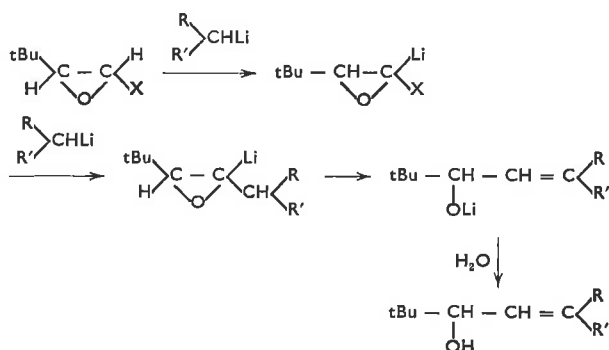


(Laboratoire de chimie organique de synthèse, Université Paris VI)

14. Mise en évidence d'un époxyde lithié à caractère carbénoïde, par Mlle H. Molines et M. C. Wakselman

Dans les solvants peu basiques, les halogéno-1 tertibutyl-2 époxydes conduisent, par action des organolithiens, à des alcools allyliques. Un époxyde lithié

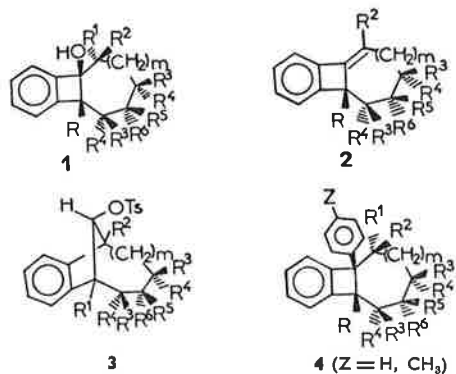
intermédiaire, présentant un caractère carbenoïde, a été mis en évidence par deutériation et acylation.



(C.N.R.S., CERCOA, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais)

15. Réactivité des tricyclo[6,n,0,0^{2,7}]triènes-2,4,6 ols-1 en milieu acide,
par MM. M. S. Mourad et P. Caubère

Divers alcools benzocyclobuténiques 1 soumis à l'action de l'acide paratoluène sulfonique (A.P.T.S.) dans le benzène ou le toluène à reflux conduisent, suivant les cas, aux produits 2, 3 et 4.

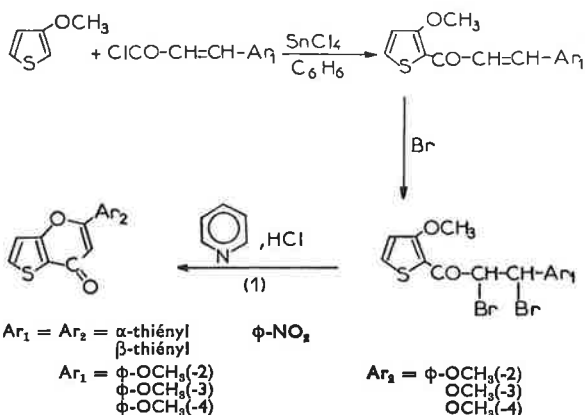


Les mécanismes intervenant au cours de l'action d'un acide sur ce type d'alcool, seront discutés. L'application de ces réactions à quelques alcools polycycliques sera décrite.

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

16. Synthèse de composés de type « chromones » en série thiophénique,
par MM. G. Henrio, J. Morel, P. Pastour

En série benzénique de nombreux travaux ont eu pour objet la synthèse de flavones, facilités par le fait que le groupement « hydroxy » est stable. En série hétérocyclique, les équivalents de l'aldéhyde salicylique est de l'ortho-hydroxy acétophénone ont des propriétés chimiques différentes de celles de leurs homologues benzéniques, aussi nous avons dû choisir le schéma réactionnel suivant :



Une généralisation de cette méthode est la synthèse de composés du type « xanthone ».
Nous avons également étendu ces réactions à la synthèse des thiéno[-3,2-b]thio-1-aryl-2 pyrannone-4 [avec Ar = φ, φNO₂ (3), φ OH (4)]

(1) R. Royer, P. Demerseman, G. Colin et A. Cheutin, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, p. 4090.

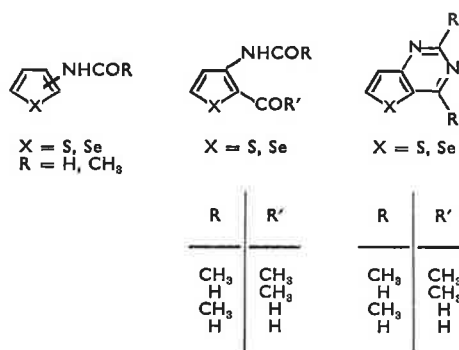
(Laboratoire de chimie organique des hétérocycles, U.E.R. Sciences, 76130 Mont Saint-Aignan)

17. Synthèses de sélénolo- et thiéno-[3,2-d] pyrimidines,
par MM. G. Ah-Kow, C. Paulmier et P. Pastour

Les acétamido- et formamido- thiophènes et sélénophènes ont été synthétisés. Différentes voies d'accès sont envisagées.

Les dérivés de substitution en position 3 sont acylés et formylés exclusivement en 2. Les composés 2 traités par l'ammoniac en présence de formiate d'ammonium conduisent à la formation du cycle pyrimidinique. La thiéno-[3,2-d] pyrimidine a déjà été préparée à partir d'autres dérivés du thiophène (M. Robba, J. M. Lecomte et M. Cugnon de Sevrécourt, *Bull. Soc. Chim.*, 1970, p. 3630).

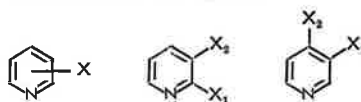
Le processus utilisé ne comporte que trois étapes et le rendement global est voisin de 40 %.



(Laboratoire des hétérocycles, U.E.R. Sciences, 76130 Mont Saint Aignan)

18. Réactions du butyllithium avec des halogéno-pyridines,
par MM. Mallet, F. Marsais, G. Queguiner et P. Pastour.

Nous avons étudié les réactions du butyllithium avec des mono halogéno pyridines et des dihalogéno pyridines substituées en ortho.

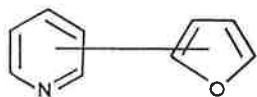


Les organolithiens formés soit par métallation soit par échange halogène-métal sont identifiés par réaction avec quelques réactifs électrophiles (cétones, brome, chlorotriméthylsilane, eau lourde, etc...). Ces réactions présentent un intérêt pour la synthèse de nouveaux dérivés pyridiniques. Nous proposons quelques mécanismes pour interpréter ces résultats expérimentaux.

(Laboratoire de chimie organique de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen et de l'Institut Scientifique de Haute-Normandie, 76 Mont Saint Aignan)

19. Synthèse et étude de pyridyl-furannes,
par MM. P. Ribéreau, G. Nevers, G. Queguiner et P. Pastour

Nous décrivons la synthèse de cinq pyridyl-furannes. Quelques-unes de leurs propriétés sont envisagées.



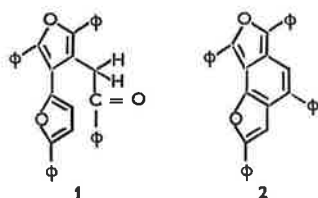
(Laboratoire de chimie organique, Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen et Institut Scientifique de Haute-Normandie, 76 Mont Saint Aignan)

20. Nouveau type de cycloaddition donnant accès à un furoisobenzofuranne, par MM. G. Freslon et Y. Lepage

Le dibenzoyl-1,4 butadiène-1,3 donne avec le transdibenzoyléthylène, une réaction de cycloaddition avec participation d'un benzoyle conduisant à un composé bifurylique 1.

Ce dernier se cyclise très facilement en un furoisobenzofuranne 2 (le premier de sa série) dont la structure a été démontrée par synthèse.

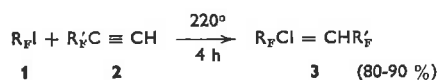
Quelques propriétés de ces composés ont été étudiées.



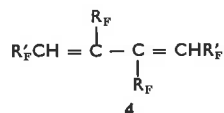
(Laboratoire de chimie organique A, U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles, 123, rue Albert Thomas, 87 Limoges)

21. Bis (perfluoroalkyl)-1,2 iodo éthènes : préparation et duplication en tétrakis (perfluoroalkyl) 1,2,3,4 butadiènes-1,3, par action du cuivre, par MM. M. Le Blanc, G. Santini, F. Jeanneaux et A. Cambon

Les bis (perfluoroalkyl)1,2 iodo éthènes 3 ont été préparés par addition thermique des iodo-1 perfluoro alcanes 1 sur des perfluoroalkyl éthynes 2 selon :



Les composés de type 3 réagissent avec le cuivre pour conduire aux tétrakis (perfluoroalkyl)-1,2,3,4 butadiènes-1,3 (4)



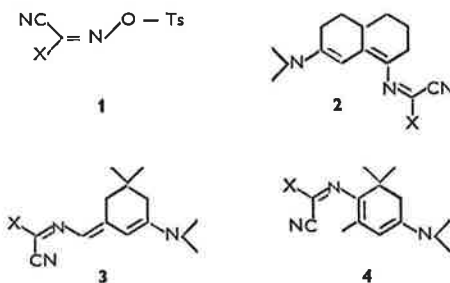
Leur structure sera discutée. Ces composés présentent des propriétés physiques intéressantes comme transporteurs de gaz dissous.

(Département de chimie, I.M.S.P. Parc Valrose, 06034 Nice Cédex)

22. Synthèse et structure de système aza-2 triéniques, par MM. A. Christen et J. P. Fleury

L'action des dérivés isonitrosomaloniques p. toluène sulfonylés 1 sur les diéneamines conduit essentiellement à une attaque de la position δ et à la formation de systèmes aza-2 triéniques. Ainsi les morpholino et pyrrolidino diéneamines de la $\Delta^{1,8a}$ octalone-2 conduisent aux azatriènes 2, celles de l'isophorone aux azatriènes 3 et 4. Ces composés sont colorés (λ_{max} compris entre 530 et 570 nm, coefficient d'extinction ϵ voisin de 10^5). Leur structure (substitution en δ de la diéneamine de départ, configuration *cis-trans-s-trans* pour les dérivés 2,

trans-trans-s-trans pour les dérivés 3 et *trans-trans-s-cis* pour les dérivés 4) est établie sur la base des données spectrales (RMN, IR et UV).



(Ts = $p\text{-CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 -$, X = CN, COOR, $\text{N} =$ morpholino, pyrrolidino.)

(École Supérieure de Chimie, Laboratoire de chimie organique générale, 3, rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cédex)

23. Étude de la résistance de bactéries appelées « Moraxella » aux antibiotiques aminosidiques, par M. F. Le Goffic et Mlle A. Martel

Des bactéries appelées Moraxella et isolées en milieu hospitalier ont acquis une résistance importante à la kanamycine, au BBK 8 et à la tobramycine. Le mécanisme de cette résistance sera étudié. Les méthodes utilisées pour purifier et caractériser l'enzyme responsable de cette inactivation seront décrites, la structure des produits inactivés sera également précisée.

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

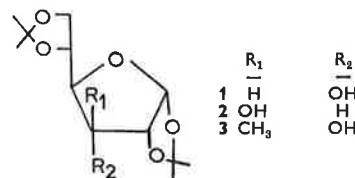
24. Problèmes posés par la chromatographie d'affinité des β -lactamases, par MM. R. Labia, F. Le Goffic et Mme J. Andrillon

La chromatographie d'affinité est une technique de choix dans la purification des enzymes. Les β -lactamases, qui sont les enzymes qui hydrolysent les pénicillines et céphalosporines, peuvent également être purifiées par cette technique. Cependant devant la grande variété des lactamases produites par les bactéries résistantes à ces antibiotiques, il n'est pas possible d'avoir de colonne d'affinité utilisable pour toutes les enzymes. L'influence de la nature de l'inhibiteur fixé sur la colonne sera discutée,

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

25. Observations sur l'induction asymétrique par des alcoolates au cours d'une condensation d'un Grignard sur une cétone, par MM. J. C. Ziegler et B. Gross

On étudie l'induction asymétrique obtenue lors de la condensation des organomagnésiens CH_3MgX (X = Cl, Br, I, CH_3), préalablement traités par un défaut de furannoses (1, 2, 3) ne portant qu'un seul hydroxyle libre, avec la phénylcyclohexylcétone.



L'induction asymétrique, peu sensible à la concentration, à la température et à la durée de l'addition, peut s'élever

jusqu'à 65 %. La nature du solvant n'est pas sans influence et, surtout, l'on peut obtenir l'un ou l'autre des deux énantiomères) en fonction de la nature de X [(R) — (+) si X = Br et (S) — (—) si X = CH₃]. Ces résultats impliquent certaines conséquences générales sur le mécanisme de l'addition des organomagnésiens sur les cétones.

(Université de Nancy I, Laboratoire de chimie organique III, Case Officielle 140, 54038 Nancy Cédex)

26. Labilité de la liaison platine-oléfine dans des complexes du type *trans*-[PtCl₂(oléfine)(pyridine)], par MM. D. Mansuy, J. C. Chottard et J. F. Bartoli

La réaction de substitution de l'oléfine coordonnée, dans des complexes du type *trans*-[PtCl₂(oléfine)(pyridine)], par une pyridine, a été étudiée. La vitesse de cette réaction diminue avec l'accroissement de l'encombrement stérique des pyridines utilisées : pyridine, γ picoline > quinoléine $\gg$ lutidines-2,4 et 2,6; collidine. Nous avons montré que, dans tous les cas où il se forme, le nouveau complexe dipyridinique obtenu a la structure *trans*. Nous comparerons divers mécanismes permettant d'interpréter sa formation.

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

27. Empoisonnement sélectif de catalyseurs métalliques, par M. J. Barbier, Mme G. Leclercq et M. R. Maurel

On a mesuré l'activité de divers catalyseurs Pt-alumine pour les réactions d'hydrogénation du benzène, d'hydrogénolyse du cyclopentane en *n*-pentane et d'échange du benzène avec le deutérium. La première réaction se produit sur toute la surface du métal (réaction dite facile). Les deux autres se font sur des sites spéciaux (réactions dites « exigeantes ») et ces sites sont différents pour chacune des deux réactions. On a traité ces catalyseurs par SO₄²⁻, H₂S, SO₂ et le S élémentaire. Alors que les trois premiers poisons ralentissent de la même façon les trois réactions, le S élémentaire agit peu sur la vitesse d'échange et diminue très fortement l'hydrogénolyse. Le soufre est donc un poison sélectif qui s'adsorbe préférentiellement sur les sites actifs responsables de l'hydrogénolyse. On a étudié une série d'autres poisons organiques ou minéraux : la plupart d'entre eux sont non sélectifs. Certains agissent comme le soufre. D'autres s'adsorbent au contraire sélectivement sur les sites catalytiques responsables de l'échange.

(Laboratoire de catalyse organique, E.R.A. au C.N.R.S., Université de Poitiers)

28. Recherches sur l'aminocraquage des cétones et imines à longue chaîne, par MM. J. Giraud et B. Blouri

En phase gazeuse et en présence de catalyseurs bifonctionnels à base d'oxyde de chrome sur alumine ou silice, l'aminocraquage des cétones, telles que l'heptanone-2, en présence de l'ammoniac fournit, entre 440-480°, de l'acétonitrile, du capronitrile et des mélanges d'oléfines. Dans ces conditions opératoires, les cétones de masses moléculaires plus élevées, telles que l'hexadécane-4 ou la triodécane-7, aboutissent surtout aux produits lourds de polycondensation. L'aminocraquage thermique de ces dernières cétones, en phase liquide, donne également des mélanges riches en nitriles, tandis que par voie catalytique, on observe un important craquage non sélectif de la chaîne hydrocarbonée. Le craquage purement thermique, en présence d'ammoniac, d'imines substituées, telle que le N-isopropyl imino-2 heptane, ou non substituées, telle que l'imino-2 heptane, est plus sélectif que le craquage en

présence des catalyseurs bifonctionnels. Discussion des résultats.

(Centre d'études et de recherches de chimie organique appliquée, C.N.R.S., 2 à 8 rue Henry-Dunant, 94320 Thiais)

29. Some applications of highly basic media, par J. R. Jones.

Highly basic media may be employed to dramatically increase the rates of many chemical reactions and in this way provide a means of studying :

- a) Rate-equilibria correlations.
- b) Kinetic hydrogen isotope effects.
- c) The acidities of very weak acids.

(University of Surrey)

Division de chimie physique et chimie minérale

Conférence

A chemistry of high oxidation states ; salts of rare gas cations, O₂⁺ and C₆F₆⁺, par M. Neil Bartlett

Certain transition-metal hexafluorides (e.g. PtF₆ and RhF₆) spontaneously oxidize molecular oxygen and xenon at ordinary temperatures and pressures (e.g. O₂ + PtF₆ → O₂⁺ PtF₆⁻). The unusual cations so produced (e.g. O₂⁺ and XeF⁺) can also be stabilized by non-transition element hexafluorides such as AsF₆⁻ and SbF₆⁻. The O₂⁺, XeF⁺ and KrF⁺ salts are also powerful oxidizers and examples of their utility in generating other unusually high oxidation state species will be discussed. A particular example is the high yield synthesis of C₆F₆⁺ salts : O₂AsF₆⁻ + C₆F₆ → C₆F₆⁺AsF₆⁻ + O₂.

Communications

1. Complexes penta et tétracoordinés du bromure de cobalt II (d⁷) avec la triméthylphosphine, par MM. M. Zinoune, M^{me} M. Dartiguenave et M. Y. Dartiguenave

Deux nouveaux complexes métalliques : Co^{II}Br₂{P(CH₃)₃}₂ tétracoordiné et Co^{II}Br₂{P(CH₃)₃}₃ pentacoordiné ont été synthétisés et caractérisés. Ce sont des complexes moléculaires. Ils sont très labiles et facilement décomposés par les solvants organiques.

Leurs spectres électroniques ont été déterminés de 5 000 à 50 000 cm⁻¹ à l'état solide et en solution, à température ordinaire et à basse température. L'attribution des différentes transitions électroniques et vibrationnelles nous permettent de montrer que CoBr₂{P(CH₃)₃}₂ possède la stéréochimie du pseudo tétraèdre tandis que CoBr₂{P(CH₃)₃}₃ présente celle d'une *cis*-bipyramide trigonale comme le complexe analogue du nickel II.

(Laboratoire de chimie minérale physique, Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg)

2. Les peroxocomposés du tantale, par MM. J. Y. Calves et J. E. Guerschais

L'instabilité des espèces heptacoordinées est souvent due à des répulsions coordinat-coordinat importantes, à des liaisons faibles et à une énergie de stabilisation par le champ cristallin insuffisante. Cependant le coordinat peroxy est lié à des éléments de transition de telle manière à obtenir cette coordination. En solution on a généralement des phénomènes d'échange bien qu'à l'état solide on observe soit une forme bipyramidale pentagonale (a), soit un octaèdre avec un coordinat sur une face (b), soit un prisme

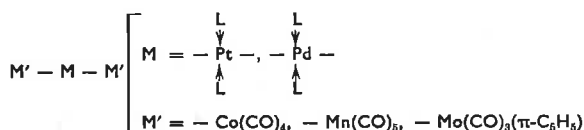
trigonal additionné d'un coordinaat sur une face rectangulaire (c) ou un prisme à bases carrée et triangulaire (d).

Si les barrières d'énergie conformationnelle sont relativement petites pour passer d'une géométrie à l'autre, aucun phénomène d'échange n'a été détecté en solution avec les peroxotantalates. Une rigidité stéréochimique est en accord avec la proposition de R. J. Gillespie qui considère un complexe $\{M(O-O)_4\}^{n-}$ sous la forme d'un pseudotétraèdre aplati. Dans les composés que nous décrivons qui ne comptent qu'un seul groupement O_2^{2-} , on aurait alors un comportement analogue à un pseudo-octaèdre bien que les études spectroscopiques montrent l'existence de deux liaisons entre le métal et O_2^{2-} . Pour les ions $\{Ta(O-O)F_4(OH_2)\}^-$ et $\{Ta(O-O)F_5\}^{2-}$, les spectres R.M.N. (^{19}F) sont en faveur d'une symétrie C_{2v} suivant (c) déformé. Pour les anions $\{Ta(O-O)F_3(AB)\}^-$ (AB groupe chélatant), (a) est plus approprié. Bien que le mécanisme de passage (c) — (a) ne soit pas démontré, on s'aperçoit qu'une simple torsion du groupement $M(O_2)$ permettrait de l'expliquer.

(Laboratoire de chimie minérale, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest-Cédex)

3. Complexes linéaires de l'or (I) à liaisons métal-métal, par MM. P. Braunstein et J. Dehand

Notre étude (1) des composés des complexes de coordination à liaisons métal-métal linéaires entre le palladium (II) ou le platine (II) (M) et un autre métal de transition (M') nous a conduit à des enchaînements triatomiques linéaires du type



Nous avons étendu cette étude au cas où M représente Au(I), ce qui conduit à des sels du type $(C_2H_5)_4N^+ (M' - Au - M')^-$.

On obtient ces dérivés par action des anions carbonylmétallates sur les halogénures d'Au(I) (2) $(X - Au - X)^-$ en solution dans le tétrahydrofurane à $-79^\circ C$.

L'étude infra-rouge de ces complexes dans la région $\nu(CO)$ entre 1 800 et 2 000 cm^{-1} et $\nu(M - M')$ entre 170 et 200 cm^{-1} , se révèle intéressante par la comparaison qu'elle permet avec les résultats obtenus sur les complexes d^8 précités du Pt(II) et du Pd(II) ainsi que du Hg(II), complexes d^{10} isoélectroniques de ceux de l'Au(I) nouvellement préparés.

Nous discuterons de la variation des fréquences de vibration asymétrique métal-métal en fonction du degré d'oxydation et de l'indice de coordination du métal central pour chacun des anions carbonyl-métallates utilisés.

(1) P. Braunstein et J. Dehand, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1972, p. 164.

(2) P. Braunstein et R. J. H. Clark, *J.C.S. Dalton*, 1973, p. 1845.

(Laboratoire de chimie de coordination du L.A. 134, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal 67000 Strasbourg)

4. Étude en solution aqueuse des complexes cuivriques hydroxylés d'amines pyridiniques, par MM. Y. Couturier et C. Petitfaux

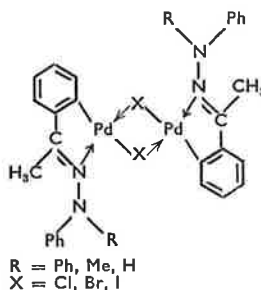
En plus des complexes du type CuA_m^{2+} existants en milieu acide et neutre, la 2-aminométhylpyridine et la 2-(2-aminoéthyl) pyridine (A sous la forme neutre) forment en milieu alcalin plusieurs complexes cuivriques hydroxylés solubles. Leur composition et leur degré de

condensation en ion métallique varient à la fois avec le pH et l'excès de complexant introduit. Les différentes espèces mises en évidence par protométrie, spectrophotométrie d'absorption et polarographie sont $CuA_m(OH)_p^{(2-p)+}$ avec m et p égaux à 1 ou 2 ainsi que $Cu_2A_2(OH)_2^{2+}$. Leurs constantes de formation sont comparées à celles des complexes analogues formés par d'autres complexants pyridiniques ou linéaires.

(Laboratoire de chimie de coordination, Faculté des Sciences de Reims, BP 347, 51062 Reims Cédex)

5. Étude spectroscopique de nouveaux dérivés cyclopalladés, par MM. J. Dehand, M. Pfeffer et M. Zinsius

Nous décrivons une méthode de synthèse originale des composés cyclopalladés « dimères » :



Par action de différents coordinaats nucléophiles (pyridine, phosphines, bidentates, halogénures...) nous avons préparé divers types de composés « monomères » : neutres, anioniques, cationiques où la liaison $Pd^{\sigma} - C$ est maintenue. Nous présentons une étude infra-rouge et R.M.N. du proton des différents composés. Dans le cas où R = H, il nous est possible de corréler la fréquence de la vibration γ_{N-H} au déplacement chimique du proton lié à l'azote.

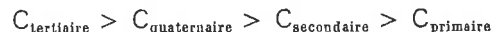
(Laboratoire de chimie de coordination du L.A. 134, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal 67000 Strasbourg)

5 bis. Étude systématique de l'oxydation photocatalytique des alcanes. Corrélations entre la structure et la réactivité. Schéma réactionnel,

par MM. N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet et S. J. Teichner.

L'oxydation photocatalytique de seize alcanes est effectuée dans un réacteur dynamique différentiel, à la température ambiante, en présence d'un bioxyde de titane soumis à un rayonnement ultraviolet.

Dans ce travail, il est montré que la structure d'un alcane influe sur sa réactivité, les molécules possédant un ou plusieurs atomes de carbone tertiaires étant les plus réactives. De même, la sélectivité en produits d'oxydation partielle (cétones essentiellement) varie selon la structure de l'alcane. Les réactivités des différents atomes de carbone au sein d'une même molécule se classent comme suit :



Un schéma réactionnel est proposé où des alcools sont les premiers produits formés.

(Institut de Recherches sur la catalyse, 69100 Villeurbanne, et Université Claude-Bernard, Lyon)

6. Sur l'adsorption du CO_2 sur des adsorbants microporeux. Comparaison à l'adsorption de SO_2 , par M. K. Tomków, Mmes T. Siemieniowska et A. Baldyga * MM. H. Guérin, Y. Grillet et Mlle M. François **

La théorie B.E.T. utilise, pour l'évaluation des aires de surface des solides poreux, un domaine de pression relative

où l'adsorption multimoléculaire ne permet pas de l'appliquer au cas d'absorbants microporeux (rayon des pores inférieur à 15 Å). C'est pourquoi Dubinin, étudiant la texture de charbons actifs, préconise de substituer à l'ancien concept d'adsorption multicouche (B.E.T.) celui d'adsorption volumique, faisant intervenir les deux grandeurs caractéristiques fondamentales : volume W_0 des micropores et masse volumique de la phase adsorbée en remplacement de : surface spécifique et encombrement superficiel moléculaire. Ainsi, l'analyse des isothermes d'adsorption de gaz, au moyen de l'équation de Dubinin-Radushkevich-Polanyi, conduit, pour un même solide microporeux, à une valeur unique de W_0 . Cependant, l'adsorption de CO_2 entre 273 et 298 K, telle que la conçoivent Lamond, Marsh et Siemieniowska, fournit parfois des valeurs de W_0 différentes de celles obtenues avec d'autres adsorbats, comme SO_2 par exemple. Pour expliquer ce phénomène, Toda, Yuki et Toyoda envisagent une variation de la densité du CO_2 en phase adsorbée résultant de la nature de l'adsorbant.

Nous montrons, quant à nous, que ces résultats anormaux s'expliquent aisément en admettant que CO_2 , contrairement aux autres adsorbats, présente la particularité de s'adsorber superficiellement en formant une monocouche sur la paroi des micropores.

Le dioxyde de carbone serait un adsorbat spécifique, permettant, dans certains cas, d'évaluer l'aire de surface d'un adsorbant microporeux. L'étude comparée des adsorptions de CO_2 (ad. superficielle) et de SO_2 (ad. volumique) peut donc être une méthode pour mettre en évidence la distribution poreuse d'un adsorbant microporeux.

(*Instytut Chemii i Technologii Nafty i Wegla Politechniki Wroclawskiej, Wroclaw, Pologne et **Laboratoire de chimie des gaz et des combustibles, Bâtiment 414, Université Paris XI, 91405 Orsay, France)

7. Traitement numérique de la réduction d'un oxyde poreux, par MM. Le Corre et J. Foct

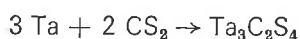
La méthode proposée est destinée à rendre compte numériquement de la réduction d'un milieu poreux d'oxyde par un gaz.

Dans une approche simplifiée, dont les conséquences sont cependant susceptibles d'être confrontées aux résultats expérimentaux, la réduction déterminée par deux termes : un coefficient de diffusion P qui caractérise les transferts gazeux et un terme de réactivité chimique R . Le traitement numérique sur ordinateur permet de s'affranchir de l'hypothèse du régime permanent et autorise l'étude de phénomènes transitoires ; ce qui a pour principal avantage de supprimer des conditions aux limites délicates à préciser. Il est possible en outre de traiter des cas de réduction à contre courant de type industriel.

Les calculs sont appliqués à la réduction d'oxydes de fer par des mélanges gazeux réducteurs et les résultats confrontés aux observations micrographiques du front de réduction.

8. La réaction du tantale avec le disulfure de carbone gazeux. Étude cinétique de la formation d'un sulfocarbure nouveau, par MM. A. Galerie, M. Caillet et J. Besson

Parmi les différentes réactions entre les métaux et le disulfure de carbone gazeux, celle relative au tantale a particulièrement retenu notre attention. Elle nous a, en effet, permis d'obtenir un composé nouveau auquel nous avons attribué la formule $\text{Ta}_3\text{C}_2\text{S}_4$ et une maille orthorhombique. L'étude cinétique de la réaction :



a été suivie par thermogravimétrie entre 800 et 1 085 °C.

Les courbes cinétiques $\Delta m = f(t)$ obtenues comportent deux parties : le premier stade de type parabolique est suivi d'un stade linéaire qui se poursuit, dans le cas général, jusqu'à la fin de nos expériences (20 heures).

L'ensemble ne peut cependant pas être assimilé à une courbe du type classique « paralinéaire » car la constante de vitesse de la loi linéaire est trop faible. L'influence de la pression du gaz sur les constantes de vitesses de ces deux stades a été étudiée dans le domaine 10-250 Torr.

Dans quelques cas particuliers à température élevée, on note de brusques accélérations dont on peut rendre compte étant donné la morphologie et le facteur de recouvrement important du produit. Un essai d'interprétation est proposé.

(École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie, Laboratoire d'adsorption et réaction de gaz sur solides E.R.A n° 368, Domaine Universitaire, 38401 Saint Martin d'Hères)

9. Cinétique de corrosion du titane et de l'alliage de titane TA6V4 par la vapeur d'eau,

par Mlle Motte, MM. C. Coddet, M. Azzopardi, P. Sarrazin et J. Besson

La cinétique d'oxydation de l'alliage TA6V4 a été étudiée entre 650 °C et 950 °C pour des pressions comprises entre 1 et 15 Torr. Les lois cinétiques sont différentes de celles obtenues avec l'oxygène. De plus, les résultats enregistrés mettent en évidence une différence de comportement de l'alliage et du titane.

Les examens micrographiques de la surface des échantillons ont permis d'observer aux basses températures ($T < 800$ °C) la croissance de trichites.

D'autre part, l'étude de la répartition des éléments à la sonde de Castaing a révélé aux basses températures

($T < 750$ °C) une répartition homogène de l'aluminium dans la couche oxydée. Par contre, aux températures plus élevées ($T > 800$ °C) cette couche se compose de deux sous-couches d'oxyde de titane séparées par une couche d'alumine.

Les études en cours tentent d'élucider les mécanismes de formation des trichites.

(Laboratoire d'adsorption et réaction de gaz sur solides, E.R.A. n° 368, École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie, Domaine Universitaire, BP 44, 38401 Saint Martin d'Hères)

10. Étude cinétique de l'action du chlore sur le niobium, par MM. A. Souchon, M. Soustelle et R. Lalauze

La chloruration du niobium qui se caractérise par une volatilisation des produits formés a pu être étudiée du point de vue cinétique par une méthode microcalorimétrique.

Les résultats expérimentaux montrent que le pentachlorure de niobium formé au cours de la réaction, se volatilise instantanément, et que la vitesse linéaire du processus suit une loi en $\sqrt{P_{\text{Cl}_2}}$.

Un modèle théorique est proposé ; il permet d'envisager l'adsorption du chlore sur le niobium comme processus limitant de la réaction.

(Groupe de chimie physique des solides, Centre de chimie, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 bis Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cédex)

11. Interdépendance de la conductivité électrique et de l'activité catalytique du bioxyde de titane (anatase) au cours de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone, par M. J. M. Herrmann

En utilisant une cellule de conductivité électrique, conçue pour fonctionner en réacteur dynamique différentiel, il est possible de suivre simultanément les variations de la conductivité électrique de TiO_2 et celles de la vitesse de la réaction d'oxydation de CO en fonction des pressions partielles des réactifs (CO et O_2) et de la température

(420-480 °C). A l'état stationnaire, il a été mis en évidence une relation entre la conductivité électrique σ de l'anatase et la vitesse v de la réaction catalytique d'oxydation :

$$\sigma \cdot P_{O_2}^{1/2} = k \cdot v^{1/2}$$

A partir des résultats obtenus, un mécanisme réactionnel est proposé, mettant en cause l'espèce O_{ads}^- qui intervient à la fois comme espèce réactive et comme porteur de charge superficiel.

(Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, boulevard du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne)

11 bis. Comportement du carbonitrure de zirconium en atmosphère oxydante,
par MM. H. F. Ayedi, M. Caillet et J. Besson

Nous présentons la cinétique d'oxydation, en atmosphère d'oxygène ou de vapeur d'eau, d'un revêtement de carbonitrure de zirconium sur zirconium. Le revêtement (épaisseur voisine de 8 microns) est obtenu par action du cyanure d'hydrogène gazeux sur le métal vers 1 100 °C. La composition du carbonitrure obtenu correspond sensiblement à la stoechiométrie $ZrC_{0,5}N_{0,5}$. Avec l'oxygène. Entre 450 °C et 600 °C les courbes

cinétiques comprennent deux parties :
a) un premier stade linéaire dont la validité cesse pour un degré d'avancement sensiblement constant ; aux températures les plus basses (450 °C) ce degré n'est pas atteint au bout de 20 heures et par conséquent ce premier stade linéaire est le seul observé.

b) un second stade linéaire correspondant à une constante de vitesse plus grande que celle relative au premier stade. La pression d'oxygène est sans influence notable dans le domaine étudié (50-400 Torr).

L'analyse radiocristallographique ne met en évidence que la solution solide zirconium-oxygène durant le premier stade ; au cours du second stade la zircone cristallisée apparaît. Avec la vapeur d'eau. Le domaine de pression exploré ne s'étend que de 0,2 à 20 Torr. Dans ce domaine les courbes cinétiques présentent des analogies avec les précédentes mais il est difficile d'y distinguer nettement les deux stades linéaires, leur allure étant plutôt sigmoïde. En outre, aux pressions de vapeur d'eau les plus faibles la variation de masse est pratiquement nulle pendant plusieurs heures. Une influence non négligeable de la pression de vapeur d'eau a pu être mise en évidence.

Un essai d'interprétation de ces résultats est formulé.

(École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie, Laboratoire d'adsorption et réaction de gaz sur solides, E.R.A. n° 368, Domaine Universitaire, 38401 Saint Martin d'Hères)

12. Spectres électroniques et stéréochimies des complexes pentacoordinés du nickel II :

NiL_2L_3 $L = P(CH_3)_3$, $As(CH_3)_3$ et $Sb(CH_3)_3$.

par MM. F. Ludmann, C. D'Hem, Mme M. Dartiguenave et M. Y. Dartiguenave

Jusqu'à présent les études effectuées sur les complexes pentacoordinés du nickel II ont mis en évidence l'importance :

- 1) des propriétés stériques ou chélatantes,
- 2) de la polarisabilité et du caractère π des ligands pour stabiliser la pentacoordination.

Notre but, en utilisant des ligands monodentés, est de montrer que le second facteur est largement prédominant. Nous avons préparé et caractérisé les trois complexes $NiL_2\{P(CH_3)_3\}_3$, $NiL_2\{As(CH_3)_3\}_3$ et $NiL_2\{Sb(CH_3)_3\}_3$, dont l'existence n'avait jamais été signalée dans la littérature. Nous avons utilisé la spectroscopie électronique à température variable, en milieu solvant organique

(CH_2Cl_2 , E.P.A.) et à l'état solide, couplée avec les mesures de susceptibilité magnétique, de conductibilité, de moment dipolaire etc... pour déterminer la structure moléculaire de ces complexes. Nous avons ainsi pu montrer que si $NiL_2\{P(CH_3)_3\}_3$ et $NiL_2\{As(CH_3)_3\}_3$ présentent la stéréochimie de la *cis* bipyramide trigonale, les deux atomes d'iode étant en position équatoriale, $NiL_2\{Sb(CH_3)_3\}_3$ possède la stéréochimie de la *trans*-bipyramide trigonale, les deux atomes d'iode étant en position axiale. Ces résultats seront discutés en fonction de la nature et des propriétés des ligands.

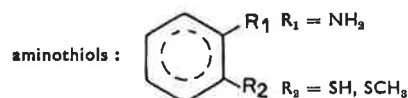
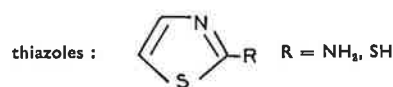
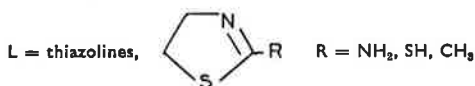
(Laboratoire de chimie minérale physique, Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg)

13. Étude spectroscopique de complexes du Pt^{II} avec des hétérocycles à intérêt biologique,

par M. J. Dehand et Mlle G. Jordanov

Dans le but d'étendre nos connaissances aux interactions de type thiazole — ion métallique, qui ont lieu dans de nombreux processus biologiques, nous avons préparé une série de molécules « modèle », à partir de Pt^{II} (d^8) et d'hétérocycles aromatiques à 5 ou 6 chaînons et à N et S donneurs. Selon leur nature, les conditions expérimentales et le pH de formation, l'hétérocycle se coordine par l'atome d'azote, de soufre ou se comporte comme un chélate et conduit à la formation de complexes moléculaires binucléaires ou mononucléaires *cis* ou *trans* ou de composés ioniques.

Les complexes synthétisés répondent aux formules suivantes : $\{PtLX_n\}_n$ $n = 1, 2$; PtL_2X_2 ; PtL_4X_2 ; $K_2PtL_2X_2$;



$X = Cl, I$.

L'étude vibrationnelle permet de préciser la stéréochimie des composés. Nous présentons ici leur étude infrarouge : en zone haute (4 000-400 cm^{-1}). Nous avons mis en évidence les bandes d'absorption sensibles à la coordination, en zone basse (400-50 cm^{-1}) ; nous proposons une attribution des bandes de vibration métal-halogène, métal-soufre et métal-azote.

(Laboratoire de chimie de coordination du LA 134, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg)

14. Caractérisation d'alkoxo-complexes du titane (IV).

Étude de leur comportement en milieu non alcoolique,
par MM. J. Sala-Pala et J. E. Guerschais

Les alkoxo-complexes des métaux de transition, et du titane (IV) plus particulièrement, jouent un rôle très important dans le domaine de la catalyse. Afin d'expliquer les mécanismes de réaction, une connaissance approfondie de la coordinence du cation métallique s'avère indispensable. Cette communication, dans laquelle nous rapportons les résultats relatifs au système $Ti(IV) - NCS$, constitue le premier volet d'une étude plus générale menée actuellement au laboratoire sur les alkoxothiocyanato-composés. Plusieurs types de dérivés sont décrits : Des complexes électrolytes de stoechiométrie $M_2\{Ti(NCS)_5(OR)\}$. Des dérivés « di-alkoxo » $\{Ti(NCS)_2(OR)_2(AA)\}$ avec des coordinats neutres bidentés.

Des dérivés « mono-alkoxo » $\{Ti(NCS)_3(OR)L_2\}$ avec des coordinats neutres monodentés.

Des dérivés de type $\{Ti_2O(NCS)_2(BB)_4\}$ avec les ligands β -dicétonato.

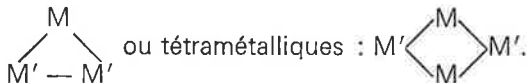
L'utilisation de diverses méthodes physiques permet l'obtention de résultats intéressants sur la géométrie et la polymérisation de ces complexes. La stabilité de ces composés dans les solvants non alcooliques est également discutée ainsi que la nature et les propriétés des phases obtenues par recristallisation de ces alkoxo-dérivés dans de tels solvants.

(Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de chimie minérale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest-Cédex)

15. Synthèse et caractérisation de composés polymétalliques, par MM. J. Dehand et J.-F. Nennig

Dans le but de former de nouveaux composés à liaison métal-métal nous avons fait réagir les anions carbonylmétallates $Co(CO)_4^-$, $(n-C_5H_5)Mo(CO)_5^-$, $Mn(CO)_5^-$, $(n-C_5H_5)Fe(CO)_2^-$, $Fe(CO)_3NO^-$, sur les substrats de types *cis* PtL_2Cl_2 ou $PtAACl_2$ où L est un ligand monodenté à atome d'azote, de phosphore donneur (pyridine, phosphine) et AA représente un ligand bidenté à atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic donneur (diphos, diars, bipyridine, o-phénanthroline, éthylènediamine).

Suivant la nature du ligand coordonné au platine, nous pouvons distinguer plusieurs types de réaction. Quand L est ligand à atome d'azote donneur, on observe soit la formation de composés ioniques soit la réduction du Pt(II) en Pt métallique et libération des ligands. Quand L est un ligand à atome de phosphore ou arsenic donneur, les réactions conduisent à la formation de composés pouvant posséder des squelettes hétéronucléaires trimétalliques :



De plus à côté de produits de substitution des métaux carbonyles par les ligands initialement fixés au platine (II), on note parfois la présence de clusters homonucléaires trimétalliques du platine.

(Laboratoire de chimie de coordination du L.A. 134, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg)

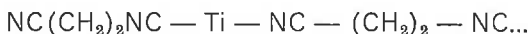
16. Sur les produits de solvation du tétrachlorure de titane et du chlorure ferrique par des ligands bifonctionnels contenant une fonction nitrile, par MM. J. J. Cubaynes, J. C. Daran et Y. Jeannin

Les nitriles dissolvent les halogénures covalents des métaux de transition. Ils agissent comme des bases de Lewis, en se coordonnant au métal par le doublet libre de l'azote.

Si un ligand organique contient deux fonctions ayant toutes deux le caractère de base de Lewis, ou bien ce ligand agit comme un bidenté, ou bien il ne se fixe que par l'une de ces deux fonctions. Il devient alors possible de classer les pouvoirs donneurs des différentes bases. Les ligands considérés sont : le cyanoformiate d'éthyle, le succinonitrile et le diméthylaminoacétonitrile. Nous avons isolé, sous forme de monocristaux et étudié par diffraction de rayons X les composés de coordination que les deux premiers solvants forment avec le tétrachlorure de titane et celui que forme le troisième avec le chlorure ferrique. Le complexe formé entre le tétrachlorure de titane et le cyanoformiate d'éthyle est un dimère ; deux atomes de titane sont liés par un double pont chlore. Chaque atome de métal est coordonné à cinq atomes de chlore, à l'atome d'azote du groupement nitrile et non à l'atome d'oxygène du groupement carbonyle. Ainsi le cyanoformiate d'éthyle est

un ligand monodenté, et l'azote du groupement nitrile apparaît plus donneur que l'oxygène du groupement carbonyle.

Le composé obtenu avec le succinonitrile est un polymère. Le succinonitrile est en pont entre deux atomes de titane formant ainsi des chaînes...



En effet la stéréochimie de la molécule ne se prête pas à la géométrie d'un ligand bidenté. Cependant sa géométrie aurait pu lui permettre de se fixer par les doublets π des liaisons CN ; ceci n'a pas été observé dans ce cas particulier. La réaction du chlorure ferrique et du diméthylaminoacétonitrile est plus complexe. Les cristaux obtenus sont construits avec des motifs constitués par un atome de fer environné octaédriquement par six groupements CN eux-mêmes reliés à six atomes de fer ; ces six atomes de fer, outre le groupement CN, sont liés chacun à deux atomes de chlore et deux molécules de diméthylaminoacétonitrile. Ainsi ce dernier est un ligand monodenté, et l'atome d'azote de la fonction amine apparaît plus donneur que l'atome d'azote de la fonction nitrile.

(Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire de chimie de coordination, B.P. n° 4142, 31030 Toulouse Cédex)

17. Mécanisme de polymérisation du méthacrylate de méthyle dans les solvants aprotioniques. Nature des centres actifs, par MM. J. P. Pascault, J. Kawak, J. Golé et Q. T. Pham

Nous avons polymérisé le méthacrylate de méthyle dans différents solvants : dioxanne, tétrahydropyranne, tétrahydrofuranne, glyme 4, hexaméthylphosphotriamide à des températures comprises entre + 70, - 75 °C. La polymérisation est amorcée par les fluorényl- Li^+ , Na^+ , K^+ . L'étude R.M.N. des polymères permet de tracer les courbes d'Arrhénius $\ln \frac{1}{S} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et d'obtenir les valeurs

thermodynamiques $\Delta S_s^\ddagger$ et $\Delta H_s^\ddagger$. Parallèlement les rendements, masses moléculaires et polydispersité sont mesurés.

Le pourcentage de syndiotacticité augmente avec la température mais aussi avec le cation ($Li^+ > Na^+ > K^+$). Il est proposé un mécanisme faisant intervenir une double coordination de la fin de chaîne (carbanion et $C=O$ des M.A.M. voisins) avec le métal, dans les solvants dioxanne, tétrahydropyranne, tétrahydrofuranne. Une solvation extérieure n'est pas à exclure, surtout avec Li^+ . Le métal a une influence prépondérante.

Cette coordination fin de chaîne-métal est détruite par l'introduction de glyme et d'hexaméthylphosphotriamide. La variation de la tacticité en fonction de la température devient indépendante du cation. L'étude des triades permet de différencier ces solvants des précédents. L'étude de la stéréospécificité de la réaction nous permet de mieux connaître la nature des centres actifs.

(Institut National des Sciences Appliquées, Laboratoire de chimie macromoléculaire, 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne)

18. Comportement électrochimique de solutions colloïdales de noir de carbone oxyde, par MM. R. Pradel-Goutille et F. Lancelot

Des particules de noir de carbone dans une suspension aqueuse ont été rendues hydrophiles par action superficielle ménagée à l'aide d'ozone. Une telle oxydation n'entraîne aucune modification fondamentale sur la dimension des particules et sur leur structure interne. La purification a été faite par un lavage en continu sur membrane ultrafiltrante à pores de 100 Å environ. Le critère de fin de purification étant l'obtention d'un ultrafiltrat de conductivité équivalente à celle de l'eau distillée utilisée.

Les solutions colloïdales ainsi obtenues ont un comportement électrochimique qui permet un dosage « acide-base » rapide et la détermination d'une « acidité totale ». La mesure des mobilités électrophorétiques est en cours, ainsi que la mise au point d'un modèle théorique prenant en compte le maximum de phénomènes.

(Groupe de chimie physique des solutions, Centre de chimie, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 bis Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cédex)

19. *Influence du pH de préparation sur les propriétés catalytiques des phosphates de calcium-nickel, par MM. J. P. Bourgeois * et M. Lenzi ***

L'activité catalytique déshydrogénante des orthophosphates de calcium-nickel obtenus par coprécipitation de chlorures de calcium et de nickel par l'orthophosphate d'ammonium doit être attribuée à la présence de sites structuraux qui se développent après traitement thermique. Le degré de la substitution $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ conditionne le nombre et la force des sites actifs et à la limite de cette substitution correspond le rendement catalytique maximal.

Le pH de coprécipitation (pH_c) est l'un des paramètres fondamentaux qui influencent l'action catalytique. On montre en effet qu'à un pH_c donné correspond un optimum catalytique pour une valeur du degré de substitution bien déterminée.

Plus pH_c est bas, plus la limite de substitution est rapidement atteinte. L'interprétation de ce phénomène résulte de l'apparition progressive lorsque pH_c devient inférieur à 8,0 d'une phase pyrophosphate de calcium à haute température.

(*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)

20. *Structure de la zone frontière dans l'électrophorèse d'un acide fort, par M.M. H. Londiche et F. Lancelot*

Lors de l'électrophorèse à courant constant d'un acide fort dans un tube en U il se forme une frontière stable qui se déplace par translation avec une vitesse constante. Cette frontière sépare la zone acide de concentration constante, sauf au voisinage de l'anode, d'une couche d'eau cathodique d'épaisseur croissante. Dans le cas de solutions diluées maintenues à une température constante, le profil de concentration de l'acide le long du tube au niveau de la zone frontière, à un instant donné, est calculé à l'aide des équations traduisant les phénomènes d'électromigration et de diffusion. La vérification expérimentale est réalisée par mesure in situ de la concentration en acide de la solution au moyen d'une méthode optique (spectrophotométrie d'absorption).

Plusieurs expériences conduites sur l'acide picrique ($1 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3}$ mole/l), avec des champs électriques, dans la colonne acide, de l'ordre du volt par centimètre, ont montré qu'il y a un bon accord entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux.

Ces résultats s'étendent naturellement au cas des bases fortes.

(Groupe de chimie physique des solutions, Centre de chimie, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 bis Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cédex)

20bis. *Application de la méthode chromatographique « pulsée » à l'étude de la texture des catalyseurs à l'argent déposé sur Cab-o-sil, par MM. M. Jarjoui, P. C. Gravelle et S. J. Teichner.*

La détermination de la surface métallique et de la dispersion de l'argent déposé sur Cab-o-sil est effectuée

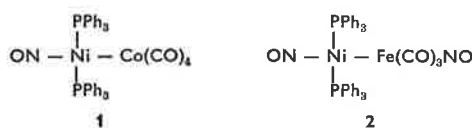
par la méthode d'adsorption sélective de l'oxygène. En injectant sur le catalyseur des volumes connus d'oxygène portés par un courant de gaz vecteur (hélium), la quantité d'adsorbat retenue irréversiblement à 200 °C par l'argent ainsi que la quantité d'eau formée par l'interaction de l'oxygène avec l'hydrogène retenu par le catalyseur après sa réduction à 250 °C peut être mesurée par chromatographie en phase gazeuse. De plus, la mesure directe de la quantité d'oxygène adsorbé peut être faite en désorbant cette espèce au moyen d'un courant d'hydrogène avec formation d'eau qui peut être piégée par condensation à la sortie du réacteur. L'utilisation d'un mélange oxygène-hélium à 2,3 % d'oxygène, au lieu de l'oxygène pur, permet d'augmenter le nombre d'injections et d'améliorer la sensibilité de la méthode de mesure. La dispersion du métal décroît lorsque le pourcentage de l'argent métallique déposé augmente jusqu'à 10 % environ. Au-delà de ce taux, la taille des particules métalliques croît relativement peu.

(Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S., 39, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

21. *Intermédiaires bimétalliques et migration du groupe nitrosyle en chimie de coordination, par MM. J. Dehand et B. Munchenbach*

Nous avons étudié la réactivité des complexes $\text{Bi}(\text{PPh}_3)_2\text{NOX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) vis-à-vis de différents anions carbonylmétallates.

La substitution nucléophile de l'halogène X conduit à un complexe bimétallique à liaison métal-métal. Suivant la nature de l'anion, il est possible d'isoler ce complexe : c'est le cas avec $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ et $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-$ qui donnent les nouveaux composés nitrosyles bimétalliques :



Dans le cas des anions $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3^-$ et $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$ l'intermédiaire métal-métal n'a pu être isolé, et l'on n'observe que la redistribution des coordinats autour des centres métalliques. Cette dernière est de même type que celle observée lors de la décomposition des complexes **1** et **2** : transfert du NO sur l'anion carbonylmétallate et migration de CO sur le nickel.

(Laboratoire de chimie de coordination du L.A. 134, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg)

22. *Complexes pentacoordinés et hexacoordinés du cobalt (II) avec des anions organophosphorés, par Mlle M. Th. Youinou et M. J. E. Guerschais*

L'obtention de la pentacoordination dans les complexes des métaux de transition nécessite certaines conditions favorables qui peuvent être reliées soit à la nature des atomes donneurs et à la géométrie des coordinats soit à la présence d'un contre-cation qui joue le rôle de « stabilisateur ». Si à l'état solide, un tel entourage est relativement stable, très souvent en solution il est détruit par solvation du complexe initial. Avec les anions organophosphorés qui font l'objet de cette étude, une simple trace d'eau dans le solvant de cristallisation peut perturber la stéréochimie. Les complexes isolés — de formule $\{\text{CoXL}\}$ avec $\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-, \text{NCS}^{2-}$ et $\text{L}^- = \{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCHCOCH}_2\text{R}\}^-$, $\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{L}_5^-)$, $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{L}_6^-)$, $\text{N}(\text{CH}_2)_5(\text{L}_7^-)$ — seraient pentacoordinés dans une symétrie D_{3h} déformée. L'insuffisance d'atomes donneurs dans la formule globale nous incite à envisager une structure non monomère. Avec L_6^- , les

pseudohalogénocomplexes qui précipitent préférentiellement admettent la stœchiométrie $\{Co(NCX)_L(H_2O)\}$; la géométrie déformée par rapport à une pyramide à base carrée peut être interprétée comme étant celle d'un octaèdre avec une sixième liaison faible.

(Laboratoire de chimie minérale, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest-Cédex)

23. *Coordination du soufre en solution aqueuse : complexes du nickel (II) avec des acides carboxyliques soufrés dans lesquels le soufre se trouve en position de thioéther, par MM. M. Aplincourt et R. Hugel*

La complexation du nickel (II) par des acides soufrés a été étudiée en solution aqueuse par protométrie et spectrophotométrie. Les acides considérés sont les suivants : éthylthio (acétique) : $EtSCH_2CO_2H$; thio (diacétique) : $S(CH_2CO_2H)_2$; méthylène ($n = 1$), éthylène ($n = 2$) et triméthylène ($n = 3$) dithio (diacétique) : $HO_2CCH_2S(CH_2)_nSCH_2CO_2H$; thio (dipropionique) : $S(CH_2CH_2CO_2H)_2$; thio (acétique)- β propionique : $HO_2CCH_2SCH_2CH_2CO_2H$.

Les différentes constantes de stabilité ont été déterminées et des comparaisons avec des acides homologues dans lesquels le soufre est remplacé par un atome d'oxygène ont pu être faites.

Les conclusions les plus importantes sont : la liaison Ni — S est beaucoup plus forte que la liaison Ni — O en solution aqueuse.

Les cycles chélatés à 5 atomes sont beaucoup plus stables que les cycles à 6 atomes et 4 atomes.

un complexe avec l'anion éthylène dithio (diacétique) de rapport 1/3 dans lequel le nickel a un entourage de 6 atomes de soufre, a été mis en évidence en solution aqueuse et le spectre électronique du chromophore NiS_6 a été déterminé.

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

24. *Une méthode semiempirique basée sur les concepts de liaison localisée et délocalisée : la méthode C.N.D.O./2-simplifiée (C.N.D.O./2-S), par M. J. Gayoso*

Le cadre théorique de la méthode C.N.D.O./2-S est le même que celui du procédé C.N.D.O./2 de Pople, Santry et Segal. Cependant, alors que la méthode C.N.D.O./2 décrit une molécule au moyen d'O.M. délocalisées, C.N.D.O./2-S n'utilise de telles O.M. que pour la description des systèmes conjugués, la partie non conjuguée étant représentée par des O.M. à deux centres localisées sur les liaisons chimiques effectives. C.N.D.O./2-S est donc mieux adaptée que C.N.D.O./2 à l'image que donnent des molécules organiques ou minérales, les formules développées de la chimie.

Pour les composés entièrement conjugués, le temps de calcul est comparable à celui des techniques S.C.F.-II et il est voisin de celui de la méthode de Del Ré dans le cas des systèmes moléculaires saturés. Le cholestérol peut, par exemple, être traité en moins de 5 mn au moyen d'un ordinateur I.B.M. 1130.

La méthode C.N.D.O./2-S existe sous deux versions. La première, C.N.D.O./2-S « Topologique » (C.N.D.O./2-ST) est applicable à partir de la seule formule développée. La seconde, C.N.D.O./2-S « Géométrique » nécessite la connaissance des coordonnées atomiques.

Bien que du point de vue temps de calcul, C.N.D.O./2-S soit beaucoup plus performante que C.N.D.O./2, elle n'en fournit pas moins des distributions de charges, des chaleurs de formation et des différences d'énergie entre conformères comparables et même supérieures à celles de C.N.D.O./2. Le champ d'application de C.N.D.O./2-S s'étend à la

majeure partie des molécules organiques et minérales. Notre procédé permet également de donner un traitement quantique simple de la liaison hydrogène.

(Laboratoire de chimie quantique, Département de chimie, Faculté des Sciences, 2, rue Didouche Mourad, Alger, Algérie)

25. *Synthèses de nouveaux composés phosphore-soufre-azote, par MM. Y. Monteil et H. Vincent*

Nous avons étudié l'action du phosphore blanc sur le sulfure d'azote S_4N_4 . Nous avons stabilisé les composés formés par addition de chlore, de brome et d'iode. Ces derniers présentent une stabilité décroissante des dérivés iodés aux dérivés chlorés. Parallèlement nous avons étudié la réaction du phosphore blanc sur les chlorures de thiazyle ($S_3N_2Cl_2$, $S_3N_3Cl_3$ et S_4N_3Cl).

Par ailleurs nous avons tenté de synthétiser ces mêmes composés à partir de sulfure de phosphore (P_4S_{10}) et de chlorure d'ammonium. Cette réaction conduit essentiellement, dès 250 °C, à la formation du polymère (PSN) $_x$, composé très stable à la chaleur et aux agents chimiques.

Tous les composés obtenus sont insolubles dans tous solvants. Ils ont été analysés et caractérisés par radiocristallographie, spectrométrie infrarouge, spectrométrie de masse, etc...

(Laboratoire de physico-chimie minérale I, Faculté des Sciences, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne)

26. *Détermination théorique des anisotropies diamagnétiques de quelques molécules conjuguées hydrocarbonées et hétéroatomiques, par MM. A. Boucekkine et J. Gayoso*

Les composés conjugués abordés dans ce travail, comprennent les principaux hydrocarbures alternants et non alternants, les divers hétérocycles fondamentaux, la série des oxocarbonés (squarate, croconate, rhodizonate) et quelques molécules d'intérêt biologique.

Les calculs quantiques ont été effectués dans le cadre de la théorie de London qui repose sur l'emploi d'orbitales atomiques invariantes de Jauge. Nous avons, dans un premier temps, appliqué la méthode de Hückel autocohérente $\omega'\omega''\beta$ ($MHAC\omega'\omega''\beta$) mise au point dans notre laboratoire. L'ensemble des calculs a, ensuite, été repris, d'abord, au moyen d'une méthode de Hartree-Fock couplée, basée sur la technique S.C.F.-II de Pople, puis en utilisant une méthode S.C.F.-II non couplée de même type. Il nous a ainsi été possible de confronter ces diverses techniques et d'en préciser la validité.

L'anisotropie diamagnétique peut être considérée comme l'un des critères physiques d'aromaticité les plus sûrs. Les résultats obtenus nous ont donc servi de matière première pour une discussion et une étude comparée du caractère aromatique des composés traités.

(Laboratoire de chimie quantique, Département de chimie, Faculté des Sciences, 2, rue Didouche Mourad, Alger, Algérie)

27. *Les fluorhydrates de thallium I. Caractérisation et domaines d'existence, par Mme M. J. Boinon et M. A. Tranquard*

L'étude des équilibres de phases intervenant entre l'acide fluorhydrique anhydre et le fluorure de thallium I a permis de mettre en évidence 7 fluorhydrates. Quatre d'entre eux interviennent dans le système TIF — HF — H_2O entre — 20 et — 30 °C. Ce sont : TIF, HF; TIF, 1,5 HF; TIF, 2 HF; TIF, 3 HF.

L'étude radiocristallographique du monohydrate a révélé

l'existence de trois variétés allotropiques. L'utilisation de HF anhydre nécessite la mise en œuvre de techniques et de matériels très particuliers.

(Laboratoire de physico chimie minérale III, Université Claude Bernard Lyon I, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne)

28. *Les phases cristallines du système $Al_2O_3 - B_2O_3$, par MM. G. Vuillard et C. Reynaud*

Les très grandes difficultés de cristallisation des mélanges où B_2O_3 est majoritaire ont rebuté les précédents chercheurs. Nous avons précisé la cristallogénèse de B_2O_3 . Les cristaux obtenus fondent à 480 °C. Les conditions de germination et les propriétés des phases

A_2B et A_9B_2 sont étudiées. Des méthodes de synthèse sous pression, avec une teneur en eau bien déterminée, ont permis de préparer des phases nouvelles A_3B_4 d'une part, la jérémiévite $Al_6B_5O_{15}(OH)_3$ de synthèse d'autre part. La composition chimique, les températures de nucléation et de transition de ces phases sont déterminées. Les cristaux ont pu être photographiés, les analyses thermiques (A.T.D., A.T.G., T.G.D.) et spectrographiques permettent l'étude des structures cristallines.

Le diagramme triangulaire $Al_2O_3 - B_2O_3 - H_2O$ met en évidence le rôle du solvant dans le mécanisme de cristallisation.

(Laboratoire de chimie minérale, C.R.C.H.T. du C.N.R.S. et U.E.R. de Sciences, 45045 Orléans-Cédex)

Réunions

Division de chimie analytique

Séance du lundi 17 juin 1974

Le Professeur Harold F. Walton, de l'Université du Colorado prononcera une conférence sur ses recherches en chromatographie d'échange d'ions le 17 juin, à 16 heures, à l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris (5^e). Le titre de sa conférence est le suivant :

Liquid chromatography of Xanthines, analgesic drugs and coffee constituents on ion exchange resin.

L'utilisation d'une résine échangeuse de cations du type polystyrène sulfoné X 4 sous la forme sodium ou ammonium permet la séparation chromatographique rapide des xanthines, de divers analgésiques et des constituants du café.

Les principaux composés chromatographiés sont : acide acétylsalicylique, acide urique, salicylamide, hydroxy-4 acétomilide, xanthine, diméthyl-1,3 et -3,7 xanthine, hypoxanthine, acide nicotinique, trigonelline, caféine.

Les temps de rétention dépendent d'une manière systématique de l'acidité de la résine et de l'éluant ce qui permet d'améliorer la résolution des séparations.

Communiqués S.C.F.

Importante décision du Conseil de la S.C.F.

Dans sa séance du 30 octobre 1973, le Conseil de la S.C.F. a décidé que le Président serait élu un an avant sa prise de pouvoir, afin qu'il puisse se mettre au courant des problèmes de la Société.

Afin d'appliquer cette décision dès 1974, qui sera donc une année de transition, le Conseil de la S.C.F., dans sa séance du 9 avril 1974, a proposé M. Alain Horeau comme Président pour les années 1975-1976. Il a de plus proposé M. Albert Kirmann comme Président d'honneur. Ces propositions seront soumises prochainement au vote des Membres de la S.C.F. qui pourront éventuellement désigner d'autres personnalités s'ils le désirent.

Lauréats de la S.C.F. en 1974

Dans sa séance du 9 avril 1974, le Conseil de la S.C.F. a décerné les prix suivants qui seront remis aux lauréats au cours de l'Assemblée générale annuelle, le mercredi 29 mai 1974, à Nancy.

Prix Le Bel (5 000 F) :

M. Georges Cauquis (Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble).

Prix Süe (3 000 F) :

M. Jean Tranchant (Ingénieur en chef à la Poudrerie Nationale de Saint-Médard-en-Jalles).

Prix de la Division de chimie analytique (2 000 et 1 000 F) :

M. Claude Andrieux (Chargé de recherche à l'E.N.S.) ;
M. Jacques Nicolle (Maître de Conférences à l'Université de Lille).

Prix de la Division de chimie organique (2 000 et 1 000 F) :

Mlle Danièle Reyx (Maître assistant au C.S.U. du Mans) ;
M. Maurice Santelli (Maître assistant à l'Université de Provence).

Prix de la Division de chimie physique et minérale (2 000 et 1 000 F) :

M. René Gaboriaud (Maître assistant à l'E.N.S.C.P.) ;
M. Claude Boulesteix (Maître de conférences à la Faculté de Tunis).

Prix de la Division de l'enseignement de la chimie (2 000 et 1 000 F) :

M. Maurice Gomel (Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Poitiers) ;
M. Joseph Fullsack (Professeur au lycée Albert-Schweitzer de Mulhouse).

Division de chimie analytique

Session d'études sur le traitement statistique des résultats de mesure

La Commission d'Établissement des Méthodes d'Analyse (C.E.T.A.M.A.) et l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires organisent une session d'études ayant pour thème : *Le traitement statistique des résultats de mesure.*

Cette session est placée sous le patronage de la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France, du Groupe de chimie analytique de la Société de Chimie Industrielle et du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Physiques d'Analyse. Elle aura lieu à Saclay, à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, du 27 au 31 mai 1974.

Le nombre de participants sera limité à 30. Les droits d'inscription sont de 1 200 F. Ils comprennent les frais de transport aller et retour de Paris à Saclay et les repas de midi. Le montant de ces droits peut être imputé sur la participation des employeurs au financement de la Formation Professionnelle Continue.

La session comprendra des conférences, et des séances de travaux dirigés, effectuées par petits groupes, où les participants se familiariseront avec les raisonnements et les techniques des calculs statistiques.

Des problèmes concrets évoqués par les participants eux-mêmes pourront éventuellement être discutés.

Renseignements et inscriptions : I.N.S.T.N.,
Mme De Vos, B.P. n° 6, 91190 Gif-sur-Yvette
(tél. : 941.80.00, poste 24-19).

Trente-deuxième Congrès du G.A.M.S.

Le 32^e Congrès du G.A.M.S. aura lieu, du 9 au 13 décembre 1974, au Parc des Expositions de la Porte de Versailles à Paris, avec la collaboration de la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France et du Groupe de chimie analytique de la Société de Chimie Industrielle, en même temps que le Salon du Laboratoire 1974 et l'Exposition de la Société Française de Physique.

Les thèmes retenus pour le Congrès sont les suivants :

1. *Progrès récents dans les méthodes spectrométriques et physicochimiques d'analyse.*
2. *Méthodes d'analyse des surfaces.*
3. *Acquisition de données et traitement des signaux.*

Les techniques considérées sont :

Méthodes de spectrométries atomique et moléculaire, Spectrométrie de masse, Diffraction X, électronique..., Chromatographie, Méthodes de dilution isotopique, Analyse par activation, Analyse thermique, Méthodes électrochimiques.

Les séances seront précédées de conférences plénières. Certains sujets pourront donner lieu à des tables rondes.

Les propositions de communications doivent parvenir, accompagnées du titre et d'un résumé (une page dactylographiée avec double interligne, sans tableaux de nombres, ni figures), *avant le 31 juillet 1974*, à l'adresse suivante : Secrétariat du G.A.M.S., Congrès, 10, rue du Delta, 75009 Paris.

Pour tout renseignement complémentaire, envoyer la correspondance à la même adresse (Tél. 285-39-13 et 285-39-52).

Euroanalysis II

La seconde Conférence européenne de chimie analytique, organisée par la Fédération des Sociétés chimiques européennes, se tiendra du 25 au 30 août 1975, à l'Université Technique de Budapest. Elle traitera de tous les aspects de la chimie analytique. Les résumés des communications, rédigés en anglais (25-30 lignes), doivent être envoyés au Comité de lecture avant le 1^{er} octobre 1974.

Le Secrétariat de la S.C.F. peut envoyer, sur demande, la première circulaire concernant cette conférence. Pour toute correspondance : Euroanalysis II, Hungarian Chemical Society, H - 1368 Budapest, P.O.B. 240.

Division de chimie organique

Journées des glucides 1974

Les Journées des glucides 1974 seront organisées du 16 au 18 septembre à l'Université des Sciences et des Techniques de Lille par le Groupe d'étude de chimie des glucides, sous le patronage de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie Biologique.

Les communications, d'une durée de 20 à 30 minutes (discussion comprise), sont préférentiellement souhaitées dans les thèmes suivants :

Méthodologie analytique et structurale.

La désamination en chimie des glucides.

Réaction d'affinité en chimie et en biochimie des glucides.

Antibiotiques et antimétabolites glucidiques.

Glucides et glycoprotéides des milieux d'excrétion.

Date limite d'inscription : 31 mai 1974.

Date limite d'envoi des résumés (1 page dactylographiée) : 15 juin 1974.

Frais d'inscription : Assistants et Attachés : 20 F ; Maîtres-Assistants et Chargés : 30 F ; Professeurs et Maîtres : 40 F.

Logement et repas en résidence universitaire (15 F par nuit ; 12 F par repas).

Renseignements : J. Montreuil, G. Spik ou B. Fournet, Université des Sciences et Techniques de Lille I, Laboratoire de chimie biologique, B.P. n° 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq. Tél. 56.92.00, poste 2455.

Journées de chimie organique d'Orsay 1974

Les Journées de chimie organique 1974 se tiendront dans les locaux de l'Université de Paris-Sud à Orsay le mercredi 18, le jeudi 19 et le vendredi 20 septembre. Elles seront précédées par une séance solennelle consacrée à la commémoration du centenaire de la théorie du carbone asymétrique et en particulier de l'apport de Le Bel, séance qui aura lieu le mardi 17 septembre après-midi à la Maison de la Chimie, à Paris.

Six conférences, des exposés de travaux sur les thèmes : *radicaux et chimie organique biologique* et des séances de communications sont prévus pour les journées du 18, 19 et 20 septembre.

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, mécanisme de réactions, synthèse générale, radicaux organométalliques, stéréochimie, produits naturels, chimie organique biologique, photochimie et chimie macromoléculaire.*

Les auteurs de communications sont priés d'indiquer sur la fiche du 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 explicites de 20 lignes dactylographiées) devront parvenir à M. J. C. Depezay, Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, avant le vendredi 21 juin, *délai 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 physique et minérale

Journées sur l'état solide des 26 et 27 septembre 1974

Deux journées consacrées à l'étude structurale de l'état solide auront lieu le jeudi 26 et le vendredi 27 septembre, à l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5^e).

Les personnes désirant présenter une communication sont priées d'en envoyer le résumé avant le 15 mai à M. P. Besançon, Secrétaire de la Division, Laboratoire de chimie minérale, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris.

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Boust Christian (MM. Noël et Leriverend).
Brion Jean-Daniel, assistant (MM. Reynaud et Plat)
Brunet Jean-Claude, maître assistant (MM. Bertrand et Résibois)
Cahiez, docteur (MM. Normant et Villieras)
Mlle Calmel Annie, docteur spécialité (MM. Potier et Mascherpa)
M. Chapelon Roger, maître assistant (MM. Pouyet et Chastrette).
Mme Chatain Colette, docteur en pharmacie (M. Roques et Mme Zaluski).
MM. Cherton Jean-Claude (MM. Kossanyi et Basselier).
Choukroun Henri, maître assistant (MM. Taillades et Sagnes).
Christen Antoine (MM. Guth et Fleury).
Chuit Claude, chargé de recherches (MM. Normant et Sauvêtre).
Da Rocha Pitta Ivan, docteur en pharmacie (Mme H. Fillion et M. Luu Duc).
Mlle Deguen Claire (MM. Cadiot et Lamarche).
Dupont Alain, docteur 3^e cycle (MM. Pecque et Bonnelle).

Fayn Joël, assistant (MM. Dan Dicko et Bessière).
 Felix Guy, ingénieur rech. (MM. Lapouyade et Bouas-Laurent)
 Gleizes Alain, assistant (MM. Benard et Jeannin)
 Mlle Grekou Domniki, assistant (MM. Theodossios et Soulis).
 MM. Guiraud Henry, ingénieur (MM. Étienne et Malafosse).
 Herbeuval Xavier, assistant (MM. Niclaude et Burnel).
 Hui Jacques (MM. Michel et Pannetier).
 Mme Hutin-Viennet Marie-France, maître assistant (MM. Niclaude et Burnel).
 M. Jousseau Bernard, assistant (MM. Duboudinet-Pereyre).
 Mme Lablanche Brigitte, docteur en pharmacie (MM. Lespagnol et Lespagnol Ch.).
 MM. Lalloz Lucien (MM. Caubère et Castro).
 Laverne Jean-Pierre (MM. Michel et Pannetier).
 Lavigne Guy, attaché de recherches (MM. Bernard et Jeannin).
 Le Roux Jean-Pierre, chargé de recherches (MM. Ronzani et Lelandais).
 Létoffé Jean-Marie (MM. Bousquet et Perachon).
 Mlle Lopez Hélène, docteur spécialité (MM. Robert et Jacquier).
 Mme Mabon Françoise, chimiste (M. et Mme Martin).
 M. Magdelenat Henri, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).
 Mme Maire Nicole, ingénieur (MM. Benard et Jeannin).
 MM. Moreau Joël, attaché de recherches (MM. Corriu et Henner).
 Mme Moreau-Hochu Marie-France (MM. Kergomard et Caubère).
 MM. Panas Jean-Michel, assistant (M. et Mme Le Men).
 Petit Bernard, ingénieur (Mlle Devaud et M. Maréchal).
 Plenger Roger, ingénieur chercheur (MM. Michel et Pannetier).
 Mme Rouessac A., maître assistant (MM. Vialle et Thuillier).
 M. Rozière Jacques, maître assistant (MM. Potier et Mascherpa).
 Mme Smadja Jacqueline, assistant (MM. Lamaty et Conan).
 MM. Stein Jean-Louis, maître assistant (MM. de la Breteque et Surzur).
 Tardivat Jean-Claude, attaché de recherches (MM. Kergomard et Michel).
 Trolliet Maurice, ingénieur chercheur (MM. Dreux et Huet).

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Lyon

Réunion du mercredi 19 décembre 1973

Présidence : M. R. Pâris,

Au cours de cette réunion, M. A. Potier a présenté la conférence suivante :

Spectroscopie de la liaison hydrogène et relation acide-base.

Les spectres de vibration de la liaison hydrogène sont caractérisés par un ensemble de propriétés qui les rendent aptes à rendre compte de la force relative d'un acide de Bronsted et d'une base.

Après un rappel de ces propriétés fondamentales on recherche les bases d'une échelle relative des acidobasicités à travers l'étude des compléments HClO_4 et NHO_3 d'une part, MeNO_2 et DMF de l'autre.

L'échelle ainsi établie et utilisée ensuite à divers classement relatif d'acides et de bases.

On étudie aussi par ce biais l'influence d'un acide sur la basicité d'une base vis-à-vis d'un autre acide et l'inverse. On montre ensuite que l'on peut de cette façon faire une étude générale des hydrates du proton vis-à-vis de divers anions et de particules de ce que sont les « acides complexes ».

La méthode permet aussi de détecter sur un hydrate du proton la force relative de différents sites acides.

On montre enfin que ces idées permettent d'éclaircir des problèmes relatifs aux ions « à protons prisonniers » du type A_2^- et B_2^+ y compris le cas d'intermédiaires réactionnels du milieu de Fridel et Crafts.

(Laboratoire des acides minéraux, U.S.T.L. Montpellier)

Section de Montpellier

Réunion du vendredi 21 décembre 1973

Présidence: M. H. Orzalesi,

Au cours de cette réunion, qui a eu lieu à la Faculté de pharmacie de Montpellier, les communications suivantes ont été présentées :

Stéréochimie de diépoxydes cyclaniques symétriques, par M. Darvich, Mlles F. Pietrasanta, F. Plenat et M. H. Christol

L'action d'un peracide organique sur le dicyclopentényl-1,1' et le dicyclohexényl-1,1 conduit, dans les deux cas, à un mélange des deux époxydes diastéréoisomères méso et *dl*, dans des proportions inégales.

En série dicyclohexanique, les attributions de structures sont faites à partir des diols disécondaires, issus de l'action de $\text{BH}_3/\text{BH}_4\text{Li}$ sur les diépoxydes initiaux, et des dicétones *dl* et méso correspondantes, la dernière étant déjà connue. On en déduit les structures *dl* pour le diépoxyde majoritaire, $F = 52^\circ$, et méso pour le diastéréoisomère fondant à 59° . Un schéma identique est utilisé en série dicyclopentanique.

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

Conditions thermodynamiques d'existence de nouvelles solutions solides dans le domaine riche en vanadium du ternaire $\text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_4$ par B. Cros et G. Tourné.

L'étude du ternaire $\text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_4$ à 1 273 K à des pressions d'oxygène comprises entre $10^{-9,81}$ et $10^{-5,0}$ atm montre dans le domaine riche en vanadium l'existence de solutions solides sur les pseudobinaires $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{MgVO}_3$ et $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MgVO}_3$. La phase $\text{Mg}_x\text{V}_{2-2x}^{\text{III}}\text{V}_x^{\text{IV}}\text{O}_5$ existe lorsque $-\log(p_{\text{O}_2} \text{ atm}) \geq 9,14$. La composition limite est $\text{Mg}_{0,27}\text{V}_{1,45}^{\text{III}}\text{V}_{0,27}^{\text{IV}}\text{O}_5$. La phase $\text{Mg}_{\frac{5}{3}-x}\text{V}_{\frac{10}{3}-2x}^{\text{III}}\text{V}_{2x}^{\text{IV}}\text{O}_5$ est limitée par la composition $\text{Mg}_{0,89}\text{V}_{0,93}^{\text{III}}\text{V}_{1,95}^{\text{IV}}\text{O}_5$ ($x = 0,534$). Elle existe pour $9,14 \geq -\log(p_{\text{O}_2} \text{ atm}) \geq 7,24$. La solution solide limite est encore stable à la pression de $10^{-5,0}$ atm.

(Laboratoire de Chimie des Solides, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

Chimie de coordination des halogénures de beryllium interactions acides-bases, par B. Mula et J. Mounier.

Après les composés d'addition que forment les halogénures de beryllium (chlorures, bromure, iode) avec

l'éther éthylique, on a entrepris une étude systématique sur les complexes de ces acides de Lewis avec différents ligands organiques (éther méthylique, sulfures d'alkyle, amines et phosphines tertiaires).

Le but de ce travail est d'étudier par spectroscopie infrarouge en Raman les interactions entre des acides de Lewis forts et durs (les halogénures de beryllium) et des bases dures (les éthers et les amines), moins dures (les phosphines), et molles (les sulfures d'alkyle).

Dans cette communication, on se limitera à l'étude des complexes que forment ces halogénures avec les triméthyl amine et phosphine d'une part, et les triéthylamine et phosphine d'autre part.

De plus, on insistera particulièrement sur l'évolution des fréquences des vibrations de valence ν_{PC_3} et ν_{NC_3} lors de la complexation, et sur les interactions halogènes-ligand sur les différentes fréquences de vibrations de valence du squelette du complexe.

On observe pour ces premières vibrations une diminution de fréquence pour les composés azotés alors qu'elles augmentent dans les complexes phosphorés, par rapport aux fréquences de la base libre.

Les fréquences du squelette du complexe sont résumées dans le tableau suivant :

Composé	halogène ν_a Be	ligand ν_a Be
1	681	620
2	635	570
3	640	620
4	620	580
5	548	629
6	548	575

1 = $BeCl_2$, 2 Et_3N 4 = $BeCl_2$, 2 Me_3P
 2 = $BeCl_2$, 2 Et_3O 5 = $BeBr_2$, 2 Me_3N
 3 = $BeCl_2$, 2 Me_3N 6 = $BeBr_2$, 2 Me_3P

(Laboratoire des acides minéraux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier)

*Intermédiaires de Friedel et Crafts. Existence d'une liaison hydrogène forte intramoléculaire dans le tétrachloroaluminate de diacétylacétylium, par A. Germain *, J. L. Pascal **, A. Commeyras * et J. Potier **.*

L'étude des intermédiaires de Friedel et Crafts dans les réactions d'acylation a fait l'objet de nombreux travaux par spectroscopie de vibration i.r. (1) et par diffraction aux rayons X (2).

Si les résultats acquis par diffraction aux rayons X sont pratiquement irréfutables, il n'en est pas de même pour les données de spectroscopie de vibration i.r. La découverte en 1971 par l'un d'entre nous de l'ion diacétylacétylium (3) a permis de réviser les interprétations déjà formulées. Dans cet exposé à partir de la spectroscopie i.r., nous proposons une structure pour le tétrachloroaluminate de diacétylacétylium, dans l'état solide, constitué comme nous l'indiquons par les ions $AlCl_4^-$ et $(CH_3CO)_2CHCO^+$; le cation diacétylacétylium est entièrement énolique la présence d'une large bande d'absorption centrée vers $1\ 400\ cm^{-1}$, l'absence d'une bande intense caractéristique de groupements OH libres entre $3\ 500$ et $2\ 800\ cm^{-1}$ et de bandes intenses entre $1\ 800$ et $1\ 600\ cm^{-1}$ relatives à des groupements $C=O$ libres permet d'envisager sans ambiguïté l'existence d'une liaison hydrogène forte intramoléculaire analogue à celle trouvée dans la 2,4 pentadione (4).

L'étude des réactions $AlBr_3 + CH_3COBr$ (I) et $GaCl_3 + CH_3COCl$ (II) a été abordée. Si la réaction (I) permet d'obtenir une solution renfermant exclusivement le tétrabromoaluminate de diacétylacétylium, où l'ion diacétylacétylium semble se comporter d'une façon analogue à l'homologue chloré précédemment décrit il n'en est pas de même lors de la réaction (II) où les ions CH_3CO^+ , $(CH_3CO)_2CHCO^+$, $GaCl_4^-$ et $Ga_2Cl_7^-$ coexistent. Dans ce cas l'ion diacétylacétylium serait un dimère ouvert.

($\nu_{as}O \text{ --- } H \text{ --- } O$: liaison hydrogène courte centrée vers $1\ 500\ cm^{-1}$, ν_{OH} libre : $3\ 200\ cm^{-1}$).

Bibliographie

- (1) D. Cassimatis, J. P. Bonnin et T. Theophanides, *Can. J. Chem.*, 1970, 48, 3860.
- (2) J. M. Le Carpentier et R. Weiss, *Acta Cryst.*, 1972, B 28, 1421, 1430, 1437, 1442.
- (3) A. Germain, A. Commeyras et A. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, p. 3177.
- (4) H. Ogoshi et K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, 3113.

* (Laboratoire des intermédiaires réactionnels et mécanismes de réaction associé au C.N.R.S. n° 82,

** (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)

Section de Reims

Réunion du jeudi 20 décembre 1973

Présidence : M. J. Chuche,

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

Iodation de l'insuline : Étude comparée des méthodes en vue de l'obtention de monoiodoinsuline pure, par B. Lambert et C. Jacquemin.

Le marquage des protéines par des isotopes radioactifs de l'iode est une technique largement utilisée en biochimie en particulier dans l'étude du mode d'action hormonal. Le premier événement dans l'action d'une hormone protéique, est sa liaison stéréospécifique avec une entité, vraisemblablement glycoprotéique, appelée le récepteur. Ce dernier est situé à la face externe de la membrane cellulaire. La possession d'une molécule hormonale marquée, permet d'étudier parallèlement sa liaison au récepteur et l'activité biologique qui en résulte et peut-être de comprendre les relations fondamentales qui existent entre ces deux phénomènes. Des difficultés apparaissent cependant : la technique d'iodation ne doit pas provoquer dans la protéine des modifications chimiques ou de structure autres que celles qui résultent de l'introduction de l'halogène.

La teneur en iode fixé sur la protéine et sa répartition doivent être connues afin de s'assurer de l'homogénéité de la préparation. Ces préalables sont indispensables à l'évaluation de l'activité biologique de l'hormone iodée et à l'étude de la liaison hormone-récepteur.

Nous avons effectué ce travail avec de l'insuline. Plusieurs méthodes d'iodation ont été comparées (rendement). Les produits iodés obtenus ont été étudiés d'un point de vue quantitatif (nombre d'atomes d'iode fixés par molécule) et qualitatif (position occupée par l'iode dans la molécule). Après sélection de la méthode la plus spécifique, les molécules iodées ont été séparées des molécules non iodées.

(Laboratoire de biochimie, Faculté des Sciences de Reims)

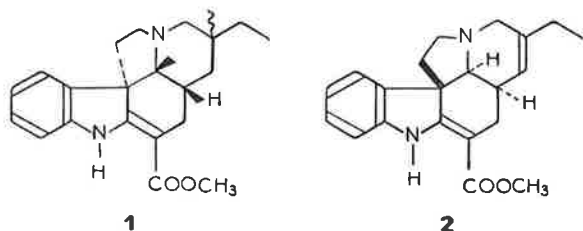
Quelques données concernant la structure et le rôle biologique d'un glycolipide (mycoside A) isolé de souches photochromogènes de mycobactéries, par M. Gastambide-Odier.

Le reste glycosidique du mycoside A est formé d'une chaîne oligosaccharidique substituée. Deux hydroxyles sont libres et il existe un groupement acétyle et d'autres chaînes acyles. Le 2,4-di-o-méthyl-rhamnose, trouvé dans ce mycoside, serait le sucre terminal d'une chaîne d'une ramification ou d'un reste glycosidique monosaccharidique. Le mycoside A se trouve dans la couche superficielle qui entoure les bacilles. Son rôle biologique sera discuté.

(Laboratoire de biochimie microbienne)

Structure de la pandoline : nouveau type d'alcaloïde à chromophore anilino-acrylique, par M. J. Hoisey, C. Sigaut, M. J. Jacquier, G. Lukacs, J. Lévy, L. Le Men Olivier et J. Le Men.

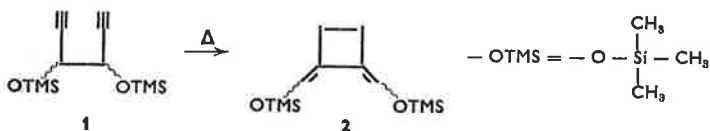
La structure 1 de la pandoline, alcaloïde isolé de divers Pandaca (Aponynacées) est établie sur la base de ses caractéristiques spectrales, notamment le spectre de R.M.N. du ^{13}C , et d'une corrélation chimique avec la déhydro 15-20 pseudo vincadifformine 2.



(Laboratoire de substances naturelles, U.E.R. de Pharmacie de Reims)

Réarrangement thermique du di-triméthylsilyloxy-3,4 hexadiyne-1,5, par N. Manisse et J. Chuche.

Les réarrangements de 1 MESO et 1 RACÉMIQUE en phase vapeur à 480 °C conduisent avec d'excellents rendements à des dérivés du diméthylène cyclobutène 2.



La structure de 2 dépend de la stéréochimie de 1, et la stéréospécificité du réarrangement peut s'interpréter par la fermeture électrocyclique conrotatoire d'un composé diallénique intermédiaire.

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

Etude de la scission d'esters de benzhydryle, par un réactif de Reformatsky en présence de zinc métallique, par F. Henin et B. Gastambide.

L'action du bromacétate d'éthyle sur les esters de benzhydryle en présence d'un gros excès de zinc métallique conduit à une scission O-alkyle avec production de l'acide correspondant et formation de nombreux composés, identifiés pour la plupart, et qui proviennent de l'évolution du groupement alkyle suivant diverses voies. Pour expliquer ces réactions, on peut envisager un intermédiaire benzhydryle radicalaire ou ionique. On essaie de distinguer les produits qui en résultent, en particulier en étudiant le comportement du radical benzhydryle

préparé indépendamment. On met également en évidence le rôle du métal et de ses sels.

(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences de Reims)

Photolyse des époxydes de la benzylidène-25 α cholestanone-3, par J. Muzart et J.-P. Pete.

Afin d'étudier la possibilité d'une épimérisation photochimique des α époxycétones, nous nous sommes intéressés à la photolyse des époxydes de la benzylidène-25 α -cholestanone-3.

L'irradiation directe des épimères à oxiranne α donne une β dicétone isolée sous ses deux formes énoliques.

L'irradiation directe des épimères à oxiranne β donne des résultats différents, la β dicétone précédente étant, soit absente du mélange obtenu, soit en très faible quantité. Aucune épimérisation n'a été observée dans ces conditions.

Différents aspects du mécanisme seront discutés.

(Laboratoire de photochimie, Faculté des Sciences de Reims)

Section de Toulouse

Ces conférences ont été organisées par la Section Toulousaine de la Société Chimique de France au cours de l'année 1973 :

23 février 1973,

M. O. Kahn (E.N.S.C.P.) :

Effet Jahn Teller statique et dynamique dans les complexes : cas du vanadium hexacarbonyle.

2 mars 1973,

Mlle A. Marquet (Collège de France) :

Stéréochimie de substitutions électrophiles en α du sulfoxyde.

21 mars 1973,

M. Maréchal (Institut National de chimie de Rouen) :

Progrès récents en polymérisation cationique.

4 avril 1973,

M. Guyot (C.N.R.S.) :

Catalyse de polymérisation des oléfines.

4 avril 1973,

M. Lemieux (Université d'Edmonton, Alberta, Canada) :

Application de la résonance magnétique nucléaire du carbone-13 à la détermination de structures (antibiotiques glycosidiques) et de conformations (glycosides et nucléosides).

4 mai 1973,

Mlle Forel (C.N.R.S. Bordeaux) :

Intérêts et limites des calculs de vibrations en coordonnées normales.

18 mai 1973,

M. R. Ugo (Université de Milan) :

Sur ses recherches récentes en catalyse homogène et hétérogène et plus précisément dans le domaine de la catalyse par complexe de coordination.

14 juin 1973,

M. Nguyen Trong Anh (C.N.R.S. Orsay) :

Facteurs orbitaux et induction asymétrique.

28 juin 1973,

M. J. Apsimon (Carleton University, Ottawa, Canada) :

La chimie de quelques époxydes diterpéniques.

M. J. Verkade (Iowa State University, A.M.E.S., E.U.) :
*Stereoelectronics in biologically active phosphorus
compounds.*

Séance du vendredi 1^{er} juin 1973

Présidence : M. R. Wolf.

Au cours de cette réunion M. Cancelier a présenté la communication suivante :

La diffusion Rayleigh dépolarisée : applications en chimie structurale.

Pour la plus grande part, l'intensité du doublet de Brillouin ainsi que celle de la diffusion Raman étant très faibles, la diffusion de la lumière par les milieux transparents s'effectue de manière élastique, c'est-à-dire sans changement de fréquence (diffusion Rayleigh). L'intensité dépolarisée diffusée par les gaz, les liquides purs ou les solutions est en relation avec l'anisotropie optique γ^2 des molécules constituant le milieu étudié. Cette propriété, accessible à l'expérience à partir de mesures au gammadiffusomètre, est une fonction calculable des anisotropies, donc des polarisabilités électriques de liaisons. Étant donnée l'additivité tensorielle des anisotropies optiques, il est en principe possible, une fois déterminées les anisotropies de liaisons, de retrouver par le calcul la valeur expérimentale de γ^2 . Cela se produit en pratique avec une bonne précision si l'on connaît la géométrie de la molécule et si les liaisons mises en jeu gardent leur individualité (absence de cycle et de système électronique délocalisé). Mais cette systématique additive (théorie de la valence optique) est surtout féconde lorsqu'il n'y a pas coïncidence des deux valeurs de γ^2 ; ceci peut amener, selon le cas, à préciser la ou les conformations préférentielles de la molécule, ou à déterminer un excès d'anisotropie optique dû à la délocalisation (en particulier dans les composés « aromatiques »). Cette dernière grandeur peut d'ailleurs être introduite dans un calcul d'analyse conformationnelle.

Parmi les principales applications à la Chimie organique structurale traitées par M. Bothorel et ses collaborateurs, on peut citer les études conformationnelles des molécules polyphényliques (par exemple le biphenyle et ses dérivés), des cyclohexanes substitués, des alcanes normaux, et même de molécules plus complexes comme les dipeptides bloqués et les stéroïdes.

Le champ d'application de la D.R.D. s'étend également à la Chimie physique (corrélations d'orientation à courte distance dans les liquides) et à la Biochimie (molécules cancérigènes, membranes).

Nous poursuivons actuellement dans le laboratoire de M. Bothorel des travaux sur les composés soufrés, en vue notamment de comparer les systèmes π délocalisés des hétérocycles soufrés à noyaux condensés à ceux des molécules oxygénées et azotées analogues.

(Institut du Génie Chimique, Toulouse)

Réunion du mardi 23 octobre 1973

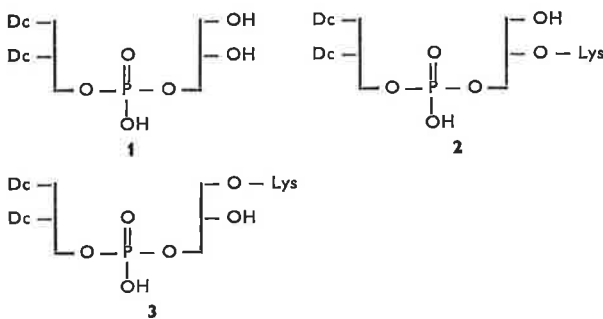
Présidence : M. J. Laroche.

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

*Synthèse et propriétés d'esters aminoacyles du
phosphatidylglycérol,
par J. F. Tocanne.*

Les 1,2-Didodecanoyl-*sn*-phosphatidyl-1'-*sn*-glycérol **1**, 1,2-Didodécéanoyl-*sn*-phosphatidyl-1'-(2'-O-L-Lysyl)-*sn*-glycérol **2** et 1,2-Didocécéanoyl-*sn*-phosphatidyl-1'-(3'-O-L-Lysyl)-*sn*-phosphatidylglycérol **3** ont été synthétisés

comme substances modèle pour l'étude des phospholipides du même type, présents dans de nombreuses bactéries à gram positif.



Dc : Dodécanoyle.
Lys : Lysyle.

Les 2'- et 3'-Lysylphosphatidylglycérol **2** et **3**, obtenus isomériquement purs, peuvent être différenciés par IR et en RMN à 100 et 300 MHz. Sur cette base spectroscopique, une migration du reste lysyle, de la position 2' vers la position 3' a pu être mise en évidence. Cette isomérisation, qui conduit presque exclusivement à l'isomère 3' est catalysée par un acide fort tel que HCl, un acide faible comme l'acide acétique étant inefficace (1).

Sur les mêmes bases spectroscopiques, le lysylphosphatidylglycérol extrait de *Staphylococcus aureus* apparaît sans ambiguïté comme un isomère 3'- du type 3.

L'influence des ions sur les propriétés du phosphatidylglycérol et du 3'-Lysylphosphatidylglycérol de synthèse ou extraits de *S. aureus* a été étudiée à l'interface eau-air par la méthode des couches monomoléculaires et en dispersion dans l'eau par microscopie électronique (Freeze-etching). Entre autres résultats, une forte interaction entre phosphatidylglycérol et calcium a été mise en évidence qui se traduit, en couche monomoléculaire, par une forte contraction du film et par l'apparition, en dispersion, de structures tubulaires d'un type nouveau, correspondant vraisemblablement à des feuillets bimoléculaires enroulés concentriquement autour d'un axe commun (2).

Les mélanges phosphatidylglycérol et 3'-Lysylphosphatidylglycérol ont été également étudiés. Entre pH 3 et pH 7, le mélange 1/1 se comporte comme une entité nouvelle caractéristique d'une interaction forte et spécifique entre ces deux phospholipides.

Références.

- 1) Chemical and physicochemical studies of lysylphosphatidylglycerol derivatives. Occurrence of a $2' \rightarrow 3'$ -Lysyl migration.
J. F. Tocanne, H. M. Verheij and L. L. M. van Deenen,
Chem. Phys. Lipids, soumis pour publication.
- 2) A monolayer and freeze-etching study of charged phospholipids. I. Effects of ions and pH on the ionic properties of phosphatidylglycerol and lysylphosphatidylglycerol.
J. F. Tocanne, P. H. Th. J. Ververgaert, A. J. Verkleij and L. L. M. van Deenen,
Chem. Phys. Lipids, soumis pour publication.
- 3) A monolayer and freeze-etching study of charged phospholipids. II. Ionic properties of mixtures of phosphatidylglycerol and lysylphosphatidylglycerol.
J. F. Tocanne, P. H. J. Th. Ververgaert, A. J. Verkleij and L. L. M. van Deenen,
Chem. Phys. Lipids, soumis pour publication.

(Centre de Recherches de biochimie et de génétique cellulaires.
118, Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex)

La réactivité du dicobalt octacarbonyle : mise au point sur quelques résultats récents,
par R. Poilblanc *, S. Attali, D. de Montauzon,
A. Maisonnat, D. Labroue, M. S. Arabi et C. Pegot.

L'intérêt des complexes dérivés du dicobalt octacarbonyle et des ligands PA_3 en synthèse OXO a conduit à une étude d'ensemble du système $Co_2(CO)_8/PA_3$. On a pu ainsi mettre en évidence l'existence de diverses séries de complexes : complexes dinucléaires $Co_2(CO)_{8-n}L_n$ à liaison métal-métal,

complexes dinucléaires $Co_2 - \mu(CO)_2(CO)_{6-n}L_n$ présentant de plus des groupements CO en pont,

complexes trinucéaires : $HgCo_2(CO)_{10-n}L_n$,
complexes tétranucéaires : $Co_4(CO)_{12-n}L_n$,
complexes mononucléaires cationiques : $Co(CO)_5-nL_n^+$.
Divers problèmes structuraux relatifs aux isoméries, aux conformations, à la non rigidité structurale ont été approfondis. Enfin, dans le cas particulier où L est un trialkyl phosphite, l'obtention de dérivés mononucléaires alkyles et acyles a été expliquée par l'intervention d'un mécanisme type Michaelis Arbuzov dans lequel le rôle de nucléophile est tenu par un complexe du cobalt.

(Laboratoire de chimie de coordination U.E.R. de chimie inorganique Université Paul-Sabatier)

Demandes et offres diverses

Centre Recherches Sud-Est recrute chef labo. Chimie anal., diplôme ing. E.N.S.C. ou équivalent (docteur ès sciences ou pharmacie) expérience produits pharm.
Écrire Soc. Chim. n° 197.

A vendre :
Torche à plasma Radyne, modèle S.C. 15 (année 1967), état neuf (n'ayant jamais servi). Utilisation pour excitation d'un plasma gazeux comme source spectrographique avec les accessoires suivants :
— cellule d'injection directe pour liquide;
— cellule d'injection de poudres;
— optique de statif.
Prix 15 000 F. Écrire Soc. Chim. n° 198.

A vendre :
Bull. Soc. Chim. 1966-1972 inclus.
Bull. Soc. Chim. 1971-1972.
Écr. Soc. Chim. n° 199.

J.F. terminant ses études dans un I.N.S.A. (chimie indus.) cherche stage ou emploi rémunérés dans région Paris, période Juillet-Décembre 1974. Labo de préférence. Écrire Soc. Chim. n° 200.

A vendre :
Bulletin S.C.F., années 1946 à 1973, parfait état. Écrire à Soc. Chim. n° 201.

Achèterait polarimètre de précision bon état. Écrire: M. Aubard, Sipsy, 19, rue de la gare, 94230 Cachan.

J. H. 27 ans, doct. 3^e cycle en chim. des hétérocycles, cherche emploi dans labo. recherche ou dans industrie. Écrire à F. Lepage, 21, rue Lançon, 57000 Metz.

A vendre :
Bull. Soc. Chim. 1927-1969 relié;
Chimie et Industrie depuis la fondation relié; Journal de physique depuis 1911 relié; Écrire au Prof. Letellier, 53, rue James-Cane, 37000 Tours.

Le Départ. de Recherche Fondamentale du C.E.N. de Grenoble recherche Chercheur confirmé (Docteur d'état) en biochimie, désireux animer groupe de recherche axé sur l'utilisation de la R.M.N. à la résolution de problèmes de biochimie. Ce travail serait effectué en coll. avec groupes de chimistes et physico-chimistes déjà utilisateurs des techniques de résonance magnétique. L'équipement est actuellement des spectromètres XL 100 Varian (1H , ^{13}C , ^{31}P) F.T. et C.W., Cameca 250 MH_z (1H) C.W. Écrire à : M. Daniel Dautreppe, Chef du Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex.

Le Département de Chimie de l'Université d'Ottawa (Canada) offre un poste de Professeur au niveau d'Agrégé (Associate Professor) ou d'Adjoint (Assistant Professor). Les candidats devront avoir une solide expérience en recherche sur les organométalliques. Seront également pris en considération les dossiers de candidats ayant des intérêts en recherche dans un domaine interdisciplinaire rattaché aux organométalliques. Le candidat choisi participera à l'enseignement de Chimie générale ainsi qu'à d'autres cours de 2^e (undergraduate courses) et de 3^e cycles (graduate courses). L'enseignement se fera en anglais mais également en français : la faculté d'enseigner dans les deux langues constitue un avantage certain. Le salaire offert pourra aller jusqu'à \$ 17,500, suivant l'expérience du candidat. Le poste est offert de préférence à partir du 1^{er} septembre 1974, mais il est possible de s'entendre sur une date convenant plus aux candidats. Les candidats devront adresser un curriculum vitae complet ainsi que l'adresse de personnes pouvant les recommander à M. le Professeur H. H. Baer, Directeur, Département de Chimie, Université d'Ottawa, Ottawa, Canada K1N 6N5.

Bulletin de la Société Chimique de France

mars-avril 1974

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

WOZNIAK (M.) et NOWOGROCKI (G.). Méthode potentiométrique générale d'étude des complexes mixtes (Mise au point)	435
AUVRAY (J.) et LAMOTTE (A.). Chromatographie sur couches minces des acides dithiophosphoriques et de leurs sels de zinc	407
BÉDEN (B.), CROISSANT (M.-J.) et VALENSI (G.). Analyse cinétique de la réaction entre le tétrachlorure de zirconium et la vapeur d'eau	366
BREMARD (C.), NOWOGROCKI (G.) et TRIDOT (G.). Le degré d'oxydation IV du ruthénium. Étude des espèces ioniques et de la précipitation de l'hydroxyde en milieu non complexant	392
COLLIN (G.), DAGRON (C.) et THEVET (F.). Structure cristalline de LuSBr	418
FRIT (B.) et JAYMES (M.). Synthèse et étude structurale des tellurates de bismuth	402
GAL (J.-F.), ELÉGANT (L.) et AZZARO (M.). Basicité du groupement carbonyle. II. — Effet des substituants sur l'enthalpie de complexation des composés C_6H_5COX par le trifluorure de bore	411
HEINDL (R.) et LORIER (J.). Synthèse d'oxysulfures de lanthanides $(LnO)_2S$ et de thorium $ThOS$, par action de la vapeur de soufre sur les oxydes, oxalates et oxycarbonates	377
KERGOAT (R.), MAUGUEN (J.-M.) et GUERCHAIS (J. E.). Ions bromés du molybdène VI. Réactions d'échange entre dioxodihalogéno-ions	397
LATROUS (H.), TURQ (P.) et CHEMLA (M.). Association et propriétés de transport des halogénures d'argent en solution diluée d'halogénures alcalins	371
LONGCHAMP (M ^{me} S.), CAULLET (C.) et LIBERT (M.). Oxydation électrochimique du tétraphényl-1,2,3,5 pyrrole dans l'acétonitrile	335
MADELMONT (C.) et PERRON (R.). Étude du système laurate de sodium-eau par analyse thermique différentielle. III. — Les domaines d'existence, en présence d'eau, des phases du laurate anhydre	425
MADELMONT (C.) et PERRON (R.). Étude du système laurate de sodium-eau par analyse thermique différentielle. IV. — Les régions riches en eau	430
MARIN (B.). Extraction des acides perchlorique et chlorhydrique par le système : oxyde de trioctylphosphine-xylène.	389
MAURET (P.), FAYET (J.-P.) et MAIRE (G.). Corrélations entre le moment dipolaire et les fréquences des vibrations de valence du groupe NO_2	379
PILLOT (C.), PASCAULT (J.-P.) et GOLÉ (J.). Nature des paires d'ions dans les solvants protoniques aminés	357
PILLOT (C.) et PASCAULT (J.-P.). Solvatation des carbanions dans les solvants protoniques aminés	362
TORRES (L.), RIBA (M ^{me} M.-L.) et MATHIEU (J.). Contribution à l'étude de l'oxydation en phase lipidique des hétérocycles azotés aromatiques par l'oxygène moléculaire. Dosage des produits d'oxydation de l'isopropyl-4 pyridine par chromatographie sur couche mince	415
TOUZAIN (Ph.), AYEDI (H. F.) et BESSON (J.). Cinétique d'oxydation des métaux alcalins par le dioxyde de soufre	421
VISSE (F.) et MARÉCHAL (E.). Influence de la température de polymérisation sur la réactivité des méthyl-3 et méthyl-4 styrènes en polymérisation cationique	387
WALTER-LÉVY (M ^{me} L.), GROULT (D.) et VISSER (J. W.). Contribution à l'étude des sulfates basiques de cadmium. II. — Évolution thermique	383

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

RAMIREZ (F.) and UGI (I.). Recent developments in oxyphosphorane chemistry. I. — Caged polycyclic oxyphosphoranes. II. — New methods of phosphorylation based on the oxyphosphorane concept	453
BROWN (É.) et RACOIS (A.). Propriétés des enzymes immobilisées (Mise au point)	743
ACCROMBESSY (G.), BLANCHARD (M.), PETIT (F.) et GERMAIN (J.-E.). Isomérisation des terpènes sur un catalyseur acide supporté. IV. — Cycloisomérisation du limonène .	705
APPIOU (P.) et GUGLIELMETTI (R.). Spiropyranes benzodithioliques photochromes	510
AUBAGNAC (J.-L.), JACQUIER (R.) et RAMOS (M ^{me} M.-J.). Étude de la fragmentation des pyrazolines-2 en spectrométrie de masse	737
BALTA (M ^{me} E.). Contribution à l'étude de la réaction de quaternisation des colorants azoïques hétérocycliques ...	577
BARTHÉLÉMY (M.) et BESSIÈRE-CHRÉTIEN (M ^{me} Y.). Étude en série diméthyl-6,6 bicyclo-(3,1,1) hepténique-2,10. Hydroboration	600
BÉJANNIN (C.), LANCHEC (G.) et BLOURI (B.). Sur la chloration dirigée des hydrocarbures. III. — Chloration des oléfines en phase gazeuse	661
BISAGNI (É.), MARQUET (J.-P.), BOURZAT (J.-D.), ANDRÉ-LOUISFERT (J.) et CIVIER (A.). Furannes et pyrroles disubstitués en 2,3. XIII. — Synthèse de furo[3,2-c]pyridines substituées par divers groupements électro-attracteurs sur leur position 3	515
BISAGNI (É.) et RIVALLÉ (C.). Furannes et pyrroles disubstitués en 2,3. XIV. — Synthèse de chlorométhyl-2 et bromométhyl-2 carbalcoxy-3 furannes	519
BOUANANE (A.), LOCHON (P.) et NÉEL (J.). Thiocyanation des dianilines. I. — Résultats expérimentaux	641
BOUANANE (A.), LOCHON (P.) et NÉEL (J.). Thiocyanation des dianilines. II. — Discussion des résultats	649
BOUANANI (H.) et GAYOSO (J.). Études quantiques en série pyronique. II. — Application de la méthode de Hückel autocohérente $\omega'\omega''\beta$ et de la méthode semi-empirique de Pople à la description physicochimique d'une série de pyrones et benzopyrones	545
BOURSON (J.). Études en série benzimidazolique. V. — Comportement de la méthylène-2 diméthyl-1,3 benzimidazoline; réactions d'alkylation et d'acylation	525
BRAULT (J.-F.) et CHABRIER (P.). Passage des dérivés du P(III) aux dérivés du P(V) par action de l'oxyde de triméthylamine. I. — Dioxaphospholanes et dioxaphosphorinanes-1,3,2	677
BUCOURT (R.) et DUBÉ (J.). Déconjugaison des cétones insaturées stéroïdes par l'intermédiaire de leurs énamines	479

BUZAS (A.), COSSAIS (F.) et JACQUET (J.-P.). Synthèse de dérivés de la famille des benzo-[a]quinolizines. IV. — Synthèse et identification de lactames diisoquinopyrimidiniques	693	LAITEM (L.), CHRISTIAENS (L.) et LLABRES (G.). Étude de la cyclisation d'acides β [benzo(b)sénénienyl] propioniques	681
COMEAU (L.-C.) et BRAUN (J.-A.). Sur la structure d'un hétéroside commun à quelques mimosacées de l'ouest africain. I. — Structure de l'aglycone: études préliminaires	716	LE GUILLANTON (G.). Étude de la réduction électrochimique de systèmes hétérocycliques oxygénés insaturés. I. — Réduction des phényl (ou méthyl)-6 hydroxy (ou méthoxy)-4 pyrones-2	627
COMEAU (L.-C.) et BRAUN (J.-A.). Sur la structure d'un hétéroside commun à quelques mimosacées de l'ouest africain. II. — Structure de l'aglycone: position et stéréochimie des fonctions	721	LEROY (C.), MARTIN (M.) et BASSERY (L.). Étude des produits de pyrolyse des bromures d'alkyl-1 thionia-1 bromométhyl-2 cyclopentane	590
COMMEREUC (D.) et CHAUVIN (Y.). Télomérisation du butadiène par le méthanol en présence de catalyseur homogène au palladium et au nickel	652	MAURY (G.) et CROMWELL (N. H.). Réactivité des systèmes allyliques des benzyl-2 indène et benzylidène-2 indane ...	623
DAOUD (A.) et PERRET (R.). Préparation de chlorures doubles de cadmium et d'ammoniums monosubstitués (Note de laboratoire)	657	MAZARGUIL (H.) et LATTES (A.). Énamines de la <i>n</i> -méthyl et <i>n</i> -phényl piperazine. IX. — Sulfones d'aminodiènes	500
DARCHEN (A.) et PELTIER (D.). Réduction électrochimique des <i>p</i> - ou <i>o</i> -nitranilines <i>N</i> -substituées. Mécanisme de formation des benzimidazoles	673	MELLENDEZ (E.) et PARDO (M ^{me} C.). Préparation de chlorures allyliques métagères à partir des alcools tertiaires correspondants	632
DÉLÉRIS (G.), DUNOGUES (J.) et CALAS (R.). Réduction de l'oxyde de triphénylphosphine par des disilanes chlorés issus de la synthèse industrielle des méthylchlorosilanes (Note de laboratoire)	672	MEUNIER (P.) et FOURNARI (P.). Recherches en série hétérocyclique. XXIII. — Synthèse des iodo thiéno[2,3- <i>b</i>] thiophènes	587
DENIVELLE (L.) et HUYNH-ANH-HOA. Contribution à l'étude des phénols polyfluorés. I. — Sur l'oxydation ménagée du pentafluorophénol	487	MOISAN (B.) et ROBERT (A.). Action d'organomagnésiens sur les gem-dicyano époxydes: synthèse et stéréochimie d' α -ceto α -cyano époxydes et d' α -imino α -cyano époxydes	701
DENIVELLE (L.) et HUYNH-ANH-HOA. Contribution à l'étude des phénols polyfluorés. II. — Aroxycyclohexadiénones fluorées formées par réaction d'échange et par action des radicaux aroxyyles sur les phénols fluorés	491	NGUYEN KIM SON, PINEL (R.) et MOLLIER (Y.). LXIX. — Composés sulfurés hétérocycliques. Synthèse et structure d'amino-2 thioaroyl-5 thiophènes diversément substitués	471
DUCHON D'ENGINÈRES (M. †), MIOUQUE (M.), MALDONADO (J.) et ÉTIENNE (J.). Réactivité des alcools acétyléniques. IX. — Étude du produit de cyclisation du méthyl-3 diéthylamino-5 pentyn-1 ol-3	658	NGUYEN THANH THUONG et CHABRIER (P.). Nouvelle méthode de préparation de la phosphorylcholine, de la phosphorylhomocholine et de leurs dérivés	667
ESCALE (R.), PETRUS (F.) et VERDUCCI (J.). Synthèse et caractérisation d'hydroxy-5 isoxazolines-2	725	OLIVIER (M.) et MARÉCHAL (E.). Étude de monomères halogénés et de leur polymérisation cationique. III. — Polymérisation et copolymérisation cationiques des fluoro-6 et chloro-6 indènes. Comparaison avec le bromo-6 indène	696
FILLION (M ^{me} H.), BOUCHERLE (A.) et LUU DUC (C.). Réarrangement en milieu acide du méthyl[hydroxy-2 phényl-2 (méthoxy-4' phényl)-2] éthylsulfoxyde en diphenyl-2,5, di(méthoxy-4' phényl)-3,4 furanne	734	OLIVIER (M.) et MARÉCHAL (E.). Étude de monomères halogénés et de leur polymérisation cationique. IV. — Préparation, homopolymérisation et copolymérisation cationiques du (dichloro-4,7 indène)	699
FILLION (M ^{me}) et TRANQUI (D.). Configuration relative de méthyl (hydroxy-2, diaryl-2,2) éthyl sulfoxydes	484	PERRIOT (P.) et GAUDEMAR (M.). Réactivité des esters d'alcools α -acétyléniques γ -bromés. I. — Action des magnésiens aliphatiques saturés	685
FOURNARI (P.) et MEUNIER (P.). Recherches en série hétérocyclique. XXII. — Synthèse des bromo thiéno[2,3- <i>b</i>] thiophènes	583	PERRIOT (P.) et GAUDEMAR (M.). Réactivité des esters d'alcools α -acétyléniques γ -bromés. II. — Action des magnésiens d'alcyne et des magnésiens propargyliques ..	689
GAUX (B.) et LE HENAFF (P.). Déiodation partielle de composés polyiodés sous l'action de LiAlH ₄	505	PERSON (H.), FAYAT (C.), TONNARD (F.) et FOUCAUD (A.). Cycloaddition des diacylaminonitrènes sur les oléfines: interprétation de l'effet des substituants	635
GAYOSO (J.), BOUANANI (H.) et BOUCEKINE (A.). Études quantiques en série pyronique. I. — Application de la méthode de Hückel autocohérente $\omega^*\omega^*\beta$ et de la méthode semi empirique de Pople à une série de pyrones et benzopyrones: comparaison de ces méthodes	538	PETIT (L.) et SONNIER (M.). Synthèse de l'(hydroxy-4' phénylthio)-4 phényléthylamine (thyronamine soufrée) et de son homologue inférieur (Note de Laboratoire)	477
GAYOSO (J.), BOUANANI (H.) et BOUCEKINE (A.). Études quantiques en série pyronique. III. — Spectres électroniques d'une série de pyrones et de benzopyrones	553	RAULET (C.). Synthèse de composés conjugués renfermant un groupement CCl ₂ = C(C ₆ H ₅): vinylolgue et éthynylolgue de l' α -phényl β,β -dichloroacroléine et α -phényl β,β -diclorovinylcétone; préparation de dichlorométhylène-4 4H-naphthalénones-1	531
GELAS-MIALHE (Y.), HIERLE (R.) et VESSIERE (R.). Réactivité thermique de méthoxycarbonyl-2 aziridines	709	RENÉ (L.), BUISSON (J.-P.) et ROYER (R.). Réactions induites par le chlorhydrate de pyridine. XVI. — Sur la désalcoylation des dérivés Bz-méthoxylés de nitriles et amides coumariliques (Note de Laboratoire)	475
GORGUES (A.). Obtention des aldéhydes ou des cétones à partir de leurs acétals sous l'action de l'acide formique (Note de laboratoire)	529	RICART (G.). Réduction des oximes de dérivés carbonyles α -éthyléniques par l'hydrure double d'aluminium et de lithium	615
GROSJEAN (D.), MASCLÉ (P.) et MOUVIER (G.). Potentiels d'ionisation des alcènes. II. Aptitude prévisionnelle des PI à évaluation de constantes de stabilité de complexes alcène-métal et de complexes de transfert de charge	567	SAINT-RUF (G.), PERCHE (J.-C.) et HIEN (D. P.). Synthèse, structure et propriétés biologiques de quelques indolo [2,3- <i>j</i>]benzacridines et de quelques dihydroindolobenzophénarsazines	521
GROSJEAN (D.), MASCLÉ (P.) et MOUVIER (G.). Potentiels d'ionisation des alcènes. III. — Relations entre les PI, les vitesses d'additions électrophiles et la réactivité des alcènes en pollution atmosphérique	573	SANTELLI (C.) et BERTRAND (M.). Hydrolyse de tosylates de gem-dibromocyclopropylcarbinyle	605
HASSANALY (M ^{me} P.), VERNIN (G.), DOU (H. J. M.) et METZGER (J.). Sur le mécanisme d'une réaction de pseudo-Gomberg. Réaction des amines aromatiques avec les nitrites d'alcoyle en présence de solvants aromatiques. (Note de Laboratoire)	560	TANGUY (L.), LECLERCQ (M.), BILLARD (J.) et JACQUES (J.). Recherches sur les substances mésomorphes. IV. — Dérivés du <i>trans</i> stilbène et du <i>trans</i> hexahydrochrysène (Note de Laboratoire)	640
HEYMERS (R.), AMIARD (G.) et NOMINÉ (G.). Accès par synthèse totale aux analogues de la Céphalosporine C. II. — Lactone de la désacétylcéphalotine	563	TEXIER (F.), GUENZET (J.) et DERDOUR (A.). Effets de solvants: étude cinétique de l'hydrolyse acide de monoesters en solvants mixtes	495
JAUBERT (M ^{lle} M.), MAZET (M.) et YVERNAULT (T.). Formation directe d'oxétannes par pyrolyse de diols biprimaires en présence de catalyseurs	595	YALA-LUTOKANU (T.), JENNER (G.) et DELUZARCHE (A.). Copolymérisation radicalaire de l'indène sous hautes pressions	609