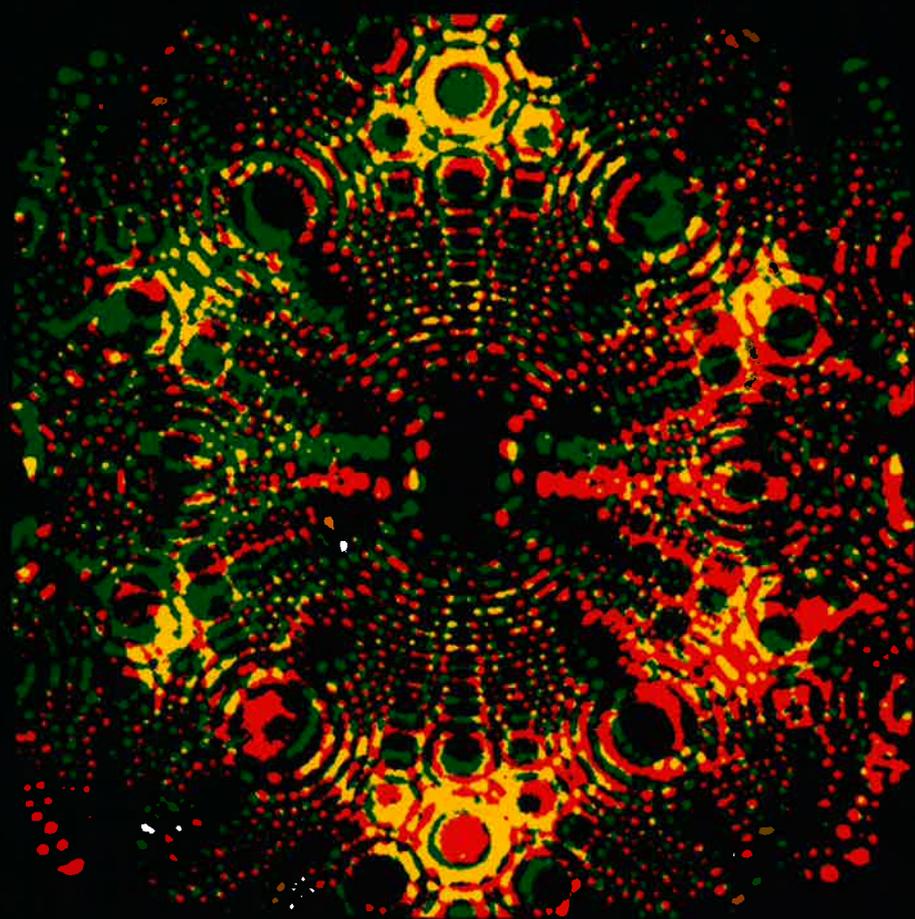


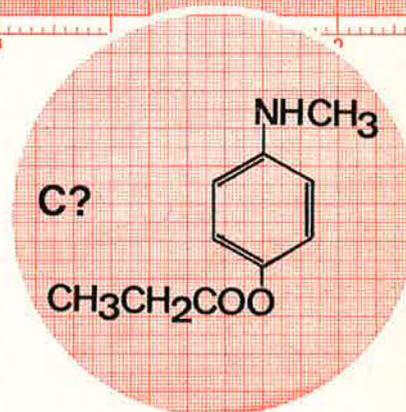
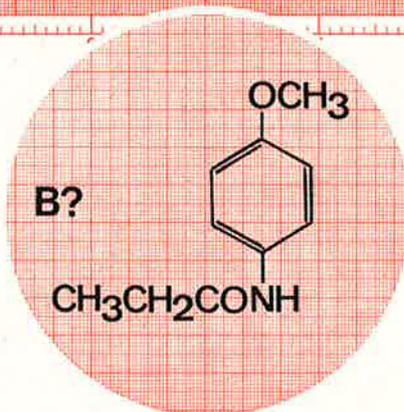
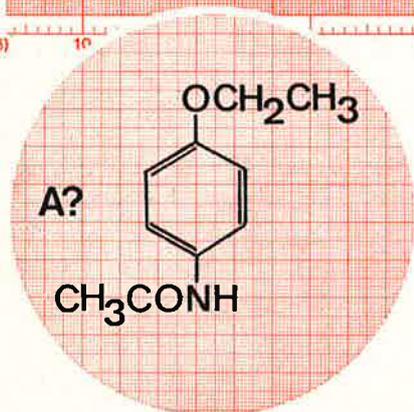
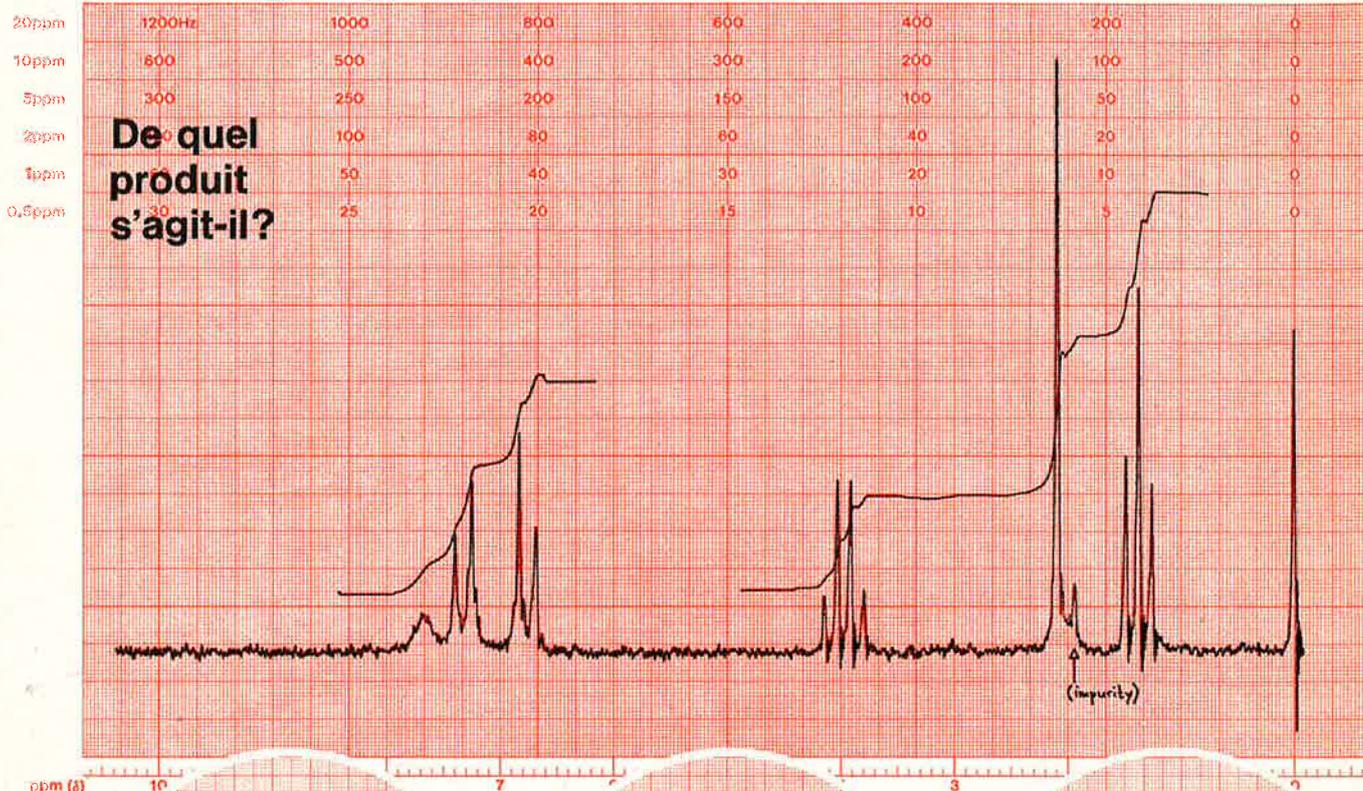
**L'actualité  
chimique**

publiée  
par la  
Société  
Chimique  
de France

**septembre 1974  
n° 7**

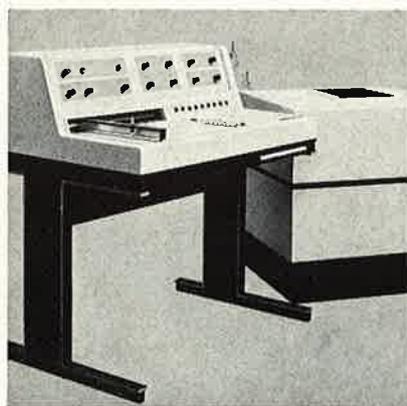


# Problème de RMN



## Spectromètres RMN

60 MHz à partir de F. F. 65 000 (EM-360)  
30 MHz à partir de F. F. 40 000 (EM-300X)



Quel que soit votre domaine d'activité: chimie organique, pétrochimie, biochimie, quel que soit votre problème, un spectromètre RMN, de la gamme de prix des appareils UV, IR ou GC, vous fournira, aussi simplement, une analyse de routine en vous apportant des informations originales.

Demandez la documentation concernant les spectromètres EM-360 ou EM-300X de Varian en envoyant votre solution. (Vous avez trouvé la solution correcte bien sûr.)



Varian S.A.  
Quartier de Courtabœuf  
B.P. No. 12  
F - 91401 Orsay

## Ma Solution:

au problème Varian No. 1



Veillez m'envoyer le catalogue de spectres Varian EM-360

Je désirerais recevoir une documentation sur EM-360 et EM-300X

Nom:

Compagnie:

Rue:

Ville:

**Hermann,  
éditeurs  
des sciences  
et des arts**



### **CHIMIE ORGANIQUE**

Champetier	Chimie macromoléculaire, <i>tome I</i>	210 F
	Chimie macromoléculaire, <i>tome II</i>	210 F
Laszlo, Stang	Spectroscopie organique	62 F
Mathieu, Panico	Mécanismes réactionnels en chimie organique	102 F

### **CHIMIE THÉORIQUE GÉNÉRALE ET CHIMIE PHYSIQUE**

Ficini, Lumbroso-Bader, Depezay	Structure de la matière. Cinétique chimique	42 F
Ficini, Lumbroso-Bader, Depezay	Thermodynamique. Équilibres chimiques	42 F
Laszlo	La liaison chimique	
Kahn, Koenig	Données fondamentales pour la chimie	35 F
Condat, Kahn, Livage	Chimie théorique. Concepts et problèmes	46 F

### **CHIMIE BIOLOGIQUE ET PHARMACOLOGIE**

Asselineau, Zalta	Les antibiotiques. Structure et exemples de mode d'action	118 F
-------------------	---	-------

### **BIOCHIMIE ET BIOLOGIE**

Chapeville, Clauser	Biochimie	178 F
Chapeville, Haenni	Biosynthèse des protéines. Traduction génétique	56 F
Gros, Grunberg-Manago	Biosynthèse des acides nucléiques. Réplication et transcription génétique	58 F
Kruh	Biochimie. Études médicales et biologiques	58 F
Mayr	Population, espèces et évolution <i>Préface de Jacques Monod</i>	48 F

**HERMANN, 293 RUE LECOURBE, 75015 PARIS**



Georg Thieme Publishers Stuttgart

## Introduction of One Carbon Atom with Increasing Function

### Formation of C-C Bonds, Volume I

By Prof. J. MATHIEU and  
Dr. J. WEILL-RAYNAL  
Romainville/France

Preface by Prof. D. H. R. Barton, London

1973. XXIV, 495 pages, 1900 formula schemes, 150 tables, 17 × 24 cm  
(Thieme Edition) hard cover DM 128,-  
ISBN 3 13 496001 X

Distribution for Japan by  
Maruzen Co. Ltd., Tokyo/Japan

This reference book describes several hundred reactions which involve the attachment of one carbon atom bearing a functional group to a carbon skeleton. The two-color print of the formulas ensures an easy retrieval of the reactions and the clear presentation of the material makes an extensive text unnecessary.

## Introduction of a Carbon Chain or an Aromatic Ring

### Formation of C-C Bonds, Volume II

By Prof. J. MATHIEU and  
Dr. J. WEILL-RAYNAL  
Romainville/France

Preface by Prof. Dr. H. R. Barton, London

1974. Approx. 600 pages, approx. 1600 two-colored formula schemes 310 tables, 17 × 24 cm  
(Thieme Edition) hard cover approx. DM 180,-  
ISBN 3 13 496101 6

Distribution for Japan by  
Maruzen Co. Ltd., Tokyo/Japan

The second volume is devoted to classical reactions allowing a carbon chain or an aromatic ring to be attached to a carbon skeleton by alkylation, arylation, or alkylidenation. This volume also deals with numerous related reactions.

## Introduction of an $\alpha$ -Functional Carbon Chain and Special Condensation Reactions

### Formation of C-C Bonds, Volume III

By Prof. J. MATHIEU and  
Dr. J. WEILL-RAYNAL  
Romainville/France

Preface by Prof. Dr. H. R. Barton, London

In preparation

ISBN 3 13 496201 2

$\alpha$ -Haloalkylation,  $\alpha$ -Hydroxy-alkylation, and  $\alpha$ -Alkoxy-alkylation ·  $\alpha$ -Thioalkylation ·  $\alpha$ -Aminoalkylation · Dihaloalkylation and Haloalkylidenation · Acylation and  $\alpha$ -Alkoxyalkylidenation · Thioacylation · Iminoacylation and  $\alpha$ -Aminoalkylidenation · Coupling, Rearrangements, Insertion and Extrusion Reactions · Trimolecular and Tetramolecular Condensations

## Methodicum Chemicum, Volume I

### Analytical Methods

**Part 1:** Purification  
Wet Processes  
Determination of Structure  
ISBN 3 13 504301 0

**Part 2:** Micromethods  
Biological Methods  
Quality Control  
Automation  
ISBN 3 13 504401 7

Edited by  
Prof. Dr. F. KORTE, Munich

With the collaboration of 100 scientists from 9 countries

1974. Approx. 1200 pages, 413 illustrations, 19 schemes, 265 tables  
(Thieme Edition) cloth approx. DM 490,-

(Subscription price approx. DM 416,50)

Joint Edition with Academic Press  
New York/London

15% reduced subscription price for all subscribers to the complete edition valid until publication of the last volume; each volume available at the regular list price

The complete edition with more than 10 000 pages is subdivided in about 11 volumes.

Please send for a comprehensive prospect including a plan of the topics for all volumes.

GEORG THIEME PUBLISHERS, P. O. BOX 732, D 7000 Stuttgart 1/Germany  
Please place my order for (to be invoiced / to be paid for on delivery / through the bookshop)

.....copies MATHIEU/WEILL-RAYNAL, Introduction of One Carbon Atom with Increasing Function. 1973. (Thieme Edition) hard cover DM 128,- ISBN 3 13 496001 X

.....copies MATHIEU/WEILL-RAYNAL, Introduction of a Carbon Chain or an Aromatic Ring. 1974. (Thieme Edition) hard cover approx. DM 180,- ISBN 3 13 496101 6

.....copies MATHIEU/WEILL-RAYNAL, Introduction of an  $\alpha$ -Functional Carbon Chain and Special Condensation Reactions. 1974. In preparation ISBN 3 13 496201 2

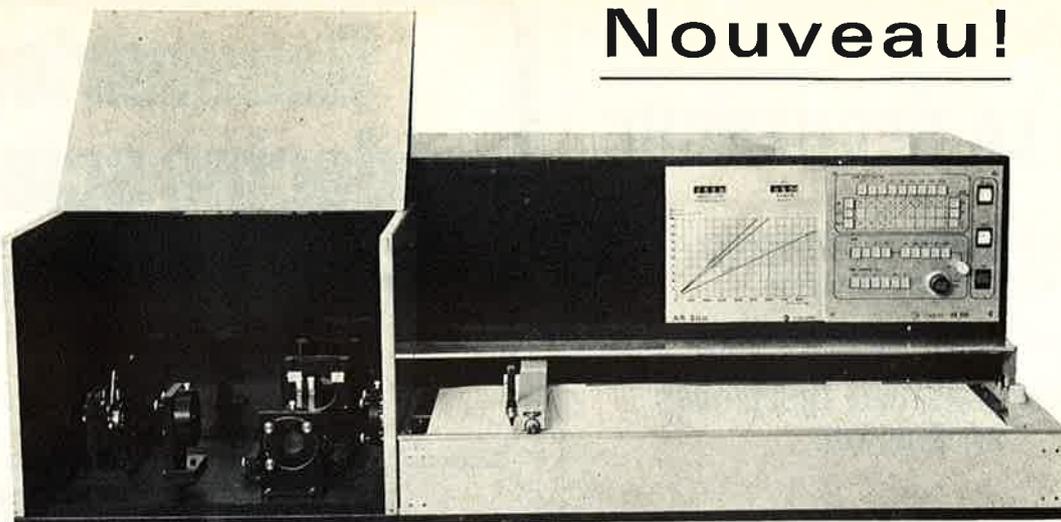
.....copies KORTE, Analytical Methods. 1974. (Thieme Edition) cloth approx. DM 490,- ISBN 3 13 504301 0 / 3 13 504401 7

.....copies Subscriptions price approx. DM 416,50

Sender: .....

Date: ..... Signature: .....

# Nouveau!



Enfin un spectromètre RAMAN compact, pour la recherche et l'industrie grâce au CODERG AR 300.

- Résolution limite  $1 \text{ cm}^{-1}$ .
- Source Laser He-Ne ou Argon ionisé.
- Enregistrement sur papier précalibré  $0-4\,000 \text{ cm}^{-1}$ .

Études des liquides, solides et gaz. Indispensable pour l'étude des solutions aqueuses.

Possibilités d'études sur de très faibles quantités d'échantillon de l'ordre du  $\mu\text{l}$  ou  $\mu\text{g}$ .

Nombreux accessoires : basse température, haute température, goniomètre pour cristaux, etc...

Documentation complète et prix sur demande à :

## CODERG

15, impasse Barbier, 92110 CLICHY. Tél. : 270-36-80/73-43. Téléx : 61910 F.

# TECHNOLOGIE ET CHIMIE DES PARFUMS NATURELS

essences concrètes résinoïdes, huiles et pommades aux fleurs

Y.R. NAVES

336 pages

160 F



Egalement disponibles :

**Introduction à l'étude des parfums.** Matières premières aromatiques d'origine naturelle et de synthèse, par T. Bassiri, 278 pages, broché : 70 F.

**Traité de chimie organique** publié sous la direction de V. Grignard, G. Dupont et R. Locquin. Ouvrage complet en 23 tomes :

*Essences naturelles, résines naturelles* ; in Tome XVI. 1144 pages, cartonné : 180 F.

*Cycles complexes homogènes à caractère aromatique* ; in Tome XVII. 1880 pages, 2 volumes brochés : 280 F.

*Parfumerie* ; in Tome XXII. 2 vol. brochés : 280 F.

**Monographies de chimie organique, compléments au Traité de chimie organique**, sous la direction des Professeurs A. Kirrmann, M.-M. Janot et G. Ourisson. 9 volumes parus dont :

*Extraction et purification des espèces chimiques*, par D. Gagnaire, P. Jaulmes et R. Bugarel. 560 pages, cartonné : 220 F.

Pour toute documentation, adressez-vous à votre libraire ou à **masson et cie** 120, boulevard Saint-Germain 75280 Paris Cedex 06

## POUR LA RECHERCHE

\* MICROSCOPES ÉLECTRONIQUES  
CONVENTIONNELS

+ DISPOSITIF DE BALAYAGE,  
+ SPECTROMÈTRES DISPERSIFS  
EN ÉNERGIE

\* MICROSCOPES ÉLECTRONIQUES  
A BALAYAGE,

\* MICROSONDES,

\* SPECTROMÈTRES RMN,  
+ TRANSFORMÉE DE FOURRIER,  
+ SYSTÈME DE CALCUL,

\* SPECTROMÈTRES ESR,

\* SPECTROMÈTRES DE MASSE,

\* ANALYSEURS D'ACIDES AMINÉS,

\* ANALYSEURS CLINIQUES

\* AUTRES APPAREILS D'ANALYSES  
PHYSICO-CHIMIQUES,

# JEOL

**JEOL (EUROPE) S.A.**

16, avenue de Colmar,

92500 RUEIL-MALMAISON

Tél. : 967-67-00

Télex : 25824

# flammarion médecine sciences

20, rue de vaugirard 75006 paris tél. 033.94.10

**LEHNINGER**  
biochimie

195 F

**LEVISALLES-CASTRO**  
chimie organique

généralités et fonctions simples 35 F

dynamique chimique 38 F

composés organiques complexes 45 F

synthèse organique

Octobre 74

*4 fascicules couvrant l'ensemble  
de l'enseignement organique*

**SUARD-PRAUD**  
chimie générale

39 F

**HESLOP**  
chimie inorganique

90 F

**REICHARDT**  
effets de solvant  
en chimie organique

40 F

**SHAPIRA**  
biochimie générale

38 F

**GREMY-PAGES**  
biophysique I  
physique moléculaire, électrophysiologie,  
acoustique

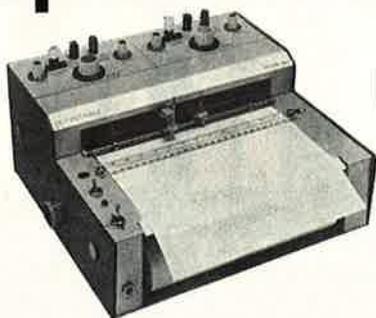
68 F

**GREMY-PERRIN**  
biophysique II  
radiation informatique

95 F

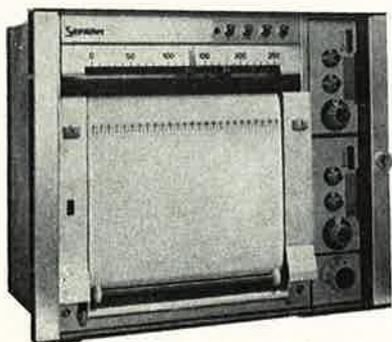
*catalogues et notices sur demande*

# quand vient l'heure du choix...



pensez aux enregistreurs  
potentiométriques  
de laboratoires,  
les plus vendus  
en France

**SERVOTRACE**  
**SERVORAC**  
à une ou deux voies  
à partir de 10  $\mu\text{V}/\text{cm}$   
jusqu'à 100 V  
pleine échelle



## SEFRAM

74, rue de la Fédération  
75739 Paris Cédex 15  
tél. : 306.55.70 783.82.82  
télex 27 271 F

57A

## Compléments à l'édition française des règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Un fascicule de 48 pages détachables imprimées recto uniquement,  
édité par la Société Chimique de France

Membres de la S.C.F. : 15 F.

Non membres de la S.C.F. : 20 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.  
Il ne sera pas délivré de facture.



# METROHM

**une instrumentation de qualité**

*nouvelle  
adresse*

*nouvelle génération*

**pH-mètres  
potentiomètres  
potentiographes  
polarographes**

**titrimètres selon Karl Fischer**

**burettes automatiques  
passeurs d'échantillons  
stations industrielles**

**Roucaire**

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

désire recevoir :

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

**SIEMENS**

# Chromatographe liquide haute pression S 100



# Un extrait de notre programme:

## Chromatographe liquide haute pression S 100

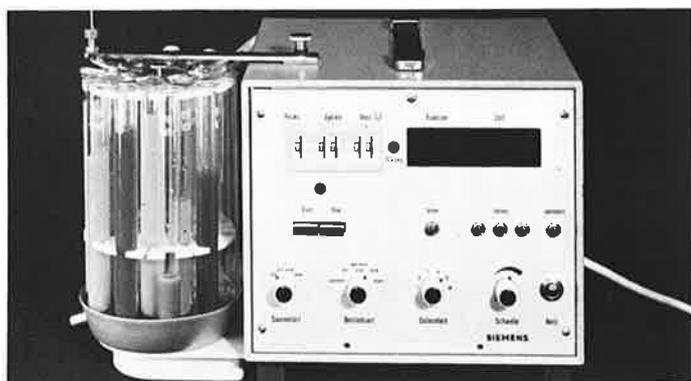
Avec le chromatographe liquide haute pression, Siemens élargit son programme de chromatographes de laboratoire.

Dans la lignée des chromatographes en phase liquide sous pression SIEMENS, le S 100 allie aux bénéfices d'une technique nouvelle, les résultats d'études confirmées, par exemple, vanne haute pression pour commutation de colonnes.

Grâce à ses caractéristiques hautement performantes, ce chromatographe trouve son emploi dans des domaines variés et permet ainsi l'expansion rapide d'une nouvelle technique d'analyse.

### A titre d'information:

**Le chromatographe S 100 avec détecteur spectrophotométrique vous est offert à partir de F. 70 000,-.**



Sélecteur de fractions

## Sélecteur de fractions pour chromatographie sur colonne (HPLC)

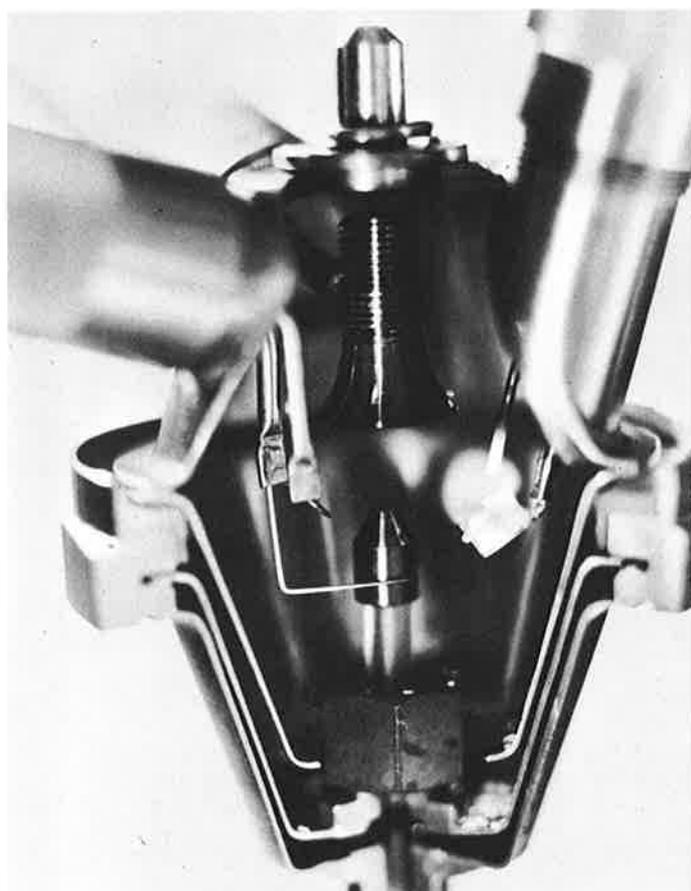
Le sélecteur de fractions à fonctions programmables a été spécialement conçu pour la chromatographie liquide sous pression.

Indispensable pour l'analyse répétitive, il est un précieux outil pour l'enrichissement (ou pour la chromatographie préparative) ou pour l'identification des substances analysées.

## Chromatographes en phase gazeuse série L

La série "L" des chromatographes en phase gazeuse est caractérisée par l'emploi de modules interchangeables (tiroir) sur des unités de base compactes plus ou moins évoluées.

- L 300** Unité CPV compacte, pour la routine, monocolonne, à fonction isotherme
- L 350** Unité CPV à fonction température programmée, monocolonne, avec détecteurs variés, FID, TID (N-FID, P-FID), ECD, catharomètre
- L 402** Unité CPV, double colonne, pour la recherche.



Détecteur thermo-ionique (TID), spécifique pour composés organiques à liaison N ou P

Pour toute information complémentaire, consulter Siemens SA, Service Instruments Scientifiques, 39-47 boulevard Ornano, 93203-Saint Denis, tél. 820.61.20

## Sommaire

### **3 Point de vue**

*La chimie au C.N.R.S.*  
par Jean Cantacuzène

### **5 Faisons le point**

*Electrochimiluminescence*  
par Allen J. Bard

### **14 Méthodes et techniques**

*Détermination de la pureté par analyse thermométrique (Première partie)*  
par Paul Cléchet et Henri Tachoire

### **24 Le laboratoire**

*La chromatographie par perméation de gel; une dimension nouvelle en synthèse organique et en analyse de produits naturels*  
par G. Seroussi

### **27 Les livres**

Analyses des livres reçus

### **31 Communiqués et informations**

### **35 Informations S.C.F.**

Élections  
Réunions  
Communiqués S.C.F.  
Demandes et offres diverses  
Sommaires des fascicules de juillet-août 1974 du  
B.S.C.F.

## Administration - Rédaction Publicité

250, rue Saint-Jacques  
75005 Paris  
Téléphone : 033.20.78  
325.20.78

Lucien Ducret  
Rédacteur en Chef

## Comité de patronage

**Jacques Bénard**  
Ancien Président de l'I.U.P.A.C.  
**Georges Champetier**  
Membre de l'Institut  
**Gaston Charlot**  
Membre de l'Institut  
**Georges Chaudron**  
Membre de l'Institut  
**Raymond Cornubert**  
Correspondant de l'Institut  
**Jacques Duclaux**  
Membre de l'Institut  
**Maurice-Marie Janot**  
Membre de l'Institut  
**Paul Laffitte**  
Membre de l'Institut  
**André Michel**  
Président de la S.C.F.  
**Henri Moureu**  
Membre de l'Institut  
**Henri Normant**  
Membre de l'Institut  
**Raymond Paul**  
Correspondant de l'Institut  
**Charles Prévost**  
Ancien Président de la S.C.F.  
**Jacques Tréfouel**  
Membre de l'Institut  
**Léon Velluz**  
Membre de l'Institut

## Abonnements

**L'Actualité Chimique**  
remplace le bulletin bi-mensuel de la  
Société Chimique de France.  
Les Membres de la Société versent  
une cotisation annuelle de 25 F  
qui leur donne droit à un abonnement  
préférentiel de 50 F à cette revue.

**Abonnement annuel**  
(pour 10 numéros)  
France, Europe, Afrique du Nord : 75 F  
Autres pays (envoi par avion) : 125 F

Toute demande de changement  
d'adresse doit être accompagnée du  
numéro de code de l'abonné et d'une  
somme de 5 F (chèque ou timbres).

C.C.P. Paris : 280.28

**Prix du numéro : 8 F**

En vente uniquement au siège  
de la S.C.F.

### La chimie au C.N.R.S.

par Jean Cantacuzène

(Directeur Scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique)

La rédaction de *L'actualité chimique* m'a demandé, à l'occasion des Journées d'Orsay de septembre 1974, de faire connaître les réalisations du C.N.R.S. en matière de Chimie et c'est bien volontiers que je ferai cette récapitulation.

Quel est tout d'abord le domaine recouvert par le secteur de la Chimie au C.N.R.S.? Il est vaste, plus vaste que certains ne l'imaginent : étant la science des matériaux et des substances, la Chimie s'intéresse également aux interactions entre ces substances. Il en résulte que le secteur de la Chimie peut être divisé en trois grands domaines correspondant à des réalités expérimentales assez différentes au niveau des laboratoires : chimie des matériaux solides ; chimie moléculaire ; interactions et interfaces. Dans son ensemble, la Chimie n'est pas et ne peut s'identifier à une spécialité plus ou moins étroite, qui serait seulement la chimie organique pour les uns ou seulement la chimie minérale pour les autres ou enfin la physico-chimie pour des esprits éclairés ; ceci traduit à la fois une réalité et un souhait, celui de l'évolution. Au demeurant, des réflexions d'ensemble et de longue haleine ont été lancées, par la création de groupes de prospective dans certains de ces domaines : chimie moléculaire, chimie du solide et métallurgie, électrochimie, tandis qu'une étude prospective au niveau européen a été lancée en commun par l'U.N.E.S.C.O. et le C.N.R.S. et démarrera en 1975 sur le thème « chimie moléculaire de coordination ».

A l'ensemble de ce secteur, le C.N.R.S. consacre en gros 200 millions de francs par an dont les 2/3 en salaires (1 500 chercheurs de tous grades et 1 500 ingénieurs et techniciens de toutes spécialités) et le reste en crédits de matériel, de missions, etc... Ces crédits permettent de faire travailler 930 chercheurs répartis dans 25 laboratoires propres du C.N.R.S. et 2 670 chercheurs répartis dans 125 laboratoires universitaires associés au C.N.R.S. qui ont un point commun, la qualité. Leur travail est annuellement apprécié par six commissions du Comité National et on sait qu'elles ont été assez profondément renouvelées dans leur définition scientifique pour être mises en place d'ici une année. On aura alors les six commissions suivantes :

*Chimie et physicochimie des matériaux solides* (physicochimie des matériaux ; chimie

du solide ; thermodynamique ; chimie métallurgique, physique et chimie dans des conditions extrêmes).

*Physicochimie des interactions et des interfaces* (cinétique chimique, catalyse, surfaces, électrochimie, chimie analytique, radiochimie et chimie nucléaire).

*Structure et dynamique moléculaire, chimie de coordination* (chimie de coordination minérale et organique, catalyse par complexes de coordination, spectroscopie et dynamique moléculaires, photochimie moléculaire, phénomènes transitoires, théories quantiques).

*Synthèse organique et réactivité* (synthèse organique, réactivité organique).

*Chimie organique biologique et chimie thérapeutique* (chimie des substances naturelles, chimie organique biologique, chimie thérapeutique).

*Physico-chimie des polymères et des molécules biologiques* (polymères : élaboration, structures, propriétés, conformations, modifications ; molécules biologiques : structure électronique, structures tri-dimensionnelles, mécanismes de leurs associations, modifications au cours de processus biologiques ; modèles de membranes et d'édifices multi-moléculaires).

Comme le montre l'intitulé et la composition de ces six commissions, le secteur de la chimie du C.N.R.S. recouvre un domaine scientifique allant de la physique du solide aux confins de la biologie moléculaire, tandis que la plupart des sections sont directement intéressées par les implications industrielles de leurs travaux. Il faut d'ailleurs remarquer que les chercheurs ont bien compris l'intérêt qu'il y avait à amorcer et à maintenir un dialogue avec leurs collègues des laboratoires industriels, tant sur le plan matériel que sur celui du renouvellement de leurs sujets de recherche. A cet égard, rappelons que le C.N.R.S. est très favorable aux stages de ses propres chercheurs en milieu industriel et des mesures incitatives, tant vis-à-vis des individus que des laboratoires, ont été prises à cet effet (salaire du stagiaire assuré par le C.N.R.S. pendant un an si nécessaire et remplacement dans toute la mesure du possible du stagiaire dans le laboratoire d'origine).

La chimie apparaît donc comme ayant une nette caractéristique de *science de transfert* : transfert entre recherche et industrie, mais aussi transfert entre physique et biologie puisque les chimistes, ayant par formation une connaissance intime de la matière sous toutes ses formes, ont la possibilité d'appliquer les méthodes rigoureuses et les phénomènes de la physique aux problèmes enthousiasmants de la biologie. Là semble en tout cas résider un des grands espoirs de la

chimie si l'on veut tirer tout le parti d'une discipline qui est par nature une plaque tournante entre les sciences exactes et les sciences de la vie.

Parallèlement à ces actions d'ouverture vis-à-vis d'autres secteurs de la science et de l'industrie, un net effort d'ouverture et d'accueil a été fait par le C.N.R.S. vis-à-vis de collègues étrangers : par différentes techniques, on a pu, en un an, attirer en année sabbatique ou post-doctorale une vingtaine de chimistes étrangers de bon niveau tandis qu'un nombre égal de collègues étrangers de grand renom acceptaient de faire partie des comités de direction des laboratoires de chimie du C.N.R.S. Dans le même temps, on a pu stabiliser en France, souvent en collaboration avec les Universités qui ont une politique, trois chimistes de renom international.

Enfin, face aux aléas de la conjoncture générale, ou plus généralement face aux problèmes concrets qu'affronte la société, le C.N.R.S. a voulu montrer que les chercheurs français pouvaient se mobiliser rapidement : c'est ainsi qu'il a initié, face à la crise de l'énergie, des groupes de prospective réunissant des industriels et des universitaires, chargés de proposer pour l'automne 1974 des axes de recherches pouvant avoir un impact en matière énergétique; en Chimie, ces groupes sont au nombre de 10 : composition des fuels; synthèse de combustibles (chimie du méthane); combustion; valorisation des

déchets carbonés; polymères solides; électrochimie; conversion photonique; hydrogène; enrichissement des matières premières; amélioration des procédés de synthèse industrielle.

D'ores et déjà, ces groupes ont constitué des clubs où universitaires et industriels ont pu échanger des idées et l'on souhaite que les lignes de force qu'ils traceront puissent inspirer de nombreux laboratoires; des crédits d'incitation sont déjà en place. Dans le même état d'esprit, une R.C.P. « combustion des polymères » sera mise en place (problème des incendies de matières plastiques) tandis qu'une A.T.P. « chimie et environnement » sera créée en 1975.

Si, aux termes de l'article 2 du décret du 9 décembre 1969 portant sur l'organisation générale du C.N.R.S., *cet organisme a pour mission de développer, orienter et coordonner les recherches scientifiques de tous ordres*, le C.N.R.S. est, aux termes du même article, chargé d'assurer soit directement, soit par des subventions, la publication de travaux scientifiques dignes d'intérêt. Dans cette ligne, deux types d'actions ont été entrepris par le C.N.R.S. dans le secteur de la chimie : publication annuelle d'une brochure « Images de la Chimie » où l'on récapitule et explique aussi clairement que possible une vingtaine de résultats intéressants, de façon à informer le non spécialiste, universitaire, professeur de lycée ou industriel, aussi bien physicien que chimiste ou

biologiste, des progrès effectués dans des domaines autres que ceux qui lui sont familiers. Ceci se confondra petit à petit avec le traditionnel rapport d'activité des Sections, assez hermétique, il faut l'avouer. Par ailleurs, un effort de regroupement et de restructuration des revues primaires françaises a été fait dans le domaine de la chimie, sous l'impulsion du C.N.R.S. et avec la collaboration étroite des Présidents des sociétés savantes concernées; dès 1975 paraîtra un « Journal de Chimie » avec trois fascicules distincts : Chimie physique, État solide, et Chimie moléculaire, qui tout en se différenciant, auront en commun un souci de grande qualité scientifique, de large diffusion internationale et d'expression abrégée des mémoires, à côté de mises au point d'envergure internationale. L'idée est ici d'avoir un journal français — puis européen — de qualité, correspondant à la qualité de certaines recherches françaises.

Voici donc à peu près faite la récapitulation qui m'était demandée et je dirai pour conclure, que les différentes réalisations ici décrites s'inscrivent dans une même ligne d'action, basée sur la constatation suivante : une structure vivante (ce peut être une bactérie, un individu, un groupe socio-professionnel ou une société) qui s'isole, qui s'enkyste, se condamne à dépérir par étouffement et par conflit interne; une structure qui s'adapte, qui occupe le terrain avec discernement, est assurée de survivre en se développant.

## Compléments à l'édition française des règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Un fascicule de 48 pages détachables imprimées recto uniquement,  
édité par la Société Chimique de France

Membres de la S.C.F. : 15 F.

Non membres de la S.C.F. : 20 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Il ne sera pas délivré de facture.

## Électrochimiluminescence \*

par Allen J. Bard

(University of Texas at Austin et Laboratoire d'électrochimie de l'Université de Paris VII)



Qui, étant enfant, ne s'est pas émerveillé en regardant des vers luisants ?

Cette sorte de chimiluminescence, qui est la plus familière (comme celles du luminol ou de la luciférine), est souvent très compliquée et fait intervenir l'oxygène ou les enzymes (luciférase) dans les réactions. Il y a huit ans, une autre sorte de chimiluminescence a été découverte qui est plus simple

et aussi, qui permet l'obtention d'informations sur le mécanisme par lequel les électrons sont transférés. Faisons d'abord une petite révision des principes de la spectroscopie et de la photochimie, qui sont nécessaires pour comprendre l'électrochimiluminescence.

UV	violet	VISIBLE	rouge	IR
$\lambda$	390 nm		780 nm	
$\nu$	$7.7 \times 10^{14}$		$3.8 \times 10^{14}$	
E	3,2 eV		1,6 eV	
	73 Kcal		36 Kcal	

Figure 1.

Sur la figure 1 se trouve le spectre visible qui s'étend entre 390 nm (ou 3,2 eV) dans le violet jusqu'à 780 nm (ou 1,6 eV) dans le rouge. Donc, si une réaction chimique produit de la lumière plutôt que de la chaleur, il faut que l'enthalpie standard de la réaction ( $\Delta H^\circ$ ) soit comprise entre 1,6 et 3,2 eV. C'est une condition nécessaire (mais non suffisante) pour une réaction de chimiluminescence. La figure 2 montre une représentation par orbitales moléculaires des composés aromatiques ainsi que le processus d'excitation. La structure d'un composé peut se représenter par orbitales moléculaires (o.m.) : les orbitales liantes (o.l.), qui sont remplies avec des électrons dans l'état fondamental et les orbitales antiliantes (o.a.) qui sont vides dans cet état.

\* Conférence présentée aux Journées d'électrochimie 1973 (Pau, 7-9 novembre)

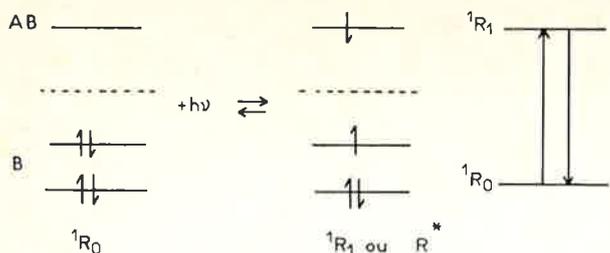


Figure 2.

Avec l'absorption d'une radiation, c'est-à-dire l'absorption d'un photon par la molécule, un électron est transféré d'une orbitale liante à une orbitale antiliante. On peut représenter la même chose par un diagramme des niveaux d'énergie. L'absorption de la lumière (ou l'absorption d'un photon) induit une transition entre le niveau fondamental et un niveau excité. Donc, dans ce processus, « la photoexcitation », la radiation absorbée correspond à l'énergie nécessaire pour induire l'excitation électronique, c'est-à-dire pour provoquer le transfert d'un électron d'un certain niveau électronique à un autre, d'énergie supérieure. Quelquefois, après la formation de l'état excité, la molécule peut retomber à l'état fondamental avec émission d'un photon. Ce processus est appelé « fluorescence ». Dans les réactions chimiluminescentes l'état excité est produit par l'énergie chimique et non par l'énergie lumineuse, c'est-à-dire, la molécule naît excitée dans une réaction chimique. Après sa naissance dans l'état excité, elle retombe à l'état fondamental avec émission de lumière. La figure 3 montre les niveaux d'énergie pour deux hydrocarbures aromatiques, le diphenyl-9,10 anthracène (D.P.A.) et le rubrène. Pour le D.P.A. le niveau excité est situé à 3,0 eV au-dessus du niveau fondamental. La fluorescence a lieu dans la région violette du spectre. Pour le rubrène, cette transition est seulement de 2,3 eV, et l'émission est jaune ou orange. Il faut aussi noter les autres niveaux, ceux des états triplets, qui sont situés au-dessous des niveaux singulet excités. Pour le D.P.A. la différence entre le niveau triplet et le niveau fondamental est 1,7 eV. L'énergie de l'état triplet est toujours inférieure à celle de l'état singulet excité parce que les électrons sont appariés dans l'état singulet et ne sont pas appariés dans l'état triplet. Du fait de la règle de Hund, les états dans lesquels les électrons ne sont pas appariés ont une énergie inférieure à ceux dont les électrons sont appariés dans les mêmes orbitales moléculaires. On n'observe pas ordinairement d'émission pour la transition entre le niveau triplet et le niveau fondamental (la phosphorescence) en phase

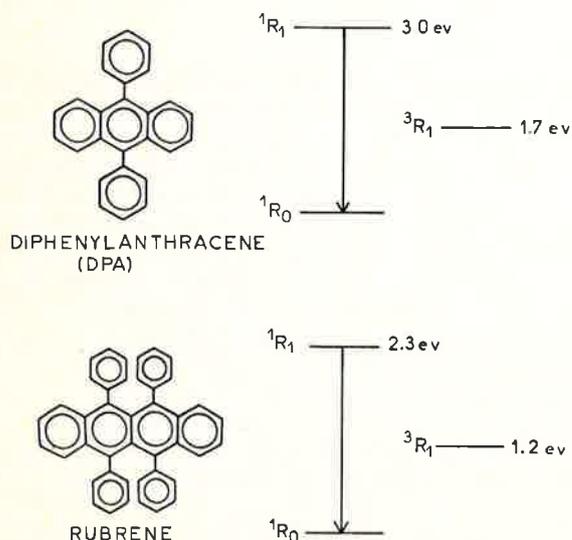


Figure 3.

liquide, parce que le temps de vie radiative de l'état triplet est long et que l'état triplet peut disposer d'un excédent d'énergie par désactivation non radiative (en anglais « Quenching »).

Les cellules pour les études d'électrochimiluminescence (E.C.L.) sont les mêmes que celles utilisées pour les études électrochimiques dans les solvants aprotiques. Par exemple, le montage représenté figure 4 comporte une électrode de travail, ordinairement un fil ou un disque de platine qui est mis dans le spectromètre, une électrode de référence et une électrode auxiliaire. La cellule est branchée sur une ligne à vide poussé. Le solvant est ajouté à la cellule par distillation et toutes les expériences sont faites sous vide. Avec cette méthode, l'introduction d'eau et d'oxygène dans la solution est évitée. On emploie le plus souvent des solvants comme le diméthylformamide (D.M.F.) et l'acétonitrile (A.C.N.) et comme électrolytes-soutiens, les perchlorates ou tétrafluoroborates de tétrabutylammonium (T.B.A.P.).

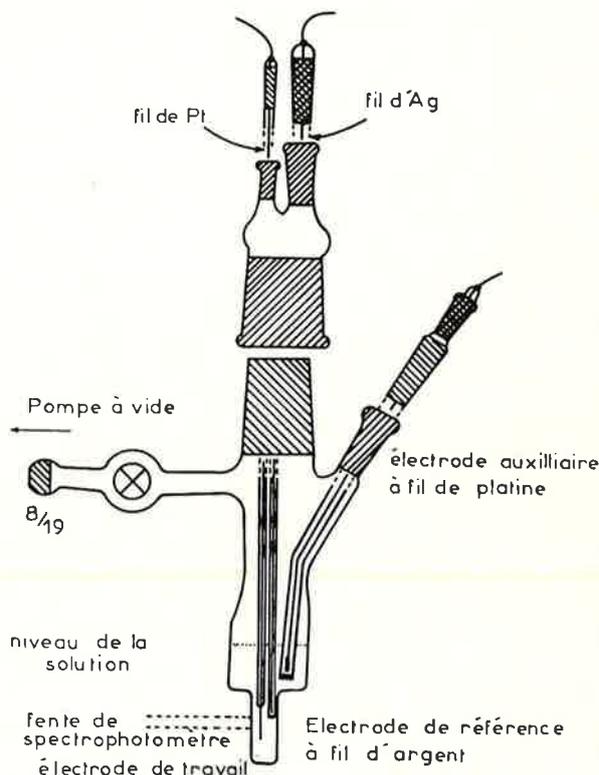


Figure 4.

### L'expérience d'E.C.L.

Considérons une expérience avec une solution de D.M.F., de T.B.A.P. (0,1 M) et D.P.A. (1 mM) dans une cellule comme celle qui est représentée figure 4. Les résultats obtenus en voltamétrie cyclique sont montrés en haut dans la figure 5. On observe un pic dans la région des potentiels négatifs, qui correspond à l'échange d'un électron par molécule dans la réaction :  $D.P.A. + e \rightleftharpoons D.P.A.^-$  ou, sur le diagramme orbitale moléculaire, à l'addition d'un électron dans l'orbitale antiliante à  $-1,8$  V (fig. 6a). La vague qu'on obtient en inversant le balayage correspond à l'oxydation du  $D.P.A.^-$ , qui est un radical-anion très stable. Si on se déplace vers les potentiels positifs, on voit un pic d'oxydation du D.P.A. Ce pic correspond aussi à l'échange d'un électron par molécule, c'est-à-dire  $D.P.A. - e \rightleftharpoons D.P.A.^+$ . A faible vitesse de balayage, on ne peut pas observer de vague par inversion du potentiel dans le D.M.F. Mais lorsque la vitesse de balayage est élevée, ou avec des solvants comme l'A.C.N. ou le dichlorométhane, un pic cathodique apparaît en



production du radical-anion (fig. 5). De la sorte une couche de radical anion se forme, qui diffuse depuis l'électrode. Ensuite on effectue un saut de potentiel en sens inverse jusqu'au niveau nécessaire à la formation du radical-cation. Le radical-cation qui diffuse de l'électrode rencontre le radical-anion qui s'en approche par diffusion. La réaction entre les deux a lieu dans une couche mince. Si on observe alors l'électrode à l'aide d'un photomultiplicateur ou à l'œil nu, on peut voir un éclat de lumière chaque fois que l'on fait un nouveau saut de potentiel. La figure 7 montre des photos de ce phénomène. La cellule comporte un rodage conique avec deux électrodes de platine en forme de spirales. La solution contient du D.M.F. et du rubrène. Par application d'un courant alternatif ou de sauts de potentiels alternés, on peut voir l'émission caractéristique de fluorescence du rubrène, près de l'électrode.

Ce phénomène, appelé électrochimiluminescence (E.C.L.), a été étudié par quelques groupes (Chandross et Visco à Bell Labs, Hercules au M.I.T., un groupe à la Cyanamid, et par nous-mêmes à l'Université de Texas) à la fin de la décennie 1960-1970. Un des problèmes les plus importants de l'E.C.L. était de savoir si la production de l'état excité par transfert d'électron était un phénomène général, ou s'il avait lieu seulement avec certains hydrocarbures aromatiques et quelle était l'efficacité de la production de lumière, autrement dit, quel était le nombre des états excités produits. Je montrerai dans la suite, que le phénomène est très général et qu'il est quelquefois très efficace. Je voudrais aussi proposer l'hypothèse que le transfert d'un électron conduit à la production d'une molécule excitée, lorsque cela est énergiquement possible.

#### E.C.L. à l'électrode à disque-anneau

Bien que l'on puisse produire l'E.C.L. transitoire sur une seule électrode fixe au moyen de sauts de potentiel alternés, l'analyse des résultats est compliquée par le courant capacitif aussi bien que par l'oxydation d'une partie du radical-anion à l'électrode pendant le saut de potentiel anodique et la réduction d'une partie du radical-cation pendant les sauts de potentiel cathodique. La détermination du rendement de l'E.C.L.,  $\varphi_{\text{écl}}$ , qui est le nombre de protons libérés divisé

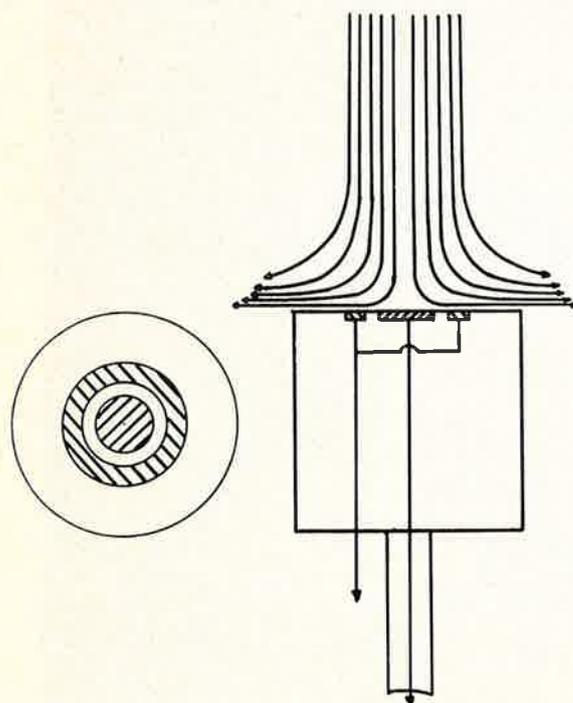


Figure 8.

par le nombre de transferts d'électron, est particulièrement compliqué par ces deux effets. Pour les éviter, on peut obtenir une E.C.L. stationnaire à une électrode tournante disque-anneau (E.D.A.) par génération continue des réactifs sur le disque et sur l'anneau. L'électrode disque-anneau d'abord décrite par Frumkin, Levich et Nekrasov comprend un disque et un anneau séparés de platine, par exemple, et isolés par une couche mince de Teflon (figure 8). La rotation provoque un mouvement du liquide tangentiel et radial à la surface de l'électrode, du disque vers l'anneau, et, en même temps, une aspiration du liquide vers l'électrode depuis le fond de la cellule. Ordinairement l'électrode à anneau sert d'électrode indicatrice de la réaction qui s'est déroulée sur le disque (l'électrode génératrice). Mais en E.C.L. toutes les deux servent d'électrodes génératrices. L'appareil pour les études d'E.C.L. avec l'électrode disque-anneau sous vide est représenté sur la figure 9. Le moteur est enfermé dans un rodage de verre et on fait le vide dans tout l'appareil. Au-dessous de la cellule se trouve un prisme servant à observer l'émission lumineuse. Le résultat de l'expérience d'E.C.L. à l'électrode disque-anneau avec le radical-anion produit sur le disque et le radical-cation sur l'anneau est un anneau de lumière stationnaire

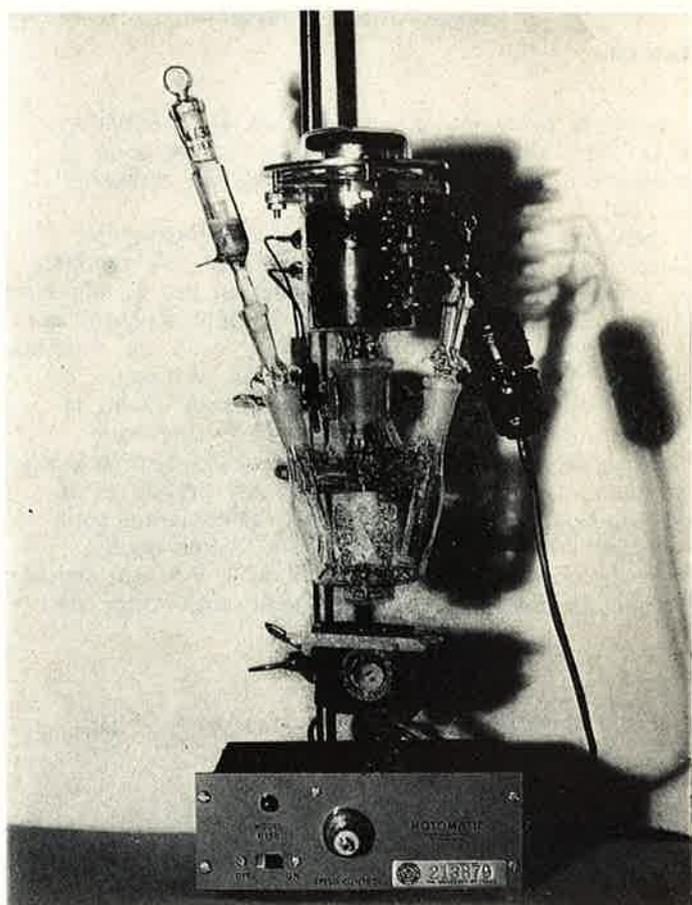


Figure 9.

(appelé par les chercheurs de notre équipe « le cercle de feu » (figure 10). La réaction a lieu sur le bord intérieur de l'anneau. Il est possible en utilisant la technique de simulation digitale d'analyser la réaction d'oxydoréduction et le flux hydrodynamique pendant l'E.C.L. et aussi de prédire la variation de l'intensité d'émission avec la vitesse de rotation ainsi que la vitesse de la réaction. On peut prédire aussi l'emplacement de l'émission sur la surface de l'anneau. Pour une réaction d'oxydo-réduction rapide, l'intensité d'E.C.L. est contrôlée par la vitesse de diffusion et de convection et on peut prédire un accroissement linéaire d'intensité avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode  $\omega$ . On peut aussi prédire que

l'émission doit se produire sur le bord intérieur de l'anneau. Quand la vitesse du transfert d'électron est plus faible, l'intensité d'émission doit décroître avec  $\omega$  et l'émission doit être observée sur toute la surface de l'anneau. Expérimentalement on constate en effet que pour toutes les valeurs de la vitesse de rotation (jusqu'à 8 000 tours par minute) un accroissement linéaire de l'intensité, ce qui montre que la vitesse de la réaction d'oxydo-réduction est plus grande que  $10^5\text{-}10^6 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



Figure 10. Lumière stationnaire d'E.C.L. à l'électrode disque-anneau.

On peut étudier aussi la variation d'intensité de l'E.C.L. avec le potentiel en utilisant l'électrode disque-anneau. La figure 11 montre les résultats obtenus avec le D.P.A. Pour l'expérience, à droite, le potentiel de l'anneau est fixé à une valeur où le radical-cation est produit et le potentiel du disque varie linéairement vers les valeurs négatives. Quand le potentiel du disque atteint la valeur nécessaire à la production du radical-anion, une vague d'émission est observée. Mais

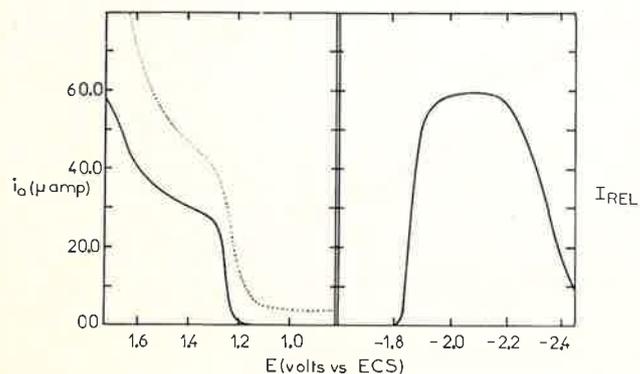


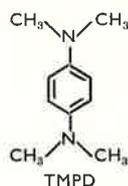
Figure 11.

aux potentiels où le dianion est produit, l'émission décroît. En revanche, si on fixe le potentiel de l'anneau à une valeur où le radical-anion est produit et

si le potentiel du disque varie vers les potentiels positifs, on peut voir deux vagues d'émission, une pour la production du radical-cation et l'autre pour la production du dication. L'enlèvement d'un électron du radical-anion par quelques oxydants assez forts peut donc produire l'état excité.

### Réactions d'énergies insuffisantes

La réaction entre le D.P.A.<sup>-</sup> et le D.P.A.<sup>+</sup> est appelée une réaction d'énergie suffisante (R.E.S.) parce que l'enthalpie standard du processus de transfert d'électron libère assez d'énergie pour produire l'état excité singulet directement. Il est possible, cependant, d'utiliser un oxydant plus faible que le D.P.A. pour la réaction redox. Par exemple, on peut employer la NN-tétraméthyl-*para*-phénylène diamine (T.M.P.D.) comme source de l'oxydant. La T.M.P.D. est oxydée



plus facilement que le D.P.A., vers 0,2 V. La figure 12 montre une expérience sur l'électrode disque-anneau où, encore une fois, l'anneau est employé pour produire le D.P.A.<sup>-</sup>, mais ici la solution contient également de

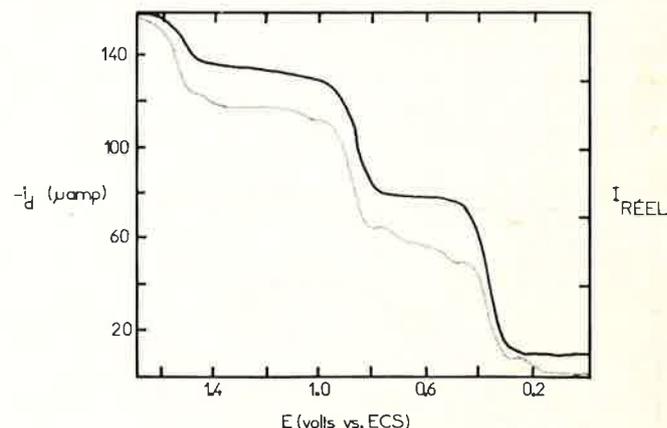


Figure 12.

la T.M.P.D. Lorsque le potentiel du disque atteint la valeur nécessaire à la production du T.M.P.D.<sup>+</sup>, on note un accroissement du courant et aussi de l'émission du D.P.A.<sup>+</sup>. De plus, quand le potentiel atteint la valeur où le T.M.P.D.<sup>2+</sup> ou le D.P.A.<sup>+</sup> sont produits, on voit une augmentation de l'émission. Dans ce cas, l'enthalpie standard du processus redox est trop petite pour produire directement l'état singulet excité, mais l'émission est encore celle de l'état singulet excité de D.P.A. Ces réactions sont appelées les réactions d'énergie insuffisante. Comment peut-on expliquer une émission d'énergie plus grande que celle disponible dans la réaction ? L'explication suivante peut être donnée : l'énergie est suffisante pour la formation de l'état excité triplet, qui exige seulement 1,7 eV (figure 13). En d'autres termes, le principe de formation des états excités pendant un transfert d'électron s'applique encore : un électron est encore retiré de l'orbitale moléculaire liante, mais cette fois en laissant deux électrons non appariés. La formation de l'état triplet est suivie par une réaction d'annihilation triplet-triplet (A.T.T.), qui est bien connue en spectroscopie (c'est la fluorescence retardée découverte par Parker et Hatchard). Ici, deux états triplets



### E.C.L. avec d'autres composés

On peut produire l'E.C.L. avec beaucoup de composés autres que les hydrocarbures aromatiques. Par exemple considérons une solution, dans le D.M.F., de thianthrène (T.H.) et de diphényloxadiazole (P.P.D.). La voltamétrie cyclique du système est représentée sur la figure 17. L'oxydation du T.H. avec la formation du radical-cation est réversible et également la réduction du P.P.D. en radical-anion. Les radicaux-ions

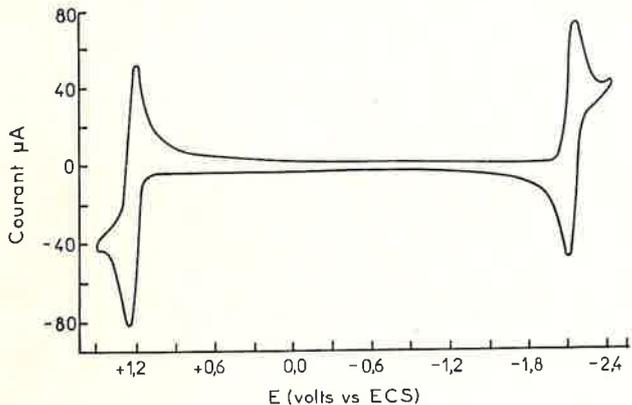


Figure 17. Voltamétrie cyclique du système D.M.F.-thianthrène-diphényloxadiazole.

sont tous les deux stables. De la même façon, si on effectue des sauts de potentiel, on peut obtenir l'E.C.L. (figure 18). Dans le cas présent on observe

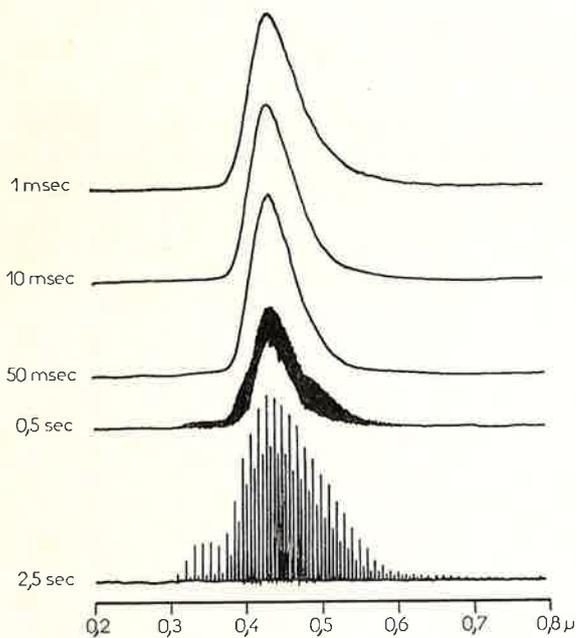
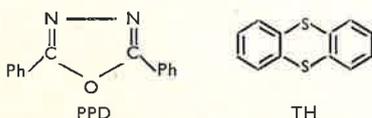


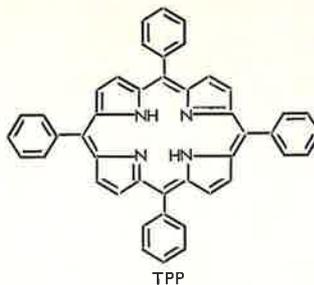
Figure 18.

deux pics d'émission : l'un pour la fluorescence du T.H., avec T.H.\* produit par une R.E.S., et l'autre pour le fluor du P.P.D., qui est le résultat d'une A.T.T. Ici le spectre d'E.C.L. dépend de la fréquence des sauts de potentiel. Pour les fréquences faibles (pour des impulsions de 2,5 s) les deux pics sont observés. Mais quand la fréquence devient plus forte, le pic du P.P.D. disparaît.



Les porphyrines peuvent produire l'E.C.L. également. Ces composés sont intéressants parce que la chlorophylle est une porphyrine qui exécute une sorte d'E.C.L. à

l'envers : en photosynthèse la chlorophylle absorbe un photon et conduit à des produits oxydés ou réduits, peut être au travers de radicaux-ions. Nous avons étudié la tétraphénylporphyrine (T.P.P.). La voltamétrie



cyclique de ce composé dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est montrée sur la figure 19. On peut voir que l'oxydation et la

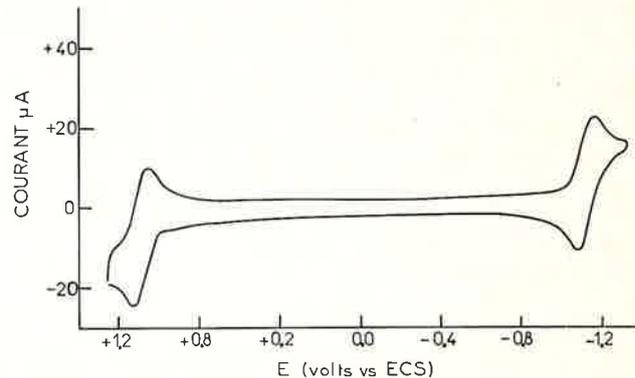


Figure 19. Voltamétrie cyclique de la tétraphénylporphyrine dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

réduction de la T.P.P. a lieu très facilement avec formation de radicaux-ions très stables. Encore une fois on peut obtenir l'E.C.L. en utilisant la technique des sauts de potentiel (figure 20). Ici le spectre se

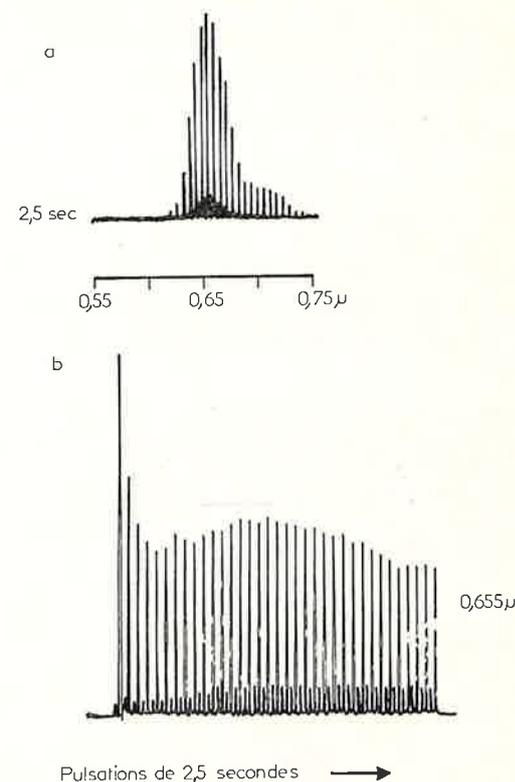


Figure 20.

trouve dans la région rouge, avec les pics à 650 et 710 nm. On peut voir que l'intensité est tout à fait stable dans le temps. Une autre catégorie de composés est celle des

chélates métalliques. Par exemple la figure 21 montre la voltamétrie cyclique du perchlorate de tris-bipyridyl-ruthénium (II) dans une solution d'acétonitrile. L'électrochimie de ce composé est très riche et montre trois vagues de réduction réversibles et une quatrième vague de réduction irréversible ainsi qu'une vague d'oxydation. Les vagues réversibles de réduction sont égales et correspondent à l'addition d'un électron pour conduire à des molécules avec des charges + 1, 0, - 1. Le quatrième pic est plus grand que les autres et est irréversible à faible vitesse de balayage. Mais à très fortes vitesses de balayage, de l'ordre de 100 v/s, cette vague tend à devenir réversible et plus petite. Cette dernière vague correspond vraisemblablement à l'addition d'un quatrième électron suivie par la perte des groupes bipyridyles, qui sont réduits immédiatement à ces potentiels. La vague d'oxydation est réversible et de même hauteur que les premières vagues de réduction ; elle correspond à la formation d'une molécule avec une charge + 3. La molécule  $Ru(bipy)_3^{2+}$  a été choisie pour cette étude parce qu'elle permet d'obtenir la luminescence par photoexcitation (et aussi la chimiluminescence quand l'état + 3 est réduit par l'hydrazine) ; cette émission correspond à la transition radiative entre le niveau triplet et le niveau fondamental qui est normalement interdite, mais est permise dans cette molécule à cause de la présence de l'atome métallique.

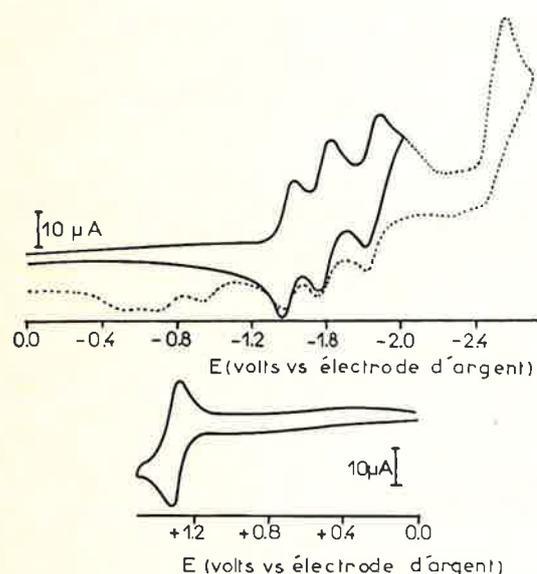


Figure 21. Voltamétrie cyclique du perchlorate de tris-bipyridyl-ruthénium (II) dans une solution d'acétonitrile.

Quand on provoque des sauts de potentiel entre la vague d'oxydation et n'importe laquelle des vagues de réduction, une émission d'E.C.L. est observée, qui correspond presque, mais pas exactement, à l'émission de luminescence (figure 22). Notez que l'E.C.L. dans ce cas est d'une nouvelle sorte, car la réaction de

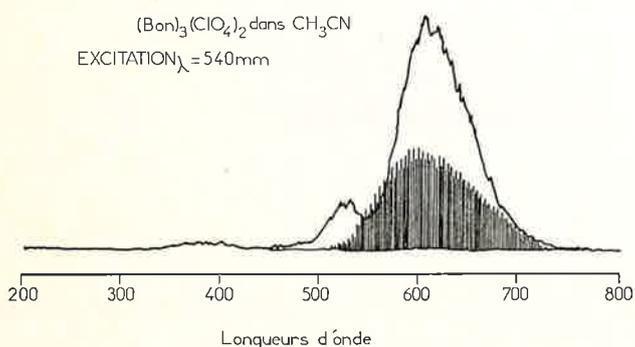


Figure 22.

transfert d'électron produit un état triplet qui émet lui-même.

On peut étudier le rendement d'E.C.L. avec l'électrode à anneaux. Le potentiel de l'anneau est fixé pour que l'espèce + 3 soit produite, et le potentiel du disque varie vers les valeurs négatives. On voit les trois vagues de réduction et les trois vagues d'émission (figure 23). Par

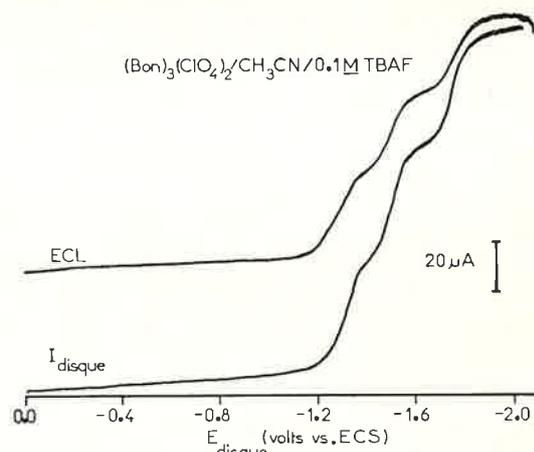


Figure 23.

calibration activométrique il est possible d'obtenir l'intensité d'émission c'est-à-dire le nombre des photons émis par seconde. Le courant du disque, fournit le nombre d'annihilations des radicaux-ions par seconde, on peut donc en déduire le rendement d'E.C.L.,  $\phi_{ECL}$  :

$$\phi_{ECL} = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre d'annihilations redox}}$$

Les résultats sont montrés sur la figure 24. On voit que  $\phi_{ECL}$  est voisin de 5 à 6 %. Nous avons déterminé le

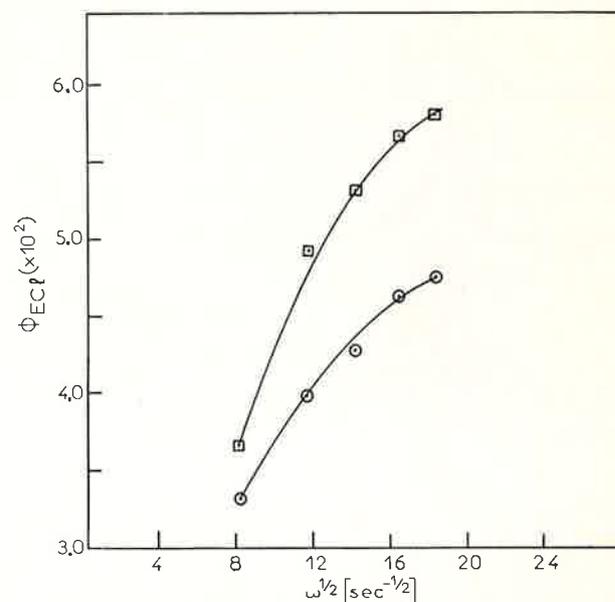


Figure 24. Rendement d'E.C.L.

rendement de l'E.C.L. pour beaucoup des systèmes et nous avons trouvé des valeurs variant de 0,1 % jusqu'à plus de 10 %. Par exemple, le système du rubrène a un rendement de 1 % et le D.P.A. dans l'A.C.N. d'à peu près 2 à 3 %. Nous avons trouvé d'autres composés métalliques chélatés qui produisent l'E.C.L. Les voltamétries cycliques des composés de la T.P.P. avec le platine (II) et le palladium (II) présentent beaucoup de vagues (figure 25). Ici les composés de départ ne sont pas chargés et produisent des réducteurs chargés négativement et des oxydants chargés positivement. Une

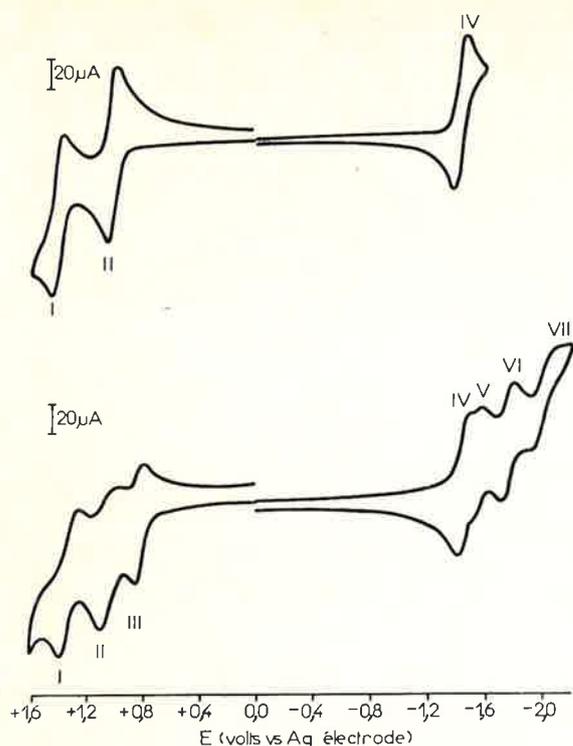


Figure 25. Voltamétrie cyclique des composés de la T.P.P. avec le platine (II) et le palladium (II).

très faible E.C.L. peut être produite de la même manière pour ces composés. L'E.C.L. est différente de l'E.C.L. de la T.P.P. elle-même, et correspond encore une fois à une émission d'état triplet. On peut aussi obtenir l'E.C.L. avec d'autres métaux chélatés.

### Oxygène singulet

Enfin, je vais décrire des expériences dans lesquelles un état excité est produit dans la réaction redox où cet état n'émet pas mais est plus réactif que l'état fondamental. Donc c'est un cas particulier d'E.C.L., le cas de l'oxygène. L'oxygène dans l'état fondamental est un triplet. Il possède des niveaux excités singulets, l'un à 22 Kcal ( $\sim 1$  eV) et un autre à 37 Kcal ( $\sim 1,5$  eV) (figure 26). Cet oxygène singulet peut être produit par photosensibilisation, et est très important parce qu'il peut réagir sur les oléfines, par exemple. On dit aussi qu'il est la cause de certaines réactions dans la pollution atmosphérique et dans les systèmes biologiques. On ne peut pas voir ordinairement l'émission

	Etats des plus hautes orbitales occupées	Energie au-dessus de l'état fondamental
Second état excité ( $^1\Sigma_g^+$ )	$\uparrow \downarrow$	37 Kcal
Premier état excité ( $^1\Delta_g$ )	$\uparrow\downarrow -$	22 Kcal
Etat fondamental ( $^3\Sigma_g^-$ )	$\uparrow \uparrow$	

Figure 26.

de l'état singulet directement parce que l'énergie pour la transition au niveau fondamental est petite et aussi parce que cette transition est interdite. On peut observer dans l'état gazeux une émission rouge à cause d'un état double  $\Delta g$ , mais cette émission n'est jamais observée dans la solution, parce que la vie réelle de l'état singulet est trop petite. Mais on peut identifier l'état singulet de l'oxygène par sa réaction avec certains composés, par exemple, avec le diphénylisobenzofuranne (D.P.B.F.) (figure 27). La

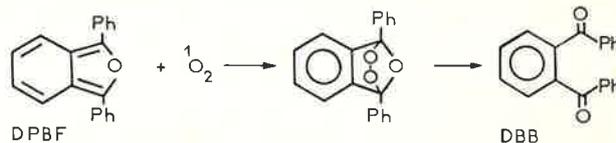
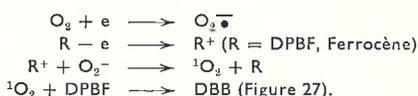


Figure 27. Réaction entre le diphénylisobenzofuranne et  $^1O_2$ .

réaction entre le D.P.B.F. et le  $^1O_2$  produit le dibenzoylbenzène (D.B.B.). Pour préparer le  $^1O_2$  par réaction de transfert d'électron on peut utiliser l'ion superoxyde et un oxydant, comme un radical-cation, où l'énergie de la réaction redox est plus grande que 22 Kcal. Cependant ni le radical cation ni la molécule correspondante ne peuvent désactiver l'état singulet de l'oxygène, comme, par exemple, les amines peuvent le faire. Nous avons employé comme oxydants soit le radical cation du D.P.B.F. soit l'ion ferricinium. Dans les



deux cas, on peut capturer le  $^1O_2$  par formation de D.B.B. Les expériences de contrôle montrent que le D.B.B. n'est pas produit par la réaction du D.P.B.F. avec l'oxygène, l'ion superoxyde ou par la réaction du radical cation de D.P.B.F. avec l'eau. Donc, en ce cas, bien que l'énergie de l'état excité soit petite, la réaction redox produit l'état excité plutôt que l'état fondamental.

Pour conclure, on peut donner une hypothèse générale : une réaction de transfert d'électron produira un état électroniquement excité si l'énergie libérée dans cette réaction est plus grande que l'énergie d'excitation. Nous avons vu beaucoup de réactions avec des composés et des états excités très variés où cette hypothèse est vérifiée. De plus dans des études récentes, nous avons trouvé des cas où l'énergie est trop petite pour produire un état excité des produits eux-mêmes et où un état excité d'un complexe de transfert de charge entre les produits (un exciplex) peut être formé.

Remerciements : Je remercie les chercheurs de notre équipe qui ont réalisé les expériences d'ECL : L. Faulkner, H. Tachikawa, C. P. Keszthelyi, N. Tokel, E. Mayeda, R. Hemingways et J. Maloy, ainsi que le Professeur J. M. Saveant pour ses conseils pendant la préparation de cette conférence. Enfin je remercie la National Science Foundation et l'Army Research Office, Durham, pour l'aide matérielle apportée durant la réalisation du travail.

### Détermination de la pureté par analyse thermométrique (Première partie)

#### Fondements théoriques de l'analyse thermométrique Les méthodes dynamiques

par Paul Cléchet

*(École Centrale de Lyon, Service de chimie,  
36, route de Dardilly, B.P. 17, 69130 Écully)*

et Henri Tachoire

*(Université de Provence, Laboratoire de thermochimie,  
13331 Marseille Cedex 3)*



P. Cléchet



H. Tachoire

Dans le domaine de la recherche fondamentale, comme dans certains domaines de la science appliquée, il apparaît un besoin de plus en plus important de produits chimiques dont le degré de pureté soit, à la fois, élevé et garanti. Ce besoin résulte de l'amélioration des performances des appareils de mesure en service dans les laboratoires mais aussi des exigences des industriels quant à la qualité des matières premières utilisées dans certaines fabrications, celle des hauts polymères, par exemple.

Pendant longtemps, un échantillon a été considéré pur (et cette définition est encore trop souvent acceptée) lorsqu'une de ses propriétés physiques (indice de réfraction, point d'ébullition...) demeurerait inchangée après l'application répétée d'une ou de plusieurs méthodes de purification. Ce critère de pureté, directement lié à la sensibilité de l'appareil de contrôle utilisé, est naturellement très insuffisant : il ne fournit aucun renseignement sur la quantité et sur la nature des impuretés présentes.

En fait, la notion de pureté n'est que relative ; elle dépend de l'utilisation envisagée pour l'échantillon considéré. Dire qu'une eau est « pure » n'a pas la

même signification pour un spécialiste des mesures de conductivité en milieu aqueux, pour un analyste désireux de préparer une solution titrée ou pour un chimiste effectuant la recristallisation d'une substance dans l'eau.

Comme le fait remarquer Smit (1), la notion de pureté d'un échantillon est inséparable de la notion d'erreurs que risque d'entraîner la présence d'impuretés résiduelles dans tel ou tel cas particulier. Nous retiendrons sa proposition :

*« Un échantillon est suffisamment pur quand celles de ses propriétés qui sont destinées à être étudiées (ou utilisées) sont représentatives des propriétés du constituant principal dans une certaine limite d'erreur préalablement admise ».*

Quelle que soit la définition retenue, il est indispensable de pouvoir évaluer cette pureté lorsqu'on veut disposer de produits de qualité garantie.

En fait, la détermination d'un degré de pureté est toujours fondée sur l'évaluation de la quantité d'impuretés présente dans l'échantillon étudié. Les méthodes d'analyse sont extrêmement nombreuses comme sont vastes leurs domaines d'application, leurs limites de détection et leur degré de complexité. Il est cependant possible, pour tenter d'en faire une description rationnelle, de les classer en deux groupes : celui des méthodes « spécifiques », qui permettent l'identification et le dosage individuel des impuretés, celui des méthodes « globales » qui ne fournissent que la quantité totale d'impuretés sans identification possible de celles-ci.

Dans le premier groupe, nous trouvons des méthodes d'analyse telles que la chromatographie et la spectroscopie (sous toutes leurs formes), la polarographie, l'analyse par activation, la spectroscopie de masse, etc... Toutes ces méthodes impliquent une mise au point pour chaque produit et chaque impureté, un étalonnage préalable exigeant, le plus souvent, la préparation d'échantillons étalons. La quantité totale d'impuretés s'obtient alors en tenant compte de toutes les impuretés décelées; cela avec une accumulation inévitable des erreurs. Une ou plusieurs impuretés risquent évidemment d'échapper à l'analyse. Certaines de ces méthodes exigent l'emploi d'un matériel très coûteux et la présence d'un personnel hautement qualifié (spectroscopie d'émission, analyse par activation, par fluorescence X...). La plupart du temps, la détermination de la pureté ne justifie pas l'investissement de tels matériels dont le domaine d'application est souvent très réduit, limité à une catégorie de substances. Le défaut principal de ces méthodes réside dans le manque d'universalité de leur application.

Le deuxième groupe est beaucoup plus limité, il comprend des méthodes telles que l'analyse conductimétrique, l'ébulliométrie, l'analyse thermométrique. Les deux premières ne sont pratiquement pas utilisées soit du fait de leurs limites d'application très étroites (conductimétrie) soit du fait des dangers qu'elles présentent pour la stabilité des produits (ébulliométrie).

Parmi l'ensemble des méthodes disponibles, l'analyse thermométrique occupe une place de choix trop souvent méconnue. Son principe, très simple, repose sur la mesure de l'abaissement du point de fusion provoquée par la présence d'impuretés ou sur le traitement de la

courbe de cristallisation (ou de fusion), cela pour un régime d'échange thermique donné. C'est une méthode très générale qui s'applique à toutes les substances fondant sans décomposition jusqu'à 200/300 °C environ [certains auteurs ont d'ailleurs décrit des dispositifs pouvant fonctionner à plus haute température (2)]. Elle concerne donc la plupart des substances organiques ainsi que de nombreuses substances minérales ou organo-métalliques.

La mesure de l'abaissement du point de fusion a longtemps été utilisée pour la seule détermination des masses molaires. Ce n'est que depuis la deuxième guerre mondiale que des améliorations, portant sur l'appareillage et sur les méthodes d'exploitation des résultats, ont conduit à utiliser la cryométrie pour la recherche quantitative des impuretés. Cette méthode a pris le nom d'analyse thermométrique. Révélée par les travaux de Rossini et de son équipe du National Bureau of Standards de Washington (10), elle ne nécessite, sous ses différentes formes, qu'un appareillage relativement modeste (si on la compare à la plupart des méthodes précédemment citées) et un personnel de qualification moyenne. Elle jouit actuellement aux États-Unis d'une grande faveur; elle est utilisée par de nombreuses firmes chimiques pour le contrôle de la pureté de certains produits de haute qualité (Matheson, Phillips, Aldrich...). La Standard Oil of California l'utilise pour contrôler, de façon automatique, la pureté du benzène extrait de fractions pétrolières (174) et surveiller ainsi le bon fonctionnement de ses installations. Quelques ouvrages lui ont été consacrés, en totalité ou en partie (1, 3-8).

Avant de tenter de nous livrer à une analyse critique des différentes techniques existantes, de leur domaine d'utilisation et de leurs performances, il nous paraît essentiel de rappeler certaines définitions et certains principes.

## 1. L'équilibre liquide-solide

La sensibilité et l'exactitude des dispositifs actuels de repérage de la température rendent nécessaire de bien définir les températures de changement d'état.

### **1.A. Température de fusion et de cristallisation**

La température de fusion, ou de cristallisation, d'une substance correspond à l'équilibre entre un échantillon de cette substance à l'état liquide, saturé d'air, sous 1 atmosphère ( $101325 \text{ Nm}^{-2}$ ) et une quantité infinitésimale de la même substance à l'état solide (3). Si l'équilibre est effectivement réalisé, ces deux températures (fusion et cristallisation) sont identiques. Si la substance est totalement dépourvue d'impureté, cette température est la température de fusion, ou de cristallisation, que nous représenterons par  $T_{f_0}$ . La variance d'un tel système à deux constituants (substance + air) et à deux phases est égale à deux durant le changement d'état. La pression étant maintenue à 1 atmosphère et la phase liquide étant saturée par de l'air, le système est parfaitement défini dès l'apparition du premier cristal et sa température atteint spontanément la valeur  $T_{f_0}$  caractéristique de la substance. Pendant la cristallisation, la phase liquide disparaît progressivement, l'air en excès en est chassé mais elle demeure saturée d'air. S'il existait des substances rigoureusement pures, leur température resterait invariable durant tout le changement d'état (courbe 1, fig. 1).

Si le changement de phase a lieu en présence d'un gaz autre que l'air, l'azote par exemple (c'est souvent le cas dans les appareillages d'analyse thermométrique),

la solubilité de ce gaz est différente de celle de l'air et la température d'équilibre correspondante est sensiblement modifiée (88). Cette influence, généralement très faible, est pratiquement toujours ignorée ou, tout au moins, négligée.

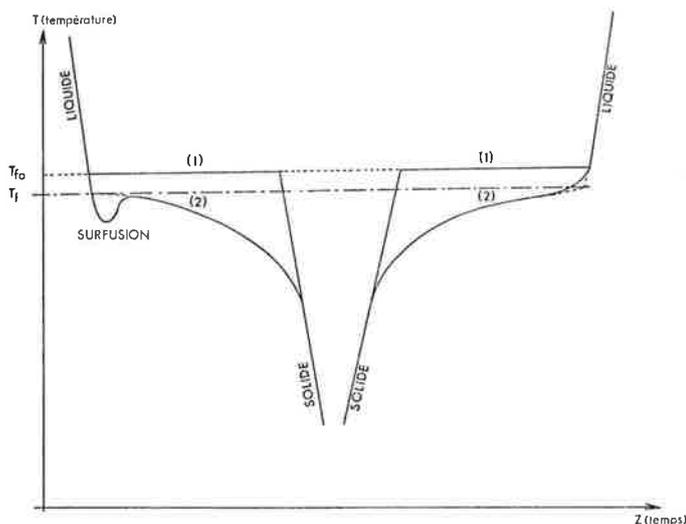


Figure 1. Courbes de cristallisation et de fusion d'un échantillon de substance pure (1) et impure (2).

Si la substance contient des impuretés (dans le cas envisagé ici, celles-ci sont en faible quantité), la variance du système est supérieure à deux. Supposons tout d'abord qu'une seule impureté,  $\beta$ , est présente dans un échantillon de la substance  $\alpha$  considérée; le système diphasique est alors trivariant. Durant la cristallisation, sous une pression égale à une atmosphère, la composition de la phase liquide varie tant que cette phase n'est pas saturée en impureté (qu'il apparaisse ou non des solutions solides) : la température d'équilibre correspondante varie également sauf dans le cas très particulier où le coefficient de partage de l'impureté entre les deux phases est rigoureusement égal à 1. Dans le cas où l'échantillon contient  $n$  impuretés, la variance du système devient égale à  $(n + 2)$ . Sous 1 atmosphère, la température varie de la même façon que précédemment durant la solidification tant que la saturation n'est pas atteinte pour toutes les impuretés. Le changement d'état ne se produit pas à température constante. On caractérise l'échantillon par sa température de cristallisation commençante, ou de fusion finissante,  $T_f$ . Comme il est matériellement impossible de réaliser l'équilibre entre le liquide et une quantité infinitésimale de solide pour repérer  $T_f$ , cette valeur est *toujours* obtenue par extrapolation des températures d'équilibre correspondant à la présence de quantités décroissantes, ou croissantes, de solide selon qu'on fait subir à l'échantillon étudié un échauffement ou un refroidissement (figure 1).

### I.B. Point triple

Le point triple représente la température d'équilibre thermodynamique correspondant à la coexistence des trois phases solide, liquide et vapeur d'une substance pure totalement désaérée. Le système étant invariant, la température et la pression prennent des valeurs caractéristiques de la substance,  $T_f^p$  et  $p^{tp}$ . Il arrive qu'expérimentalement on détermine des températures de cristallisation commençante, ou de fusion finissante, d'échantillons impurs sous leur propre tension de vapeur. On définit alors la température  $T_f^p$ .

Contrairement à ce qu'on relève dans de nombreux ouvrages de chimie-physique, le point de fusion  $T_{fo}$  d'une substance ne peut figurer dans le diagramme (P, T)

qui concerne une substance pure donc totalement désaérée (fig. 2).  $T_{fo}^{760}$  diffère de  $T_{fo}$  qui se rapporte à un échantillon saturé par de l'air (3). La différence résulte de l'effet cryoscopique dû à la dissolution du gaz jusqu'à saturation; elle est facilement calculable à partir de la constante cryoscopique  $K$  de la substance et de la solubilité de l'air. (Dans le cas de l'eau, par exemple, la solubilité de l'air, à 0 °C, est égale à  $1,34 \cdot 10^{-3}$  mole par litre, la constante cryoscopique est égale à  $1,853 \text{ K mol}^{-1} \text{ l}$ , et  $T_{fo}^{760} - T_{fo} = 0,0025$  degré).

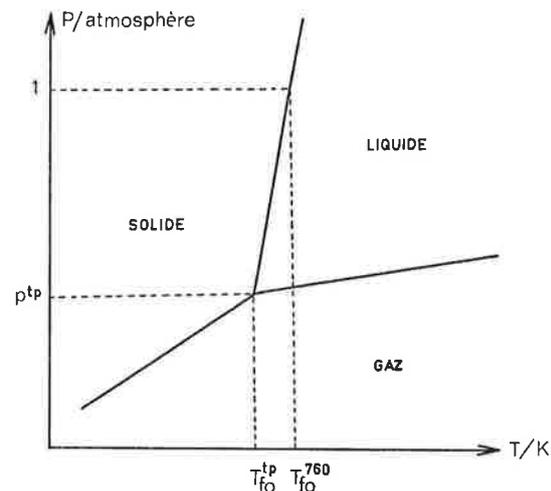


Figure 2.

La différence entre  $T_{fo}^{760}$  et  $T_{fo}^p$  résulte de l'influence de la pression qui passe de 1 atmosphère (760 mmHg) à  $P^{tp}$ . Cet effet est calculable par la formule de Clapeyron dans laquelle  $\Delta H_{fo}$  représente l'enthalpie de fusion de la substance, à la température  $T_{fo}$ .

$$\frac{dP}{dT_{fo}} = \frac{\Delta H_{fo}}{T_{fo} (V_l - V_s)} \quad (1)$$

Cet effet correspond à une diminution de la température d'équilibre liquide-solide sauf dans certains cas particuliers où le volume molaire du solide ( $V_s$ ) est supérieur au volume molaire du liquide ( $V_l$ ) ( $\text{H}_2\text{O}$ , Bi, Ga, ...). Dans le cas de l'eau, cet effet correspond à une élévation de température de 0,0075 °C ce qui donne bien une différence de 1/100 de degré entre la température du point triple [repère thermométrique de l'échelle internationale 1968 (136)] et la température de fusion de l'eau.

Pour la plupart des substances, les deux effets précédents ont des influences contraires et non de même sens : la différence entre  $T_{fo}$  et  $T_{fo}^p$  varie de 0,005 à 0,05 °C pour des substances ayant une enthalpie de fusion « normale » et un faible pouvoir de solubilité vis-à-vis de l'air (3).

### II. Aspect qualitatif du phénomène de fusion

Nous supposons dès maintenant que nous nous trouvons dans les conditions d'utilisation de l'analyse thermométrique. Nous supposons donc que les impuretés présentes dans l'échantillon de substance  $\alpha$  étudié sont :

- totale et miscibles à la substance  $\alpha$  dans la phase liquide,
- non miscibles à  $\alpha$  dans la phase solide (qui est donc constituée de  $\alpha$  pur).

Pour simplifier, et avant de généraliser, nous supposons également qu'une seule impureté  $\beta$  est présente dans l'échantillon de substance.

Nous reviendrons ultérieurement sur les problèmes posés par l'existence de solutions solides que nous ignorerons pour l'instant. Dans ces conditions, le diagramme binaire  $\alpha - \beta$  est du type à eutectique, sans région de miscibilité partielle du côté de  $\alpha$  pur. Nous supposons, ce qui est sans conséquence, qu'il en est de même pour l'autre partie du diagramme.

La figure 3 montre que la température de cristallisation commençante de l'échantillon ( $T_f$ ) est d'autant plus basse que la quantité initiale d'impureté  $\beta$  est grande (on appellera  $N_2^0$  la fraction molaire correspondante).

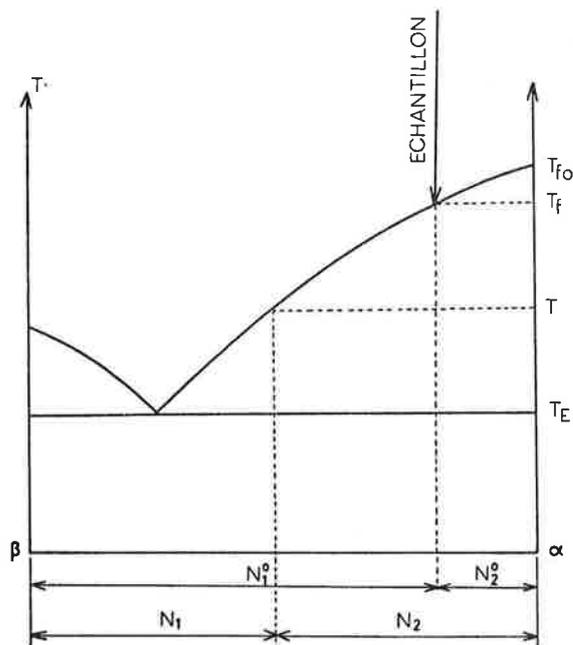


Figure 3.

La mesure de  $T_f$ , le calcul de la différence ( $T_{fo} - T_f$ ), donnent déjà une indication qualitative sur le degré de pureté de l'échantillon. Longtemps ce critère qualitatif a été le seul utilisé.

Examinons le refroidissement d'un échantillon dont la composition est indiquée par la flèche verticale sur la figure 3. A la température  $T_f$ , apparaissent les premiers cristaux de substance  $\alpha$  pure. La phase liquide, en équilibre avec cette phase solide, s'enrichit en impureté; la fraction molaire  $N_2$  de celle-ci, augmente et la température d'équilibre diminue. Le changement de température accompagnant la cristallisation résulte donc uniquement de la modification de la composition de la phase liquide. Si cette composition ne change pas (c'est le cas lorsque le produit est saturé d'air ou lorsque la formation de solution solide se fait avec un coefficient de partage égal à 1), la cristallisation a lieu à température constante. Par exemple, la cristallisation d'un échantillon de benzène saturé d'eau se produit à une température constante inférieure à  $T_{fo}$ . Quand la phase liquide est saturée par l'impureté  $\beta$ , le point d'eutexie est atteint: la température reste constante tant que le mélange eutectique se dépose. A chaque étape de la cristallisation, la température d'équilibre est donnée par l'intersection du liquidus avec la verticale.

Si  $F$  représente la fraction de l'échantillon à l'état liquide, à l'instant où la température d'équilibre du mélange liquide-solide est  $T$ , et  $N_1$ ,  $N_2^0$  sont évidemment liés par la relation

$$N_2 = \frac{N_2^0}{F} \quad (2)$$

relation valable dans l'intervalle de température

compris entre  $T_f$  et  $T_E$  (l'impureté  $\beta$  reste confinée, par hypothèse, dans la phase liquide).

Si l'on disposait effectivement du diagramme représenté par la figure 3, il serait possible d'atteindre la fraction molaire  $N_2^0$  de l'impureté  $\beta$ , soit par la connaissance de  $T_f$ , soit par la connaissance de  $T$  et de  $F$  à un instant donné, la relation (2) permettant de calculer  $N_2^0$  à partir de  $N_2$ . Un tel processus est évidemment irréalisable et le problème doit être résolu par le calcul. Pour cela, il faut établir l'équation décrivant le liquidus d'un diagramme binaire à eutectique.

### III. Aspect quantitatif du phénomène de fusion

#### III.A. L'équation de Schröder-Van Laar

Si le changement de phase a lieu très lentement, on peut admettre que la fusion (ou la cristallisation) est pratiquement réversible et que l'équilibre thermodynamique est réalisé au sein du mélange. A chaque instant, l'enthalpie libre molaire  $\bar{G}_1^S$  de la substance  $\alpha$  solide est donc égale à l'enthalpie libre molaire partielle  $\bar{G}_1^L$  de la substance  $\alpha$  en solution. A la température  $T$ ,

$$\bar{G}_1^S = \bar{G}_1^L \quad (3)$$

Lors de la fusion, le passage de  $\alpha$  de l'état solide à l'état de solution dans  $\beta$  peut être décomposé en deux étapes: fusion de  $\alpha$  et obtention d'un liquide surfondu à la température  $T$ , dilution de cette phase liquide dans  $\beta$ . A ces deux étapes, correspondent des accroissements d'enthalpie libre  $\Delta G_f$  et  $\Delta G_d$  dont la somme est nulle (à chaque instant, l'équilibre thermodynamique est supposé réalisé).

$$\Delta G_f + \Delta G_d = 0 \quad (4)$$

Par définition, si  $f_1$  représente la fugacité de  $\alpha$  en solution ( $N_1$ ), nous aurons,

$$\Delta G_d = \bar{G}_1^L - \bar{G}_1^L = RT \ln \frac{f_1}{f_1 \text{ liq. surfondu}} \quad (5)$$

En choisissant, comme état standard, l'état de la substance liquide pure à la température considérée, nous pouvons mettre  $\Delta G_d$  sous la forme:

$$\Delta G_d = RT \ln a_1 = RT \ln N_1 \gamma_1 \quad (6)$$

$a_1$  représente l'activité de la substance  $\alpha$  dans la solution à la température  $T$ .

Par ailleurs, nous avons la relation

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad (7)$$

En admettant que, dans l'intervalle de température  $T - T_{fo}$ , il est possible de négliger la variation de  $\Delta C_p^0$ , (différence entre les capacités calorifiques molaires du produit pur à l'état solide et à l'état liquide à  $T_{fo}$ ) la relation de Kirchhoff permet de calculer l'enthalpie de fusion de  $\alpha$  à la température  $T$  à partir de  $\Delta H_{fo}$ .

$$\Delta H_f = \Delta H_{fo} - \Delta C_p^0 (T_{fo} - T) \quad (8)$$

Par un calcul analogue, nous aurons également

$$\Delta S_f = \Delta S_{fo} + \int_{T_{fo}}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT \quad (9)$$

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_{fo}}{T_{fo}} - \Delta C_p^0 \ln \frac{T_{fo}}{T} \quad (10)$$

soit, finalement,

$$\Delta G_f = \Delta H_{f_0} \left(1 - \frac{T}{T_{f_0}}\right) - \Delta C_p^0 \left(T_{f_0} - T - T \ln \frac{T_{f_0}}{T}\right) \quad (11)$$

L'égalité (4) permet alors d'écrire

$$-\ln a_1 = -\ln N_1 \gamma_1 = \frac{\Delta H_{f_0}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f_0}} \right] + \frac{\Delta C_p^0}{R} \left[ 1 - \frac{T_{f_0}}{T} + \ln \frac{T_{f_0}}{T} \right] \quad (12)$$

Cette équation (dite de Schröder-Van Laar) relie  $a_1$  à  $T$  et permet, *en l'absence de solutions solides*, de calculer le coefficient d'activité  $\gamma_1$  de  $\alpha$  dans un mélange  $\alpha, \beta$  à la température  $T$  de cristallisation de la substance  $\alpha$ .

### III.B. Application de l'équation de Schröder-Van Laar à la détermination de la pureté : analyse thermométrique

En pratique, on cherche à déterminer uniquement le degré de pureté ( $N_1^0$ ) d'échantillons qui ne contiennent, au maximum, qu'entre 1 et 2 % d'impureté. Dans ces conditions, étant donné la nature des interactions mises en jeu dans les solutions non électrolytiques, il est toujours possible d'admettre que le « solvant » se comporte de façon idéale et d'assimiler l'activité  $a_1$  à la fraction molaire  $N_1$ . L'équation (12) reste donc valable quelle que soit la nature de  $\beta$ , à la seule condition que cette impureté soit insoluble dans la phase solide.

Si l'échantillon contient plusieurs impuretés  $i$  telles que la somme  $N_2^0$  des fractions molaires ( $N_2^0$ ) <sub>$i$</sub>  est petite, la fraction molaire  $N_2$  est liée à la température  $T$  par la relation (13) qui, lorsque  $T$  prend la valeur  $T_f$ , prend la forme (14) :

$$-\ln N_1 = -\ln (1 - N_2) = N_2 \left(1 + \frac{N_2}{2} + \dots\right) = \frac{\Delta H_{f_0}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f_0}}\right) + \frac{\Delta C_p^0}{R} \left[1 - \frac{T_{f_0}}{T} + \ln \frac{T_{f_0}}{T}\right] \quad (13)$$

$$-\ln N_1^0 = -\ln (1 - N_2^0) = N_2^0 \left(1 + \frac{N_2^0}{2} + \dots\right) = \frac{\Delta H_{f_0}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f_0}}\right) + \frac{\Delta C_p^0}{R} \left[1 - \frac{T_{f_0}}{T_f} + \ln \frac{T_{f_0}}{T_f}\right] \quad (14)$$

Il est ainsi possible d'atteindre  $N_2^0$  si l'on connaît soit  $T_f$  et  $T_{f_0}$  soit  $T, F$  et  $T_{f_0}$ . Ces relations sont d'un emploi peu commode mais il est possible de les mettre sous une forme simplifiée en utilisant les développements en série de  $\ln (1 + X)$  et  $(1 - X)^{-1}$ , pour  $X$  voisin de zéro (étant donné les conditions expérimentales utilisées,  $N_1 \sim 1, T \sim T_f \sim T_{f_0}$ ).

L'expression (13) devient

$$-\ln N_1 = \frac{\Delta H_{f_0}}{RT_{f_0}^2} \left[ \frac{T_{f_0} - T}{1 - \frac{T_{f_0} - T}{T_{f_0}}} \right] + \frac{\Delta C_p^0}{R} \left[ 1 - \frac{T_{f_0}}{T} + \ln \left[ 1 + \frac{T_{f_0} - T}{T} \right] \right] \quad (15)$$

$$-\ln N_1 = \frac{\Delta H_{f_0}}{RT_{f_0}^2} [T_{f_0} - T] \left[ 1 + (T_{f_0} - T) \left( \frac{1}{T_{f_0}} - \frac{\Delta C_p^0}{2 \Delta H_{f_0}} \right) \right] \quad (16)$$

$$-\ln N_1 = A (T_{f_0} - T) [1 + B (T_{f_0} - T)] \quad (17)$$

$$A = \frac{\Delta H_{f_0}}{RT_{f_0}^2} \quad B = \frac{1}{T_{f_0}} - \frac{\Delta C_p^0}{2 \Delta H_{f_0}}$$

A et B sont les deux constantes cryoscopiques de la substance étudiée. La relation (17) peut donc être mise sous la forme (18)

$$T_{f_0} - T = \frac{N_2}{A} \left( 1 + \left( \frac{1}{2} - \frac{B}{A} \right) N_2 + \dots \right) \quad (18)$$

Ces expressions sont le plus souvent limitées aux termes d'ordre 1. On néglige B dont la valeur, très faible, est de l'ordre de 0,005 deg<sup>-1</sup>. On aboutit aux expressions classiques proposées par White (9)

$$-\ln N_1 = N_2 = A (T_{f_0} - T) \quad (19a)$$

$$-\ln N_1^0 = N_2^0 = A (T_{f_0} - T_f) \quad (19b)$$

Les constantes cryoscopiques A et B, exprimées en degré<sup>-1</sup>, peuvent être obtenues : soit par le calcul (à partir des valeurs expérimentales des grandeurs thermodynamiques  $\Delta H_{f_0}, T_{f_0}$  et  $\Delta C_p^0$ ). Des tables (10), dressées par le National Bureau of Standards, donnent les valeurs de A et de B pour un grand nombre de substances organiques. D'autres résultats peuvent également être relevés dans la littérature, soit par l'expérience. On ajoute à un échantillon de substance  $\alpha$ , des quantités croissantes d'une impureté ne donnant pas de solution solide avec  $\alpha$ . On trace le graphe  $-\ln N_1 = f (T_{f_0} - T_f)$  et on ajuste les paramètres de la fonction (17) (pour  $T = T_f$ ) aux résultats expérimentaux, par la méthode des moindres carrés par exemple. Les chercheurs du National Bureau of Standards (14) préfèrent tracer la fonction  $-\ln N_1^0 / (T_{f_0} - T_f) = f (T_{f_0} - T_f)$  : elle est, en effet, du premier degré par rapport à la différence  $(T_{f_0} - T_f)$ .

*A ce stade, il est nécessaire de rappeler les deux conditions essentielles auxquelles doivent satisfaire les échantillons étudiés pour que les relations établies soient applicables en toute rigueur : ils ne doivent contenir que des impuretés insolubles dans la phase solide, ils doivent être assez purs pour que la phase liquide puisse être considérée idéale.*

Pour atteindre  $N_2^0$ , on applique les équations précédentes : soit en se fondant sur l'abaissement de la température de cristallisation commençante : si l'on peut connaître, de façon exacte,  $T_{f_0}$ , température de cristallisation de la substance  $\alpha$  pure et  $T_f$ , température de cristallisation commençante de l'échantillon étudié, l'application des formules (14) ou (19b), selon le degré de raffinement du calcul, donne directement  $N_1^0$  et  $N_2^0$ . Comme on ne sait pas préparer des échantillons absolument purs, ces formules ne sont applicables que si l'on imagine un procédé permettant le calcul, ou la détermination graphique, de  $T_{f_0}$  : nous verrons plus loin des exemples, soit en jouant sur l'augmentation de la concentration des impuretés dans la phase liquide au cours de la cristallisation de l'échantillon. Ce phénomène est

accompagné, nous l'avons vu, par l'abaissement de la température d'équilibre du mélange, conformément aux équations (13) ou (19a) qui sont sensiblement équivalentes. Dans ce cas, il faut évaluer, de façon précise, pour chaque température  $T$  d'équilibre, la fraction  $F$  du produit fondu afin de pouvoir appliquer la relation (2) qui permet le calcul de  $N_2^0$  à partir de  $N_2$ . C'est en fait la méthode la plus utilisée. Elle permet de calculer  $N_2^0$ , non pas seulement à partir de deux points ( $F = 1, T = T_f$  et  $F = +\infty, N_2 = 0, T = T_{fo}$ ) mais à partir d'un nombre de points aussi grand qu'on le désire. Cela augmente de façon considérable la fiabilité du calcul et permet d'utiliser les méthodes d'ajustement automatique des graphes aux couples de valeurs  $T, F$ . Nous donnerons ultérieurement des exemples.

Dans les deux cas, il est indispensable d'obtenir un équilibre réel entre les deux phases, soit pour la détermination de  $T_{fo}$  (par des procédés d'extrapolation) soit pour le repérage de  $T$  au cours du changement d'état.

En résumé, on pourra résoudre le problème si l'on est capable soit de déterminer  $T_{fo}$  (à partir d'échantillons impurs) soit d'évaluer  $F$  à chaque instant du changement d'état.

#### IV. Réalisations pratiques

Le changement d'état peut être conduit de deux façons différentes :

De façon continue. On a alors à faire aux méthodes dynamiques qui sont les plus répandues.

De façon discontinue, en procédant par étapes successives. On a alors à faire aux méthodes statiques de détermination de la pureté.

##### IV.A. Les méthodes dynamiques

Le conteneur renfermant l'échantillon à analyser est plongé dans une enceinte maintenue à une température supérieure, ou inférieure, à la température de changement d'état (selon qu'on opère par fusion ou par cristallisation). Un flux thermique continu est alors échangé entre l'échantillon et l'enceinte.

Le problème posé par le calcul de  $F$ , à chaque instant, au cours du changement d'état, a été résolu de plusieurs façons ce qui permet de classer les méthodes existantes.

a) *Si la vitesse de changement d'état est maintenue constante*, la fraction  $F$  est proportionnelle au temps et son évaluation est simple. C'est ce qui se produit lorsque le flux thermique est maintenu constant durant l'opération. Pour obtenir une telle stabilité, on peut : maintenir un écart de température  $\Delta T$  important (30 à 50 °C) entre une enceinte isotherme et l'échantillon dont la température reste sensiblement constante durant la fusion ou la cristallisation. La faible variation de la température de l'échantillon est le plus souvent négligeable devant  $\Delta T$ ; si ce n'est pas le cas, une correction, facile à réaliser, peut être appliquée au temps  $Z$  mesuré (11) : c'est la méthode mise au point au National Bureau of Standards par l'équipe de Rossini (11, 12, 13, 14) d'après les travaux de White (9). De très nombreux auteurs, dont il est impossible de donner une liste exhaustive, ont utilisé cette méthode (cf. par exemple 15, 16, 17, 38, 79, 81, 89, 180). Elle a été adaptée à l'étude de petits échantillons par fusion : c'est la technique mise au point récemment par Chavret et l'un d'entre nous (18, 83). On retrouve son principe dans les travaux de Anikin et Dugacheva (31-34), de Enokido et coll. (19), maintenir rigoureusement constante, par une régulation thermique de l'enceinte, une différence de température très faible (de l'ordre de quelques degrés ou moins)

entre l'enceinte et l'échantillon. C'est la méthode utilisée par Smit (20-24) après d'autres auteurs (25, 26) et reprise depuis (27-30, 169), parfois avec un dispositif simplifié (35).

b) *Si la vitesse du changement d'état n'est pas constante*, la fraction  $F$  ne peut plus être évaluée par des mesures de temps car, le plus souvent, on ne connaît pas, de façon suffisamment précise, sa loi de variation. Herington (36) a tenté cependant d'exploiter la méthode de Skau en admettant que  $F$  est une fonction du deuxième degré par rapport en temps  $Z$ . Il en est de même de Mathieu (37).

En règle générale, d'autres procédés sont utilisés, dans ce cas, pour évaluer  $F$ .

*Mesure de la quantité de chaleur fournie (ou reçue)* par l'échantillon à un instant donné à partir du début de la cristallisation ou de la fusion. La comparaison de cette quantité de chaleur à la quantité de chaleur nécessaire à la fusion ou à la cristallisation totale de l'échantillon permet de calculer  $F$ . C'est le procédé utilisé dans les méthodes statiques (calorimétrie adiabatique) et parfois aussi dans la méthode dynamique (37) imaginée par Johnston et coll. (39, 92) et Skau (40, 41). Cette méthode a été reprise par Lyashkevich (42-49), Gunn (50), Herington et Handley (73) et nous-mêmes (17, 51).

*Mesure de la constante diélectrique* de l'échantillon au cours du changement d'état. La connaissance de cette grandeur permet le calcul de  $F$  (52) à un instant donné, par comparaison à la constante diélectrique du produit entièrement solide, puis entièrement liquide. Ce procédé, mis au point au National Bureau of Standards, en 1963, n'a pas, semble-t-il, suscité de travaux ultérieurs.

*Mesure du volume du mélange liquide-solide* au cours du changement d'état, volume mesuré dans un cryomètre de forme spéciale. Ce procédé, mis au point par Swietoslawski (53-55, 176, 178, 179) et utilisé ensuite par Plebanski (56, 57, 177), par Mathieu (38) et par Simonelli et coll. (175) n'a, jusqu'à présent, été employé que d'une façon statique. Il sera décrit plus en détail dans le chapitre consacré à la méthodologie.

*Utilisation de la résonance magnétique nucléaire.* Burnett et Muller (58), Herington et Lawrenson (59), décrivent deux techniques d'utilisation du signal R.M.N. pour déterminer  $F$ . [Ces méthodes ont été utilisées ultérieurement pour l'étude des diagrammes de solidification (60)].

Nous allons décrire avec plus de détails certaines des méthodes précédentes.

##### IV.A.1. La méthode de Rossini

Sous sa forme originale (11-14), l'appareillage est relativement simple; il ne comporte aucun système de régulation électronique de la température. L'échantillon (40 ml, volume ramené depuis à une valeur plus modeste) est refroidi, sous agitation mécanique, dans un vase (à double paroi), argenté intérieurement, de 25 mm environ de diamètre intérieur qui est schématisé par la figure 4. Une tubulure latérale, munie d'un robinet à vide, permet d'établir une pression variable entre les deux parois ( $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  mm Hg) de façon à obtenir une vitesse de refroidissement convenable, compatible avec l'enthalpie de fusion du produit et la capacité calorifique de l'ensemble. Une arrivée d'air sec et dépourvu de  $\text{CO}_2$  est d'autre part prévue dans le bouchon afin de protéger le dépôt d'argent. Une boîte cylindrique en laiton protège le conteneur, l'ensemble plongeant dans un bain à température fixe (glace fondante,  $\text{CHCl}_3 + \text{CCl}_4/\text{CO}_2, \text{N}_2$  liquide) ou dans un bain thermorégulé de façon que la condition essentielle

( $\Delta T > 30$  à  $40$  °C) soit respectée. Le bouchon comporte encore deux tubulures verticales permettant le passage du thermomètre et de l'agitateur qui est animé d'un mouvement de va-et-vient. Une quatrième ouverture permet l'ensemencement destiné à « casser » la surfusion. Différents types d'agitateurs ont été utilisés (61-63, 88, 90).

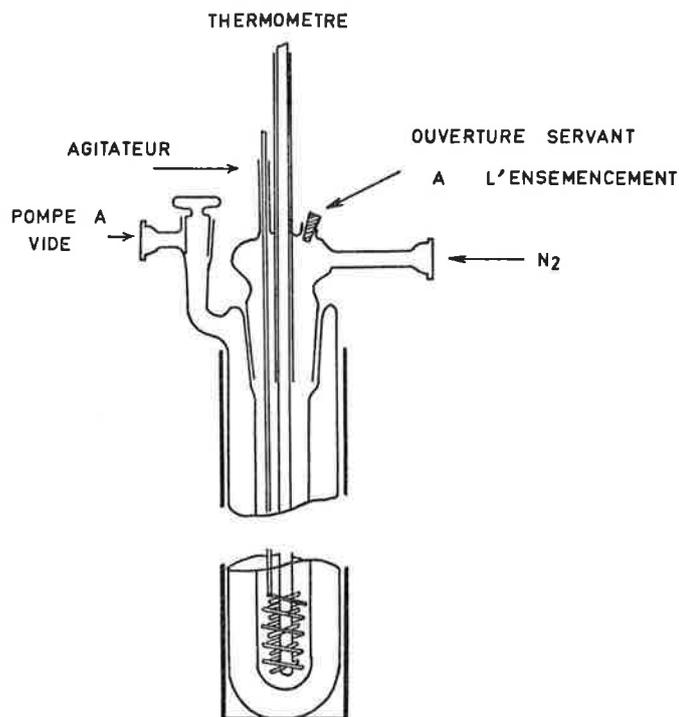


Figure 4. Schéma de la cellule utilisée par Rossini.

Depuis sa conception, cet appareillage a subi des modifications importantes. En particulier, il a été rendu étanche afin de permettre le travail sous la propre tension de vapeur des substances c'est-à-dire autour de leur point triple  $T_{fo}^{lp}$  (2, 15, 65-72, 74, 85). Cela nécessite la désaération préalable des échantillons (71). La méthode de Rossini a également été adaptée à l'étude d'échantillons de faible taille par Metzger et coll. (63). Actuellement, elle constitue une méthode de référence aux U.S.A. (64). L'agitateur étant immobilisé lorsque 30 à 40 % du produit sont cristallisés [l'utilisation de poudre de verre mêlée aux échantillons très purs permet d'atteindre des pourcentages supérieurs (72, 62)], la portion de courbe utilisable, comprise entre les instants  $Z_a$  et  $Z_b$ , (fig. 5), est celle qui correspond à un équilibre liquide-solide réel; elle est donc souvent assez courte. La gamme de température dans laquelle on opère est donc limitée et cela d'autant plus que le produit étudié est pur. La technique de repérage de la

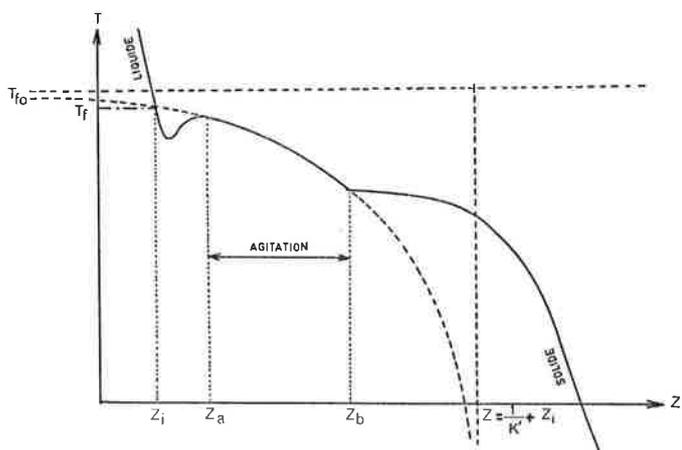


Figure 5. Courbe de cristallisation. Méthode de Rossini.

température doit donc être très sensible et très exacte si l'on désire déterminer également  $T_{fo}$  (ou  $T_{fo}^{lp}$ ). Le choix du thermomètre à résistance de platine s'impose donc : il est employé par la quasi totalité des utilisateurs. Ces thermomètres (Leeds et Northrup, Lyon-Alemand, Tinsley...) doivent être étalonnés avec soin (75). Un pont de résistance de très haute qualité, de la classe du G 2 de Leeds et Northrup, du pont de Smith de Cambridge ou du pont automatique de Automatic System Laboratory LTD doit être utilisé. Signalons que Youngken et coll. (163, 164) et Zordan et coll. (157) utilisent un thermomètre à quartz ce qui limite l'utilisation à la gamme  $-40$  °C,  $+230$  °C.

Un appareil, différent dans sa réalisation, mais répondant aux mêmes exigences que le dispositif mis au point par Rossini a été décrit par Herington et Handley en 1950 (73). L'appareil est en forme de U; l'agitation est obtenue par application, par l'intermédiaire d'un gaz inerte, d'une pression appliquée périodiquement à la surface de l'échantillon dans l'une des branches du tube. Cet appareil est également décrit dans la référence (76). Dans les deux cas, les conditions expérimentales sont telles qu'à un instant donné la quantité  $(1 - F)$  est proportionnelle à l'intervalle de temps écoulé depuis le début de la cristallisation ( $Z_i$ ).

$$1 - F = K (Z - Z_i) \quad K = \text{constante} \quad (20)$$

En combinant cette relation avec les relations (2) et (19a), il vient (12, 14)

$$T = T_{fo} - \frac{a'}{1 - K' Z - (Z_i)} \quad (21)$$

avec

$$a' = \frac{a}{1 - \frac{b}{a}} \quad K' = \frac{K}{1 - \frac{b}{a}} \quad (22)$$

$$a = \frac{N_2^0}{A} \quad b = \left( \frac{1}{2} - \frac{B}{A} \right) \frac{(N_2^0)^2}{A}$$

Le graphe représentant la fonction  $T = f(Z)$  est donc (fig. 5) une hyperbole équilatère dont l'intersection avec la droite  $Z = Z_i$  fournit  $T_f$  et dont l'ordonnée de l'asymptote horizontale représente  $T_{fo}$ . Plusieurs méthodes ont été utilisées pour obtenir  $T_{fo}$ . Rossini (12) propose une méthode graphique et une méthode fondée sur le calcul. Toutes deux utilisent les propriétés géométriques des coniques. Ces procédés, reposant sur le choix de trois points du graphe, ont été parfois jugés « fragiles », ce qui a conduit à proposer une méthode qui consiste à faire coïncider la projection optique de courbes hyperboliques calculées avec les courbes expérimentales (77) et une méthode fondée sur l'ajustement de la fonction (21) aux données expérimentales (63, 75, 78, 84). Ce dernier procédé est sans doute préférable puisqu'il permet d'utiliser tout le graphe et pas seulement certains points de celui-ci. L'extrapolation qui conduit à  $T_{fo}$  est d'autant meilleure que l'échantillon est pur, ce qui se conçoit aisément si l'on examine la figure 5 (71).

Si l'on accepte de souiller l'échantillon analysé par une impureté qui ne donne pas de solution solide avec la substance étudiée, une autre méthode, relative et non plus absolue, peut être utilisée. Imaginée par Schwab et Wichers, elle consiste (80) à tracer le graphe de cristallisation du produit à analyser et le graphe de cristallisation du même produit auquel on a ajouté une quantité connue d'impureté représentée par la fraction molaire  $N_2^0$ .  $T_1$  et  $T_2$ ,  $T_1'$  et  $T_2'$  étant les températures repérées respectivement sur le premier et

sur le second graphe pour des valeurs identiques de  $F$ , on a, dans les deux cas, en combinant (19a) et (2),

$$N_2^0 = A \frac{T_1 - T_2}{\frac{1}{F_2} - \frac{1}{F_1}} \quad N_2^0 + N_2^{0'} = A \frac{T_1' - T_2'}{\frac{1}{F_2} - \frac{1}{F_1}} \quad (23)$$

soit

$$N_2^0 = N_2^{0'} \frac{T_1 - T_2}{(T_1' - T_2') - (T_1 - T_2)} \quad (24)$$

La solidification immobilisant l'agitateur avant la fin de la cristallisation (fig. 5), cette méthode (qui exige le calcul de  $F$  à deux instants différents) s'applique en fait assez mal car la durée totale de la cristallisation est délicate à évaluer ( $K$  non constant). L'estimation de l'accroissement d'enthalpie  $\Delta H_{fo}$ , par comparaison de la durée de cristallisation à celle d'un échantillon étalon, est également possible (11) mais n'est pas très précise : elle exige, en effet, des conditions opératoires rigoureusement identiques ce qui est difficile, sinon impossible à réaliser.

Ce procédé a également été employé, sous une forme un peu différente, par Herington, Handley et coll. (76, 81). Ces auteurs n'utilisent que la partie initiale de la courbe de réchauffement; leur technique expérimentale est voisine de celle de Skau. Cette méthode a été également appliquée au dispositif en U déjà décrit (73, 82). La méthode de Rossini qui, rappelons-le, est une méthode de référence aux États-Unis (64) permet une grande exactitude dans le repérage de la température  $T$  et la détermination de  $T_{fo}$ . La plupart des valeurs numériques relevées dans la littérature pour cette dernière grandeur ont été obtenues par cette méthode qui, indiscutablement, semble la meilleure des méthodes dynamiques. Grâce à elle, on peut espérer déceler des fractions molaires  $N_2^0$  en impureté allant jusqu'à 0,0001, soit 0,01 %. Si les impuretés et la substance principale ont des masses molaires voisines, cela correspond à un taux d'impureté 100 ppm. Cette méthode est bien adaptée à l'étude des courbes de cristallisation, mais non aux courbes de fusion. Cela peut constituer un handicap insurmontable dans le cas de substances ayant des vitesses de cristallisation très lentes (les produits soufrés en particulier), présentant des surfusions importantes (22) ou ayant tendance à former des verres. Notons enfin que l'appareillage électrique est relativement onéreux surtout si on le compare à celui qu'exigent les autres méthodes dynamiques.

#### IV.A.2. La méthode de Chavret

Récemment (18, 83) a été proposée une méthode qui permet d'utiliser des échantillons de faible masse (< 1 g) tout en respectant les conditions qu'exige la méthode de Rossini. Contenu dans une ampoule, l'échantillon est suspendu dans une enceinte elle-même plongée dans un milieu isotherme dont la température s'écarte de 30 à 40 degrés de la température de fusion du produit étudié. Le flux thermique échangé entre l'échantillon et le milieu isotherme est contrôlé par l'intermédiaire de la pression établie dans l'enceinte. L'utilisation de faibles quantités de substance (donc d'un ensemble de faible capacité calorifique) fait qu'une homogénéisation spontanée de la température rend inutile l'agitation du mélange. Cet avantage, qu'on rencontre également dans les méthodes de Skau et de Smit, permet de conduire les analyses très facilement, à l'abri de l'air, sous vide ou en atmosphère neutre contrôlée, sans introduire de complication dans les appareillages comme c'est le cas dans la méthode de Rossini. L'ensemencement

par choc thermique étant délicat, on opère par fusion et non par cristallisation : cela évite les difficultés rencontrées dans la méthode précédente pour l'étude des substances à cristallisation lente.

L'échantillon à analyser est placé dans une ampoule dont la température est repérée par un thermocouple. Les thermistances, bien que de dimensions convenables, ne conviennent pas car elles ne permettent pas un repérage aisé dans une gamme étendue de température. Les ampoules sont du type utilisé par Skau (40, 41) : en verre mince (0,5 mm d'épaisseur), elles ont environ 50 mm de longueur et 7 mm de diamètre et comportent un doigt intérieur, de 1 mm de diamètre environ, dans lequel est logé le thermocouple. Ce canal plonge profondément dans l'ampoule de façon que la soudure du thermocouple soit à la hauteur des cristaux qui risquent de se rassembler au fond de celle-ci en fin de fusion. De cette manière, la température repérée est très proche de la température réelle d'équilibre liquide-solide durant toute la fusion. Pour assurer une meilleure dispersion du solide au sein du liquide et une égalisation plus rapide de la température, une spirale de cuivre, ou de platine, est introduite dans les ampoules avant d'effectuer le rétrécissement qui facilite leur scellement. Toujours dans le même but, une fine gaine métallique (feuille d'aluminium) est ensuite enroulée autour de l'ampoule : cela facilite l'homogénéisation de la température et diminue les échanges de chaleur par rayonnement avec l'enceinte. Les opérations de remplissage et de scellement de l'ampoule sont résumées par la figure 6.

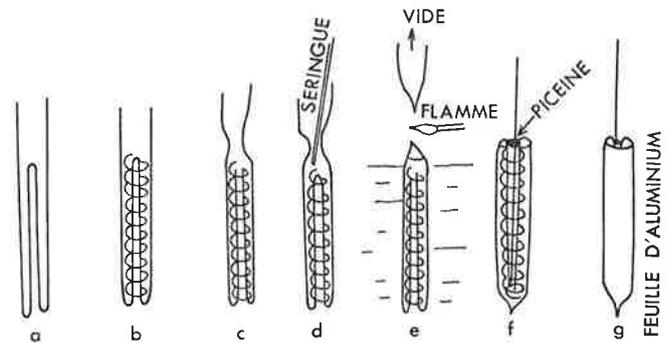


Figure 6. Remplissage et scellement d'une ampoule de Skau. Après mise en place d'un serpentin métallique (a, b), un rétrécissement est effectué le plus près possible du fond du canal (c). Le produit, introduit à l'aide d'une seringue (d), est solidifié dans un mélange réfrigérant, le vide est établi (e) tandis que le scellement est réalisé avec le plus grand soin. L'ampoule est alors suspendue aux fils du thermocouple (f), une goutte de liquide (huile...) assure le contact thermique au fond du canal. Une mince feuille d'aluminium est enfin enroulée autour de l'ampoule (g).

Le remplissage est réalisé à l'aide d'une seringue afin de ne pas souiller les parois de l'ampoule à la hauteur de son rétrécissement : cela risquerait de provoquer une carbonisation du produit lors du scellement. Celui-ci est réalisé le plus rapidement et le plus délicatement possible à l'aide d'une flamme courte alors que, reliée à une ligne de vide, l'ampoule est plongée dans un réfrigérant pour solidifier l'échantillon.

Réalisée initialement en Pyrex, l'enceinte est actuellement en métal argenté intérieurement. Elle est reliée à un circuit de vide et plongée dans un bain isotherme à température convenable très inférieure à  $T_f$ . Pour que les mesures soient de qualité suffisante, la force électromotrice thermoélectrique doit être mesurée à l'aide d'un potentiomètre de la classe du Stabaumatic (Tinsley), du K 5 (Leeds et Northrup) ou du Microstep (Cambridge). Les lectures sont faites à 1 ou 0,1 microvolt près.

Les graphes obtenus sont également hyperboliques mais, dans ce cas, sont utilisables dans leur totalité. Ils

peuvent être exploités soit manuellement soit de façon automatique (18, 83). A chaque instant, la fraction  $F$  peut être déterminée par le simple rapport de deux intervalles de temps ce qui permet à la fois l'estimation de  $\Delta H_{f_0}$  et l'exploitation des résultats représentés par le graphe  $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ .

En effet, par combinaison de (2) et (19a), on obtient

$$T = T_{f_0} - \frac{N_2^0}{A} \left(\frac{1}{F}\right) \quad (25)$$

La détermination de la pente du graphe  $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$

permet d'atteindre la fraction molaire  $N_2^0$ . Les intersections de ce graphe avec les verticales

$\frac{1}{F} = 0$  et  $\frac{1}{F} = 1$  conduisent, respectivement, aux températures  $T_{f_0}$  et  $T_f$  (fig. 7).

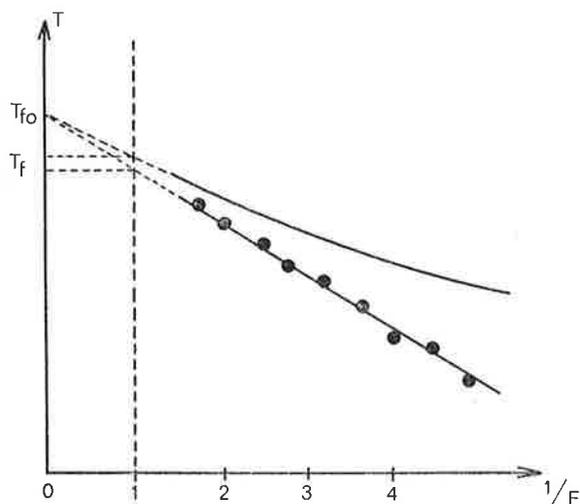


Figure 7. Obtention de  $T_f$  et de  $T_{f_0}$  à partir du graphe  $T = f(1/F)$ . La courbe supérieure est une courbe théorique correspondant à la présence d'une ou plusieurs impuretés miscibles à la phase solide avec un coefficient de partage  $K$  supérieur à l'unité (cf partie II de cet article).

Nous disposons ainsi d'un second moyen d'atteindre la température  $T_{f_0}$  à partir d'échantillons impurs. Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter l'utilisation d'un vide assez poussé ( $10^{-4}/10^{-5}$  torr) dans l'enceinte avec toutes les difficultés que cela entraîne. Les manipulations sont assez longues mais le traitement des données expérimentales est supérieur à celui de la méthode de Skau.

#### IV.A.3. La méthode de Smit

Dans cette méthode, un faible écart  $\Delta T$  de température est maintenu entre l'échantillon et une enceinte de façon à conserver la proportionnalité entre les grandeurs  $F$  et  $Z$ . La substance étudiée (20-24) est disposée sous forme de film (500 mg) entre la sonde thermométrique et l'enceinte thermorégulée constituée par un bloc métallique maintenu à quelques degrés au-dessus de la température de l'échantillon repérée par la sonde.

Cette méthode, qui a été appliquée également à l'étude d'échantillons de grande taille (86, 87), a été utilisée par de nombreux auteurs (25, 26, 27-30, 35, 169). Comme la précédente, et pour les mêmes raisons, elle ne permet de travailler que dans le sens de la fusion. Les sondes utilisées sont, en général, des sondes en platine.

On conserve évidemment les avantages de la méthode de Rossini en ce qui concerne la forme géométrique du

graphe obtenu et son mode d'exploitation. L'appareillage électrique de régulation est complexe et, dans le cas d'échantillons très purs, le maintien d'un écart de température  $\Delta T$  constant entre l'échantillon et l'enceinte pose des problèmes délicats, compte tenu de l'inévitable inertie thermique de l'enceinte. (Le graphe présente alors des changements de pente brutaux).

Dans l'application de cette méthode, on met généralement en œuvre la technique d'exploitation décrite par Schwab et Wichers (80). Cette technique, nous le verrons, présente des avantages évidents dans le cas où il apparaît des solutions solides. Comme la précédente, elle permet en effet une détermination facile de la fraction  $F$  ce qui conduit au graphe  $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ .

#### IV.A.4. La méthode de Skau

Utilisée, pour la première fois, par Steiner et Johnston (92), de façon qualitative, elle permet aussi de travailler à l'aide de petits échantillons contenus dans une ampoule identique à celle que nous venons de décrire. Les ampoules sont placées dans une enceinte métallique soumises à un échauffement progressif de façon à provoquer leur fusion. Cette fusion a lieu à vitesse croissante puisque l'écart  $\Delta T$  de température entre l'échantillon et l'enceinte croît constamment. Les conditions précédentes ne sont plus respectées et la fraction  $F$  doit être évaluée de façon différente. En réalité, pour faciliter l'exploitation, l'enceinte est toujours soumise à une élévation linéaire de la température en fonction du temps; la figure 8 donne l'allure de la courbe de fusion.  $\theta$  représente la température de l'enceinte à l'instant  $Z$  (point courant). La fusion « commence » à l'instant  $Z_i$ . Elle se « termine » à l'instant  $Z_f$ . La fraction de produit fondu  $F$  est évidemment proportionnelle à la quantité de chaleur reçue par l'échantillon entre les instants  $Z_i$  et  $Z$ . Si l'on admet que cette quantité de chaleur n'intervient que dans la fusion de l'échantillon, on peut écrire, avec Mathieu (37), que  $F$  est donné par le rapport de la quantité de chaleur reçue entre les instants  $Z_i$  et  $Z$  à la quantité totale de chaleur reçue entre les instants  $Z_i$  et  $Z_f$ . La fraction  $F$  est donc représentée par le rapport des aires hachurées sur la figure 8.

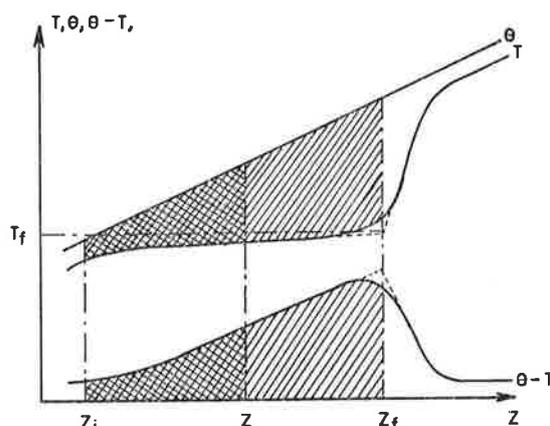


Figure 8. Diagramme obtenu par la méthode de Skau.

Ce mode d'exploitation implique que le flux de chaleur reçu par l'échantillon est, à chaque instant, proportionnel à la différence  $(\theta - T)$  et qu'il provoque seulement la fusion de la substance analysée. Cela introduit un certain nombre d'erreurs dont quelques-unes ont été relevées par Lyashkevich (42-49) et Gunn (50). En fait, ce mode d'exploitation ne fait pas intervenir les échanges thermiques parasites (conduction-convexion),

les quantités de chaleur qui ont permis l'élévation de la température de l'échantillon (chaleur d'échauffement), la quantité de substance déjà fondue à l'instant  $Z_i$  choisi comme « début » de la fusion.

Nous avons discuté par ailleurs de ces erreurs (51) et proposé un certain nombre de corrections.

Les couples  $(Z, F)$  étant ainsi déterminés, on peut appliquer l'un des procédés déjà décrits : traitement du graphe  $T = f(1/F)$  ou procédé fondé sur l'addition contrôlée d'impureté.

Rappelons que la méthode de Skau a été utilisée par Herington et Handley (36, 76) qui emploient une technique d'exploitation originale fondée sur le traitement du début du graphe de fusion.

En admettant que  $F$  varie de façon linéaire en fonction de  $\Delta T$  (et selon une fonction du deuxième degré en fonction de  $Z$ ), on peut démontrer qu'en portant  $T$  en fonction de  $T'$  ( $T$  pour l'échantillon étudié,  $T'$  pour l'échantillon volontairement souillé pour une même valeur de  $F$ ) on obtient une droite (81) dont la pente permet d'atteindre  $N_2^0$ .

Friedenberg et Jannke (94-96) ont repris ce procédé en utilisant une vitesse d'élévation de la température très faible ( $0,016^\circ\text{C}/\text{mn}$ ). Ces auteurs donnent leurs résultats avec 6 chiffres significatifs pour  $N_2^0$ , ce qui peut paraître optimiste.

Mathieu (37), adopte les mêmes approximations et propose une correction calculée de la fraction fondue de façon à pouvoir utiliser la méthode d'exploitation de Rossini.

Une méthode d'exploitation automatique des courbes par ordinateur a été proposée par l'un de nous (91) : elle permet de simplifier considérablement l'exploitation des données expérimentales qui, effectuée de façon manuelle (mesures d'aires), est longue et fastidieuse.

#### IV.A.5. Conclusions concernant l'emploi des méthodes dynamiques

La méthode la plus précise, et la plus fiable, est sans doute la méthode de Rossini. Cet auteur (11) estime qu'elle permet d'obtenir la fraction molaire  $N_2^0$  à 10 % près si  $N_2^0$  est compris entre 0,00005 (pureté 99,995 %) et 0,1 (pureté 90 %). Cela peut paraître décevant. Traduit en terme de taux de pureté ce pourcentage prend cependant une autre

signification : si le taux de pureté de l'échantillon est 99,8 %, à 10 % d'erreur correspond une valeur comprise entre 99,78 et 99,82 %, ce qui est une estimation satisfaisante. La multiplication des analyses et l'application des méthodes statistiques permettent, en outre, d'améliorer de façon certaine les résultats.

La mise en œuvre de la méthode de Rossini est cependant délicate. Elle exige beaucoup de soin de la part du manipulateur, en particulier pour éviter de souiller involontairement l'échantillon au cours de l'analyse, ce qui constitue un risque certain. Le transfert par gravité, sous atmosphère contrôlée, permet d'éviter ce danger (14, 15, 69, 71, 93). Grâce à l'utilisation des sondes en platine, cette méthode est inégalable en ce qui concerne l'évaluation de  $T_{fo}$ .

Il est certain que la méthode de Skau, la plus répandue après celle de Rossini, est d'une utilisation plus aisée. Une fois acquis le tour de main nécessaire pour remplir, de façon convenable, l'ampoule et pour la sceller, les manipulations sont très simples : il suffit de stabiliser la température à 10 ou 20 °C au-dessous de  $T_f$ , puis de mettre en route la programmation de température avec une vitesse convenable de l'ordre 0,3 degré par minute (51).

La méthode de Skau, comme celle de Smit ou de Chavret, ne peut prétendre égaler la méthode de Rossini pour ce qui est de l'exactitude et de la reproductibilité des résultats. L'expérience montre (51, 18) qu'on peut espérer une incertitude de l'ordre de 20 %. Les méthodes faisant intervenir la fusion des échantillons sont très utiles pour tous les produits dont le processus de cristallisation est difficilement contrôlable.

Étant donné la simplicité d'utilisation de la méthode de Skau, contrariée cependant par une exploitation qui exige des corrections nombreuses (51), il est regrettable que cette méthode ne connaisse pas une application plus fréquente : l'investissement nécessaire est faible si on le compare à celui qu'exigent les autres techniques d'analyse, la formation du personnel est très rapide.

Dans l'article suivant, nous nous intéresserons aux méthodes statiques d'analyse, aux analyses thermique et calorimétrique différentielles et aux problèmes posés par la présence de solutions solides. La bibliographie figurera à la fin de cette deuxième partie.

### La chromatographie par perméation de gel : une dimension nouvelle en synthèse organique et en analyse de produits naturels.

par G. Seroussi  
(Waters Associates)

La C.P.G. est une technique de tamisage moléculaire qui différencie et sépare les molécules en fonction de leur taille effective en solution.

La vitesse de la C.P.G., égale, à présent, celle des autres modes de C.L. à haute pression. En outre le pouvoir séparateur a considérablement augmenté, ce qui donc, rend possible avec des colonnes garnies de microphase de 10 microns\* :

Une meilleure détection des composants mineurs.

Des séparations analytiques et préparatives sur la même colonne.

La récupération totale de l'échantillon.  
La purification des molécules instables.

Deux à six de ces colonnes de 30 cm de longueur, connectées en série produisent des séparations si remarquables qu'elles donnent une dimension nouvelle dans la recherche de petites molécules (poids moléculaire inférieur à 1500), particulièrement en synthèse organique et produits naturels.

### Analyse séquentielle

Il y a quatre types de séparations dans la C.L. : liquide-liquide (partition), liquide-solide (adsorption), échange d'ion et perméation de gel (taille).

Des mélanges très complexes requièrent parfois une séparation faisant appel à plusieurs types de C.L. en séquence pour une analyse complète (fig. 1). La C.P.G. est habituellement la première dans la séquence. La C.P.G. à haute résolution permet souvent de réduire la séquence par la suppression d'un ou plusieurs des types de C.L.

L'application de cette technologie procure là une opportunité non négligeable dans la

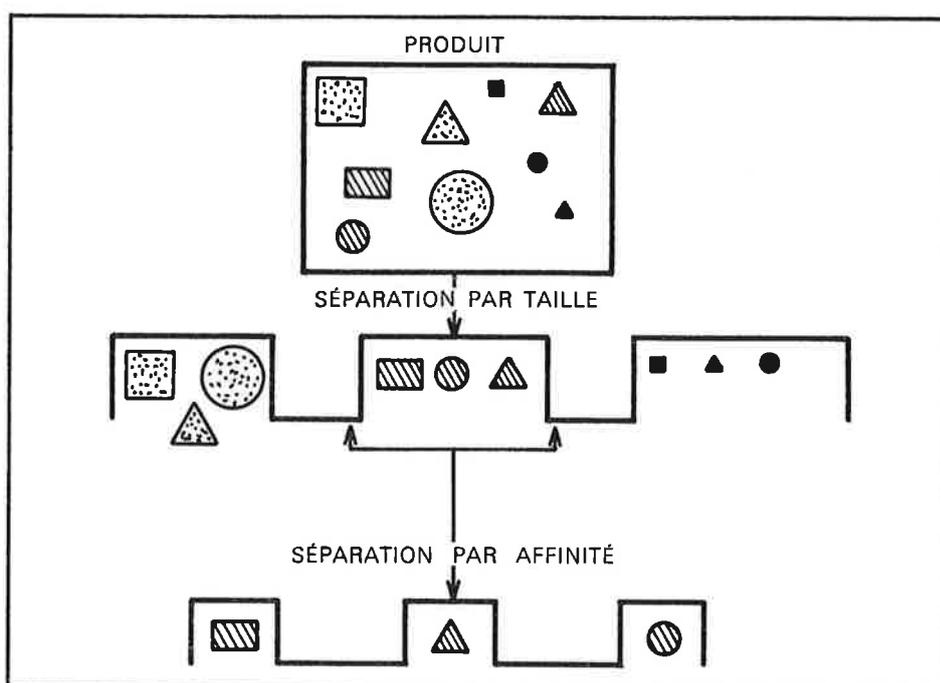


Figure 1.

(\*)  $\mu$  STYRAGEL® (WATERS ASS.).

recherche notamment : synthèse organique générale; botanique, phytopathologie; chimie organométallique; entomologie; photochimie; pollution d'eau; produits pétroliers; analyse des résidus de pesticides et herbicides; colorants et pigments; pharmacologie et métabolisme des médicaments.

## Intérêt de la C.P.G. à grande vitesse

### Détection meilleure des composants mineurs.

L'utilisation de la C.P.G. à haute résolution dans l'analyse séquentielle est très intéressante dans une analyse très fine car le volume de l'échantillon n'est pas limitatif.

La première étape pour une analyse totale n'est pas la C.P.G. dans ce cas, mais une concentration de l'échantillon organique sur phase inverse.

Ceci est réalisé en utilisant un garnissage de phase inverse lié avec des  $C_{18}$ . Avec un solvant non organique dans la phase mobile, ces  $C_{18}$  adsorbent les molécules organiques. Dès lors que les produits qui nous intéressent ont été adsorbés et ainsi séparés de la solution, c'est-à-dire retenus sur la colonne, on les récupère en lavant la colonne avec un faible volume de méthanol.

L'échantillon peut éventuellement être concentré par évaporation sous vide.

Par exemple, si les matériaux organiques contenus dans 2 litres d'eau de rivière polluée sont concentrés selon la méthode décrite plus haut, on obtient une solution de 0,2 ml. Dans cette solution de 0,2 ml, on retrouve bien sûr tous les composés organiques, ce qui multiplie donc la concentration par 10 000, accroissant par conséquent la précision et la sensibilité relative des détecteurs.

La seconde étape dans cette procédure séquentielle est la séparation de cette solution par C.P.G. à haute résolution. Pour analyser par C.P.G. à haute résolution, on injecte la solution concentrée (comme décrite ci-dessus) sans dilution et l'on obtient des pics très pointus. L'étroitesse des pics est essentielle à un bon travail analytique quantitatif. L'absence de dilution en C.P.G. est illustrée par la figure 2, où même une dilution facteur 10 de l'échantillon avant injection ne laisse pas apparaître un étalement de pic.

En outre, la C.P.G. à haute résolution permet de modifier la phase mobile afin d'augmenter la réponse des détecteurs.

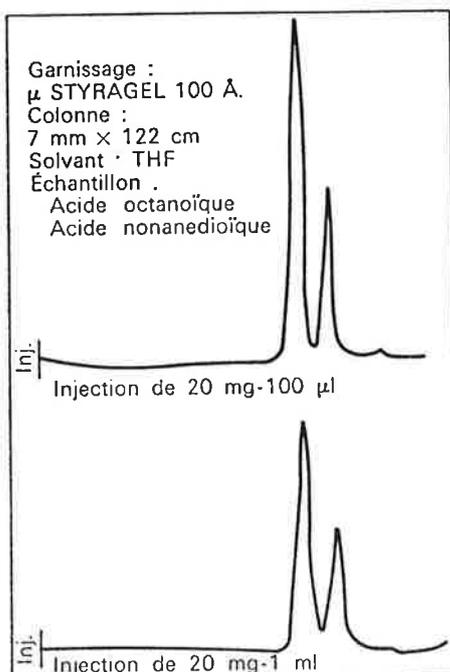


Figure 2.

Ceci est extrêmement important lorsque l'échantillon n'absorbe pas en U.V. et qu'il nécessite une détection par réfractométrie différentielle.

Plus que tout autre mode de C.L., on peut considérer que dans la C.P.G. la phase mobile est un véhicule pratiquement inerte. Pour cette raison, des changements dans la composition du solvant, n'ont qu'un effet mineur sur la qualité de la séparation. Ainsi les solvants peuvent être choisis de façon telle que la différence entre les indices de réfraction de l'échantillon et du solvant soit maximum pour accroître la sensibilité du détecteur.

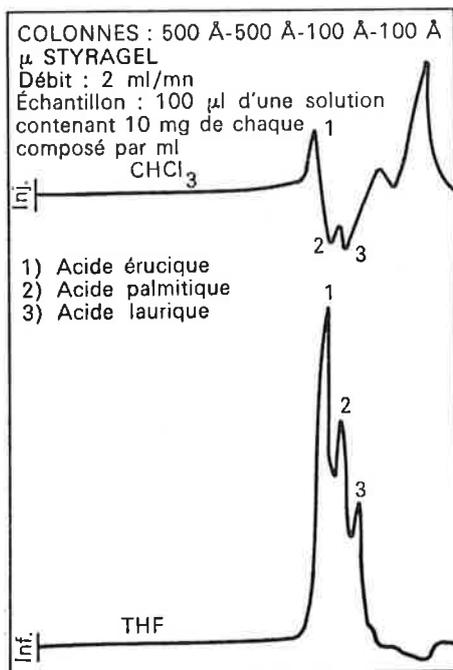


Figure 3.

Ceci est illustré dans la figure 3, où la détection de la séparation de 3 acides gras nécessite un réfractomètre différentiel. Quoique la séparation obtenue avec le chloroforme comme phase mobile soit bonne, la hauteur des pics n'est cependant pas grande, et l'on voit sur le même chromatogramme des pics positifs et négatifs. Ce dernier point n'est pas rare avec l'emploi d'un réfractomètre différentiel, puisque l'indice de réfraction de l'échantillon peut être supérieur ou inférieur à celui du solvant. Cependant l'apparition successive de pics positifs et négatifs sur le même chromatogramme, de produits similaires, est souvent une indication sur le fait que l'indice de réfraction des composants de l'échantillon est proche de celui de la phase mobile. On répète donc la séparation de ces acides gras avec une nouvelle phase mobile (tétrahydrofurane) de façon à augmenter la sensibilité.

La réponse du premier pic est approximativement multipliée par 6, et ce en gardant la même atténuation du détecteur dans les deux opérations.

Il est important de noter que malgré la grande différence de polarité qui existe entre le  $CHCl_3$  et le T.H.F., la qualité de la séparation n'est pas affectée par le changement de phase mobile.

### Séparation de composants ayant une grande différence de polarité sans gradient de solvant

En chromatographie en phase normale ou inverse, les molécules, dont le groupe fonctionnel dominant a une polarité égale à celle de la surface de la phase stationnaire,

sont fortement retenues, alors que celles qui diffèrent beaucoup sont peu retenues, voire pas du tout.

On peut s'attendre par exemple à avoir une plus grande rétention (donc un plus grand volume d'éluion) du méthyl phthalate par rapport au benzène sur une colonne de silice.

La séparation des composants qui diffèrent beaucoup en polarité nécessite donc une variation dans la composition du solvant (gradient de solvant) pour obtenir une séparation complète dans un laps de temps raisonnable.

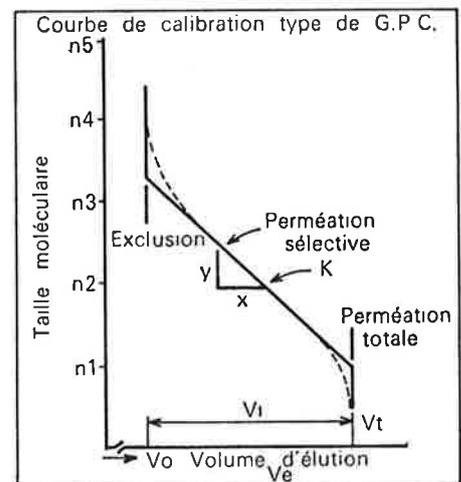
Un des principaux bénéfices de la C.P.G. à haute résolution réside dans le fait que ces différences de polarité ne rendent pas nécessaires les gradients de solvant.

Le pouvoir séparateur des colonnes garnies de microphase\* est si grand que les composants peuvent être facilement obtenus purs s'ils ne diffèrent que de 10 à 15 % en taille effective en solution.

### Informations sur les composants de l'échantillon

En C.P.G., les molécules qui sont plus grandes que les pores de la phase stationnaire ne sont pas retenues par le système, et seront de ce fait éluées avec le front de solvant. Les molécules plus petites que les pores les plus fins entreront dans presque tous les pores et auront de ce fait le temps de rétention le plus long. Les molécules dont les dimensions en solution se situent entre ces deux extrêmes se sépareront à une certaine vitesse en fonction de leur taille selon que celle-ci se rapproche de l'un ou l'autre de ces extrêmes.

Ainsi, une des caractéristiques spécifiques de la C.P.G. est la possibilité de prédire : « Les plus grosses molécules sortent toujours de la colonne avant les petites » (fig. 4).



1. La limite d'exclusion  $V_0$ .
2. La limite de perméation totale  $V_t$ .
3. La zone d'utilisation du garnissage.
4. Le ratio de capacité maximum de la colonne ( $V_i/V_0$ ).
5. La linéarité de la courbe dans la zone d'utilisation (Plus la partie linéaire est longue, plus l'interprétation des résultats est aisée).
6. La perméation sélective de la colonne. (Plus la courbe est horizontale, meilleure est la résolution).

Figure 4.

Lorsqu'on travaille sur des mélanges divers ou inconnus, ceci permet de calibrer le système à l'avance. En établissant une corrélation entre le volume d'éluion et la taille moléculaire apparente avec un système

(\*)  $\mu$  STYRAGEL® (WATERS ASS.).

à 2 détecteurs, il est possible d'avoir des informations d'une part, sur la concentration relative de chaque composant, qu'ils soient absorbants dans l'U.V. ou dans le visible (220 à 700 nm), et d'autre part sur la taille relative des composants selon leur ordre d'éluion.

Ces informations s'obtiennent avec un simple chromatogramme.

#### Minimum de travail préalable.

Comme la C.P.G. ne dépend que des capacités différentes des molécules à migrer dans ou hors des pores de la phase stationnaire, nous n'avons pas à nous occuper de la polarité de surface de la phase stationnaire, et, ou, de modifier la composition du solvant. Tout ce que nous avons à faire dans la C.P.G. à haute résolution est de nous assurer que l'on a sélectionné le garnissage avec une zone de porosité adéquate et que l'on a choisi un solvant dans lequel l'échantillon est soluble. Dès que l'échantillon est dissout, il est simplement injecté dans la colonne.

Un minimum de temps est requis pour ce travail préalable. Ainsi une petite expérience en L.C. est suffisante pour utiliser cette technologie avec succès.

#### Maximum de rendement.

Le temps nécessaire à une séparation par C.P.G. à haute résolution, une fois connu, permet de faire de multiples injections, en évitant bien entendu un chevauchement. Ainsi plusieurs échantillons peuvent être séparés sur la même colonne, pratiquement en même temps.

Cette procédure permet d'utiliser le plus efficacement l'appareil et surtout elle permet une économie de temps à l'opérateur.

#### Récupération totale de l'échantillon

Dans les types de C.L. où il y a des sites actifs sur la surface des particules de garnissage de la colonne, les composants de l'échantillon peuvent adsorber si étroitement sur ces sites qu'il faut de profondes modifications pour une éluion totale de l'échantillon. Si le manipulateur ne s'en rend pas compte, il peut perdre des échantillons.

Tout au contraire les colonnes de  $\mu$  STYRAGEL n'ont pas de sites actifs, ainsi il ne peut y avoir adsorption et perte d'échantillon. Une récupération totale de l'échantillon est assurée.

Les résultats de l'analyse qualitative et

quantitative sont par conséquent plus sûrs que ceux obtenus dans les autres types de C.L.

Quelques composés, particulièrement les organométalliques, se modifient ou se décomposent avec des groupes fonctionnels polaires ou acides. Comme la surface du  $\mu$  STYRAGEL est dépourvue de ces groupes, ces particules de garnissage conviennent particulièrement pour la séparation de ces molécules très sensibles.

#### Séparations analytiques ou préparatives

Un exemple très clair de la capacité de chargement des colonnes de  $\mu$  STYRAGEL est donné dans la figure 5. Tout d'abord, la séparation analytique d'acide octanoïque et d'acide nonanedioïque est réalisée en

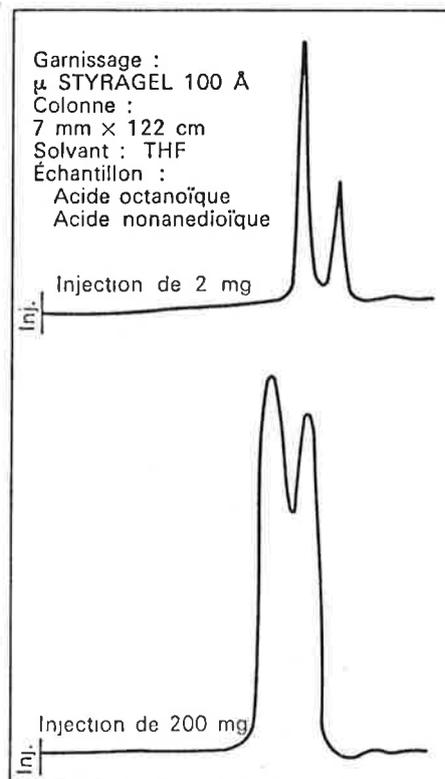


Figure 5.

injectant 1 mg de chaque composé (ce qui déjà représente un fort chargement analytique pour les séparations par C.L.).

On obtient une bonne séparation en 35 minutes environ. La séparation suivante réalisée avec 100 mg de chaque composé a demandé le même temps sur la même colonne.

Au premier examen, ce chromatogramme semble suggérer que nous sommes dans des conditions de surcharge, et qu'il y a une perte de pureté.

Cependant, la modification de la hauteur relative des pics dans le chromatogramme préparatif indique que c'est le détecteur réfractométrique qui est proche de la saturation et non la colonne.

Pour confirmer cette hypothèse, l'acide octanoïque (qui est bien entendu le 2<sup>e</sup> pic) est recueilli, dilué au sixième et réinjecté dans les mêmes conditions (Fig. 6).

Il n'apparaît alors qu'un pic, c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu de chevauchement entre les 2 acides.

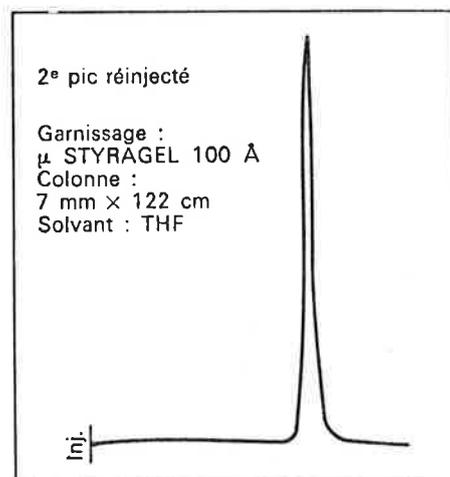


Figure 6.

Même 100 mg de chaque composé n'ont pas surchargé la colonne de  $\mu$  STYRAGEL. En augmentant la longueur de la colonne, ou en diminuant le débit, on peut améliorer la séparation et avoir des passages préparatifs plus importants.

Ainsi avec la C.P.G. à haute résolution des chargements préparatifs significatifs peuvent être séparés en 30 minutes ou moins.

### Analyses des livres reçus

*La société et la maîtrise de la technologie,*  
publié par l'O.C.D.E., Paris, 1973 ; 450 p. ; 38 F.

En raison même du « succès » de la recherche scientifique et du progrès technique, l'humanité se trouve placée devant des risques et des dangers nouveaux créés par l'homme et pour lesquels il n'existe aucun mécanisme régulateur écologique ou naturel. S'ils veulent éviter des catastrophes et un effondrement socio-culturel, les hommes devront redéfinir leurs relations avec les systèmes humains induits par la technologie et trouver de nouveaux moyens de soumettre la recherche scientifique et l'innovation technologique à une certaine forme de contrôle social.

Tel est le point de départ d'un rapport intitulé *La société et la maîtrise de la technologie*, que vient de publier l'O.C.D.E. Ce rapport, dont le but est d'aider à mettre au point de meilleures méthodes d'évaluation permanente des conséquences sociales et économiques des nouvelles techniques, fait le bilan du progrès technologique : échec dans la réponse aux aspirations sociales, mais réussite en ce qui concerne l'intégration rapide de l'économie mondiale.

Ce rapport, qui a été préparé sous la direction de M. François Hetman, de la Direction des affaires scientifiques de l'Organisation, est l'aboutissement d'une étude détaillée demandée en 1971 par les Ministres des affaires scientifiques des pays de l'O.C.D.E. Il considère que, s'il est possible de stopper ou de prévenir des innovations socialement indésirables, cela est à peine praticable au plan national, car les techniques nées d'innovations technologiques se répandent rapidement et leurs incidences prennent un caractère universel. Le rapport admet qu'il est encore impossible de diriger et d'organiser la technologie à l'échelle mondiale, mais souligne que des accords, même limités, seraient déjà très utiles dans le cadre d'un effort pour maîtriser la technologie et préserver les intérêts généraux de la société.

Le chapitre I, intitulé « Le procès de la technologie », souligne la nécessité d'adopter de nouveaux modes de pensée, au niveau éthique aussi bien qu'institutionnel, préalable indispensable à toute tentative pour élaborer des méthodes de gestion collective efficace de la technologie. Puis il pose la question fondamentale de ce rapport : dans quelle mesure le développement futur de la technologie peut-il être orienté vers des voies souhaitables sans étouffer l'innovation ? Le chapitre II examine l'appareil conceptuel de l'évaluation technologique, et le chapitre III décrit des études expérimentales et la mise au point de méthodologies dans les pays membres.

Le chapitre IV cite les principaux domaines d'application de l'évaluation technologique sur le plan social : qualité de l'environnement, recyclage des ressources, tri des connaissances scientifiques, et, surtout, recherche de technologies nouvelles désirables.

Le chapitre V indique les perspectives et les problèmes de l'évaluation technologique, en particulier sur le plan des institutions, et présente un schéma d'organisation gouvernementale comportant un « pouvoir innovateur » ayant à son service des organismes indépendants d'évaluation (il en existe déjà dans de nombreux pays) opérant dans un domaine déterminé : science et R-D, écologie et environnement, technologie, économie et société, et problèmes sociaux.

Ce chapitre examine aussi si, et dans quelle mesure, l'évaluation technologique et un effort systématique de direction et d'organisation de la technologie peuvent aider les « décideurs » et l'ensemble de la société à concentrer leur attention, non plus sur la technique pour elle-même, mais sur une innovation socialement féconde. Cependant, il souligne que cette pertinence sociale ne peut être déterminée que

par référence à un ensemble d'objectifs collectifs auxquels des priorités précises soient assignées en accord avec un système général de valeurs largement acceptées.

Le dernier chapitre met en garde contre le risque d'une déshumanisation de la société qu'entraînerait le développement sans frein de la technologie, et en conclusion, il propose une base pour l'élaboration d'une série de directives communes pour l'avenir. (Communiqué de presse).

**Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik New Series. Group III. Crystal and Solid State Physics. Vol. 7. Crystal Structure Data of Inorganic Compounds. Part a. Key Elements: F, Cl, Br, I. Halides and Complex Halides, par W. Pies and A. Weiss. (Edward Zintl, Institut, Darmstadt), publié par Springer-Verlag, XXXII, 647 pages, 1974, cloth D.M. 436, U.S. \$ 178,80.**

Point n'est besoin de vanter cet ouvrage de 650 pages pour qu'on l'apprécie. La collection dans laquelle il s'inscrit suffit à préciser le sérieux qui a été mis dans cette compilation: son contenu, lui-même, l'a déjà fait retenir, malgré son prix élevé, par tous ceux, minéralistes et cristallographes, qui ont besoin des données qu'il contient. La totalité du volume III.7 des Tables de Landolt-Börnstein (il y aura six tomes au total, plus un tome de références bibliographiques) est consacrée à la structure cristalline des composés inorganiques dont l'examen a été fait à l'aide de techniques variées: diffraction des rayons X, des neutrons et diffraction électronique et dont, au moins, les paramètres du réseau cristallin ont été déterminés. On y trouve également des détails complémentaires, l'isotypisme avec des substances bien connues par exemple, chaque fois que de tels renseignements sont d'un secours certain pour l'application.

Le premier tome (III.7-a) de cette série, celui dont il s'agit, est consacré aux molécules qui contiennent au moins l'un des éléments suivants: F, Cl, Br, I, O, N et P à l'exception des liaisons C—H, C—C, C—X, C—NH<sub>2</sub> et C=NH qui les feraient considérer comme organiques; les trois cent quarante premières pages sont consacrées aux fluorures simples, complexes ou à leurs solutions solides avec H<sub>2</sub>O ou NH<sub>3</sub>; les cent cinquante pages suivantes aux chlorures simples ou complexes ainsi qu'à leurs solutions solides; les bromures occupent environ quatre-vingts pages et les iodures, leurs solutions solides avec H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et les iodures doubles avec d'autres halogénures les soixante pages restantes. On y trouve également, tout au début, la liste des groupes d'espace, des symboles et des abréviations utilisées; la bibliographie a été dépouillée par les deux auteurs de cette première partie — Wolfgang Pies et Alarich Weiss — jusqu'à 1972 exclu et tout ce qui est antérieur à 1961 a été vérifié chaque fois qu'il a été trouvé des lacunes. La source des informations est mentionnée en regard des données numériques grâce à une description codée de la référence dont la description est donnée au début.

Il faudrait dire beaucoup plus de ce livre et des suivants, qui seront bientôt mis sur le marché, nous l'espérons; ils ne font pas double emploi avec les fiches A.S.T.M., ils les complètent; ils sont indispensables aux minéralistes et physico-chimistes modernes; leur seul défaut: le prix élevé, mais on le comprend bien quand on se représente l'effort considérable de compilation qui a été fait. G. Pannetier.

**Landolt-Börnstein. Numerical and Functional Relationships in Science and Technology. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. New Series. Group III. Crystal and Solid State Physics. Kristall und Festkörperphysik. Vol. 7. Part g. References. Literaturverzeichnis, par W. Pies and A. Weiss (Edward Zintl, Institut Darmstadt), publié par Springer-Verlag, 463 p., 1974, cloth D.M. 220, U.S. \$ 90,20.**

Ce dernier tome du volume 7 contient toutes les références des tomes VII de a à f, soit, à 50 références en moyenne par page, quelques 23 000 articles dont chacun correspond à une citation dans l'un des tomes. L'indexation est assurée de façon simple et réversible: on peut aussi bien du renseignement succinct des tables remonter à l'article original, que de l'année et du nom de l'auteur revenir à l'indication tabulée. La bibliographie débute à 1906, à l'origine des Chemical Abstracts pour s'interrompre courant 1972 ce qui n'est pas une mince prouesse d'actualité. Les périodiques primaires sont bien indiqués et l'on ne perd pas de temps à rechercher la signification des sigles. Cet index complète naturellement la série correspondant au volume 7 et est bien entendu autant indispensable que les autres tomes pour avoir le renseignement complet et pouvoir remonter à la source. La présentation de ce tome est comme les autres excellente et remarquablement soignée; sa possession est indispensable à tout laboratoire

de chimie minérale, de chimie du solide ou à tout détenteur d'un appareil de rayons X employé à des problèmes de structure. G. Pannetier.

**The chemistry of heterocyclic compounds. Vol. 28: Pyridazines, par R.N. Castle, publié par John Wiley, Chichester, 1973; 905 p.; £ 40,00.**

La chimie des composés hétérocycliques est l'une des plus complexes en chimie organique.

Destinée à en rationaliser la présentation, cette série présente dans son 28<sup>e</sup> volume une mise au point abondante sur les pyridazines (la bibliographie s'arrête au 1<sup>er</sup> semestre 1971 inclus).

*Propriétés physiques des pyridazines* (A. G. Lenhart et R. N. Castle); *Les pyridazinones, alkoxy et aryloxy pyridazines* (J. W. Mason et D. L. Aldous);

*Pyridazines halogénées* (A. G. Lenhart et R. N. Castle);

*Pyridazines aldéhydes, cétones et alcools* (A. G. Lenhart et R. N. Castle);

*Acides pyridazines carboxyliques* (J. W. Mason);

*Aminopyridazines* (T. Nakagomé);

*Les nitropyridazines et leurs produits de réduction* (T. Nakagomé);

*N-oxydes pyridazines* (T. Itai);

*Dérivés soufrés des pyridazines* (M. Tisler et Stanovnik).

Les pyridazines condensées ne sont pas traitées dans ce volume, elles feront l'objet d'un ouvrage à part.

Conservant les qualités des autres ouvrages de cette série, son prix en limite cependant la diffusion aux bibliothèques et aux spécialistes directement concernés par ces composés.

D. Bernard.

**I.U.P.A.C. Coordination chemistry XIV (Toronto 1972) Symposium editor; A. B. P. Lever, publié par Butterworth, Londres; 651 p.; £ 4,50.**

Les Conférences Internationales sur la Chimie de Coordination permettent aux spécialistes internationaux de présenter lors de conférences plénières des mises au point sur les aspects les plus actuels de cette branche de la chimie. Ce livre regroupe les conférences présentées à Toronto en 1972. Nous y trouvons:

*Synthèses et propriétés des liaisons carbone-métal de transition\** par F. Calderazzo.

*Nouvelle voie d'accès et réactions des espèces carborane polyédrique-métal de transition*, par P. M. Maitlis.

*Chimie inorganique structurale et méthodes de diffraction. Liaisons métal-ligand dans les complexes polynucléaires et sur les surfaces métalliques*, par R. Mason.

*Mécanismes de substitution octaédrique et intermédiaires réactionnels*, par A. M. Sargeson.

*Développements récents de la chimie de la vitamine B 12 et de ses modèles: réactions de coupure réductrice des liaisons cobalt-cobalt*, par G. N. Schrauzer.

*Réactions du CO<sub>2</sub> avec les composés des métaux de transition*, par M. E. Volpin et I. S. Kolomnikov.

*Processus de substitution dans les complexes métalliques simples et compliqués*, par R. G. Wilkins.

Cette simple énumération suffit à montrer l'intérêt de cet ouvrage. Ajoutons que bien souvent les auteurs présentent là leurs travaux les plus récents souvent non publiés.

Une seconde partie de ce livre donne les tables d'étalonnage des spectromètres infrarouges de haute, moyenne et faible résolution entre 600 et 1 cm<sup>-1</sup>. Ce domaine étant particulièrement riche d'informations utiles au chimiste de coordination, celui-ci trouvera donc ainsi une double motivation à l'achat de ce livre.

R. Bonnaire.

**Essays in chemistry vol. 4, par J. N. Bradley, R. D. Gillard et R. F. Hudson, publié par Academic Press, Londres, 1972; 147 p.; £ 2,00.**

Nous trouvons dans ce quatrième volume de la collection « Essays in Chemistry » des mises au point sur:

l'importance des mouvements moléculaires dans les polymères, par A. M. North;

la variété des valences en tant que propriété des métaux des groupes B de la classification périodique. Les bas degrés d'oxydation dans les sous-groupes du zinc, de l'aluminium, de l'étain et de l'antimoine, par M. J. Taylor;

les applications de la spectroscopie de résonance électronique à l'étude des radicaux libres, par B. C. Gilbert;

les systèmes conjugués monocycliques non benzéniques, par T. M. Cresp et M. V. Sargent;

la synthèse chimique des peptides et des protéines, par G. T. Young.

Chaque article présente l'essentiel du sujet et renvoie pour des compléments à des ouvrages plus détaillés.  
Permettant au chercheur de compléter ou de renouveler ses connaissances, cet ouvrage s'adresse également à l'étudiant (niveau 3<sup>e</sup> cycle) du fait de la grande clarté de ses mises au point.  
R. Bonnaire.

*Théorie et pratique de la programmation Fortran, 3<sup>e</sup> édition, par J. Vignes et M. La Porte avec la collaboration de B. Hallopeau, publié par les Éditions Technip, Paris, 1972; 220 p.; 32 F.*

Cet ouvrage fait la synthèse des possibilités du Fortran. Partant des éléments de base du langage, les auteurs présentent, avec une qualité pédagogique remarquable :

*Les ordres de contrôle, d'entrée-sortie et d'organisation.  
L'utilisation de la double précision et des nombres complexes.  
Les fonctions et les sous-programmes.*

Complété par des exercices, des problèmes résolus et des conseils pratiques, ce livre est à conseiller vivement comme ouvrage d'initiation aux possibilités du Fortran pour la formulation des problèmes scientifiques.

Rappelons que ce livre constitue un complément à l'ouvrage « *Les méthodes de calcul sur ordinateurs appliquées au raffinage et à la pétrochimie*, Collection Colloques et Séminaires, Éditions Technip, Paris, 1969 ». Ce dernier groupe treize exposés présentés dans un séminaire qui a eu lieu à l'E.N.S.P.M. Il présente les possibilités générales d'emploi des ordinateurs et quelques applications dans les études d'appareillage, donnant ainsi une vue d'ensemble du sujet aux ingénieurs et aux chimistes intéressés par des problèmes d'engineering pétrolier.

A. Omar.

*Molecules in the galactic environment, par Mark A. Gordon et Lewis E. Snyder, publié par John Wiley, Chichester, 1973; 475 p.; £ 9,50.*

Rassemblant les actes d'un symposium organisé par l'Université de Virginie et le National Radio Astronomy Observatory américain, cet ouvrage permettra aux chimistes de se faire une idée des découvertes (mises à jour en Février 1973) sur les molécules identifiées dans l'espace interstellaire et aussi des problèmes que pose leur existence. La liste comprend en effet, outre six molécules minérales (H<sub>2</sub>, OH, SiO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>) un nombre appréciable de molécules organiques (y compris l'alcool méthylique, la formamide, l'acétonitrile, l'acétaldéhyde et le méthylacétylène).

L'approche de ces problèmes sera facilitée par l'organisation, sous forme de revues beaucoup plus que de communications « ponctuelles », des trente-cinq contributions présentées. On trouvera tout d'abord successivement :

une mise au point sur le milieu interstellaire, insistant, en particulier, sur les aspects physico-chimiques et thermodynamiques; les méthodes d'observation des molécules et les techniques d'identification de leur nature à partir des spectres de micro-ondes en tenant compte des divers effets non linéaires (distorsion centrifuge, etc.); les modèles théoriques de l'excitation moléculaire et des mécanismes mis en jeu (pré-dissociation, pompage optique, etc.).

Cela fait, on pourra passer à l'astrochimie proprement dite (photochimie dans les conditions interstellaires et aux interfaces solides, dynamique réactionnelle, etc.) ainsi qu'aux aspects encore incertains des mécanismes « prébiologiques ».

On le voit, en dehors des spectro-chimistes qui sont directement intéressés, bien des chimistes curieux de découvrir de nouveaux horizons prendront plaisir à cette lecture.

G. Mavel.

*Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy. Vol. 9, Part 2: Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cyclopentadienyl compounds, par N. M. Sergeev, publié par Pergamon Press Oxford, 1973; 144 p.*

Écrite par l'un de ceux qui ont le plus contribué aux progrès apportés par la R.M.N. à la connaissance des composés du cyclopentadiène, cette revue offre entre autres l'intérêt de contenir nombre de données originales ou peu accessibles provenant des nombreux travaux russes dans ce domaine (les références allant jusqu'à 1971). Elle porte essentiellement sur les dérivés monosubstitués que la R.M.N. permet d'étudier d'une manière remarquable en particulier pour ce qui est du comportement dynamique (échange de ligand, échange de proton, etc.). A cet effet, et après avoir considéré rapidement les problèmes posés par l'analyse des spectres de résonance du proton et du carbone-13 correspondants, l'auteur fait le point à l'aide de nombreux tableaux des données disponibles sur le cyclopentadiène.

## ÉDITIONS TECHNIP

27, rue Ginoux  
75737 Paris Cedex 15. Tél. 577.11.08

### INTRODUCTION A LA CINÉTIQUE HÉTÉROGÈNE

B. DELMON  
1 vol., relié, 18 × 24, 716 p., 231 fig., 103 tabl. .... 140 F

### L'ANALYSE CINÉTIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

J. JUNGERS ET L. SAJUS  
2 vol., reliés, 21 × 27  
Tome I : 604 p., 224 fig., 163 tabl. .... 160 F  
Tome II : 662 p., 295 fig., 146 tabl. .... 175 F

### OXYDATIONS ET COMBUSTIONS

A. VAN TIGGELEN ET COLL.  
2 vol., reliés, 18 × 24  
Tome I : 584 p., 185 fig., 55 tabl. .... 160 F  
Tome II : 488 p., 187 fig., 69 tabl. .... 135 F

### STRUCTURES ET NOMENCLATURE DES HÉTÉROCYCLES

J. DUPAYRAT  
1 vol., broché, 18 × 24, 232 p., 281 schémas .... 63 F

### LES HAUTS POLYMÈRES THERMOSTABLES

1 vol., broché, 18 × 24, 168 p., 47 fig., 18 tabl. .... 48 F

### MÉCANISMES DE FORMATION ET MOYENS DE RÉDUCTION DES POLLUANTS DUS A LA COMBUSTION

1 vol., broché, 18 × 24, 280 p., 144 fig., 21 tabl. .. 86 F

### CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE (MACROMOLÉCULES SYNTHÉTIQUES)

P. SIGWALT  
1 vol., broché, 17 × 24, 196 p., 20 fig., 7 tabl. .... 38 F

### ACTES DU DEUXIÈME CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE, PARIS, 1960

2 vol., reliés, 16 × 24, 2 872 p., 940 fig., 411 tabl. .. 375 F

### CATALYSE PAR COMPLEXE DE COORDINATION

G. LEFEBVRE, L. SAJUS, P. TEYSSIE  
1 vol., relié, 18 × 24, 164 p., 55 fig., 6 tabl. .... 57 F

### LE PÉTROLE, RAFFINAGE ET GÉNIE CHIMIQUE

P. WUITHIER  
2 vol., reliés, 18 × 24 :  
Tome I : 956 p., 531 fig., 208 tabl., 4 dépl. .... 240 F  
Tome II : 800 p., 430 fig., 130 tabl., 1 dépl. .... 210 F

### PROCÉDÉS DE PÉTROCHIMIE. CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES ET ÉCONOMIQUES

P. LEPRINCE, A. CHAUVEL, J. P. CATRY  
1 vol., relié, 18 × 24, 528 p., 126 fig., 147 tabl. .... 118 F

### PÉTROLE ET PÉTROCHIMIE

1 vol., broché, 18 × 24, 116 p., 8 fig., 29 tabl. .... 28 F

### L'INDUSTRIE PÉTROCHIMIQUE ET SES POSSIBILITÉS D'IMPLANTATION DANS LES PAYS EN VOIE DE DÉVELOPPEMENT

C. MERCIER  
1 vol., relié, 18 × 24, 188 p., 20 fig., 76 tabl. .... 47 F

### L'ÉVOLUTION RÉCENTE DES TECHNIQUES ET DE L'ÉCONOMIE DE L'INDUSTRIE PÉTROCHIMIQUE

1 vol., broché, 18 × 24, 228 p., 21 fig., 100 tabl. .. 56 F

### LES TRAITEMENTS DES EAUX DANS L'INDUSTRIE PÉTROLIÈRE

1 vol., broché, 18 × 24, 216 p., 50 fig., 7 photos, 13 tabl. .... 52 F

ses dérivés organiques (en particulier les ylures) et ses dérivés  $\pi$ -organo-métalliques; les dérivés correspondants de l'indène sont brièvement décrits à titre de comparaison. Il en déduit un certain nombre de critères qu'offre la R.M.N. pour l'identification structurale des composés nouveaux (distinction des complexes  $\sigma$  et  $\pi$ , mise en évidence des défauts de planéité, etc.). Il détaille, enfin, les différents mécanismes identifiés dans le comportement dynamique de ces composés, tel que permet de le constater, en particulier, leur étude à température variable. A titre d'exemple, le cas des échanges de proton est traité en entier, jusqu'à la détermination des paramètres cinétiques et thermodynamiques.

G. Mavel.

**The total synthesis of natural products. Vol. 2,**  
par John Apsimon,  
publié par John Wiley, Chichester, 1973; 754 p.; £ 12,50.

Se donnant pour objectif de rassembler en 3 volumes les synthèses totales des principaux produits naturels, Apsimon nous propose dans ce volume quatre mises au point; les trois premières concernent les terpènes, la quatrième traite des stéroïdes aromatiques :

*Synthèses des monoterpènes*, par A. F. Thomas;

*Synthèses totales des sesquiterpènes*, par C. H. Heathcock;

*Synthèses des triterpènes*, par J. Apsimon et J. W. Hooper;

*Stéroïdes aromatiques naturels*, par D. Taub.

Ce volume en tout point excellent complète heureusement cette série qui devrait rencontrer un grand succès parmi les chimistes organiciens et les biochimistes.

D. Bernard.

**Functional monomers, their preparation, polymerisation and application. Vol. 1,**  
par Ronald H. Iocum et Edwin B. Nyquist,  
publié par Marcel Dekker Inc., 1973; 715 p.; \$ 39,50.

Il y a de nombreux ouvrages de référence concernant les monomères à grosse fabrication employés dans l'industrie des polymères actuellement. Peu de ces ouvrages soulignent le rôle important des monomères dits fonctionnels.

Dans l'ouvrage analysé ici, le monomère fonctionnel est défini comme un monomère qui contient un site réactionnel après que le monomère ait été lui-même polymérisé. Dans quelques cas, des monomères qui agissent comme des modificateurs spéciaux mais qui ne possèdent pas une fonctionnalité double sont également inclus.

Quoique ces monomères fonctionnels soient dans certains cas employés pour préparer des homopolymères tels que les polyacrylamides, ils sont le plus souvent employés en quantités relativement faibles pour modifier un système polymère. Par exemple, 8-15 % des acrylates d'hydroxyalcoyle et les méthacrylates sont employés pour modifier les systèmes styrène-acryliques pour donner des revêtements thermodurcissables. Des quantités très réduites de monomères fonctionnels ioniques (tels que le sodium styrène-sulfonate) peuvent être employés dans les fibres acryliques pour donner une meilleure réceptivité à la teinture.

Il devient évident que la valeur réelle de ces monomères fonctionnels, ne peut être déterminée par le nombre de kilos vendus sur le marché, mais plutôt par le marché créé par les polymères améliorés par modification avec un des monomères fonctionnels, tout autant que la valeur des polymères en particulier obtenus à partir de ces monomères. Le but de cet ouvrage est de donner au chimiste des polymères un ouvrage pratique de références sur les monomères fonctionnels. Les auteurs, un par fonctionnalité différente, mais tous de la même maison, traitent le sujet de la préparation, de la polymérisation et de l'application sur un plan technique.

L'état de la question change rapidement et si on peut trouver dans Encyclopedia of Polymer Science and Technology certains des produits (acrylamides) examinés dans leur état de connaissance jusqu'en 1964 ou 1968 selon l'article, cet ouvrage donne généralement d'une manière plus complète et plus homogène le même type de renseignements jusqu'à début 1970.

Dans le premier volume on trouvera dans les 715 pages les acrylamides, les monomères réactifs halogénés, les monomères hydroxylés (hydroxy-alkyl acrylates, alcool allylique, méthylol acrylamides), les acides sulfoniques et sulfonates insaturés.

Chacun de ces chapitres est accompagné de tableaux récapitulatifs et d'une abondante bibliographie.

A la fin de l'ouvrage on trouve un index d'auteurs important, puis un index de sujets qui est assez incomplet. Le plus souvent on doit recourir à la lecture directe du chapitre intéressant pour trouver le produit ou le sujet exactement envisagé. Un tel index est bien loin de celui de l'ancien ouvrage de Boundy et Boyer « Styrène », également issu de la Dow Chemical Co. pour l'essentiel.

Néanmoins pour \$ 39,50, l'ouvrage sera d'une grande utilité pour le chimiste-polymères et c'est avec intérêt que l'on attend le volume 2 qui sera consacré aux monomères hétérocycliques insaturés, aux monomères acides et aux monomères basiques.

J. P. Dole-Robbe.

**High Polymers. Vol. 27: Condensation monomers,**  
par John K. Stille et Tod W. Campbell,  
publié par John Wiley, Chichester, 1972; 745 p.; £ 18,50.

Dans ce livre sont décrites les synthèses aussi bien industrielles que celles effectuées en laboratoire d'une série de monomères utilisés dans les réactions de polycondensation. Pour chacun d'entre eux, on donne les méthodes analytiques de détermination de la pureté, les précautions à prendre au cours des manipulations et du stockage, la stabilité et la toxicité des produits. Enfin, sont également décrites les principales applications des polymères dérivés de chacun des produits.

L'ouvrage est divisé en dix chapitres rédigés par vingt auteurs. Tous les chapitres ont une même structure homogène de base comprenant un rappel historique, la description des procédés de synthèse, les propriétés physiques du monomère, les procédés analytiques, le stockage, la toxicité et les principes de polymérisation. Des modes d'emplois précis et détaillés sont donnés pour préparer des quantités de produits variant de quelques grammes à plusieurs kilogrammes.

La liste des chapitres comprend :

1. Les diacides aliphatiques (avec près de 1 400 références !).
2. Les diamines aliphatiques.
3. Les glycols et les bis-chloroformiates.
4. Les acides-alcools et leurs dérivés (lactones).
5. Les diisocyanates.
6. Les diacides aromatiques, leurs esters et les chlorures d'acides.
7. Les diamines aromatiques.
8. Les bis-phénols et leur bis-chloroformiates.
9. Les dérivés carbonylés et thiocarbonylés.
10. Les dérivés tétrafonctionnels.

Plus de 3 500 références au total sont citées. Cet excellent livre est à recommander à tous ceux qui s'intéressent aux réactions de polycondensation tant du point de vue théorique qu'industriel.

Nicolas Spassky.

**Homogeneous hydrogenation,**  
par B. R. James,  
publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1973;  
525 p.; £ 12,50.

Le développement extrêmement rapide de la catalyse homogène auquel nous assistons ces dernières années rend indispensable la publication d'ouvrages de référence sur ce sujet. Dans le cas des réactions d'hydrogénation le Professeur B. R. James nous offre un outil de travail remarquable.

Nous trouvons en effet dans ce livre une revue critique et exhaustive des travaux relatifs à ce vaste domaine de la catalyse et de la chimie de coordination jusqu'en 1970. Conçu dans un esprit pratique cet ouvrage examine les différents catalyseurs organométalliques en fonction de la nature du métal central. Les considérations énergétiques et de mécanisme sont particulièrement claires.

La part consacrée aux métaux du groupe VIII est naturellement fort abondante mais les divers autres systèmes catalytiques sont également passés en revue. Un chapitre est consacré au problème de l'hydrogénation des huiles insaturées, problème d'une grande importance industrielle, et un autre aux systèmes de type Ziegler.

Un dernier chapitre traite des divers autres systèmes catalytiques, nous y avons relevé en particulier la catalyse enzymatique.

Devant l'importance du nombre d'articles publiés ces toutes dernières années l'auteur a été conduit à compléter cet ouvrage par une revue des principaux travaux parus en 1971 et 1972. C'est donc au total près de 2 000 références analysées et comparées qui sont ainsi mises à la disposition des chercheurs universitaires ou industriels intéressés par ce sujet et pour qui ce livre constituera un ouvrage de référence inestimable.

R. Bonnaire.

**Organometallic compounds. Vol. II, 1<sup>er</sup> supplément :**  
**Compounds of germanium, tin and lead,**  
par Richard W. Weiss,  
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 1 115 p.;  
U.S. \$ 50,80.

Ce volume donne sous une forme extrêmement condensée, les méthodes de préparation (sous forme d'équations réactionnelles accompagnées de références), les propriétés physiques et chimiques ainsi que les applications biologiques et industrielles d'un grand nombre de composés du germanium, de l'étain et du plomb.

Faisant suite au volume II qui couvrait la période de 1937 à 1964, ce premier supplément est relatif à la totalité de la littérature parue entre 1965 et 1968.

La concision et la clarté de cet ouvrage, alliées aux 3 005 références qu'il contient, en font un véritable « handbook » et une précieuse source bibliographique.

Ce livre est donc particulièrement intéressant, tant pour les spécialistes, que pour tous les chimistes organiciens désireux d'obtenir des renseignements précis, relatifs aux composés organiques de ces trois métaux.

G. Cahiez.

### Conférences de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette

Les conférences auront lieu, à 11 heures, dans l'amphithéâtre de l'I.C.S.N.

Mardi 10 septembre 1974, M. P. Deslongchamps (Université de Sherbrooke, Dép. de chimie, Sherbrooke, Québec, Canada) : *L'importance de la conformation de l'intermédiaire tétrahédrique dans l'hydrolyse des esters et des amides.*

Mercredi 11 septembre 1974, Boris Bogdanovic (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mulheim a.d. Ruhr, Allemagne Fédérale) : *Asymmetric Syntheses Using Homogeneous Nickel Catalysts.*

Lundi 23 septembre 1974, M. A. Allerhand (Indiana Univ., Dep. of Chemistry, Bloomington, Indiana 47401, U.S.A.) : *<sup>13</sup>C Fourier Transform N.M.R. Studies of Large Molecules.*

### Conférence

Le professeur Georges C. Levy (The Florida State University,) fera une conférence le mercredi 11 septembre 1974, à 10 h 30, à l'École Polytechnique, 17, rue Descartes Paris 5<sup>e</sup>. (Amphithéâtre de chimie) sur le sujet suivant : *Recent progress in the field of <sup>13</sup>C N.M.R. relaxation.*

### Pharmacologie clinique et essais thérapeutiques

Sous ce titre la Société Droit et pharmacie, organise, à Paris, les 14 et 15 octobre 1974, un séminaire sous la présidence du Pr. Louis Lasagna de l'Université de Rochester. Pour tout renseignement s'adresser à : Mlle Mathieu et M. Rey, Droit et Pharmacie, 19, rue Louis-le-Grand, 75002 Paris, Tél : 073.42.86 et 742.84.30.

### Panorama de la recherche chimique au Centre Universitaire du Haut-Rhin. Mulhouse le 18 octobre 1974

Désirant mieux faire connaître le potentiel de recherche élevé existant au Centre Universitaire du Haut-Rhin, le Comité scientifique des chimistes a décidé d'organiser à Mulhouse, le 18 octobre 1974, une Journée d'information sur la recherche chimique à Mulhouse.

Au cours de cette manifestation, les 11 laboratoires de l'École Supérieure de Chimie, de l'Institut des Sciences Exactes et Appliquées et du Centre National de la Recherche Scientifique regroupés à Mulhouse, présenteront leurs thèmes de recherche et donneront un aperçu des moyens dont ils disposent. Les recherches, très souvent effectuées en liaison étroite avec l'industrie, portent sur les 3 domaines suivants :

Chimie physique et chimie minérale du corps solide,  
Chimie organique et photochimie,  
Chimie et chimie physique des hauts polymères.

Programme et bulletin d'inscription sur demande à l'École Supérieure de Chimie, Panorama de la Recherche, 3, rue Alfred Werner, 68200 Mulhouse.

### Relations entre processus catalytiques homogènes et hétérogènes

Ce colloque qui se tiendra à Bruxelles du 23 au 25 octobre 1974, aura pour thème « les parentés entre processus catalytiques hétérogènes et homogènes et les similitudes entre espèces actives et étapes élémentaires dans les deux types de catalyse ».

28 auteurs venus de 15 pays présenteront des communications dans les domaines suivants :

effets de modificateurs et d'adjuvants de sélectivité en catalyse hétérogène,  
effets de support, pour autant que leur interprétation repose sur les concepts de base de la catalyse homogène ;  
hétérogénéisation des complexes de coordination,  
identité des mécanismes et des précurseurs dans les deux types de catalyse.

Le programme comprend également les conférences et mises au point suivantes : D. G. H. Ballard (I.C.I., Runcorn, United Kingdom) :

*The use of homogeneous metal compounds as models of the behaviour of heterogeneous catalysts.*

I. de Aguirre et B. Duqué (Université Catholique de Louvain) :

*Les modificateurs de sélectivité en catalyse hétérogène.*

P. Gosselain et G. Jannes (Céria, I.I.F.-I.M.C., Bruxelles) :

*Transposition of catalytic coordination complexes into heterogeneous systems.*

J. Manassen (Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israël) :

*Intermediate regions between the usual catalytic classifications.*

G. Martino (I.F.P., Rueil-Malmaison, France) :  
*Comparaison entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène en hydrogénation.*  
P. R. Rony et J. F. Roth (Monsanto, St Louis, U.S.A.) :  
*Supported metal complex catalysts.*  
P. Teyssié (Université de Liège) :  
*The importance of metallic clusters in homogeneous coordination catalysis.*  
Pour tous renseignements s'adresser à G. Jannes, Ceria-Coovi, avenue E. Gryson, 1, B-1070 Bruxelles, Belgique.

### Stages de formation continue

#### Stages organisés par l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris :

Concepts nouveaux de la chimie organique, 10-13 septembre 1974.  
Pollution de l'eau et de l'air par les rejets industriels. Effets, moyens de parade. 17-20 septembre 1974.  
Progrès des techniques d'enregistrement, 8-11 octobre 1974.  
Pour tous renseignements : Association amicale des anciens élèves E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris-Cedex 05. Tél. 331.83.19.

#### Stage organisé par le Service de l'Enseignement des Techniques Avancées de la Recherche :

Perfectionnement aux techniques calorimétriques. 16-20 septembre 1974 au Centre de Recherche de Microcalorimétrie et de Thermochemie de Marseille,  
Pour tous renseignements s'adresser au S.E.T.A.R., 27, rue Paul Bert, 94200 Ivry. Tél. 672.71.38 (234) ou au C.R.M.T., 26, rue du 141<sup>e</sup> R.I.A. 13003 Marseille. Tél. (91) 62.78.74.

#### Stage organisé par l'A.D.E.R.A. :

Matériaux composites à hautes performances mécaniques. Bordeaux 16-20 septembre 1974.  
Pour tous renseignements s'adresser à l'A.D.E.R.A., B.P. 48, 33160 St Médard en Jalles. Tél. (56) 52.87.87 (320).

#### Stages organisés par le Centre de Perfectionnement Technique :

Génie chimique. 14-18 octobre 1974.  
4-8 novembre 1974. 9-13 décembre 1974.  
La lyophilisation. 20-21 novembre 1974.  
Ces stages auront lieu à la Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique. 75007 Paris.  
Pour tous renseignements s'adresser au C.P.T., 80, avenue du 18 juin 1940, 92500 Rueil-Malmaison. Tél. 967.77.95.

#### Stage organisé par le Centre de formation continue polytechnique et l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse :

Initiation aux méthodes de synthèse et de caractérisation des polymères : 21-25 octobre 1974.  
Pour tous renseignements ou inscriptions, s'adresser soit au C.F.C. Polytechnique, Place des Hauts-Murats, B.P. 354, 31006 Toulouse-Cedex, Tél. : (61) 52.21.37 soit à l'École Nationale Supérieure de Chimie, 118, Route de Narbonne, 31007 Toulouse-Cedex, Tél. (61) 52.14.20.

#### Stages de l'Université Paris VI :

Chimie analytique : initiation aux méthodes électrochimiques. A partir de janvier 1975.  
Spectrochimie organique. De janvier à avril 1975.  
Introduction à l'étude des filtres actifs. 3-7 février 1975.

Méthodes d'étude radiocristallographique. Mars et avril 1975.

Pour tous renseignements : Formation Permanente, Université Paris, VI, 4, place Jussieu, Tour centrale, 13<sup>e</sup> étage, porte 9, 75230 Paris Cedex 05, Tél. : ligne directe 633-10-32.

### Séminaires de chimie de l'état solide (9<sup>e</sup> année)

Les séminaires 1974-1975 auront comme thème central : *Couches minces, émaux et vernis.* Ce thème comporte essentiellement les problèmes spécifiques de préparation et de caractérisation des couches minces, qu'il s'agisse de couches semiconductrices, magnétiques, ferroélectriques ou optiques. Toutefois, les films plastiques, les émaux et vernis isolants et les revêtements anticorrosion peuvent également être abordés. Ils sont placés sous l'égide du professeur G.-A. Boutry, Président du Laboratoire d'électronique et de physique appliquée. Nous espérons organiser, comme d'habitude, deux journées d'études.

Les personnes susceptibles d'y exposer des travaux de recherche originaux sont priées de se mettre en rapport avec M. Suchet, Laboratoire de chimie structurale, Université René Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris. Ces travaux seront publiés dans le volume 9 de notre série.

### Troisième cours de génie de l'environnement de l'École Polytechnique de Lausanne

Ce cours, en langue française, organisé par l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, avec le concours de l'Organisation Mondiale de la Santé, est destiné aux diplômés des disciplines scientifiques des Grandes Écoles et Universités.

Il a pour but de former des spécialistes capables de traiter les problèmes : de l'évacuation et de l'élimination des déchets solides, liquides et gazeux ; de la réduction à la source de la production de ces déchets ; du traitement de ces déchets à la fois pour diminuer la charge polluante qu'ils provoquent et pour économiser les ressources par récupération et recyclage. 350 heures de cours sont prévues et seront complétées par des travaux pratiques d'écologie, des excursions techniques, des travaux et recherches en équipe. Le cours débutera le 6 janvier 1975 et durera 12 mois à plein temps. S'inscrire avant le 1<sup>er</sup> octobre 1974. Un certificat de 3<sup>e</sup> cycle sera remis aux participants ayant fourni des travaux suffisants.

Pour renseignements et inscription : Prof. Yves Maystre, Institut du génie de l'environnement E.P.F.L., 61, avenue de Cour, CH-1007 Lausanne.

### 1<sup>er</sup> Symposium international sur la chimie hétérocyclique minérale

Le 1<sup>er</sup> Symposium international sur la chimie hétérocyclique minérale (ou inorganique) aura lieu, sous le patronage de la Faculté des Sciences de Besançon (25 Doubs), aux Salines Royales d'Arc-et-Senans, près de Besançon, du 16 au 19 juin 1975.

Plusieurs conférences, par des spécialistes de renommée internationale, sont prévues. Les communications, groupées par thèmes, dureront une vingtaine de minutes chacune. Nous demandons aux personnes désirant participer à cette réunion de bien vouloir se mettre en rapport, dans les meilleurs délais, avec : M. Henri Garcia-Fernandez,

C.N.R.S. Bât. F, 1, place Aristide-Briand, 92190 Bellevue, ou M. Guy Robert, Faculté des Sciences, Laboratoire d'électrochimie, 25030 Besançon Cedex.

### 27<sup>e</sup> Réunion internationale de la Société de Chimie Physique

La 27<sup>e</sup> Réunion internationale de la Société de Chimie physique aura lieu à Paris du 17 au 20 juin 1975. Elle sera consacrée à une discussion sur :

*Les lasers en chimie physique et en biophysique.*

Les principaux thèmes de discussion seront les suivants :

Évolution de la technique des lasers et ses applications à la physico-chimie.

Connaissance des propriétés spectroscopiques et des états excités des molécules utilisables pour l'effet laser.

Cinétique ultra-rapide, transferts d'énergie, phénomènes de relaxation dans les milieux condensés.

Application à la biophysique : photosynthèse, étude de constituants biologiques isolés, mécanismes de la vision, mouvements moléculaires dans les structures organisées, transconformations, etc...

Le programme sera diffusé au début de 1975. Les propositions de communications (titre et résumé ne dépassant pas une page dactylographiée) doivent être adressées à : C. Troyanowsky, Secrétaire général, Société de Chimie Physique, 10, rue Vauquelin, 75234 Paris Cedex 05.

### Nouvelles de l'I.U.P.A.C.

#### Commission de chimie organique physique

La Division de chimie organique de l'I.U.P.A.C. vient de créer une Commission de chimie organique physique dont les membres sont :

H. Zollinger (Zürich), J. R. Penton (Zürich), J. F. Bunnett (Santa Cruz), V. Gold (Londres), C. Rüchardt (Fribourg-en-Br.), A. Streitwieser (Berkeley) et J. Toulecc (Paris).

Les objectifs de cette Commission sont les suivants :

1. Établir un système de nomenclature de réaction de chimie organique ;
2. Rechercher un système rationnel de symbolisation des mécanismes des réactions organiques ;
3. Clarifier la situation en ce qui concerne un certain nombre de définitions spécifiques à la chimie organique physique.

Les membres de cette Commission, ayant le souci d'établir des règles bien acceptées par tous les chimistes, souhaitent que des suggestions individuelles leur soient transmises. Elles peuvent être adressées, pour la France, à J. Toulecc, Laboratoire de chimie organique physique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris.

#### Rapports publiés en 1973

1. Recommended Methods for the Analysis of Alkyd Resins (Section on Organic Coatings, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 33 (N° 2-3) (1973), p. 411-436.
3. Abbreviated Nomenclature of Synthetic Polypeptides (Polymerized Amino Acids) (I.U.P.A.C.-I.U.B. Commission on Biochemical Nomenclature), *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 33 (N° 2-3) (1973), p. 437-444.
3. Definitive Nomenclature for Vitamin B-6 and Related Compounds (I.U.P.A.C.-I.U.B. Commission on Biochemical Nomenclature), *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 33 (N° 2-3) (1973), p. 445-452.

4. Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers, Parts III and IV : 600-1 cm<sup>-1</sup> (Commission on Molecular Structure and Spectroscopy), *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 33 (N° 4) (1973), p. 605-652.
5. A Collaborative Study of Dynamic, Mechanical and Impact Properties of P.V.C.-II (Macromolecular Division), *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 35 (N° 3) (1973), p. 315-351.
6. Recommendations for Presentation of Raman Spectra for Cataloging and Documentation in Permanent Data Collections (Commission on Molecular Structure and Spectroscopy), *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 36 (N° 1-2), (1973), p. 275-278.

## Appendices au Bulletin d'information à paraître en août 1974

### A. Provisional Nomenclature Appendices.

N° 34 : Proposed Terminology and Symbol for the Transfer of Solutes from One Solvent to Another (Commission on Electroanalytical Chemistry).

N° 35 : Status of the Faraday Constant as an Analytical Standard (Commission on Electroanalytical Chemistry).

N° 36 : Recommendations on Usage of the Terms « Equivalent » and « Normal » (Commission on Analytical Nomenclature).

N° 37 : Recommendations for Nomenclature and Spectral Presentation in Chemical Electron Spectroscopy Resulting from Excitation by Photons (Commission on Molecular Structure and Spectroscopy).

N° 38 : Recommendations for the Presentation of N.M.R. Data for Publication in Chemical Journals. B. Conventions Relating to Spectra from Other Nuclei (Commission on Molecular Structure and Spectroscopy).

N° 39 : Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II. Heterogeneous Catalysis (Commission on Colloid and Surface Chemistry).

N° 40 : Nomenclature of Corrinoids (I.U.P.A.C.-I.U.B. Commission on Biochemical Nomenclature).

### B. Technical Reports.

N° 9 : Recommended Method for Aflatoxins in Copra, Copra Meal, and Coconut (Section on Food).

N° 10 : Development of a Method to Evaluate Sampling Plans Used to Estimate Aflatoxin Concentrations in Lots of Shelled Peanuts (Section on Food).

N° 11 : Collaborative Study of the Determination of Aflatoxin M<sub>1</sub> in Milk (Section on Food).

N° 12 : Proposed Guidelines for Testing of Single Cell Protein Destined as Major Protein Source for Animal Feed (Section on Fermentation).

N° 13 : Report on International Education of Medicinal Chemists (Section on Medicinal Chemistry).

## Prix de chimie des glucides, Cedus 1974

Le jury du Prix de chimie des glucides Cedus s'est réuni à Paris le 16 mai 1974.

Il a désigné pour lauréats ex aequo :

Madame O. Szyliłt pour sa thèse de Doctorat es Sciences :

*Les voies métaboliques de la dégradation de l'amidon dans le jabot de gallus gallus et leurs incidences nutritionnelles.*

et M. R. Girard pour sa thèse de Doctorat es Sciences :

*Etudes chimique et immunochimique de deux polysides bactériens extraits de salmonella johannesburg souche 5.58 sauvage et de salmonella johannesburg souche 5.58 convertie par le phage phi 1 (40).*

Ces prix seront remis le 16 septembre à l'occasion des Journées des glucides à Villeneuve d'Ascq.

## Prix de chimie des glucides Cedus 1975

Le Centre d'Études du Sucre (Cedus) récompensera cette année une thèse de Doctorat (Doctorat es Sciences, Doctorat Ingénieur Chimiste, Doctorat 3<sup>e</sup> cycle, Doctorat en Pharmacie) ayant trait aux problèmes concernant :

la biochimie des glucides.

leur métabolisme normal et pathologique ;

leur utilisation en thérapeutique.

Les ouvrages doivent parvenir au Cedus (30, rue de Lübeck, 75116 Paris) avant le 30 mars 1975.

Le montant du prix attribué sera de 2 500 francs.

Ce prix est attribué par un jury exclusivement scientifique composé de quatre spécialistes

## L'association française de documentation et d'information nucléaires (A.F.D.I.N.)

Cette association, sans but lucratif (Loi de 1901), assure dans un premier temps à ses adhérents :

Un service de diffusion sélective des informations nucléaires contenues dans les bandes magnétiques établies par le système international de l'Agence de Vienne (système I.N.I.S.).

La fourniture de copies partielles ou totales des bandes magnétiques I.N.I.S.

La fourniture de copies des documents signalés ; textes *complets* pour les documents non commercialisés, *résumés* pour les documents du commerce (articles par exemple).

Un service (gratuit) de renseignement et d'orientation vers les sources d'information. A bref délai, elle leur proposera en outre :

Un service de recherche rétrospective à partir du fichier général I.N.I.S.

Le lancement d'une revue bibliographique nucléaire nationale signalant les publications nucléaires françaises, des bibliographies et traductions nucléaires réalisées par les membres de l'A.F.D.I.N., des notices technologiques établies par l'industrie, les congrès et conférences intéressant les spécialistes du nucléaire.

Un service de prêts entre les bibliothèques des membres de l'A.F.D.I.N.

La réalisation de travaux de synthèse et éventuellement la constitution de banques de données et de centres d'information spécialisés.

Pour adhésions et renseignements complémentaires, adressez-vous au siège social : A.F.D.I.N., C.E.N. Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette, Tél : 941.80.00 poste 30.05.

## Appel d'offres du Comité de l'action concertée « Activation sélective en chimie organique » 1975

L'Action concertée « Activation sélective en chimie organique » a pour objet, depuis sa création, de rendre plus efficaces, et de ce fait plus économiques, tous les processus de transformation de la matière organique.

### Thèmes de recherches

#### A. Catalyse

A.1. Les projets présentant des aspects nouveaux dans le domaine de la *catalyse par coordination* retiendront particulièrement l'intérêt du Comité. De nombreuses applications en chimie organique devraient être développées, en particulier dans les domaines suivants : hydrocarbures et produits chimiques qui en relèvent ; synthèse de produits polyfonctionnels ; synthèse induite asymétriquement.

La préférence sera accordée à : l'étude de réactions nouvelles (susceptibles de changer notablement les voies de productions actuelles ou de permettre l'obtention de nouveaux produits), l'étude des mécanismes d'action des catalyseurs, la synthèse de nouveaux catalyseurs et précurseurs.

Les études structurales de composés, les études thermodynamiques de stabilité et d'équilibre des dérivés des métaux ne seront encouragées que si elles sont concertées avec des travaux de catalyse.

Ces composés peuvent être utilisés en solution ou fixés sur des supports.

A.2. Le développement des recherches sur la catalyse *hétérogène* des réactions organiques sera surtout envisagé sous l'aspect de la *sélectivité* et dans des réactions ayant un intérêt industriel actuel ou potentiel, notamment dans les domaines suivants : oxydation sélective ; déshydrogénation ; hydrogénation et réactions apparentées.

Il peut s'agir de catalyseurs nouveaux et sélectifs pour une réaction déterminée ou de réactions nouvelles au moyen de catalyseurs connus ; l'étude physico-chimique des solides catalytiques, indépendante de toute application, ne pourra être retenue dans le cadre de cette opération.

#### B. Catalyse enzymatique

Le thème catalyse enzymatique mérite une place particulière, même si certains de ses aspects relèvent parfois de la catalyse hétérogène et/ou de la catalyse par complexe de coordination.

Le développement de la catalyse enzymatique devrait conduire à la synthèse de catalyseurs organiques non protéiques. Certes, il s'agit là d'un objectif à long terme. Mais dès maintenant, le Comité a retenu cet axe, ainsi que la catalyse multifonctionnelle qui est en un préalable.

L'étude des réactions enzymatiques devra encore être développée sous les aspects suivants : cinétique ; variations de structure : enzyme, coenzyme, substrat (agents alkylants) ; étude stéréochimique.

L'emploi des enzymes à l'échelle industrielle est une préoccupation du Comité, notamment la préparation de produits à l'aide d'enzymes fixés ou non.

La régulation de l'activité et de la biosynthèse des enzymes ne rentre pas directement dans le cadre de l'activité de l'action concertée.

#### C. Photochimie organique

La rapide extension des recherches fondamentales dans le domaine de la photochimie organique a montré que cette méthode se prête à la préparation de composés à structure peu commune, et à la mise au point de voies originales de synthèse fondées sur des réactions nouvelles.

Le Comité a retenu entre autres les axes suivants :

Nouvelles réactions photochimiques ; Oxydations et oxygénations photochimiques ; photochimie des complexes, photocatalyse ; problèmes posés par la photodégradation des composés organiques.

#### D. Nouvelles réactions spécifiques

Le Comité se propose d'encourager des projets portant sur la recherche de nouvelles réactions faisant appel à un mécanisme d'activation spécifique, qui ne sont pas des réactions catalytiques ou photochimiques et qui sont susceptibles d'applications intéressantes en synthèse organique. Il peut s'agir, par exemple, des chapitres suivants : réductions et *oxydations spécifiques* (électrochimiques par exemple), nouveaux agents et méthodes spécifiques de condensation carbone-carbone, d'halogénéation, d'hydroxylation, d'amination, de nitration, de carbonatation...

nouveaux agents sélectifs de blocage ou d'activation des fonctions, recherche de nouvelles bases fortes, de nouveaux acides, effets de solvants, induction asymétrique.

### Observations

Cette Action concertée attribuera des moyens aux équipes qui présenteront des projets jugés intéressants par leur originalité, leur qualité scientifique et ayant, si possible, un impact industriel.

Il convient de rappeler qu'une préoccupation constante du Comité est de voir les laboratoires de compétences complémentaires regrouper leurs idées et leurs efforts sur un *programme commun* où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (rédaction d'une demande d'aide unique, désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherches). Il est important de rappeler que ces regroupements doivent s'opérer spontanément et qu'ils

doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle, le Comité se limitant en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés en *30 exemplaires avant le 25 novembre 1974, date limite*, à l'adresse suivante :

Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement la mention du destinataire : Comité Activation sélective en chimie organique.

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à : Tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78.

M. Lhomme, Conseiller Scientifique et Technique D.G.R.S.T., Poste 307.

M. Derai, Chargé de Mission, D.G.R.S.T., Poste 384.

Mme Kovacs, Assistante, D.G.R.S.T., Poste 384.

Remarque : Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

### **La vie universitaire**

#### **Nominations**

Par décret en date du 21 mai 1974 :

M. Alain Horeau, professeur au Collège de France, est nommé administrateur de cet établissement pour une période de trois ans à compter du 1<sup>er</sup> mai 1974.

M. André Caquot, professeur au Collège de France, est nommé vice-président de l'Assemblée des professeurs de cet établissement pour une période de trois ans à compter du 1<sup>er</sup> mai 1974.

### 36 Élections

Résultats des élections du 28 juin 1974

### 36 Réunions

36 Commémoration du Centenaire de la théorie du carbone tétraédrique, le mardi 17 septembre 1974, à Paris

36 Division de chimie analytique : Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides du vendredi 13 septembre 1974, à Clermont-Ferrand. Stage de chromatographie en phase liquide, du lundi 14 au vendredi 18 octobre 1974, à Paris. Journée de radiochimie analytique du vendredi 18 octobre 1974, à Villeurbanne.

Division de chimie organique :

37 A. Journées des glucides du 16 au 18 septembre 1974, à Villeneuve-d'Ascq.

44 B. Journées de chimie organique, du 18 au 20 septembre 1974, à Orsay.

71 Division de chimie physique et minérale : Journées sur l'état solide, des 26 et 27 septembre 1974, à Paris.

79 Section d'Orléans : Journée sur l'E.S.C.A. du jeudi 3 octobre 1974.

### 80 Communiqués

Division de chimie analytique

Journées des Sections du Sud de la S.C.F.

Section de Marseille-Nice : Journée d'étude sur la chimie des aziridines

Section de Strasbourg

### 81 Demandes et offres diverses

82 Sommaires des fascicules de Juillet-Août 1974 du B.S.C.F.

## Élections

### Élections du 28 juin 1974

Le scrutin du 28 juin 1974 a donné les résultats suivants :

Nombre de votants .....	2 120
Bulletins blancs ou nuls .....	25
Suffrages exprimés .....	2 095
Majorité absolue .....	1 048

#### Élection d'un Président d'honneur

M. Albert Kirrmann .....	2 080 voix, élu.
Divers .....	3

#### Élection du Président de la S.C.F. (1975-1976)

M. Alain Horeau .....	2 062 voix, élu.
Divers .....	15

## Réunions

### Commémoration du Centenaire de la théorie du carbone tétraédrique

En septembre 1874, Joseph-Achille Le Bel publiait son célèbre mémoire intitulé :

*Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions* qui allait constituer l'une des bases de la stéréochimie moderne.

Pour commémorer cet événement, et sous le haut patronage de l'Académie des Sciences, la Société Chimique de France organise une Séance solennelle le mardi 17 septembre 1974, à 15 h 30, à la Maison de la Chimie (Amphithéâtre Jean-Gérard), 28, rue Saint-Dominique, à Paris, VII<sup>e</sup>.

#### Programme scientifique

15 h 30 : Allocution d'ouverture du Président de la Société Chimique de France.

15 h 45 : *Quelques aspects de la fécondité du concept de Le Bel et Van't Hoff*, par le Professeur A. Horeau (Collège de France).

17 heures : *Réflexions sur la vie et l'œuvre de J. A. Le Bel*, par le Professeur L. Velluz (Académie des Sciences).

17 h 45 : *La stéréochimie après Le Bel et Van't Hoff; les dernières 25 années (1949-1974)*, par le Professeur E. Eliel (University of North Carolina). Résumé ci-dessous.

*La stéréochimie après Le Bel et Van't Hoff: les dernières 25 années (1949-1974)*,

par Ernest L. Eliel et William Rand Kenan Jr.

L'activité scientifique du conférencier ne s'étend que sur les 25 dernières années du siècle qui nous sépare maintenant de la naissance de la stéréochimie avec Le Bel et Van't Hoff, car son premier travail scientifique indépendant (la synthèse de  $C_6H_6$  — CHD —  $CH_3$ , optiquement actif) fut exécuté en 1949. La conférence traitera, par suite, des progrès les plus importants de la stéréochimie au cours de cette période, qui sont :

a. la synthèse des composés chiraux RCHDR' (Alexander, Eliel, 1948-1949) et leurs applications à l'étude des mécanismes réactionnels et en biochimie;

b. l'analyse conformationnelle (Barton, 1950);

c. l'application de la résonance magnétique nucléaire à la stéréochimie et à l'analyse conformationnelle (Lemieux et Bernstein, 1958, Karplus, 1959);

d. le développement des synthèses stéréosélectives et asymétriques hautement spécifiques (Brown et Zweifel, 1961);

e. les règles de Woodward-Hoffmann (1965) et les applications des calculs *a priori*, empiriques ou théoriques, à la détermination des structures et des énergies des molécules organiques (Westheimer, 1946);

à l'exception de l'analyse aux rayons X des biopolymères, qui ne pourra être présentée dans les limites de cet exposé.

Sur tous ces sujets, sauf un, le conférencier et son équipe ont apporté des contributions d'actualité qui seront discutées dans la perspective des concepts originaux.

(University of North Carolina).

## Division de chimie analytique

### Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides

Cette Journée se tiendra le vendredi 13 septembre 1974 à l'Université de Clermont-Ferrand à partir de 9 heures. Le programme comporte

deux conférences et diverses communications précédant une discussion générale sur les problèmes théoriques et pratiques posés par ce type de matériels, en particulier dans le domaine de la chimie analytique. Les résumés des conférences et des communications ont été publiés dans le numéro de juin de *L'actualité chimique* (page 40). Les titres sont rappelés ci-dessous :

#### Conférences

*Ion selective electrodes based on neutral organic ligands*, par M. W. Simon.

*Électrochimie des électrodes à échangeur d'ions liquide. Étude particulière de l'électrode Orion spécifique de l'ion  $Ca^{2+}$* , par M. C. Gavach.

#### Communications

*Dosage potentiométrique des nitrates dans les eaux au moyen d'électrodes sélectives*,

par MM. J. Mertens, P. Van den Winkel, D. L. Massart.

*Transport sélectif de cations alcalins à travers des membranes liquides à l'aide des cryptates*,

par MM. M. Kirch et J. M. Lehn.

*Comportement de l'électrode à membrane de sulfure d'argent en milieu organique et application au titrage potentiométrique des thiols*,

par MM. F. Peter et R. Rosset.

*Application des électrodes de verre sensibles aux cations alcalins à la mesure des enthalpies libres de transfert*,

par MM. Y. Pointud, J. Juillard, J.-P. Morel et L. Avedikian.

*Détermination des nombres de transport ionique au moyen d'électrodes ioniques spécifiques*,

par MM. G. Douhéret et G. Biedermann.

La communication suivante s'ajoute à cette liste :

*Électrodes à membranes hydrophobes pour la détection et la mesure sélectives des composés gazeux*,

par MM. D. Le Hérisier, C. Tran-Minh et F. Lancelot.

Le couplage approprié de membranes hydrophobes perméables et d'éléments sensibles aux ions permet de réaliser des détecteurs de gaz sélectifs. La réponse de ces électrodes met en jeu d'une part la vitesse de transfert du gaz à doser à travers la membrane, d'autre part la vitesse de formation du produit de la réaction entre le gaz avec l'électrolyte interne. La sélectivité de ces électrodes est fonction de celle de l'élément sensible, de la solubilité du gaz dans l'électrolyte. La réalisation des électrodes sensibles aux  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  est donnée ainsi que leur courbe de réponse. De telles électrodes se prêtent bien à des mesures en continu et de ce fait sont adaptées au contrôle de la pollution.

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

### Stage de chromatographie en phase liquide

Un stage de formation à la technique de la chromatographie en phase liquide aura lieu au Laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris (10, rue Vauquelin, Paris, 5<sup>e</sup>) du lundi 14 au vendredi 18 octobre 1974.

La principale caractéristique de ce stage sera la possibilité offerte aux participants de mettre en œuvre de façon pratique des séparations par chromatographie en phase liquide sur des appareillages variés et, également, de mettre en œuvre les techniques annexes telles que le remplissage des colonnes chromatographiques.

Le stage comprendra ainsi deux parties complémentaires :

le matin (9 h-12 h 30), conférences et discussions;

l'après-midi (14 h-18 h), travaux pratiques selon le programme ci-après.

#### Conférences

Accueil des stagiaires et présentation du laboratoire.

Généralités sur la chromatographie en phase liquide (CPL) et comparaison avec la chromatographie en phase gazeuse.

Classification des méthodes de la chromatographie en phase liquide (liquide-solide, partage, échange d'ions, exclusion).

Rappel des notions fondamentales : facteur de capacité, efficacité (H.E.P.T.), sélectivité, résolution, nombre de plateaux efficaces par seconde, pression d'entrée.

Les phases stationnaires en C.P.L.

Basse pression et fine granulométrie.

Les techniques utilisées pour le remplissage des colonnes chromatographiques à hautes performances (supports poreux et pelliculaires). L'appareillage en C.P.L. : pompes, injecteurs, détecteurs, gradient d'éluion, recyclage.

Influence du diamètre des particules, du débit et des caractéristiques géométriques de la colonne sur l'efficacité d'une séparation chromatographique.

Influence de l'injection sur l'efficacité.

Choix d'une phase mobile.

Transposition chromatographie sur couche mince, C.P.L.  
Programmation de débit et de concentration.  
Analyse quantitative d'un mélange.

#### Travaux pratiques

Les stagiaires pourront manipuler sur divers chromatographes en phase liquide (appareils Varian types 8510 et 4100). Pour l'étude du remplissage des colonnes ils réaliseront des montages au moyen de pompes haute pression Haskell et Orlita.  
Remplissage des colonnes chromatographiques avec des supports poreux et pelliculaires.  
L'injection en C.P.L. : deux types d'injecteurs seront utilisés (Stop Flow et Vanne d'injection à boucle).  
Reproductibilité de l'injection et influence sur l'efficacité des colonnes chromatographiques à haute performance.  
Détermination des principaux paramètres caractérisant une séparation sur une colonne donnée (H.E.P.T., facteur de capacité, sélectivité, résolution, perte de charge).  
Quelques exemples de séparations par chromatographie d'adsorption, de partage et d'échange d'ions.  
Influence de la vitesse de la phase mobile et de la granulométrie du support sur la H.E.P.T.

Pour tout renseignement complémentaire, veuillez vous adresser à M. R. Rosset ou M. M. Caudé à l'E.S.P.C.I. Tél. : 535-00-04.

### Journée du vendredi 18 octobre 1974

Le Groupe de radiochimie analytique organise cette journée à l'Institut de Physique Nucléaire, 43, bd. du 11 novembre 1918, à 69261 Villeurbanne (Tél. : (78) 52.07.04). Elle commencera à 9 h 30 (amphithéâtre de physique nucléaire). Les exposés et communications qui seront présentés sont les suivants :

- J. P. Adloff (Laboratoire de chimie nucléaire, Strasbourg) :  
(1) *Application de la spectroscopie Mössbauer à l'analyse chimique.*  
J. Gosset et Ch. Engelmann (C.E.A./Saclay) :  
(2) *Dosage du bore dans le graphite par activation aux deutons.*  
J. L. Debrun et J. N. Barrandon (Service du cyclotron, C.N.R.S., Orléans) :  
(3) *Analyse par activation au moyen de protons de 10 MeV et spectrométrie  $\gamma$  directe.*  
G. Revel (C.E.C.M., Vitry) :  
(4) *Séparation chimique du silicium en vue du dosage de cet élément par activation.*  
B. Beyssier et M. Beurton (Centre de recherches Péciney/Voreppe) :  
(5) *Dosage de l'antimoine dans l'aluminium avec ou sans séparation chimique.*  
Ch. Engelmann et J. Gosset (C.E.A., Saclay) :  
(6) *Dosage du carbone et de l'azote dans les verres par activation aux photons  $\gamma$ .*  
J. N. Barrandon et J. L. Debrun (Service du cyclotron, C.N.R.S., Orléans) :  
(7) *L'analyse par activation dans l'étude des supports anciens de l'écriture.*

Chaque communication sera suivie de discussions. L'après-midi sera consacrée à des visites de laboratoire sur place.

Pour tout renseignement complémentaire, s'adresser soit à M. Tousset, Institut de Physique Nucléaire, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne. Tél. : (78) 52.07.04 poste 37.19 soit à M. Laverlochère, C.E.N.G. (Bât. L.M.A.), B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex. Tél. : (76) 97.41.11 poste 31.15.

### Division de chimie organique

#### A. Journées des glucides Villeneuve-d'Ascq, 16-18 septembre 1974

Ces Journées sont organisées du lundi 16 au mercredi 18 septembre 1974 à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I (à Villeneuve-d'Ascq) par le Groupe de la chimie des glucides (voir *L'actualité chimique*, juin 1974, p. 44). Le Comité d'organisation est constitué de M. J. Montreuil (Président), M. B. Fournet et Mlle G. Spik (Secrétaires).  
Pour tous renseignements complémentaires, s'adresser au Laboratoire de chimie biologique (M. J. Montreuil), B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq. Tél. (20) 56.92.00 (poste 2455).

#### Programme des Journées

##### Lundi 16 septembre

9 heures, Introduction.  
9 h 15, Conférence par R. J. Sturgeon (Edinburgh) :  
*The affinity chromatographic separation of glycosidic hydrolases.*  
10 h 15, Pause.

10 h 45, (1) R. Roguet (Paris) :  
*Interaction des lectines avec les fibroblastes d'embryon de poulet au cours de la différenciation cellulaire.*  
11 h 15, (2) M. J. Prigent (Paris) :  
*Étude d'une lectine spécifique du groupe sanguin N isolée à partir des graines de Vicia graminea.*  
11 h 45, (3) G. Danzin et R. Cardinaud (Gif-sur-Yvette) :  
*Transfert du groupe désoxyribosyle d'une base purique (ou pyrimidique) à une autre base purique (ou pyrimidique) catalysé par la trans-N-désoxyribosylase. Étude du mécanisme.*  
12 h 05, (4) H. Vainer (Paris) :  
*Récepteurs de membrane et fonction plaquettaire : données actuelles sur les récepteurs de la membrane plaquettaire au niveau moléculaire.*  
12 h 25, Remise du Prix Cedus 1974.

14 h 30, Conférence par F. Legoffic (Paris) :  
*Sur quelques problèmes biochimiques posés par les antibiotiques aminosidiques.*  
15 h 15, (5) E. Eckhart, J. Balla et L. Levai (Budapest) :  
*Identification par chromatographie en phase gazeuse des intermédiaires de la chloromycétine obtenus par l'action de l'ammoniaque sur le DL-érythrothényl-4 bromo-5 dioxanne-1,3.*  
15 h 45, (6) F. Leclercq, T. Halmos, J. Herscovici, M. Bessodes et K. Antonakis (Villejuif) :  
*Céto-nucléosides intermédiaires synthétiques de nouveaux antibiotiques. Comparaison de l'activité biologique des dérivés obtenus.*  
16 h 15, (7) J. B. Chazan (Romainville) :  
*Analogues hémisynthétiques des kanamycines.*  
16 h 35, Pause.  
17 heures, Tables rondes :  
1. Emploi du  $^{13}\text{C}$  dans le domaine des glucides (animateur : G. Lukacs).  
(8) Exposé introductif par A. M. Sepulchre, G. Lukacs et S. D. Gero (Gif-sur-Yvette) :  
*Progrès récents en résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  dans le domaine des hydrates de carbone.*  
2. Lectines (animateur : R. Bourrillon) :  
(9) Exposé introductif par R. Bourrillon (Paris) :  
*Biochimie des lectines. Application dans l'étude des glycoprotéines des surfaces cellulaires.*

##### Mardi 17 septembre

9 heures, Conférence par J. Defaye (Grenoble) :  
*Désamination nitreuse de systèmes aminoglycosidiques cycliques et acycliques : mise au point et progrès récents.*  
9 h 45, Conférence par B. Bayard (Lille) :  
*Application de l'hydrazinolyse à l'étude de la structure des glycannes.*  
10 h 30, Pause.  
11 heures, (10) C. Bosso, J. Defaye, A. Gadelle et J. Ulrich (Grenoble) :  
*Spectrométrie de masse de benzylidène-acétals d'hexopyranosides.*  
11 h 20, (11) M. T. TOLLIER et J. P. Robin (Massy) :  
*Adaptation du dosage automatique des oses et oligosides par l'orcinoïl sulfurique : conditions d'applications aux extraits végétaux.*

14 heures, (12) E. Saman, M. Claeysens, H. Kersters-Hilderson et C. K. de Bruyne (Gand) :  
*B-Pumilus  $\beta$ -D-xylosidase. Evidence for the presence of a sulfhydryl-group at the active site of the enzyme.*  
14 h 15, (13) J. P. Robin et C. Mercier (Massy) :  
*Méthode d'analyse structurale des  $\alpha$ -1,4 et  $\alpha$ -1,6 glucanes combinant l'hydrolyse acide ménagée, l'action d'enzymes spécifiques et la chromatographie de perméation : application à l'étude de la structure de l'amyllopectine.*  
14 h 45, (14) R. J. Sturgeon (Edinburgh) :  
*The specificity of D-galactose oxidase.*  
15 h 05, (15) C. Sepulchre (Créteil) :  
*Étude comparative des copules glucidiques des glycoprotéines de structure de peaux de souris de deux souches isogéniques C 3 H et C 57 black.*  
15 h 20, (16) M. Bruneteau et G. Michel (Villeurbanne) :  
*Étude des lipopolysaccharides de souches sauvage et mutante thermosensibles d'Escherichia coli K 12.*  
15 h 40, (17) A. Adam, F. Ellouz et R. Ciorbaru (Orsay) :  
*Structure minimale nécessaire à l'activité immuno-adjuvante de fragments de peptidoglycane bactériens.*  
16 heures, (18) J. Van Heijenoort et A. Taylor (Orsay) :  
*Isolement et structure de fragments de peptidoglycane bactérien obtenus par l'action de l'endolysine du phage  $\lambda$  ou Vi II et comprenant des résidus d'acide anhydro 1,6-N-acétylmuramique.*  
16 h 30, Pause.  
17 heures-18 h 30, Tables rondes :  
1. Méthodologie de la chromatographie d'affinité dans le domaine des glucides (animateur : R. J. Sturgeon).  
2. Mode d'action de nouveaux dérivés glucidiques et nucléosidiques au niveau cellulaire (animateur et exposé introductif : K. Antonakis).

##### Mercredi 18 septembre

8 h 30, Conférence de P. Sinaÿ (Orléans) :  
*Synthèse d'oligosides d'intérêt biologique.*

9 h 30, (19) P. Boullanger, J. C. Martin et G. Descotes (Villeurbanne) : *Synthèse et applications du tri-O-benzyl-D-glucal*.

9 h 50, (20) E. R. Bar, J. Defaye, H. Driguez et D. Robic (Grenoble) : *Dérivés asymétriques du tréhalose. Synthèse, structure, conformation et affinité tréhalasique de l'α-D-xylopyranosyl-α-D-glucopyranoside et de disaccharides asymétriques apparentés*.

10 h 10, (21) D. Robic et F. Percheron (Paris) : *Synthèse d'une galactomannane hémi-synthétique*.

10 h 30, Pause.

11 heures, Conférence de R. Schauer (Bochum) : *Chemistry and biological functions of sialic acids*.

11 h 45, (22) E. Moczar et J. Le Boul (Créteil) : *Fixation de sucres sur les protéines par formation de liaisons glycosylaminiques*.

12 h 05, (23) F. Percheron, S. Clermont et M. J. Foglietti (Paris) : *Préparation d'osylphosphates marqués au <sup>14</sup>C grâce à des enzymes de graines*.

14 h 30, (24) P. Roussel, P. Degand, C. Lamblin, M. Lhermitte et A. Boersma (Lille) : *Étude biochimique des mucines bronchiques humaines*.

15 h 15, (25) P. Louisot et C. Levrat (Oullins) : *Les glycosyl-transférases microsomiques du poumon humain dans la mucoviscidose*.

15 h 30, (26) Y. Goussault (Paris) : *Diverses formes moléculaires de l'acide sialique urinaire*.

16 heures, (27) G. Strecker (Lille) : *Les oligosaccharides urinaires : signification biologique et pathologique*.

16 h 30, Pause.

17 heures-18 h 45, Table ronde : Biosynthèse des glucides libres et conjugués (animateur : P. Louisot).

(28) Exposé introductif par P. Louisot : *Problèmes actuels posés par la biosynthèse des glycosamino-glycanes et des glycoprotéines*.

Exposés de :

(29) M. Smith, M. Axelos et C. Peaud-Lenoël (Marseille) : *GDP mannose-mannane synthétase de microsomes extraits de cellules végétales : propriétés du système enzymatique et structure du produit de la réaction*.

(30) J. Picard, P. Levy et E. Deudon-Vieille (Paris) : *Biosynthèse des glycoaminoglycanes dans la paroi artérielle*.

(31) H. Vainer (Paris) : *Localisation subcellulaire de la transglucosylase plaquettaire (E.C. 2.4.1.11)*.

## Résumés des conférences

*The affinity chromatographic separation of glycosidic hydrolases, par M. R. J. Sturgeon.*

Affinity chromatography has been used for the purification of compounds which exhibit a strong affinity for a specific molecular species. In the purification of glycosidic hydrolases, several different approaches have been made, the earliest of which, used highly insoluble polysaccharides such as starch, chitin and pachyman in the isolation of amylases, N-acetylglucosaminidases and β-glucosidases. With the advent of cyclic imidocarbonate derivatives of macroporous agarose gel, the insolubilization of a wide variety of ligands has resulted in the fractionation of a range of carbohydrases. Two approaches have been used in this latter work. Firstly, by use of coupled inhibitor ligands such as 4-aminobenzyl 1-thioglycosides or 4-aminophenyl 1-thioglycosides, strong binding of the specific glycosidases is obtained. The enzymes are desorbed from the supports, either by variation of the pH or salt concentration. The attachment of an extension arm, usually an ω-aminoalkyl derivative, is usually necessary before the coupling of the ligand to the agarose. Secondly, macromolecules, such as glycopeptides and glycoproteins have also been utilized for immobilization via the imidocarbonate derivatives of agarose. In these cases the polypeptide backbone of the polymer serves as an extension arm, thus allowing the immobilized enzyme-substrate complex to be formed.

(Department of Brewing and Biological Sciences, Heriot-Watt University, Chambers Street, Edinburgh, EH1 1HX, Scotland).

*Sur quelques problèmes biochimiques posés par les antibiotiques aminosidiques, par M. F. Le Goffic*

Les antibiotiques aminosidiques sont des substances extrêmement importantes à cause de leur forte activité sur les bactéries gram (±). Les bactéries sont cependant capables de parer à l'agression de ces médicaments extraordinaires en les modifiant essentiellement de trois manières.

Après avoir rappelé la structure de ces produits, on précisera la nature et les propriétés des différentes enzymes qui les inactivent (acétyl-transférase, adényltransférase, phosphotransférase).

On développera alors le cas d'un microorganisme (Klebsiella) isolé récemment en milieu hospitalier et qui possède un profil de résistance nouveau (Gentamicine 32γ; Tobramycine 32γ; Kanamycine 8γ). L'enzyme impliquée dans cette résistance a été isolée par chromatographie d'affinité et ses propriétés ont été précisées. Cette technique de chromatographie bio-spécifique permet ainsi d'isoler le « Ribosome »

récepteur de ces antibiotiques. Ce point sera également développé. A l'aide d'exemples appropriés, on montrera enfin comment les chimistes organiciens sont capables d'exploiter ces résultats biochimiques pour préparer des aminoglycosides semisynthétiques actifs sur ces bactéries résistantes.

(Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de chimie, 24, rue Lhomond, 75231, Paris Cedex 05.)

*Désamination nitreuse de systèmes aminoglucidiques cycliques et acycliques : mise au point et progrès récents, par M. J. Defaye.*

Après un bref rappel des concepts généralement admis quant au mécanisme des réactions de désamination d'amines primaires aliphatiques, on tente de rationaliser le comportement des sucres aminés soumis à l'action d'un agent nitrosant. De façon globale, il apparaît que le réarrangement qui intervient dans la plupart des cas en série cyclique est étroitement sous la dépendance de la conformation de l'état initial. Les oses dont le groupe aminé est équatorial dans la conformation la plus stable donnent lieu, pour l'essentiel, à des produits de réarrangement résultant de la participation de la liaison *trans* et antiparallèle au groupe partant; c'est ainsi que des dérivés résultant d'une contraction de cycle (sucres ramifiés, éthers cycliques, etc...) sont fréquemment formés. Par contre, les oses dont le groupe aminé est axial donnent lieu, soit à des réarrangements du type pinacolique conduisant à des hexuloses, soit à des réactions pseudo-SN<sub>2</sub> faisant intervenir l'action nucléophile du solvant. La désamination nitreuse de systèmes acycliques est moins bien établie; néanmoins il apparaît que la désamination des amino-1 désoxy-1 polyols est en relation avec la conformation de la chaîne. Dans cette optique, l'analyse conformationnelle des amino-1 désoxy-1 pentitols en fonction des paramètres de R.M.N. à 250 MHz sera discutée. Les groupes vicinaux participants jouent un rôle essentiel dans la désamination nitreuse des oses C-2 aminés acycliques comme le montre une série d'exemples utilisant comme méthodologie le couplage GC — MS. On abordera enfin l'application des désaminations nitreuses aux synthèses de composés naturels.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S., Grenoble).

*Application de l'hydrazinolyse à l'étude de la structure des glycanes, par M. B. Bayard.*

Les procédés de coupure chimique des chaînes glycaniques, comme l'hydrolyse acide ménagée et l'acétolyse, libèrent toujours de trop nombreux fragments car ces coupures ne sont pas spécifiques.

L'hydrazinolyse, qui réalise la N-désacétylation des résidus de N-acétylhexosamines (et des liaisons peptidiques) suivie d'une désamination nitreuse des glycoprotéines représentée, par contre, un procédé spécifique d'exploration de la structure des glycanes. Cette méthode, standardisée, coupe très sélectivement les liaisons glucosaminyles et galactosaminyles avec formation concomitante d'oligosaccharides possédant un résidu de 2,5-anhydro-D-hexose en position réductrice terminale. Cette méthode avait été appliquée initialement à l'étude des séquences des glycosaminoglycans (Matsushima et Fujii, 1957; Yosizawa et Sato, 1961 a, 1961 b) et d'un polysaccharide acide (Hase et Matsushima, 1972).

Cependant, Yosizawa et Sato (1961 a), puis Jones et al. (1965) découvrent successivement les imperfections de la méthode qui se traduisent par une incomplète N-désacétylation ainsi qu'une partielle destruction des polysaccharides réducteurs. Plus récemment, les travaux précisant les conditions d'une N-désacétylation quantitative des N-acétylhexosamines ont été repris dans notre laboratoire et par Dmitriev et al. (1973).

Les conditions optimales de cette méthode conduisant à sa standardisation seront discutées et nous rendrons compte des résultats que nous avons obtenus en appliquant pour la première fois cette technologie à l'exploration de la structure de diverses glycoprotéines. Dmitriev B. A., Kniirel Y. et Kochetkov, *Carbohydr. Res.*, 1973, 29, 451. Hase S. et Matsushima Y., *Biochem.*, 1972, 72, 117. Jones J. K. N., Reid P. et Turvey J. R., *Can. J. Chem.*, 1965, 43, 983. Yosizawa Z. et Sato T., *J. Biochem.*, 1961 a, 51, 233; *Biochim. Biophys. Acta*, 1961 b, 52, 591.

(Institut de Recherches sur le Cancer de Lille et Laboratoire de chimie biologique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, L.A. n° 217 du C.N.R.S.).

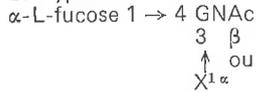
*Synthèse d'oligosides d'intérêt biologique, par M. P. Sinaÿ.*

La synthèse chimique totale satisfaisante d'oligosides complexes demeure encore à l'heure actuelle un problème très imparfaitement résolu.

Après un bref rappel des acquisitions récentes les plus remarquables dans ce domaine, l'auteur consacrera la première partie de son exposé à la synthèse des diosides du type X 1  $\xrightarrow{\alpha\text{ ou } \beta}$  4 GNAC. Ces composés, qui interviennent fréquemment dans les séquences glucidiques, posent des problèmes particuliers par suite de la « non-réactivité » de l'hydroxyle en C — 4 de l'unité N-acétyl-D-glucosamine; plusieurs synthèses totales de tels composés seront décrites, en particulier celle du dioside de base du glycanne du peptidoglycane de la paroi bactérienne et celle du di-N-acétyl-chitobiose, effectuées pour la première fois, en partant de dérivés du type 1,6-anhydro. Une synthèse quantitative et stéréospécifique du dioside α-L-fucose 1 → 4 GNAC

a été réalisée à partir du benzyl-2-acétamido-3,6-di-O-benzyl-2-désoxy- $\alpha$ -D-glucopyranoside.

Ce dernier travail est l'amorce d'une synthèse de triosides branchés du type :



par l'emploi de dérivés convenablement protégés de la N-acétyl-D-glucosamine, dont la synthèse sera décrite.

D'une façon plus générale, une méthodologie synthétique sera proposée, avec les problèmes à résoudre qu'elle implique. Des exemples seront cités pour montrer l'influence, souvent difficile à prévoir, de nombreux facteurs dans l'établissement d'une stratégie unitaire.

Dans une seconde partie, des hypothèses nouvelles concernant la non-réactivité de l'hydroxyle en C-4 des hexopyranoses de configuration  $^4C_1$  seront proposées. L'importance de la nature des groupements protecteurs temporaires y sera soulignée.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées, 45045 Orléans Cedex).

#### Chemistry and biological functions of sialic acids,

par M. R. Schauer.

The most common sialic acid is N-acetylneuraminic acid, followed by N-glycolylneuraminic acid and various N-acyl-O-acylneuraminic acids. O-acetyl groups occur in different positions of both N-acetylneuraminic acid and N-glycolylneuraminic acid. O-glycolyl groups linked to N-acetylneuraminic acid have been found in some sialic acid species from submandibular glands while O-methylated N-acetylneuraminic acids have been isolated from some lower animals.

The sialic acids are determined quantitatively by different colorimetric methods and by gas-liquid chromatography. They are analyzed qualitatively by thin-layer chromatography, by conversion of their acyl groups into the corresponding acylhydroxamates, by periodic acid oxidation, by the rate of enzymic cleavage using acylneuraminidase, by their release from glycosidic linkages using neuraminidase and by gas-liquid chromatography and mass spectrometry.

N-acetylneuraminic acid is the precursor of the various sialic acids. It is modified by specific hydroxylating or O-acetylating enzymes which have been demonstrated in Golgi membranes from submandibular glands. The enzymes, some properties of which will be described, react with N-acetylneuraminic acid before or after its transfer to glycoproteins.

Sialic acids occupy terminal positions in glycoprotein and ganglioside molecules and effectively influence the physical and biological functions of these molecules, especially in cell membranes. For example, sialic acids facilitate the aggregation of cells and prevent the recognition of cells and macromolecules by degrading elements. Furthermore they have an antiproteolytic effect and play a role in the immunological and growth behaviour of normal and malignant cells.

(Arbeitsgruppe für Zellchemie, Institut für Physiologische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, D-4630 Bochum-Querenburg, Postfach 2148).

## Résumés des communications

1. *Interaction des lectines avec les fibroblastes d'embryon de poulet au cours de la différenciation cellulaire,*

par M. R. Roguet.

Il a été montré que l'action des lectines sur l'agglutination et la croissance cellulaire impliquait la liaison préalable aux cellules par l'intermédiaire de sites récepteurs à la surface des membranes plasmiques. Le marquage radioisotopique des lectines a permis de démontrer la fixation de certaines d'entre elles aux fibroblastes d'embryon de poulet. Au cours de la différenciation cellulaire la quantité de lectines fixées varie avec la nature de ces molécules et l'état de développement embryonnaire.

Pour la Concanavaleine A et la lectine de Robinia pseudoacacia, le nombre de site récepteur diminue de  $1,2 \cdot 10^7$  et  $2,2 \cdot 10^7$  sites par cellule au 8<sup>e</sup> jour à  $2,3$  et  $3,8 \cdot 10^6$  sites par cellule au 16<sup>e</sup> jour de développement. Les constantes d'affinité varient peu pour la première lectine ( $0,5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ ), pour la seconde elle décroît de  $3 \cdot 10^6$  à  $2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ . La lectine de Ricin se fixe également à ces cellules, le nombre de sites ( $8 \cdot 10^6$  sites par cellule) et la constante d'affinité ( $0,7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$ ) sont identiques tout au long du développement embryonnaire.

Il faut souligner la fixation d'une lectine, non mitogène pour les lymphocytes et spécifique des érythrocytes du groupe A1 : Dolichos biflorus dont le nombre de sites est faible ( $0,2 \cdot 10^6$  site par cellule) et constant. L'affinité de la lectine pour les sites récepteurs varie au cours de la différenciation ( $1,07 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$  à 8 jours;  $4,8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$  à 16 jours).

La liaison de ces lectines aux surfaces cellulaires entraîne des modifications « age dependante » de la synthèse de DNA par ces cellules : elle est inhibée dans la période précoce du développement (cellules de 8 jours) et stimulée au cours de la période fœtale (cellules de 16 jours). Aucune des lectines testées n'agit sur les cellules de 12 jours quelle que soit la concentration de lectine utilisée.

La réponse cellulaire aux lectines variable suivant l'état de diffé-

renciation pourrait dès lors être due à une modification quantitative, qualitative ou topologique de ces sites glucidiques au cours du développement cellulaire.

(Laboratoire de biochimie, Centre de recherches sur les protéines, Faculté de Médecine Lariboisière Saint-Louis, Paris).

2. *Étude d'une lectine spécifique du groupe sanguin N isolée à partir des graines de Vicia graminea,*

par Mme M. J. Prigent.

Une lectine spécifique du groupe sanguin N présente dans les graines de *Vicia graminea* a été purifiée. Son isolement a été obtenu successivement par une extraction suivie de précipitations fractionnées au sulfate d'ammonium, d'une chromatographie sur DEAE cellulose et d'une filtration sur gel de Séphadex G 200. Les étapes de purification sont suivies par l'augmentation de l'activité biologique spécifique et par électrophorèse en gel de polyacrylamide à différents pH. Le poids moléculaire est évalué par gel filtration. La structure sous-unitaire de cette lectine a été démontrée par électrophorèse en gel de polyacrylamide dans le SDS. Le poids moléculaire de la sous-unité est de 30 000.

La composition en aminoacides et en constituants glucidiques a été déterminée. Une étude préliminaire de l'inhibition hapténique de la lectine révèle que les monosaccharides habituels ne sont pas inhibiteurs tandis que des structures glucidiques plus complexes (oligosaccharides et glycopeptides urinaires, mucine sous-maxillaire) le sont.

(Laboratoire de biochimie, Centre de recherches sur les protéines, Faculté de Médecine Lariboisière Saint-Louis, Paris).

3. *Transfert du groupe désoxyribosyle d'une base purique (ou pyrimidique) à une autre base purique (ou pyrimidique) catalysé par la trans-N-désoxyribosylase. Étude du mécanisme,*

par MM. C. Danzin et R. Cardinaud.

La chromatographie d'affinité appliquée à l'extraction et à la purification de la trans-N-désoxyribosylase de *L-helveticus* (EC. 2.4.2.6.) a permis la séparation de deux enzymes de spécificités différentes. La première catalyse exclusivement le transfert du désoxyribosyle d'une base purique à une autre base purique. La deuxième enzyme catalyse le même transfert que les bases soient puriques ou pyrimidiques. Les études de spécificité montrent qu'un grand nombre de désoxyribonucléosides puriques et pyrimidiques peuvent être obtenus. Ces résultats nous ont incité à mieux caractériser l'enzyme.

On a établi que les deux enzymes transfèrent le désoxyribosyle par un mécanisme « bi-bi-ping-pong ». L'étude cinétique a permis d'obtenir un ensemble de données pour un certain nombre de couples de substrats (donneur-accepteur) et en particulier les constantes de Michaelis, les constantes de dissociation des substrats et produits, les vitesses maximum dans la réaction directe et inverse et les constantes d'équilibre. Le mécanisme proposé établit l'existence d'un complexe stable désoxyribosyle-enzyme dont on a pu évaluer l'énergie libre de liaison. Cette valeur a été comparée aux énergies libres des liaisons N-glycosidiques des désoxyribosides substrats. L'influence de facteurs structuraux tels que la nature des substituants en position 6 des purines a été étudiée en considérant en particulier l'effet de ces substitutions sur les constantes de dissociation et les vitesses maximum. La comparaison porte essentiellement sur des désoxyribonucléosides naturels.

(Service de biophysique, Département de biologie, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette).

4. *Récepteurs de membrane et fonction plaquettaire : données actuelles sur les récepteurs de la membrane plaquettaire au niveau moléculaire,*

par M. H. Vainier.

Les études initiées par Marcus (1965), Nachman (1967), Behnke (1969) et autres, constituent les premiers apports au problème des rapports structure-fonctions concernant la membrane plasmique de la plaquette. Actuellement, à cette base de connaissances se sont ajoutées des nouvelles, dues — à la fois — à l'évolution des concepts sur l'organisation des membranes biologiques ainsi qu'au développement des moyens techniques que nous mettons en œuvre pour leur étude. A la lumière du rôle de la plaquette dans l'hémostase et la thrombose, les fonctions de la membrane plaquettaire (comme aussi, par ailleurs, de la membrane d'autres cellules) qui apparaissent être principales sont celles qui concernent le contact cellulaire et le transport. Les fonctions de nutrition, de maintien de la forme, de locomotion ne sont pas pour autant moins importantes pour la plaquette, puisqu'on accepte que l'état de la membrane n'est pas autonome et statique, mais dépendant de l'état métabolique de la cellule et dynamique.

Le support matériel de ces fonctions est la structure membranaire ; à ce sujet, jusqu'à il y a quelques années, pour la plaquette comme pour d'autres cellules, prévalaient le modèle membranaire paucimoléculaire (Danielli et Davson, 1935) ou celui de la membrane-unité (Robertson, 1959) pour la représentation de la disposition des principaux constituants membranaires, reconnus dans les (phospho- et glyco-)lipides et les (glyco-)protéines.

Avec la participation prépondérante de ces mêmes constituants, le modèle de la membrane — mosaïque — fluide et asymétrique (Lenard et Singer, 1966; Singer et Nicolson, 1972) et le concept du contrôle de la distribution topographique de ces constituants par les associations produites spontanément dans le plan de la mem-

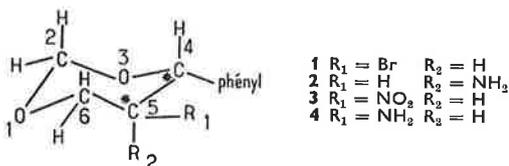
brane ou par les effets *cis*- et *trans*-membrane des inducteurs, offrent des nouvelles possibilités à l'approche de la compréhension des séquences qui se déroulent au cours de l'adhésion et de l'agrégation des plaquettes.

Dans cette optique, le présent rapport comprendra aussi l'exposé des données expérimentales connues de la littérature et personnelles sur les interactions des plaquettes ou, mieux, de ses sites membranaires avec les principaux stimuli qui induisent l'activation des plaquettes (1 ADP, le collagène, la thrombine, la sérotonine, l'adrénaline, les lectines, les polymères acidophiles, les autres cellules de son milieu et de la paroi vasculaire).

(Institut de Recherches sur les Maladies du Sang, Département d'hémostase, Hôpital Saint-Louis, 75010 Paris).

**5. Identification par chromatographie en phase gazeuse des intermédiaires de la chloromycétine obtenus par l'action de l'ammoniaque sur le DL-érythro phényl-4 bromo-5 dioxanne-1,3, par MM. E. Eckhart, J. Balla et L. Lévai.**

Nous avons étudié les produits obtenus par l'action de l'alcool ammoniacé (1) sur le DL-érythro phényl-4 bromo-5 dioxanne-1,3 (dérivé *trans*, 1).



L'analyse élémentaire du produit de réaction, composé de plusieurs isomères, a confirmé la formule brute  $C_{10}H_{13}NO_2$ .

En ce qui concerne ces isomères, nous n'avons trouvé de données bibliographiques ni sur leur structure, ni sur leur chromatographie en phase gazeuse. Selon F. Coussemant et ses collaborateurs (2-6), après plusieurs distillations fractionnées sous vide, on peut arriver à une très grande pureté du produit de départ 1. Tous les isomères sont donc formés à partir de ce produit.

En choisissant un support et une phase stationnaire optiquement inactifs (support : Chromosorb W; phase stationnaire Carbowax 6000 à 10%), on peut être sûr que les composés présents en leur forme DL ne se sépareront pas, au cours de la chromatographie en phase gazeuse, en formes D et L, donnant lieu à l'apparition de nouveaux pics.

La chaîne du polyéthylène glycol (PEG = Carbowax) cristallin est présente dans la conformation hélicoïdale; quant à la séquence — COCCOC —, celle-ci se trouve dans la conformation TGT, *trans-gauche-trans* (7-10). A la température de 160 °C que nous avons choisie, la chaîne du PEG est désordonnée, car, en plus de la conformation primitive, d'autres conformations se produisent aussi dans la molécule.

Selon nos calculs, parmi les isomères possibles du phényl-4 amino-dioxanne-1,3, c'est « l'absorption » de ceux, dont la partie dioxanne peut s'approcher le plus de la chaîne du PEG, qui sera la plus durable sur la phase Carbowax. Ce sont donc les amines dans lesquelles le groupe amine et le groupe phényl peuvent occuper les positions équatoriales qui donnent « l'absorption » la plus forte (temps de rétention plus long !), car dans ce cas les chaînes du PEG sont accessibles par les deux faces du cycle de la molécule. Par contre, si le groupe amine occupe une position axiale, elles ne sont accessibles que par une seule face de la molécule.

Conformément aux descriptions de l'invention originale (1), une grande partie du mélange d'amines s'est avérée être du DL-*threo*-phényl-4 amino-5 dioxanne-1,3 (dérivé *cis* 2). Cependant la plupart des isomères obtenus en même temps, apparaissant ailleurs que prévu, a été détectée comme des dérivés inattendus.

Le DL-érythro phényl-4 amino-5 dioxanne-1,3 (dérivé *trans* 4) que nous avons préparé avec un rendement presque quantitatif par l'oxydation de 2 en DL-érythro phényl-4 nitro-5 dioxanne-1,3 (dérivé *trans* 3) et la réduction catalytique de ce dernier, est apparu à l'endroit prévu sur les chromatogrammes. Mais l'intensité de ce pic sur le chromatogramme du mélange d'amines est de beaucoup inférieur à l'intensité du pic qui aurait dû se produire par une réaction de type  $S_N1$ , à côté de la réaction principale du type  $S_N2$  du composé 1, conduisant au produit principal 2.

Au lieu du produit 4, un autre isomère (isomère B) fait son apparition. Le court temps de rétention et toutes les réactions chimiques de cet isomère, dont la quantité est la plus importante parmi les isomères de 2, laissent à conclure que le groupe amine de ce produit est très encombré. Il s'agit probablement de l'isomère DL-phényl-4 amino-4 dioxanne-1,3. La formation de cet isomère (isomère B) s'explique par la naissance au cours de la réaction principale, d'un ion carbonium-5, qui se stabilise sous forme de ce produit, au lieu de se combiner directement avec une molécule d'ammoniaque.

La présence de quelques autres pics de faible intensité, peut être expliquée également par une stabilisation différente de l'ion carbonium-5.

L'appareil utilisé était un chromatographe Pye.Mod.105, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme d'hydrogène. Le gaz vecteur utilisé était l'azote.

(1) C. F. Boehringer et Soehne G.m.b.H., Brevet anglais 741.711 du 7 décembre 1955; C.A., 51, p. 5830 i.

(2) M. Karpaty, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 1731.

(3) M. Karpaty, M. Hellin, M. Davidson et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 1736.

(4) C. Bocard, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 163.

(5) C. Bocard, M. Hellin, M. Davidson et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 490.

(6) C. Bocard, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 877.

(7) J. L. Koenig et A. C. Angood, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, 1970, 8, 1787.

(8) H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara et S. Murahashi, *Makromol. Chem.*, 1964, 73, 109.

(9) T. Miyazawa, *J. Chem. Phys.*, 1961, 35, 693.

(10) H. Matsuura et T. Miyazawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1968, 41, 1798.

(Institut de Chimie Générale et Analytique, Université Polytechnique, Budapest, Hongrie).

**6. Céto-nucléosides intermédiaires synthétiques de nouveaux antibiotiques. Comparaison de l'activité biologique des dérivés obtenus, par Mmes F. Leclercq, T. Halmos, MM. J. Herscovici, M. Bessodes et K. Antonakis.**

De nouveaux antibiotiques ont été obtenus à partir du 2'- et de 4'-céto-hexosyl purines récemment synthétisées. En particulier des réactions d'addition nucléophile et d'estérification ont abouti à des nucléosides à sucre ramifié et à des céto-nucléosides  $\alpha,\beta$ -insaturés qui inhibent fortement la croissance, d'une part des cellules cancéreuses KB et, d'autre part de certaines bactéries. Une étude comparative sur l'activité biologique de ces nouvelles structures est présentée ainsi que les premiers résultats des recherches sur le mécanisme d'action de ces molécules au niveau cellulaire.

(Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer, C.N.R.S., 94800 Villejuif).

**7. Analogues hémisynthétiques des kanamycines, par M. J. B. Chazan.**

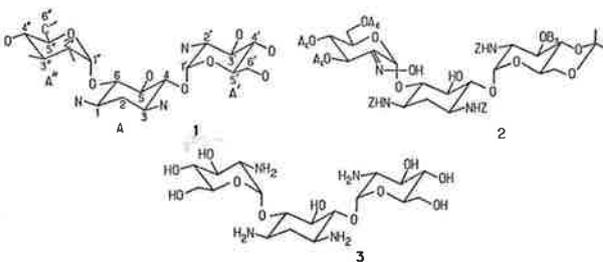
On peut réaliser une synthèse de kanamycines modifiées dans le cycle A'', 1, à partir de fragments disaccharidiques issus des antibiotiques de la série paromomycine-néomycine, de moindre valeur. La synthèse de ce type d'analogues repose sur la possibilité de réaliser de façon stéréospécifique une  $\alpha$ -glycosidation.

La paromamine avait été utilisée en 1969 par S. Umezawa, pour une synthèse de la kanamycine C. Nous avons préparé des isomères des kanamycines naturelles en utilisant d'une part la séquence de protections décrite par Umezawa, et d'autre part la glycosidation de Lemieux, qui présentait l'avantage d'une très bonne stéréospécificité (surclassant nettement Koenigs-Knorr dans certains cas) et conduisait directement à des glucosamines potentiellement intéressantes sur le plan pharmacologique.

La mise au point des conditions expérimentales s'est révélée délicate, tant au stade de la glycosidation, qu'à celui de la réduction de l' $\alpha$ -oximino glycoside, 2. Nous avons porté à plus de 50 % le rendement de la glycosidation du diol intermédiaire par le dérivé chloronitrosé du triacétyl-D-glucal; au stade suivant on obtient après déprotection un mélange des amines épimères en 2''.

L'application au L-glucal de la même suite de réactions permet de simplifier la recherche de preuves de structure, puisque des deux amines obtenues au stade final, l'une présente les caractères d'un composé méso, 3, possédant les mêmes éléments de symétrie que la désoxy-streptomine. La structure des analogues étudiés est confirmée par la synthèse univoque du produit de dégradation, et par l'analyse physique (spectres de masse et R.M.N.).

**Kanamycines**



(Centre de recherches Roussel-Uclaf, 102, route de Noisy, 93230 Romainville).

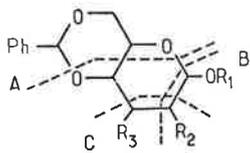
**8. Progrès récents en résonance magnétique nucléaire du  $^{13}C$  dans le domaine des hydrates de carbone, par Mlle A. M. Sepulchre, MM. G. Lukacs et S. D. Gero.**

La R.M.N. du  $^{13}C$  en abondance naturelle, est devenue très rapidement, grâce à l'exceptionnelle sensibilité de ce noyau à l'environnement, une méthode physico-chimique très puissante en analyse structurale et conformationnelle des produits naturels et apparentés. Après un bref rappel des généralités, les variations de déplacement chimique du carbone induites par des modifications configurationnelles

(observées par différents groupes sur les monosaccharides et certains de leurs dérivés) seront illustrées par l'étude d'une série de composés O-benzylidène-4,6 aldohexopyranosides de méthyle.

Dans le domaine des hydrates de carbone, la R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  apparaît comme une méthode de choix pour l'étude de nombreux problèmes. Certains d'entre eux : nature et configuration de la liaison glycosidique des polysaccharides, structure des antibiotiques du type aminocyclitol glycosidiques, détermination de la configuration d'un centre quaternaire et structure d'un dérivé fluoré, seront discutés. (Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette).

10. *Spectrométrie de masse de benzylidène-acétals d'hexopyranosides*, par MM. C. Bosso, J. Defaye, A. Gabelle et J. Ulrich. La fragmentation en impact électronique, basse résolution, est rapportée pour 25 benzylidène-acétals d'hexopyranosides, diversement substitués ou modifiés, appartenant à la série *gluco*, *galacto*, *allo* et *gulo*. Des méthodes d'accès aisées à ces dérivés sont décrites. Indépendamment de l'ion moléculaire ( $M^+$ ) et de l'ion  $M^+ - 1$  présents dans l'ensemble des cas, on note des fragmentations A (*m/e* 149 et  $M^+ - 1$ ); Chizhov et al., *Carbohydr. Res.*, 1968, 6, 138), B et C dont l'intensité est fonction de la substitution ou de la fonctionnalisation du reste de la molécule. Les variations dans la proportion de certains fragments sont rationalisées sur la base de considérations conventionnelles de stabilité d'ions carbonium et permettent, dans la majorité des cas, l'assignation des substitutions sur des systèmes du type trioxa-1,3,6 bicyclo[4.4.0]decane. Les limitations de la méthode seront discutées.



(Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S. Grenoble, et Division chimie, D.C.A., Centre d'Études Nucléaires de Grenoble).

11. *Adaptation du dosage automatique des oses et oligosides par l'orcinol sulfurique : conditions d'applications aux extraits végétaux*, par Mme M.-T. Tollier et M. J.-P. Robin.

La méthode de dosage colorimétrique des glucides totaux par l'orcinol sulfurique a fait l'objet de nombreux travaux. Toutefois son automatisation a surtout été utilisée comme moyen de détection chromatographique des glucides en sortie de colonne et elle a été très peu utilisée en tant que méthode de dosage direct des sucres.

Dans le présent exposé, les auteurs décrivent le manifold utilisé et le protocole opératoire du dosage des glucides totaux, en particulier oses et oligosides neutres, à l'aide de l'autoanalyseur Technicon. Les avantages et les inconvénients de cette technique, ainsi que les modalités d'applications aux extraits végétaux sont également discutés.

(I.N.R.A., Station de biochimie et physico-chimie des céréales, au C.E.R.D.I.A., 91305 Massy).

12. *B-Pumilus  $\beta$ -D-xylosidase. Evidence for the presence of a sulfhydryl group at the active site of the enzyme*, by MM. E. Saman, M. Claeysens, H. Kersters-Hilderson and C. K. de Bruyne.

This communication reports on a study of the action of a  $\beta$ -D-xylosidase from *B-Pumilus*. Amino acid analysis and titration with sulfhydryl reagents revealed the importance of one sulfhydryl group per monomer unit, for the catalytic activity of the enzyme.

This single thiol group readily reacts with various sulfhydryl reagents, whereas two further thiol residues are modified only in denaturing conditions. This work presents some kinetic evidence for the importance of the exposed sulfhydryl group since blocking with Ellman reagent results in complete inactivation.

Protection by substrate analogues enables us to conclude, this cysteine residue is located near the active site.

(Université d'État de Gand, Ledeganckstraat 35, 9000 Gand, Belgique).

13. *Méthode d'analyse structurale des  $\alpha$ -1,4 et  $\alpha$ -1,6 glucanes combinant l'hydrolyse acide ménagée, l'action d'enzymes spécifiques et la chromatographie de perméation : application à l'étude de la structure de l'amylopectine*,

par M. J.-P. Robin et Mlle C. Mercier.

Les  $\alpha$ -1,4 et  $\alpha$ -1,6 glucanes comme l'amylopectine, le glycogène, le pullulane, les dextrines, peuvent subir une hydrolyse spécifique par les enzymes suivantes, suffisamment purifiées :

a. la  $\beta$ -amylase de patate douce, spécifique de la liaison  $\alpha$ -1,4, libérant le maltose à partir des extrémités non réductrices et laissant un résidu appelé  $\beta$ -dextrine limite ;

b. les diverses enzymes déramifiantes d'origine microbienne telles que la pullulanase d'*Enterobacter aerogenes* hydrolysant spécifiquement les liaisons de ramification  $\alpha$ -1,6, en libérant des chaînes linéaires et, suivant la nature de l'enzyme et du substrat utilisés, un résidu non déramifié ;

c. l'amyloglucosidase ou glucoamylase ou encore  $\gamma$ -amylase, enzyme

d'origine bactérienne ou fongique, spécifique des liaisons  $\alpha$ -1,4 et  $\alpha$ -1,6 et libérant du glucose.

La méthode enzymatique d'étude de la structure des  $\alpha$ -1,4 et  $\alpha$ -1,6-glucanes consiste à fractionner et à identifier (degré de linéarité des chaînes, D.P.) par chromatographie de perméation sur une colonne de Séphadex G-50, les produits obtenus d'une part par la déramification directe à l'aide de la pullulanase qui transforme l' $\alpha$ -glucane en ses chaînons constitutifs dont la linéarité est vérifiée par une  $\beta$ -amylolyse ultérieure, d'autre part par l'action de cette pullulanase sur la  $\beta$ -dextrine limite résultant d'une  $\beta$ -amylolyse préliminaire qui réduit les chaînons externes à des résidus maltose-maltotriose permettant de les caractériser.

L'analyse des profils d'éluion obtenus après fractionnement du matériel glucidique libéré dans chacune des actions enzymatiques, permet d'avoir une idée de la répartition quantitative et qualitative (D.P.) entre les chaînes internes et externes de l' $\alpha$ -glucane.

Dans le cas où l' $\alpha$ -glucane présente à l'état natif, une structure organisée comme dans l'amidon par exemple où coexistent des zones « amorphes » et des zones « cristallines », un traitement préalable d'hydrolyse acide ménagée, en phase hétérogène, permet, par la même méthode d'analyse d'obtenir des renseignements supplémentaires sur la structure de l' $\alpha$ -glucane.

C'est cette méthode que nous avons appliquée au cas particulier de l'amidon de maïs cireux ne contenant que de l'amylopectine, et à ses résidus d'hydrolyse acide ménagée ; elle nous a permis, entre autres, d'aboutir à un schéma de structure de la macromolécule d'amylopectine.

(I.N.R.A., Station de biochimie et physico-chimie des céréales, au C.E.R.D.I.A., 91305 Massy).

14. *The specificity of D-galactose oxidase*, by M. R. J. Sturgeon.

D-galactose oxidase (E.C. 1.1.3.9.) has been reported to catalyze the oxidation of D-galactopyranose by molecular oxygen with the production of the corresponding D-galacto-hexodialdose (1). This reaction has been widely used in the modification of the non-reducing terminal D-galactose units of oligosaccharides, polysaccharides (2), glycoproteins (3) and glycolipids (4). A reduction of these modified polymers using  $\text{NaB}^{[3]\text{H}}_4$  has been used frequently to introduce a label on C-6 of these D-galactose containing polymers, thus enabling further biochemical and chemical studies to be made.

Glycoproteins have been isolated and purified from the cell walls of *Pythomyces chartarum*, and one of which contains D-galactofuranose residues. Evidence has been obtained to show that the majority of these residues occur in non-reducing terminal positions, and that the glycoprotein molecule is oxidised by D-galactose oxidase preparations. That C-6 of the D-galactofuranose residues is involved in this reaction, has been conclusively proved by reduction of the oxidasetreated glycoprotein with  $\text{NaB}^{[3]\text{H}}_4$  followed by isolation of the glycoprotein which has the label in the D-galactose unit. Degradation studies using periodate oxidation techniques and the isolation of  $\text{C}^{[3]\text{H}}_2\text{O}$  as its derivative, have shown that this label is in fact on C-6 of these D-galactofuranose residues.

(1) G. Avigad, D. Amaral, C. Asenio and B. L. Horecker, *J. Biol. Chem.*, 1962, 237, 2736.

(2) J. K. Rogers and N. S. Thompson, *Carbohydrate Res.*, 1968, 7, 66.

(3) C. G. Gahmberg and S. Hakamori, *J. Biol. Chem.*, 1973, 248, 4311.

(4) M. W. Ho, *Biochem. J.*, 1973, 133, 1. (Heriot-Watt University, Dept. of Brewing and Biol. Sciences).

15. *Étude comparative des copules glucidiques de glycoprotéines de structure de peaux de souris de deux souches isogéniques C 3 H et C 57 Black*,

par M. C. Sépulchre.

Pour vérifier s'il existait une spécificité d'espèce au niveau des copules glucidiques des glycoprotéines de structure, a été effectuée une étude comparative de la composition de ces dernières, isolées à partir de peaux de souris de deux souches isogéniques C 3 H et C 57 Black. Les glycoprotéines de structure forment un complexe avec le collagène, ce qui rend très difficile leur séparation à l'état natif ; même une électrofocalisation préparative effectuée en milieu urée 6 M après alkylation ne permet pas de les isoler. La seule méthode qui jusqu'à présent ait donné des résultats quant à un isolement de ces macromolécules est une solubilisation du collagène par l'acide trichloracétique puis une séparation des glycoprotéines de structure par électrofocalisation préparative. L'utilisation de l'acide trichloracétique dénature cependant partiellement les copules glucidiques, ce qui ne permet plus une étude comparative exacte de ces dernières. Aussi, notre étude a été effectuée à partir de glycopeptides obtenus après digestion exhaustive par la collagénase et la pronase de la fraction de peau soluble dans l'urée 6 M. Les glycopeptides obtenus après digestions répétées et précipitation par l'éthanol absolu ont été séparés par une série de chromatographies d'exclusion. Les glycopeptides à copules glucidiques de type hétérosaccharidiques propres aux glycoprotéines de structure ont ensuite été soumis à une électrophorèse préparative pour obtenir des fractions parfaitement homogènes et l'étude de la composition en hexoses de ces fractions a été effectuée.

(Laboratoire de biochimie du tissu conjonctif, Faculté de Médecine, Université Paris-Val-de-Marne, 6, rue du Général-Sarrail, 94000 Créteil).

16. *Étude des lipopolysaccharides de souches sauvage et mutante thermosensibles d'Escherichia coli K 12,*  
par Mme M. Bruneteau et M. G. Michel.

Les lipopolysaccharides (LPS) extraits de la paroi cellulaire de la souche sauvage *E. coli* K 12 CR 34, de la souche CR 341, issue de la précédente par deux mutations successives et des souches mutantes thermosensibles CR 34 T 46, T 26, CR 341 T 5 ont été étudiés. Ils contiennent les constituants suivants : glucose, galactose, L-glycéro-D-manno-heptose, KDO, glucosamine et lipide A.

Ces différentes souches ne possèdent pas de chaînes O-spécifiques, elles représentent des formes R contenant seulement la fraction polysaccharidique du noyau. Ce noyau renferme galactose, glucose et heptose, il ne contient pas de glucosamine.

L'immunoélectrophorèse et la diffusion sur agar selon Outcherlony ont montré que ces LPS étaient des antigènes immunologiquement purs.

Les réactions croisées observées dans les études sérologiques d'hémagglutination et d'inhibition de l'hémagglutination indiquent une certaine similitude structurale entre ces différents LPS. Toutefois l'analyse quantitative révèle des différences dans les rapports molaires entre galactose, glucose et heptose. Ces rapports sont pour la souche sauvage CR 34 Gal : Glu : Hep : 1 : 3 : 6, pour le mutant CR 34 T 46 Gal : Glu : Hep : 1 : 2 : 3 et pour le mutant CR 341 Gal : Glu : Hep : 1 : 1 : 3.

Il semble par conséquent que la mutation entraîne des différences de structure dans le noyau des lipopolysaccharides.

(Laboratoire de chimie biologique, Université Claude-Bernard, Lyon I, 43, boulevard du 11-novembre-1918, 69621 Villeurbanne).

17. *Structure minimale nécessaire à l'activité immuno-adjuvante de fragments de peptidoglycanes bactériens,*  
par MM. A. Adam, F. Ellouz et R. Ciorbaru.

Les recherches que nous avons menées au cours des dernières années pour identifier la fraction de la cellule mycobactérienne responsable de l'activité biologique de l'adjuvant de Freund, nous ont permis de démontrer tout d'abord que c'est la paroi qui est le support de cette activité. La digestion de cette paroi par le lysozyme conduit à des substances hydrosolubles qui remplacent avantageusement les mycobactéries entières : elles sont plus actives et sont dénuées de toxicité.

Le fractionnement de ces substances hydrosolubles a permis de montrer que l'activité adjuvante est liée au peptidoglycane; nous avons pu isoler la sous-unité monomère de ce peptidoglycane, c'est-à-dire un disaccharide térapeptide (GlcNac — MurNglycol — Ala — Glu — DAP — Ala).

Cette sous-unité est adjuvante et les monomères isolés des parois d'autres souches bactériennes comme par exemple *E. coli* possèdent la même propriété.

L'élimination progressive des divers constituants de ce disaccharide peptide nous a permis de déterminer quelle est la structure minimale possédant encore une activité adjuvante. Cette structure a été confirmée par synthèse organique. Cette fraction peut être obtenue marquée par  $^{14}\text{C}$  ou  $^3\text{H}$ , elle sera très précieuse pour l'étude du mécanisme d'action des adjuvants.

(Institut de Biochimie, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay).

18. *Isolement et structure de fragments de peptidoglycane bactérien obtenus par action de l'endolysine du phage  $\lambda$  ou Vi II et comprenant des résidus d'acide anhydro 1,6-N-acétylmuramique,*  
par M. J. van Heijenoort et Mme A. Taylor.

L'hydrolyse du peptidoglycane pariétal de *Escherichia coli* ou de *Salmonella typhi* par des préparations partiellement purifiées de l'activité bactériolytique présente dans les lysats des phages  $\lambda$  et Vi II conduit à des fragments de faible poids moléculaire dépourvus de tout pouvoir réducteur. La structure des deux principaux fragments obtenus par cette dégradation enzymatique a été déterminée (spectrométrie de masse et comparaison avec un produit de synthèse). Dans chaque cas, l'absence de pouvoir réducteur s'explique par la présence d'un résidu d'acide 1,6-anhydro-N-acétylmuramique à l'extrémité normalement réductrice des fragments de peptidoglycane. Par ailleurs, ces fragments sont également dépourvus de liaisons peptidiques de pontage D-alanyl-(D)-meso-diamino-pimétyl. Ces résultats montrent que les préparations partiellement purifiées de l'endolysine des phages  $\lambda$  et Vi II renferment au moins deux activités hydrolytiques de spécificités différentes : une peptidase responsable de la scission des liaisons peptidiques de pontage et une nouvelle espèce de N-acétylmuramidase qui provoque non seulement la rupture des liaisons  $\beta$  1  $\rightarrow$  4 dans la partie osidique du peptidoglycane mais catalyse aussi une deshydratation avec la formation de résidus d'acide anhydro 1,6-N-acétylmuramique.

(Institut de Biochimie, Université Paris-Sud, 91405 Orsay).

19. *Synthèse et applications du tri-O-benzyl-D-glucal,*  
par MM. P. Boullanger, J. C. Martin et G. Descotes.

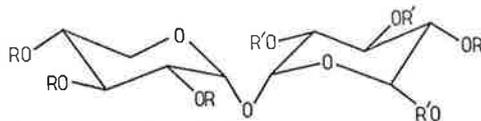
La synthèse du tri-O-benzyl-D-glucal a été réalisée par deux voies, soit à partir de l'acétobromoglucose, soit à partir du tri-O-acétyl-D-glucal. La structure de ce dérivé a été précisée par R.M.N. à 100 MHz et une étude comparative des déplacements chimiques induits par les lanthanides pour le tri-O-acétyl-D-glucal et le tri-O-benzyl-D-glucal a été réalisée.

Diverses réactions servant à la synthèse de C-glycosides à partir du tri-O-benzyl-D-glucal seront décrites.

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

20. *Dérivés asymétriques du tréhalose. Synthèse, structure, conformation et affinité tréhalasique de l' $\alpha$ -D-xylopyranosyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside et de disaccharides asymétriques apparentés,*  
par MM. E. R. Bar, J. Defaye, H. Driguez et D. Robic.

Une réaction du type Koenigs-Knorr entre le tri-O-benzyl-2,3,4-bromo-1 désoxy-1 D-xylopyranose et le tétra-O-acétyl-2,3,4,6 D-glucopyranose dans le nitrométhane-benzène (1 : 1, v/v) en présence de cyanure mercurique et de bromure mercurique conduit avec un rendement de 40% au disaccharide asymétrique  $\alpha, \alpha$  1



1 R = PhCH<sub>2</sub>, R' = CH<sub>3</sub>CO  
2 R = R' = H

Une tentative de couplage inverse entre le tétra-O-benzyl-2,3,4,6-bromo-1 désoxy-1 D-glucopyranose et le tri-O-acétyl-2,3,4 D-xylopyranose n'a pas, par contre, conduit au résultat identique attendu. La portée de ce type de réaction pour la synthèse de disaccharides liés  $\alpha$ -1,  $\alpha$ -1 sera discutée en fonction de ces résultats et d'autres méthodes de synthèse de *cis*-glycosides. L'utilisation des  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$  (R.M.N.) pour l'étude structurale et conformationnelle du disaccharide déprotégé 2 (F 118-123°,  $[\alpha]_D + 149^\circ$ , c 0,7 eau; cf méthode enzymatique de synthèse, E. Belocopitow, L. R. Marechal et E. G. Gros, *Carbohydr. Res.*, 1971, 79, 268) sera décrite. La synthèse du disaccharide asymétrique  $\alpha$ -D-mannopyranosyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside sera abordée. L'affinité tréhalasique de ces disaccharides, analogues du tréhalose, sera discutée en fonction de résultats antérieurs obtenus avec le 6-désoxy- $\alpha, \alpha$ -tréhalose (E. R. Guilloux, J. Defaye, R. H. Bell et D. Horton, *Carbohydr. Res.*, 1971, 20, 421).

(Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Pharmacie, Paris, et Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S., Grenoble).

21. *Synthèse d'une galactomannane hémisynthétique,*  
par MM. D. Robic et F. Percheron.

La synthèse chimique de polysaccharides s'effectue soit par polymérisation d'un monomère soit par branchement de résidus osidyle sur une chaîne préformée. Suivant ces principes, nous avons synthétisé une galactomannane à partir d'une chaîne de résidus mannopyranosyl liés en  $\beta$  1  $\rightarrow$  4 (mannane de Corozo).

Par une suite de réactions (tritylation, acétylation, hydrogénation catalytique) nous avons pu bloquer les fonctions alcools secondaires et libérer les fonctions alcools primaires des unités mannosyle qui, par condensation avec un orthoester du galactose, donnent un lien osidique  $\beta$  entre les unités galactosyle et mannosyle. (Les galactomannanes naturelles présentent un lien  $\alpha$  entre ces unités).

Pour cette condensation nous avons choisi l'orthoester *t*-butylique du galactose, plus réactif. La condensation s'effectue dans le système solvant-catalyseur : chlorobenzène-perchlorate de lutidinium.

Après désacétylation le produit obtenu est soluble dans l'eau. L'hydrolyse acide totale fournit un rapport galactose-mannose de 3-3,5 pour 10. La perméthylation, suivie de l'hydrolyse, conduit aux dérivés suivants : 2,3,4,6 tétra-O-méthyl galactose, 2,3,4,6 tétra-O-méthyl mannose (faible quantité), 2,3,6 tri-O-méthyl mannose, 2,3 di-O-méthyl mannose, 2,6 di-O-méthyl mannose, et probablement du 3,6 di-O-méthyl mannose en très faible quantité. La présence du 2,6 di-O-méthyl mannose peut s'expliquer par la labilité des groupes acétyle dans ce système solvant, et par la possibilité de migration de ces groupes. Il est à noter qu'une  $\alpha$  galactosidase de luzerne libère une faible quantité de galactose probablement due à la formation de lien  $\alpha$  lors de la condensation.

(Laboratoire de chimie biologique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris).

22. *Fixation de sucres sur les protéines par formation de liaisons glycosylaminiques,*  
par MM. E. Moczar et J. Leboul.

En faisant réagir des glycosylamines sur les groupements carboxyliques des protéines activés par des carbodiimides, nous avons réussi à attacher des oses aux protéines par formation de liaisons glycosylaminiques.

Pour la première série de nos travaux, nous avons choisi le lysozyme comme modèle expérimental. Nous avons préparé du lysozyme substitué par du galactose, du glucose, du mannose ou du lactose, par couplage des glycosylamines correspondantes. La N-acétylglucosamine a également été introduite dans le lysozyme en faisant réagir l'amino-1 acétamido-2 tri-O-acétyl-3,4,6, didésoxy-1,2  $\beta$ -D-glucopyranose avec la protéine activée. Le clivage des groupements O-acétyl a été réalisé par NaOH 0,2-0,4 M à la température ambiante. Pour déterminer les sites préférentiels de fixation des sucres sur la protéine nous avons étudié les peptides tryptiques provenant du lysozyme substitué par la N-acétylglucosamine et par le lactose.

Dans le cas du lactose, la leucyl-lactosylamine provenant de la leucine-C-terminale a été identifiée par comparaison avec le produit synthétique.

Le rendement du couplage semble être dépendant de la vitesse de décomposition des glycosylamines. Cette vitesse atteint son maximum à pH 4,75 qui est en même temps le pH optimum pour la réaction de couplage.

(Laboratoire de biochimie du tissu conjonctif, Faculté de Médecine, Université Paris-Val-de-Marne, 6, rue du Général-Sarrail, 94000 Créteil.)

23. Préparation d'osylphosphates marqués au  $^{14}\text{C}$  grâce à des enzymes de graines,  
par MM. F. Percheron, S. Clermont et M. J. Foglietti.

Les graines possédant, comme polysaccharide de réserve, une galactomannane, présentent, au moment de leur germination, un métabolisme du galactose et du mannose très actif. C'est le cas des graines germées de Fénu-grec, qui renferment deux enzymes permettant de préparer aisément du galactose-1-phosphate et du mannose-1-phosphate radioactifs.

1) Une galactokinase, présente dans la fraction soluble d'un extrait de plantules et cotylédons, réalise le transfert d'un reste orthophosphate de l'ATP, en présence de magnésium, sur le galactose [ $\text{U-}^{14}\text{C}$ ] à pH 7,5. Le rendement en Gal-1-P atteint 70 % en 1,5 h mais la réaction s'arrête car l'osylphosphate formé inhibe la kinase. Le  $\beta$ -mercapto-éthanol est indispensable au maintien de l'activité enzymatique.

2) Une nucléotide pyrophosphatase, présente dans la fraction particulière de l'extrait des plantules et cotylédons, hydrolyse divers nucléoside-pyrophosphate-oses, en libérant l'osylphosphate et le nucléotide correspondant. L'activité la plus intense est observée sur le GDP-mannose; ceci a permis, à partir du GDP-Man [ $\text{U-}^{14}\text{C}$ -Man], de préparer le Man-1-P [ $\text{U-}^{14}\text{C}$ ] de façon quantitative, puisque la totalité du substrat est hydrolysée en 2 h.

La chromatographie sur papier des milieux réactionnels permet de séparer aisément les osylphosphates. Après localisation par autoradiographie, l'élu-tion par l'eau conduit à l'osylphosphate marqué pur, puis les substrats sont employés sans entraîneur.

Le Gal-1-P et le Man-1-P obtenus ont été identifiés par leur hydrolyse par la phosphatase acide de pomme de terre, libérant l'ose radioactif;

leur hydrolyse acide aisée, dans des conditions douces, confirme qu'il s'agit d'esters phosphoriques en position 1 de l'ose;

dans le cas du Gal-1-P, sa transformation en UDP-Gal, grâce à l'UDP-Gal-1-P uridyl transférase, a permis d'assigner à la liaison osidique la configuration  $\alpha$ .

L'action de la nucléotide pyrophosphatase sur d'autres nucléoside-diphosphate-oses permettrait d'obtenir, dans des conditions analogues, d'autres osylphosphates (Glc-1-P, Gal-1-P).

(Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, E.R.A. n° 99 du C.N.R.S.).

26. Diverses formes moléculaires de l'acide sialique urinaire,  
par M. Y. Goussault.

A partir de la fraction urinaire soluble dans l'éthanol à 50 %, les acides sialiques libres et liés sont purifiés par chromatographies diverses : filtration sur gel, échange d'ions, etc...

L'acide sialique lié est libéré par la neuraminidase. Les 2 classes d'acides sialiques, libre et libérée par la neuraminidase, sont purifiées et caractérisées par quelques méthodes physico-chimiques : dosages spécifiques, chromatographie sur papier, spectre infra-rouge.

L'origine de ces acides sialiques chez l'homme est discutée.

(Laboratoire de biochimie, Centre de recherches sur les protéines, Faculté de Médecine Lariboisière Saint-Louis, Paris).

30. Biosynthèse des glycosaminoglycanes dans la paroi artérielle  
par MM. J. Picard, P. Levy et E. Deudon-Vieille.

Les études *in vivo* et *in vitro* soulignent le métabolisme actif des glycosaminoglycanes dans la paroi artérielle. Par fractionnement sub-cellulaire les systèmes enzymatiques assurant la glycosylation des protéoglycanes sont mis en évidence. Dans les membranes rugueuses et lisses ont pu être localisés des  $\beta$ -glucuronyltransférase et N-acétyl-hexosaminyltransférase très actives assurant l'élongation des différents glycosaminoglycanes. En présence des nucléotides sucres appropriés les rendements d'incorporation de l'hexosamine et de l'acide uronique dans les glycosaminoglycanes endogènes peuvent atteindre respectivement 13,4 et 7,6 %.

Les conditions optima d'activité de l'hexosaminyltransférase et de la glucuronyltransférase ont été précisées. Ces enzymes membranaires fonctionnent à un pH optimum de 6,8 et à une température optimum de 30 °C. L'incorporation croît linéairement pendant les 30 premières minutes. Les deux enzymes sont activées par les ions magnésium

et manganèse à la concentration optimale de  $5 \cdot 10^{-3}$  M et font preuve d'une affinité élevée pour les substrats.

L'incorporation des précurseurs glucidiques a été étudiée dans les différentes chaînes des glycosaminoglycanes isolés après protéolyse des protéoglycanes. L'incorporation de l'hexosamine concerne les différents glycosaminoglycanes de l'artère et l'incorporation du glucuronate est observée dans les glucurono et idurono glycosaminoglycanes. Ces incorporations impliquent la présence dans nos fractions membranaires d'épimérasas actives nécessaires à la biosynthèse des glycosaminoglycanes.

Des expériences de chasse isotopique confirment la localisation microsomale des enzymes assurant l'élongation des glycosaminoglycanes dans la paroi artérielle. Par contre les expériences de chasse réalisées avec le PAPS (35 S) suggèrent la diversité des localisations des sulfotransférases, à la fois dans les membranes microsomales mais aussi dans le surnageant cellulaire. L'extractibilité différentielle des protéoglycanes réalisés après ces expériences d'incubation, par des solutions de force ionique croissante, met en évidence l'hétérogénéité métabolique de ces macromolécules.

Ces expériences permettent d'établir une corrélation entre la localisation cellulaire des protéoglycanes et leur comportement métabolique. (Laboratoire de biochimie médicale, Université de Paris VI, U.E.R. Médical Saint-Antoine, 27, rue de Chaligny, 75571 Paris Cedex 12).

31. Localisation intracellulaire de la transglucosylase plaquettaire (E.C. 2.4.1.11.),  
par M. H. Vainer.

Des études précédentes nous ont montré qu'en absence et en présence de glucose-6-phosphate (G 6 P), les deux variantes de la transglucosylase « I », indépendante et « D », dépendante de G 6 P, interviennent dans l'anabolisme du glycogène des plaquettes animales (1) et humaines (2). Dans ce rapport sont exposés les résultats obtenus au cours de l'étude de la localisation intracellulaire de l'enzyme des plaquettes humaines.

L'homogénat plaquettaire (10 % g/v) est préparé à partir de suspensions de plaquettes lavées ( $10^9$  plaquettes  $\text{ml}^{-1}$ ) et est soumis au fractionnement par centrifugation différentielle en milieu isotonique de saccharose et à la sédimentation isopycnique dans un gradient linéaire de densité de saccharose ( $d = 1.04-1.24$ ). L'activité enzymatique est mesurée par la détermination de la vitesse d'incorporation du  $^{14}\text{C}$ -glucose de l'uridine diphosphate glucose dans la chaîne linéaire du glycogène « primer ».

Le fractionnement par centrifugation différentielle a montré que les deux variantes de l'enzyme sont associées aux structures granulaires intracytoplasmiques. La fraction finale qui sédimente à 105 000xg 60 m à 5 °C possède une activité spécifique de 2,5x (variante « I ») et de 9,5x (variante « D ») supérieure à l'A.sp. de l'homogénat d'origine; la récupération varie entre 68-89 % pour l'enzyme et entre 86-105 % pour les protéines par rapport à l'homogénat. La fraction possède également la teneur la plus élevée de glycogène et, dans l'ordre des activités, les suivants enzymes marqueurs : cytochrome oxydase, phosphorilases, bêta glucuronidase, bêta glycérophosphatase acide, ribonucléase acide et N-acétylglucosaminidase; la lactico-déshydrogénase est absente.

Au cours de la sédimentation isopycnique (90 m à 105 000xg à 5 °C) la fraction isolée à  $d = 1.18-1.20$  possède les activités les plus élevées des deux variantes de la transglucosylase en même temps que la plupart des activités enzymatiques satellites sont nettement diminuées; la courbe de distribution du glycogène suit celle de l'enzyme. Les images ultrastructurelles des fractions lavées (examinées après fixation à la glutaraldéhyde-OsO<sub>4</sub> et coloration à l'acétate d'uranyle-citrate de plomb) montrent que la fraction de  $d = 1.18-1.20$  contient des granules, denses et claires, des mitochondries rares et du glycogène; la fraction de  $d = 1.08-1.12$ , qui possède une faible activité transglucosylase, a un aspect plus homogène que la fraction lourde (et que les fractions intermédiaires) et présente en majorité des membranes plasmiques, des rares vésicules et, probablement aussi, des membranes intracellulaires.

Il apparaît ainsi que la transglucosylase des plaquettes, comme aussi celle des autres cellules d'origine animale, est un enzyme à localisation intragranulaire (granules denses et mitochondries) et, peut-être aussi membranaire, ou est transporté au niveau des structures membranaires via « le système de connexion à la surface ». Sa localisation et son étroite association avec le glycogène (glycosomes) sont discutées en rapport avec les activités de synthèse et la physiologie de la plaquette et des populations plaquettaires, à l'état normal et pathologique.

(1) Vainer H. et Wattiaux R., *Nature*, 1968, 217, 951.

(2) Vainer H. et Caen J., *C.R. Acad. Sci.*, 1969, 268, 2158.

(Institut de Recherches sur les Maladies du Sang, Département hémostase, Hôpital Saint-Louis, 75010 Paris).

## B. Journées d'Orsay, 18-20 septembre 1974

- 44 Renseignements divers
- 45 Plan de la Faculté des Sciences d'Orsay
- 46 Programme général des Journées
- 46 Horaire par amphithéâtre
- 49 Tableau synoptique des conférences et communications
- 50 Table des simultanités
- 52 Résumés des conférences
- 52 Résumés des communications

### Renseignements divers

Les Journées de chimie organique 1974 se tiendront, comme les années précédentes, à la Faculté des Sciences d'Orsay, dans les amphithéâtres de mathématiques (bâtiment 428) et G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>, G<sub>4</sub> (bâtiment 450), du mercredi 18 au vendredi 20 septembre. Le secrétariat des Journées se tiendra jusqu'au mardi 17 septembre inclus dans les bureaux de la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, Paris, 5<sup>e</sup> (033.20.78). Pendant la durée des Journées le secrétariat fonctionnera à la Faculté des Sciences d'Orsay, bâtiment 450, tél. : 907.78.21.

Chaque participant inscrit pourra retirer, au secrétariat d'Orsay, un porte-document contenant le programme, la liste des exposants d'ouvrages scientifiques, les dernières informations et une documentation sur l'appareillage scientifique.

Le plan de la Faculté des Sciences d'Orsay se trouve à la page 45.

#### Logement

Le logement est prévu uniquement dans la résidence de Bures-Sud, bâtiment 232.

Le prix du logement sera réglé directement au service de comptabilité de la résidence (13,50 F par nuit par chambre individuelle) ou par chèque au nom de la Société Chimique de France (C.C. Paris, 280-28).

#### Repas

Le petit déjeuner pourra être pris dans la cafeteria de la résidence et sera réglé directement.

Les déjeuners et dîners seront servis par le restaurant de Bures, bâtiment 230 (vente des tickets dans le bâtiment 450; 5 F boisson non comprise). Les cités ne servent pas de repas du soir.

La cafeteria d'Orsay fonctionnera pendant la durée des Journées.

#### Transports

L'ensemble est desservi par la ligne de Sceaux; pour la Faculté des Sciences d'Orsay : gares du Guichet (la plus proche du lieu de la réunion) ou d'Orsay; pour la résidence de Bures : gare de Bures. A Paris, le service s'effectue par la gare de Port-Royal, celle du Luxembourg étant fermée. En effet à partir du 30 juin, et pour une durée de 3 mois environ, le service de la ligne de Sceaux sera interrompu entre les stations « Luxembourg » et « Port-Royal ». Cet arrêt du trafic est rendu nécessaire par les travaux de prolongement de cette ligne jusqu'au Châtelet, dont la mise en service doit avoir lieu en 1978.

Pour assurer le transport des voyageurs sur la section fermée à l'exploitation, la ligne d'autobus 81 est prolongée de son terminus actuel de la gare du Luxembourg à la station « Port-Royal ». En outre, la ligne 38 est renforcée par un service spécial de navettes entre les deux stations. Ce service spécial est assuré de 5 h 21 à 0 h 56, au départ de « Port-Royal », et de 5 h 25 à 1 h au départ de « Luxembourg ». La correspondance est assurée avec tous les trains (intervalle de 1 à 8 minutes). Entre les deux stations, les voyageurs doivent oblitérer, à leur montée en voiture, le titre de transport valable pour la ligne de Sceaux avec, éventuellement, celui valable pour le parcours au-delà de « Luxembourg ».

La S.N.C.F. accorde une réduction de 20 % (tarif congrès) aux participants des journées de chimie organique de septembre.

Les participants qui désirent bénéficier de cette disposition devront se procurer auprès du secrétariat (Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, Paris, 5<sup>e</sup>), un fichet spécial de la S.N.C.F. (portant leur nom, leur adresse et le timbre des journées de chimie organique) avant de prendre leur billet.

Pour faciliter le travail du secrétariat, prière de joindre une enveloppe timbrée pour la réponse.

La validité s'étend du 5<sup>e</sup> jour précédant la manifestation au 5<sup>e</sup> jour suivant la clôture de celle-ci.

#### Projections

Les clichés utilisés lors des communications auront obligatoirement le format 24 × 36 (sous monture 5 × 5).

#### Exposition

Une exposition d'ouvrages scientifiques et techniques se tiendra dans les salles proches des amphithéâtres où se dérouleront les communications.

#### Comité d'organisation des Journées

M. J. Rigaudy, Président de la Division.

MM. J. C. Depezey, F. Leyendecker, M. Maumy, Secrétaires.

# Compléments à l'édition française des règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

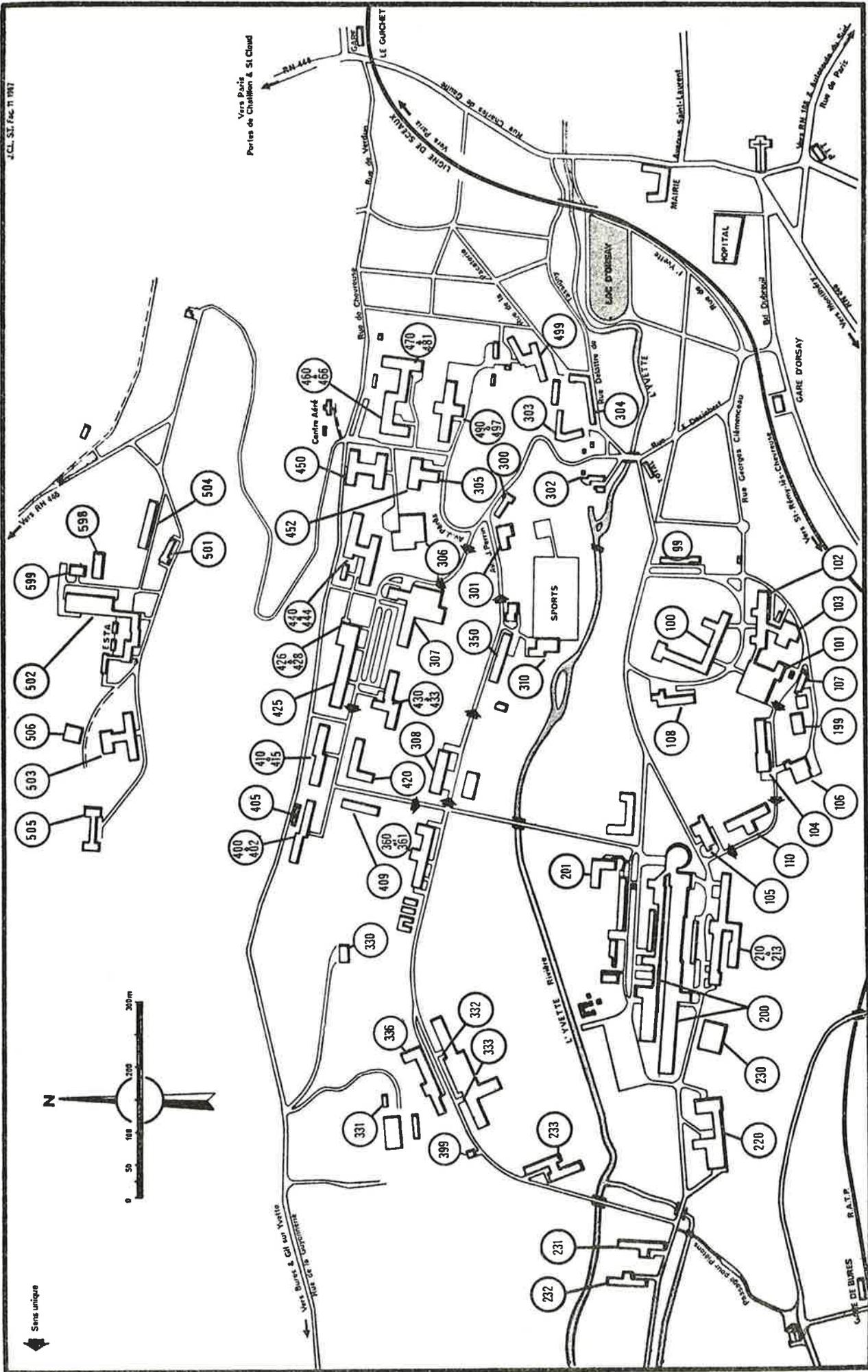
Un fascicule de 48 pages détachables imprimées recto uniquement,  
édité par la Société Chimique de France

Membres de la S.C.F. : 15 F.

Non membres de la S.C.F. : 20 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Il ne sera pas délivré de facture.



Plan de la Faculté des Sciences d'Orsay

- 428 amphithéâtre de mathématiques
- 450 amphithéâtres G1, G2, G3, G4, secrétariat.
- 306 cafétéria d'Orsay.
- 232 résidence universitaire de Bures-sud.

## Programme général des Journées

### Mercredi 18 septembre

9 h 15, Conférence de M. G. Nominé (Directeur des recherches chimiques de Roussel-Uclaf) : *Synthèse organique et progrès thérapeutique.*  
10 h 40, Séances de communications.  
14 h 30, Séances de communications.  
16 h 45, Conférence de M. G. Quinkert (Université de Francfort-sur-le-Main) : *Comments on practical use of and principal problems in photochemistry.*

### Jeudi 19 septembre

9 h 15, Conférence de M. J. K. Kochi (Indiana University, Bloomington) : *Mechanistic studies of the coupling of alkyl groups via organocopper, silver and gold intermediates.*  
10 h 40, Séances de communications.  
14 h 10, Séances de communications.  
16 h 45, Conférence de M. B. Belleau (McGill University, Canada) : *Synthèse totale et relations activité-structure dans le domaine des analgésiques non morphiniques.*

### Vendredi 20 septembre

9 h 15, Conférence de M. G. Cauquis (C.E.N. de Grenoble) : *L'électrochimie des composés organiques: un bilan et quelques résultats récents.*  
10 h 40, Séances de communications.  
14 h 10, Séances de communications.  
16 h 45, Conférence de M. G. Stork (Columbia University, New York) : *Enolates lithiés en synthèse régiospécifique.*

Un tableau synoptique des conférences et communications se trouve page 49.

## Horaire par amphithéâtre

### Mercredi 18 septembre

#### Amphithéâtre de mathématiques

9 h 15, Conférence de M. G. Nominé (Directeur des recherches chimiques de Roussel-Uclaf) : *Synthèse organique et progrès thérapeutique.*

#### Amphithéâtre G<sub>1</sub>

##### Mécanismes de réactions

10 h 40, (1) M. M. Santelli : *Transposition bis-homoallylique.*  
11 h 20, (2) MM. Y. Jasar et M. Gaudry, Mlle A. Marquet : *Sur une méthode commode de mesure des effets isotopiques dans les réactions mettant en jeu l'énolisation des cétones.*  
11 h 40, (3) MM. A. Cornélis et P. Laszlo : *Cycloadditions entre le dicyclopropyl-6,6-fulvène et le tétracyanoéthylène.*

##### Photochimie

14 h 30, (4) MM. J. C. Gramain, R. Remuson et Y. Troin : *Une nouvelle réaction d'oxydation photochimique d'amides et de lactames.*  
14 h 50, (5) Mmes F. Khuong-Huu, D. Herlem, MM. J. Santamaria et Y. Hubert-Brierre : *Oxydation photosensibilisée d'amines tertiaires et d'alcaloïdes. Mise en évidence de la formation intermédiaire d'ions ammoniums. Préparation photochimique d' $\alpha$ -amino-nitriles.*  
15 h 10, (6) MM. P. Chaquin, B. Furth et J. Kossanyi : *Réactivité des états singulet et triplet excités des acétyl-2 dihydro-2,3 4H pyrannes.*  
15 h 30, (7) MM. B. Furth et J. Kossanyi : *Photochimie des composés carbonylés. Participation des états excités singulet et triplet dans la formation préférentielle de cyclobutanols.*  
15 h 50, (8) MM. A. Castellan, H. Bouas-Laurent, G. Dumartin et R. Lapouyade : *Étude du mécanisme de la photodimérisation de l'acénaphthylène et du cyano-1 acénaphthylène.*  
16 h 10, (9) MM. G. Vermeersch, N. Febvay, S. Caplain et A. Lablache-Combiere : *Étude par C.I.D.N.P. de réactions photochimiques de l'acridine avec divers solvants hydrogènes.*

#### Amphithéâtre G<sub>2</sub>

##### Organométalliques

10 h 40, (10) Mme P. Battioni et M. P. Cadiot : *Addition de réactifs de Grignard au diphénylbutadiyne catalysée par des complexes du nickel.*

11 heures, (11) Mme J. Collin, M. C. Charrier, Mme M. Savignac, Mlle P. Lambert et M. P. Cadiot : *Action de quelques réactifs nucléophiles sur des complexes  $\sigma$ -pro-pargyliques du molybdène.*  
11 h 20, (12) MM. J. C. Chottard, E. Mulliez, J. P. Girault et D. Mansuy : *Complexes plans-carrés du platine (II) porteurs de macroligands bidentés en positions trans.*  
11 h 40, (13) MM. D. Mansuy, J. C. Chottard et J. F. Bartoli : *Coupage de liaisons Si—C par des complexes du platine (II).*  
12 heures, (14) MM. G. Simonneaux, A. Meyer et G. Jaouen : *Activité optique liée à une chiralité centrée sur un atome de chrome (Cr<sup>o</sup>).*  
14 h 30, (15) MM. G. Boireau et J. L. Namy : *Sur l'ouverture et la réduction d'un époxyde par un magnésien non solvaté: le di-s-butylmagnésium.*  
14 h 50, (16) MM. R. Couffignal et M. Gaudemar : *Préparation et réactivité des organozinciques issus des  $\gamma$ -bromo sénécoïates d'éthyle et d'isopropyle.*  
15 h 10, (17) Mlle M. T. Bertrand, M. G. Courtois et Mme L. Miginiac : *Réaction d'addition d'organozinciques fonctionnels sur les composés acétyléniques.*  
15 h 30, (18) MM. J. Normant, A. Alexakis, G. Cahiez et J. Villieras : *Régiosélectivité observée lors de l'addition d'organo-cuivreux R—Cu sur des composés acétyléniques vrais portant par ailleurs un groupe fonctionnel.*  
15 h 50, (19) M. J. Berlan, Mlle M. L. Capmau et M. W. Chodkiewicz : *Réaction des oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,1) phosphines avec le diméthylcuprate de lithium.*

#### Amphithéâtre G<sub>3</sub>

##### Chimie organique biologique

10 h 40, (20) Mlle M. Dvolaitzky, Mme C. Taupin et M. F. Poldy : *Un modèle simple de bicouche membranaire: un cristal liquide smectique B.*  
11 heures, (21) MM. J. F. Pilichowski et J. Lhomme : *Sultones bicycliques: synthèse et réactivité.*  
11 h 20, (22) MM. A. Kergomard, Le Quang Xang et F. Renard : *Inhibition par le substrat dans la mutarotation du tétraméthylglucose.*  
11 h 40, (23) M. Huynh-Dinh T., Mmes A. Kolb, G. Gouyette et M. J. Igolen : *Synthèse de C-nucléosides. Pyrazolo-pyrimidines substituées en position 2 par un ribose.*  
12 heures, (24) M. J. Cadet : *Préparation par synthèse directe et étude conformationnelle des anomères  $\alpha$  et  $\beta$  du (désoxy-2-D-érythro-pentofurannosyl)-1 méthyl-6 uracile.*

##### Stéréochimie

14 h 30, (25) M. A. Pontier, Mlle J. Soulié et M. P. Cadiot : *Borates et boronates cycliques: mise en évidence d'un équilibre conformationnel.*  
14 h 50, (26) M. R. Lett et Mlle A. Marquet : *Étude stéréochimique de sulfoxydes  $\alpha$ -lithiés par R.M.N.*  
15 h 10, (27) Mme M. F. Grenier-Loustalot, MM. F. Metras et J. Petrisans : *Effet conformationnel stéréoelectronique d'un halogène en position 3.*  
15 h 30, (28) MM. L. Pizzala, J. P. Zahra et G. Pouzard : *Temps de relaxations longitudinaux des protons: un nouvel outil pour la chimie organique structurale.*  
15 h 50, (29) MM. J. P. Aycard, R. Lafrance et H. Bodot : *Interactions gauches et hétérogénéités conformationnelles des t-butyl-3 X-4 Y-1 cyclohexènes (étude R.M.N. de molécules deutériées; X = COOCH<sub>3</sub> et CN; Y = H, OCOCH<sub>3</sub>).*  
16 h 10, (30) Mlle S. Rebuffat, MM. D. Davoust, M. Giraud et D. Molho :  
a) *Application des déplacements paramagnétiques induits par Pr(fod)<sub>3</sub> des esters méthyliques des acides méthyl-4 phényl-5 pentadiène-2 cis, 4 trans oïques et -2 trans, 4 trans oïques.*  
b) *Induction de déplacements paramagnétiques dans le spectre R.M.N. de composés acides par le chlorure de praséodyme, en milieu polaire: application à la détermination de structure de deux acides-esters isomères Z et E.*

#### Amphithéâtre G<sub>4</sub>

##### Synthèse

10 h 40, (31) MM. A. Picot et X. Lusinchi : *Oxydation des amines tertiaires hétérocycliques par le brome en milieu alcalin.*  
11 heures, (32) MM. C. Monneret, P. Choay et Q. Khuong-Huu : *Nouvelle voie d'accès aux 4 H dihydro-5,6 oxazine-1,3.*  
11 h 20, (33) MM. P. Geneste, P. Herrmann, J. M. Kamenka et A. Pons : *Nouvelle voie d'accès aux dérivés des phényl-1 cyclohexyl amines substituées.*  
11 h 40, (34) MM. F. Texier, J. Bourgeois et F. Tonnard : *Substitution nucléophile en série méthacrylique. Activité dipolario-phile des énamines et éthers obtenus, vis-à-vis des azides; essai d'interprétation théorique.*

12 heures, (35) MM. L. Toupet et R. Carrié :  
*Réactions de méthylènes cyclopropènes avec les ylures d'azométhine et les ylures de nitrile. Synthèse de quelques hétérocycles.*

#### Synthèse. Hétérocycles

14 h 30, (36) MM. P. Picard, D. Leclercq, J. P. Bats et J. Moulines :  
*Cyclisation de mono- et ditosylates de dioles-1,5 en milieu HMPT; application à la préparation de tétrahydropyranes.*

14 h 50, (37) Mme C. Ruppert, MM. A. Thiriet, N. Lionnard et J. Lematre :

*Réaction entre  $\beta$ -cétonitriles et dérivés de l'hydrazine, synthèse générale et mécanisme des réactions.*

15 h 10, (38) MM. B. S. Kirkiacharian, G. H. Elia et H. Chidiac :  
*Hydroborations : nouvelles synthèses de chromanones, de chromones et d'isoflavones naturelles.*

15 h 30, (39) M. B. S. Kirkiacharian, Mlle D. Billet, Mmes M. Durgeat, S. Heitz et M. M. S. Adjanba :

*Nouvelle synthèse de la ( $\pm$ ) triméthylbraziline.*

15 h 50, (40) MM. M. Maguet, P. Appriou, Y. Poirier, F. Garnier et R. Guglielmetti :

*Nouveaux spiropyraniques obtenus en série hétérocyclique non condensée. dérivés des noyaux  $\Delta$ -2 thiazoline et dithiole-1,3.*

16 h 10, (41) MM. P. Appriou, J. Guillerez, F. Garnier et R. Guglielmetti :

*Spiropyranes benzoxathioliques photochromes. Nouvelle voie d'accès à ces structures.*

#### Amphithéâtre de mathématiques

16 h 45, Conférence de M. G. Quinkert (Université de Francfort-sur-le-Main) :

*Comments on practical use of and principal problems in photochemistry.*

#### **Jeudi 19 septembre**

#### Amphithéâtre de mathématiques

9 h 15, Conférence de M. J. Kochi (Indiana University, Bloomington) :  
*Mechanistic studies of the coupling of alkyl groups via organocopper, silver and gold intermediates.*

#### Amphithéâtre G<sub>1</sub>

#### Chimie organique biologique (Symposium)

10 h 40, (42) M. G. Branlant :

*Étude de NAD(P)<sup>+</sup> déshydrogénases par des analogues du coenzyme.*

11 h 20, (43) M. A. Crastes de Paulet :

*Étude topologique du site actif des hydroxystéroïde NAD(P) déshydrogénases.*

12 heures, (44) MM. A. Nicolas, J. Bascol et A. Crastes de Paulet :  
*Conversion enzymatique d'époxy-2,3 squalène en cycloarténol par un extrait acellulaire d'*Alnus glutinosa*.*

14 h 10, (45) M. P. Sinaÿ :

*La synthèse chimique des oligosides.*

15 h 10, (46) M. F. Le Goffic :

*La chromatographie d'affinité : progrès récents et applications dans la séparation des enzymes et des ribosomes.*

15 h 50, (47) Mme C. Viger, M. J. C. Tabet et Mlle A. Marquet :  
*Mécanisme de l'isomérisation enzymatique de céto-3,5-stéroïdes en céto-3  $\Delta_4$ . Comportement comparé d'enzymes bactérien et de mammifère.*

16 h 10, (48) M. M. Gaudry et Mlle A. Marquet :

*Étude de l'acétylcoenzyme A carboxylase à l'aide de quelques analogues de la biotine.*

#### Amphithéâtre G<sub>2</sub>

#### Radicaux (Symposium)

10 h 40, (49) M. D. Lefort :

*Réactions de substitution homolytique.*

11 h 20, (50) MM. G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger :

*Les réactions d'hétéroarylation homolytique en série aromatique et hétérocyclique.*

12 heures, (51) MM. J. Y. Godet et M. Pereyre :

*Ouverture des cétones  $\alpha$ -cyclopropaniques par le radical tributylstannyle : une ou deux étapes.*

14 h 10, (52) M. J. M. Surzur :

*Quelques aspects de la réactivité intramoléculaire des radicaux hétéroatomiques.*

14 h 50, (53) M. R. Lalande :

*Résultats récents dans les additions radicalaires de composés mono et polyfonctionnels.*

15 h 50, (54) Mme A. M. Giroud et M. A. Rassat :

*Mono et biradicaux nitroxydes dérivés de l'isoindoline.*

16 h 10, (55) M. M. Gruselle :

*Polarisation nucléaire induite chimiquement observée lors de la décomposition thermique du péricide dodécanoïque dans l'hexachloroacétone.*

#### Amphithéâtre G<sub>3</sub>

#### Mécanismes de réactions

10 h 40, (56) MM. J. J. Riehl, P. Casara et A. Fougerousse :

*Synthèse et réactivité d'époxyesters et d'époxydes  $\alpha$ -chloro  $\alpha'$ -acétate.*

11 heures, (57) MM. G. Pourcelot et P. Cadot :

*Sigmatropie 2-3 au niveau d'ylures de sulfonium de types propargylique et allénique. Étude des intermédiaires réactionnels.*

11 h 20, (58) MM. H. Zantour, A. Pousse et Mme M. Brini :

*Contribution à l'étude de la réactivité de l'isocyanate de chlorosulfonyle.*

11 h 40, (59) MM. Desbois et J. P. Fleury :

*Mécanismes de réaction des N,N-dialcoylhydroxylamines et de leurs dérivés tosylés ou acylés.*

12 heures, (60) MM. J. S. Lomas et J. E. Dubois :

*Décomposition thermique et déshydratation du tritertiobutylcarbinol réactions radicalaire et carbocationique d'un alcool très encombré.*

#### Chimie organique physique et théorique

14 h 10, (61) M. C. Beguin et Mlle E. Mallaret :

*Problèmes conformationnels, structure électronique et études spectroscopiques de fluorures de benzyle substitués.*

14 h 30, (62) MM. M. Camail, A. Proutière, P. Verlaque et H. Bodot :  
*Conformations et barrières de rotation interne de composés benzyliques (anisotropies optiques moléculaires, moments dipolaires et constantes de Kerr).*

14 h 50, (63) M. R. Lauricella, Mlle J. Kechayan et M. H. Bodot :  
*Variation thermique du pouvoir rotatoire : application à l'analyse conformationnelle quantitative.*

15 h 10, (64) MM. J. J. Delpuech, G. Serratrice, A. Strich et A. Veillard :  
*Étude « ab initio » LCAO — MO — SCF de chemins de réactions de transferts protoniques sur l'ion ammonium en solution aqueuse.*

15 h 30, (65) MM. P. Carlier, P. Masclat et G. Mouvier :

*Spectres de photoélectrons des alcynes.*

15 h 50, (66) MM. M. Arbelot, J. Metzger, M. Chanon, C. Guimon et Mme G. Pfister-Guillouzo :

*Interprétation de la réactivité nucléophile du groupement thiocarbo-nyle à partir des données de la spectrométrie photoélectronique.*

16 h 10, (67) Mmes D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo :

*Réactivité nucléophile du groupement thiocarbo-nyle.*

#### Amphithéâtre G<sub>4</sub>

#### Synthèse

10 h 40, (68) MM. G. Linstrumelle et R. Lorne :

*Synthèse stéréospécifique d'oléfines à partir d'halogénures vinyliques.*

11 heures, (69) MM. J. P. Morizur, G. Muzart et J. Kossanyi :

*Applications de la réaction du type I de Norrish à la synthèse de composés naturels.*

11 h 20, (70) Mlle M. T. Langin et M. J. Huet :

*Ouverture cis-stéréospécifique d'époxydes cycliques, en milieu acide : cas des  $\alpha,\beta$ -époxysemicarbazones cyclohexaniques.*

11 h 40, (71) MM. D. Lelandais et M. Chkir :

*Sur l'application de la réaction de Kolbe à des acides  $\beta$ -cétoniques.*

14 h 30, (72) MM. R. Tadayoni, J. Lacrampe, R. Furstoss et B. Waegell :  
*Solvolyse, en milieu acide, de N-chloramines possédant des fonctions éther d'énol ou éthylénecétal.*

14 h 50, (73) MM. J. Lacrampe, R. Furstoss, R. Tadayoni et B. Waegell :  
*Étude de la cyclisation de N-chloramines insaturées en présence des acides de Lewis : voie d'accès à des dérivés aza-bicycliques pontés fonctionnalisés.*

15 h 10, (74) MM. R. Furstoss, J. Lacrampe, R. Tadayoni et B. Waegell :  
*Cyclisation de chloramines éthyléniques en présence d'oxyde d'argent. Obtention de systèmes azapolycycliques.*

15 h 30, (75) MM. P. Moreau, G. Dalverny et A. Commeyras :

*Synthèse de chlorures de perfluoroalkylsulfonyle par l'intermédiaire de réactifs de Grignard perfluorés.*

15 h 50, (76) MM. J. P. Gesson, J. C. Jacquesy et Mme R. Jacquesy :  
*Synthèse de cétones polycycliques par piège d'ions carbénium.*

16 h 10, (77) M. M. Cazaux, Mlle Dubois et M. J. Y. Lallemand :  
*Monoacylation et diacylation de cyclohexènes.*

#### Amphithéâtre de mathématiques

16 h 45, Conférence de M. B. Belleau (Mc Gill University, Canada) :  
*Synthèse totale et relations activité-structure dans le domaine des analgésiques non morphiniques.*

#### **Vendredi 20 septembre**

#### Amphithéâtre de mathématiques

9 h 15, Conférence de M. G. Cauquis (C.E.N. de Grenoble) :  
*L'électrochimie des composés organiques : un bilan et quelques résultats récents.*

## Amphithéâtre G<sub>1</sub>

### Synthèse

- 10 h 40, (78) M. Makosza :  
*Two-phase method for generation of carbanions and halocarbenes.*
- 11 h 20, (79) MM. J. F. Biellmann et J. J. Vicens :  
*Carbanions dérivant du benzyl méthyl sulfoxyde : stéréosélectivité et paires d'ions.*
- 11 h 40, (80) MM. Y. Frangin et M. Gaudemar :  
*Addition des organozinciques allyliques à des doubles ou triples liaisons carbone-carbone de types divers.*
- 12 heures, (81) MM. F. Auclair, A. Kergomard et H. Veschambre :  
*Cyclisation du dipropényl-2,2' diphényle et du dipropényl-1,8 naphthalène.*
- 14 h 30, (82) MM. P. Coutrot, Y. Leroux et P. Savignac :  
*Carbanions  $\alpha$ -phosphoramides : réactivité régiospécifique de systèmes allyliques.*
- 14 h 50, (83) MM. M. Larchevêque, P. Hullot et Mlle Th. Cuvigny :  
*Alcoylation des amides N,N-disubstitués ; nouvelle synthèse régio-sélective de cétones.*
- 15 h 10, (84) MM. G. Stork et J. d'Angelo :  
*Capture d'énolates régiospécifiques par le formaldéhyde ; application en synthèse totale en série stéroïde.*
- 15 h 30, (85) M. G. Stork et Mlle A. M. Touzin :  
*Communication supprimée.*
- 15 h 50, (86) Mlle J. Ficini et M. J. P. Genêt :  
*Synthèse des (+)cis-cinérolone et (+)cis-jasmolone.*
- 16 h 10, (87) M. J. C. Blazejewski, Mme D. Cantacuzène et M. C. Wakselman :  
*Condensation de composés perfluorés sur les amines insaturées.*

## Amphithéâtre G<sub>2</sub>

### Mécanismes de réactions

- 10 h 40, (88) Mme M. Bejaud, MM. L. Mion, J. Taillades et A. Commeyras :  
*Étude comparative de la réactivité des  $\alpha$ -aminonitriles secondaires et tertiaires en solution aqueuse entre pH 10 et 14.*
- 11 heures, (89) MM. D. Bernard et R. Burgada :  
*Mise en évidence de composés comportant un atome de phosphore hexacoordiné, dans les réactions de substitution des spiroposphoranes.*
- 11 h 20, (90) M. J. Berlan, Mlle M. L. Capmau et M. W. Chodkiewicz :  
*Réarrangement d'oxydes de diphényl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines.*
- 11 h 40, (91) MM. J. Normant, R. Sauvêtre et J. Villieras :  
*Substitutions nucléophiles d'oléfines fluorés.*
- 12 heures, (92) M. C. Lapinte et Mme P. Viout :  
*Influence de la nature de l'anion sur la catalyse micellaire des réactions nucléophiles anioniques.*

### Chimie macromoléculaire

- 14 h 30, (93) Mlle D. Reyx, MM. P. Guillaume, P. Noireaux, J. Vassort, Mlle I. Guilmet et M. A. Burson :  
*Résumé des travaux de recherche effectués pendant la période du 1.10.70 au 31.12.73.*
- 15 h 10, (94) MM. J. Brossas et R. Rupprecht :  
*Synthèse de dialcools par oligomérisation anionique de monomères diéniques et vinyliques.*
- 15 h 30, (95) MM. J. Brossas, J. M. Catala, G. Clouet et Mme Z. Gallot :  
*Polymères téléchéliques hydroperoxydés.*
- 15 h 50, (96) MM. M. Sepulchre et N. Spassky :  
*Étude de la stéréorégularité de polysulfures de propylène optiquement actifs.*
- 16 h 10, (97) MM. C. Pinazzi, Ham Sok Kong et A. Pleurdeau :  
*Polylcadiène à extrémité fonctionnelle réactive.*

## Amphithéâtre G<sub>3</sub>

### Organométalliques

- 10 h 40, (98) MM. I. Al Adel, J. Levisalles et H. Rudler :  
*Nouveaux aspects de la réaction des sels de diazonium sur les composés insaturés.*
- 11 heures, (99) MM. P. Rivière, J. Satgé, Mmes M. Rivière-Baudet et A. Boy :  
*Intermédiaires divalents du groupe IV b : condensation de germylènes sur diverses liaisons.*
- 11 h 20, (100) MM. R. Corriu, F. Larcher et G. Royo :  
*Synthèse de ferrocenyl silanes asymétriques.*
- 11 h 40, (101) MM. R. Corriu, B. Henner et J. Moreau :  
*Détermination de la stéréochimie d'ouverture d'un silacycloalkane.*

12 heures, (102) Mme M. Daney, MM. R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent :

*Alkylation de carbanions benzyls : stéréochimie de l'alkylation de divers alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes.*

### Chimie organique physique

- 14 h 10, (103) MM. J. J. Delpuech, M. R. Khaddar, A. Peguy et P. Rubini :  
*Observation directe, par R.M.N., des espèces solvatées de l'<sup>27</sup>Al : les solvates octaédriques et tétraédriques du cation Al<sup>3+</sup>.*
- 14 h 30, (104) MM. G. Jugie, J. A. S. Smith, Mme M. L. Martin et M. G. J. Martin :  
*Application de la résonance quadrupolaire nucléaire du chlore à l'étude d'intermédiaires réactionnels. Structure des sels de chloro-immonium.*
- 14 h 50, (105) MM. C. Duret, P. Gonord, S. K. Kan et G. Massiot :  
*La spectrographie R.M.N. différentielle, moyen d'obtenir des spectres INDOR en transformée de Fourier.*
- 15 h 10, (106) MM. H. Dahn, C. Delseth et J. P. Kintzinger :  
*Résonance magnétique nucléaire du noyau <sup>17</sup>O. Déplacements chimiques d'aldéhydes et de cétones.*
- 15 h 30, (107) Mmes M. Beugelmans-Verrier et L. Nicolas, MM. A. Gaudemar et J. Parello :  
*Interaction entre un groupement carboxylique et un groupement aromatique, en série norbonène, étudié par R.M.N. du carbone 13 et par mesure du pK<sub>a</sub>.*
- 15 h 50, (108) Mme M. F. Ruasse et M. J. E. Dubois :  
*Rôle respectif du solvant et des substituants dans la stabilisation de la charge à l'état de transition de la bromation des oléfines aromatiques.*
- 16 h 10, (109) M. R. Fellous, Mme L. Lizzani-Cuvelier, MM. J. P. Rabine et R. Luft :  
*Tentative de classification des polarités des phases stationnaires (G.L.C.) grâce à des relations linéaires extrathermodynamiques.*

## Amphithéâtre G<sub>4</sub>

### Produits naturels

- 10 h 40, (110) MM. J. P. Auclair et J. C. Gramain :  
*Synthèse de (13 $\alpha$ )stéroïdes.*
- 11 heures, (111) MM. J. Leboul, J. Cléopax, E. Jegou, D. Mercier, F. Panne et S. D. Gero :  
*Récents développements dans le domaine des antibiotiques aminoglycosidiques.*
- 11 h 20, (112) MM. P. Angibeaud, C. Bosso, J. Defaye et D. Horton :  
*Application du couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse à l'étude des désaminations nitreuses en série acyclique.*
- 11 h 40, (113) Mlle F. Peypoux, MM. G. Michel, B. C. Das et E. Lederer :  
*Application de la spectrométrie de masse à l'étude de l'iturine, antibiotique de Bacillus subtilis.*
- 12 heures, (114) MM. S. Omura, S. D. Géro, Mlle A. M. Sépulchre, MM. F. Piriou et G. Lukacs :  
*Résonance magnétique nucléaire du <sup>13</sup>C des antibiotiques macrocycliques à 16 atomes. Application à la détermination de la structure des spiramycines et de la tylosine.*

### Stéréochimie

- 14 h 30, (115) MM. B. Delpech et O. Khuong-Huu :  
*Amination allylique d'oléfines stéroïdiques par l'intermédiaire de complexes mercuriques.*
- 14 h 50, (116) MM. A. Schoofs, M. Perlat et J. P. Guetté :  
*Configurations absolues et dichroïsme circulaire de benzhydrols monosubstitués en para.*
- 15 h 10, (117) M. J. Capillon, Mme M. Guetté et M. J. P. Guetté :  
*Influence des interactions donneur-accepteur au cours d'une synthèse asymétrique.*
- 15 h 30, (118) MM. G. Balavoine, A. Moradpour, J. F. Nicoud et H. B. Kagan :  
*Préparation de composés de forte pureté optique à l'aide de la lumière polarisée circulairement.*
- 15 h 50, (119) MM. J. M. Lehn et J. Simon :  
*Ligands macropolycycliques chiraux.*
- 16 h 10, (120) MM. J. M. Lehn et G. Wipff :  
*Propriétés stéréoelectroniques et réactivité de l'intermédiaire tétraédrique dans l'hydrolyse d'amides : étude non empirique d'amino-dihydroxyméthanés, et relation avec la catalyse enzymatique.*

### Amphithéâtre de mathématiques

- 16 h 45, Conférence de M. G. Stork (Columbia University, New York) :  
*Énolates lithiés en synthèse régiospécifique.*

	Mercredi 18				Jeudi 19				Vendredi 20			
	Amphithéâtre de mathématiques Conf. G. Nominé				Amphithéâtre de mathématiques Conf. J. K. Kochi				Amphithéâtre de mathématiques Conf. G. Cauquis			
	G1	G2	G3	G4	G1	G2	G3	G4	G1	G2	G3	G4
9 h 15												
10 h 40		10	20	31	42	49	56	68	78	88	98	110
11 h 00	1	11	21	32								
11 h 20	2	12	22	33								
11 h 40	3	13	23	34	43	50	59	71	80	91	101	113
12 h 00	—	14	24	35	44	51	60	—	81	92	102	114
14 h 10	—	—	—	—	45	52	61	—	—	—	103	—
14 h 30	4	15	25	36								
14 h 50	5	16	26	37	46	53	63	73	83	93	105	116
15 h 10	6	17	27	38								
15 h 30	7	18	28	39								
15 h 50	8	19	29	40	47	54	66	76	86	96	108	119
16 h 10	9	—	30	41	48	55	67	77	87	97	109	120
16 h 45												

Amphithéâtre de mathématiques  
Conf. G. Stork

Amphithéâtre de mathématiques  
Conf. B. Belleau

Amphithéâtre de mathématiques  
Conf. G. Quinkert

## Table des simultanités

Mercredi 18 septembre

10 h 40

G1 (1) M. M. Santelli :

*Transposition bis-homoallénylique.*

G2 (10) Mme P. Battioni et M. P. Cadiot :

*Addition de réactifs de Grignard au diphénylbutadiène par des complexes du nickel.*

G3 (20) Mlle M. Dvolaitzky, Mme C. Taupin et M. F. Poldy :  
*Un modèle simple de bicouche membranaire : un cristal liquide smectique B.*

G4 (31) MM. A. Picot et X. Lusinchi :

*Oxydation des amines tertiaires hétérocycliques par le brome en milieu alcalin.*

11 heures

G2 (11) Mme J. Collin, M. C. Charrier, Mme M. Savignac, Mlle P. Lambert et M. P. Cadiot :

*Action de quelques réactifs nucléophiles sur des complexes  $\sigma$ -propargyliques du molybdène.*

G3 (21) MM. J. F. Pilichowski et J. Lhomme :

*Sultones bicycliques : synthèse et réactivité.*

G4 (32) MM. C. Monneret, P. Choay et O. Khuong-Huu :

*Nouvelle voie d'accès aux 4 H dihydro-5,6 oxazine-1,3.*

11 h 20

G1 (2) MM. Y. Jator et M. Gaudry, Mlle A. Marquet :

*Sur une méthode commode de mesure des effets isotopiques dans les réactions mettant en jeu l'énolisation des cétones.*

G2 (12) MM. J. C. Chottard, E. Mulliez, J. P. Girault et D. Mansuy :

*Complexes plans-carrés du platine (II) porteurs de macroligands bidentés en positions trans.*

G3 (22) MM. A. Kergomard, Le Quang Xang et F. Renard :

*Inhibition par le substrat dans la mutarotation du tétraméthylglucose.*

G4 (33) MM. P. Geneste, P. Herrmann, J. M. Kamenka et A. Pons :

*Nouvelle voie d'accès aux dérivés des phényl-1 cyclohexyl amines substituées.*

11 h 40

G1 (3) MM. A. Cornélis et P. Laszlo :

*Cycloadditions entre le dicyclopropyl-6,6-fulvène et le tétracyanoéthylène.*

G2 (13) MM. D. Mansuy, J. C. Chottard et J. F. Bartoli :

*Coupe de liaisons Si—C par des complexes du platine (II).*

G3 (23) M. Huynh-Dinh T., Mmes A. Kolb, C. Gouyette et M. J. Igolen :

*Synthèse de C-nucléosides. Pyrazolo-pyrimidines substituées en position 2 par un ribose.*

G4 (34) MM. F. Texier, J. Bourgeois et F. Tonnard :

*Substitution nucléophile en série méthacrylique. Activité dipolairophile des énamines et éthers obtenus, vis-à-vis des azides ; essai d'interprétation théorique.*

12 heures

G2 (14) MM. G. Simonneaux, A. Meyer et G. Jaouen :

*Activité optique liée à une chiralité centrée sur un atome de chrome ( $Cr^0$ ).*

G3 (24) M. J. Cadet :

*Préparation par synthèse directe et étude conformationnelle des anomères  $\alpha$  et  $\beta$  du (désoxy-2-D-érythro-pentofurannosyl)-1 méthyl-6 uracile.*

G4 (35) MM. L. Toupet et R. Carrié :

*Réactions de méthylènes cyclopropènes avec les ylures d'azométhine et les ylures de nitrile. Synthèse de quelques hétérocycles.*

14 h 30

G1 (4) MM. J. C. Gramain, R. Remuson et Y. Troin :

*Une nouvelle réaction d'oxydation photochimique d'amides et de lactames.*

G2 (15) MM. G. Boireau et J. L. Namy :

*Sur l'ouverture et la réduction d'un époxyde par un magnésien non solvato : le di-s-butylmagnésium.*

G3 (25) M. A. Pontier, Mlle J. Soulié et M. P. Cadiot :

*Borates et boronates cycliques : mise en évidence d'un équilibre conformationnel.*

G4 (36) MM. P. Picard, D. Leclercq, J. P. Bats et J. Moulines :

*Cyclisation de mono- et ditosylates de diols-1,5 en milieu H.M.P.T. ; application à la préparation de tétrahydropyranes.*

14 h 50

G1 (5) Mmes F. Khuong-Huu, D. Herlem, MM. J. Santamaria et Y. Hubert-Brière :

*Oxydation photosensibilisée d'amines tertiaires et d'alcaloïdes. Mise en évidence de la formation intermédiaire d'ions immoniums. Préparation photochimique d' $\alpha$ -amino-nitriles.*

G2 (16) MM. R. Couffignal et M. Gaudemar :

*Préparation et réactivité des organozinciques issus des  $\gamma$ -bromo sénéciates d'éthyle et d'isopropyle.*

G3 (26) M. R. Lett et Mlle A. Marquet :

*Étude stéréochimique de sulfoxydes  $\alpha$ -lithiés par R.M.N.*

G4 (37) Mme C. Ruppert, MM. A. Thiriet, N. Lionnard et J. Lematre :

*Réaction entre  $\beta$ -cétionitriles et dérivés de l'hydrazine, synthèse générale et mécanisme des réactions.*

15 h 10

G1 (6) MM. P. Chaquin, B. Furth et J. Kossanyi :

*Réactivité des états singulet et triplet excités des acétyl-2 dihydro-2,3 4H pyranes.*

G2 (17) Mlle M. T. Bertrand, M. G. Courtois et Mme L. Miginiac :  
*Réaction d'addition d'organozinciques fonctionnels sur les composés acétyléniques.*

G3 (27) Mme M. F. Grenier-Loustalot, MM. F. Metras et J. Petrisans :

*Effet conformationnel stéréoelectronique d'un halogène en position 3.*

G4 (38) MM. H. S. Kirkiacharian, G. H. Elia et H. Chidiac :

*Hydroborations : nouvelles synthèses de chromanones, de chromones et d'isoflavones naturelles.*

15 h 30

G1 (7) MM. B. Furth et J. Kossanyi :

*Photochimie des composés carbonylés. Participation des états excités singulet et triplet dans la formation préférentielle de cyclobutanols.*

G2 (18) MM. J. Normant, A. Alexakis, G. Cahiez et J. Villieras :

*Régiosélectivité observée lors de l'addition d'organo-cuivreux R—Cu sur des composés acétyléniques vrais portant par ailleurs un groupe fonctionnel.*

G3 (28) MM. L. Pizzala, J. P. Zahra et G. Pouzard :

*Temps de relaxations longitudinaux des protons : un nouvel outil pour la chimie organique structurale.*

G4 (39) M. B. S. Kirkiacharian, Mlle D. Billet, Mmes M. Durgeat, S. Heitz et M. M. S. Adjanba :

*Nouvelle synthèse de la ( $\pm$ ) triméthylbraziline.*

15 h 50

G1 (8) MM. A. Castellan, H. Bouas-Laurent, G. Dumartin et R. Lapouyade :

*Étude du mécanisme de la photodimérisation de l'acénaphthylène et du cyano-1 acénaphthylène.*

G2 (19) M. J. Berlan, Mlle M. L. Capmau et M. W. Chodkiewicz :  
*Réaction des oxydes de diphényl (halogéno-1 propadiényl-1,1) phosphines avec le diméthyl cuprate de lithium.*

G3 (29) MM. J. P. Aycard, R. Lafrance et H. Bodot :

*Interactions gauches et hétérogénéités conformationnelles des t-butyl-3 X—4 Y—1 cyclohexènes (étude R.M.N. de molécules deutériées ; X = COOCH<sub>3</sub> et CN ; Y = H, OCOCH<sub>3</sub>).*

G4 (40) MM. M. Maguet, P. Appriou, Y. Poirier, F. Garnier et R. Guglielmetti :

*Nouveaux spiropyraniques obtenus en série hétérocyclique non condensée, dérivés des noyaux  $\Delta$ -2 thiazoline et dithiole-1,3.*

16 h 10

G1 (9) MM. G. Vermeersch, N. Febvay, S. Caplain et A. Lablache-Combié :

*Étude par C.I.D.N.P. de réactions photochimiques de l'acridine avec divers solvants hydrogénés.*

G3 (30) Mlle S. Rebuffat, MM. D. Davoust, M. Giraud et D. Molho :

a) *Application des déplacements paramagnétiques induits par Pr(fod)<sub>3</sub> des esters méthylliques des acides méthyl-4 phényl-5 pentadiène-2 cis, 4 trans oïques et -2 trans, 4 trans oïques.*

b) *Induction de déplacements paramagnétiques dans le spectre R.M.N. de composés acides par le chlorure de praséodyme, en milieu polaire : application à la détermination de structure de deux acides-esters isomères Z et E.*

G4 (41) MM. P. Appriou, J. Guillerez, F. Garnier et R. Guglielmetti :

*Spiropyranes benzoxathioliques photochromes. Nouvelle voie d'accès à ces structures.*

Jeudi 19 septembre

10 h 40

G1 (42) M. G. Branlant :

*Étude de NAD(P)<sup>+</sup> déshydrogénases par des analogues du coenzyme.*

G2 (49) M. D. Lefort :

*Réactions de substitution homolytique.*

G3 (56) MM. J. J. Riehl, P. Casara et A. Fougerousse :

*Synthèse et réactivité d'époxyesters et d'époxydes  $\alpha$ -chloro  $\alpha'$ -acétate.*

G4 (68) MM. G. Linstrumelle et R. Lorne :

*Synthèse stéréospécifique d'oléfines à partir d'halogénures vinyliques.*

11 heures

G3 (57) MM. G. Pourcelot et P. Cadiot :

*Sigmatropie 2-3 au niveau d'ylures de sulfonium de types propargylique et allénique. Étude des intermédiaires réactionnels.*

G4 (69) MM. J. P. Morizur, G. Muzart et J. Kossanyi :

*Applications de la réaction du type I de Norrish à la synthèse de composés naturels.*

#### 11 h 20

- G1 (43) M. A. Crastes de Paulet :  
*Étude topologique du site actif des hydroxystéroïde NAD(P) déshydrogénases.*
- G2 (50) MM. G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger :  
*Les réactions d'hétéroarylation homolytique en série aromatique et hétérocyclique.*
- G3 (58) MM. H. Zantour, A. Pousse et Mme M. Brini :  
*Contribution à l'étude de la réactivité de l'isocyanate de chloro-sulfonyle.*
- G4 (70) Mlle M. T. Langin et M. J. Huet :  
*Ouverture cis-stéréospécifique d'époxydes cycliques, en milieu acide : cas des  $\alpha,\beta$ -époxysemicarbazones cyclohexaniques.*

#### 11 h 40

- G3 (59) MM. Desbois et J. P. Fleury :  
*Mécanismes de réaction des N,N-dialcoylhydroxylamines et de leurs dérivés tosylés ou acylés.*
- G4 (71) MM. D. Lelandais et M. Chkir :  
*Sur l'application de la réaction de Kolbe à des acides  $\beta$ -cétoniques*

#### 12 heures

- G1 (44) MM. A. Nicolas, J. Bascoul et A. Crastes de Paulet :  
*Conversion enzymatique d'époxy-2,3 squalène en cycloarténoïl par un extrait acellulaire d'*Alnus glutinosa*.*
- G2 (51) MM. J. Y. Godet et M. Pereyre :  
*Ouverture des cétones  $\alpha$ -cyclopropaniques par le radical tributylstannyle : une ou deux étapes.*
- G3 (60) MM. J. S. Lomas et J. E. Dubois :  
*Décomposition thermique et déshydratation du tertiobutylcarbinol : réactions radicalaire et carbocationique d'un alcool très encombré.*

#### 14 h 10

- G1 (45) M. P. Sinaÿ :  
*La synthèse chimique des oligosides.*
- G2 (52) M. J. M. Surzur :  
*Quelques aspects de la réactivité intramoléculaire des radicaux hétéroatomiques.*
- G3 (61) M. C. Beguin et Mlle E. Mallaret :  
*Problèmes conformationnels, structure électronique et études spectroscopiques de fluorures de benzyle substitués.*

#### 14 h 30

- G3 (62) MM. M. Camail, A. Proutière, P. Verlaque et H. Bodot :  
*Conformations et barrières de rotation interne de composés benzylés (anisotropies optiques moléculaires, moments dipolaires et constantes de Kerr).*
- G4 (72) MM. R. Tadayoni, J. Lacrampe, R. Furstoss et B. Waegell :  
*Solvolyse, en milieu acide, de N-chloramines possédant des fonctions éther d'énol ou éthylèneacétal.*

#### 14 h 50

- G2 (53) M. R. Lalande :  
*Résultats récents dans les additions radicalaires de composés mono et polyfonctionnels.*
- G3 (63) M. R. Lauricella, Mlle J. Kechayan et M. H. Bodot :  
*Variation thermique du pouvoir rotatoire : application à l'analyse conformationnelle quantitative.*
- G4 (73) MM. J. Lacrampe, R. Furstoss, R. Tadayoni et B. Waegell :  
*Étude de la cyclisation de N-chloramines insaturées en présence des acides de Lewis : voie d'accès à des dérivés aza-bicycliques pontés fonctionnalisés.*

#### 15 h 10

- G1 (46) M. F. Le Goffic :  
*La chromatographie d'affinité : progrès récents et applications dans la séparation des enzymes et des ribosomes.*
- G3 (64) MM. J. J. Delpuech, G. Serratrice, A. Strich et A. Veillard :  
*Étude « ab initio » LCAO — MO — SCF de chemins de réactions de transferts protoniques sur l'ion ammonium en solution aqueuse.*
- G4 (74) MM. R. Furstoss, J. Lacrampe, R. Tadayoni et B. Waegell :  
*Cyclisation de chloramines éthyléniques en présence d'oxyde d'argent. Obtention de systèmes azapolycycliques.*

#### 15 h 30

- G3 (65) MM. P. Carlier, P. Masclat et G. Mouvier :  
*Spectres de photoélectrons des alcynes.*
- G4 (75) MM. P. Moreau, G. Dalverny et A. Commeyras :  
*Synthèse de chlorures de perfluoroalkylsulfonyle par l'intermédiaire de réactifs de Grignard perfluorés.*

#### 15 h 50

- G1 (47) Mme C. Viger, M. J. C. Tabet et Mlle A. Marquet :  
*Mécanisme de l'isomérisation enzymatique de céto-3  $\Delta_5$  stéroïdes en céto-3  $\Delta_4$ . Comportement comparé d'enzymes bactérien et de mammifère.*
- G2 (54) Mme A. M. Giroud et M. A. Rassat :  
*Mono et biradicaux nitroxydes dérivés de l'isoindoline.*

- G3 (66) MM. M. Arbelot, J. Metzger, M. Chanon, C. Guimon et Mme G. Pfister-Guillouzo :  
*Interprétation de la réactivité nucléophile du groupement thiocarbonyl à partir des données de la spectrométrie photoélectronique.*
- G4 (76) MM. J. P. Gesson, J. C. Jacquesy et Mme R. Jacquesy :  
*Synthèse de cétones polycycliques par piège d'ions carbénium.*

#### 16 h 10

- G1 (48) M. M. Gaudry et Mlle A. Marquet :  
*Étude de l'acétylcoenzyme A carboxylase à l'aide de quelques analogues de la biotine.*
- G2 (55) M. M. Gruselle :  
*Polarisation nucléaire induite chimiquement observée lors de la décomposition thermique du péricide dodécanoïque dans l'hexachloroacétone.*
- G3 (67) Mmes D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo :  
*Réactivité nucléophile du groupement thiocarbonyl.*
- G4 (77) M. M. Cazaux, Mlle Dubois et M. J. Y. Lallemand :  
*Monoacylation et diacylation de cyclohexènes.*

#### Vendredi 20 septembre

#### 10 h 40

- G1 (78) M. Makosza :  
*Two-phase method for generation of carbanions and halocarbenes.*
- G2 (88) Mme M. Bejaud, MM. L. Mion, J. Taillades et A. Commeyras :  
*Étude comparative de la réactivité des  $\alpha$ -aminonitriles secondaires et tertiaires en solution aqueuse entre pH 10 et 14.*
- G3 (98) MM. I. Al Adel, J. Levisalles et H. Rudler :  
*Nouveaux aspects de la réaction des sels de diazonium sur les composés insaturés.*
- G4 (110) MM. J. P. Auclair et J. C. Gramain :  
*Synthèse de (13 $\alpha$ ) stéroïdes.*

#### 11 heures

- G2 (89) MM. D. Bernard et R. Burgada :  
*Mise en évidence de composés comportant un atome de phosphore hexacoordiné, dans les réactions de substitution des spiroposphoranes.*
- G3 (99) MM. P. Rivière, J. Satgé, Mmes M. Rivière-Baudet et A. Boy :  
*Intermédiaires divalents du groupe IVb : condensation de gerylènes sur diverses liaisons.*
- G4 (111) MM. J. Laboul, J. Cléophax, E. Jegou, D. Mercier, F. Panne et S. D. Gero :  
*Récents développements dans le domaine des antibiotiques aminoglycosidiques.*

#### 11 h 20

- G1 (79) MM. J. F. Biellmann et J. J. Vicens :  
*Carbanions dérivant du benzyl méthyl sulfoxyde : stéréosélectivité et paires d'ions.*
- G2 (90) M. J. Berlan, Mlle M. L. Capmau et M. W. Chodkiewicz :  
*Réarrangement d'oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines.*
- G3 (100) MM. R. Corriu, F. Larcher et G. Royo :  
*Synthèse de ferrocenyl silanes asymétriques.*
- G4 (112) MM. P. Angibeaud, C. Bosso, J. Defaye et D. Horton :  
*Application du couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse à l'étude des désaminations nitreuses en série acyclique.*

#### 11 h 40

- G1 (80) MM. Y. Frangin et M. Gaudemar :  
*Addition des organozinciques allyliques à des doubles ou triples liaisons carbone-carbone de types divers.*
- G2 (91) MM. J. Normant, R. Sauvêtre et J. Villieras :  
*Substitutions nucléophiles d'oléfines fluorés.*
- G3 (101) MM. R. Corriu, B. Henner et J. Moreau :  
*Détermination de la stéréochimie d'ouverture d'un silacycloalkane.*
- G4 (113) Mlle F. Peypoux, MM. G. Michel, B. C. Das et E. Lederer :  
*Application de la spectrométrie de masse à l'étude de l'iturine, antibiotique de *Bacillus subtilis*.*

#### 12 heures

- G1 (81) MM. F. Auclair, A. Kergomard et H. Veschambre :  
*Cyclisation du dipropényl-2,2' diphenyle et du dipropényl-1,8 naphthalène.*
- G2 (92) M. C. Lapinte et Mme P. Viout :  
*Influence de la nature de l'anion sur la catalyse micellaire des réactions nucléophiles anioniques.*
- G3 (102) Mme M. Daney, MM. R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent :  
*Alkylation de carbanions benzylés : stéréochimie de l'alkylation de divers alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes.*
- G4 (114) MM. S. Omura, S. D. Géro, M<sup>lle</sup> A. M. Sépulchre, MM. F. Piriou et G. Lukacs :  
*Résonance magnétique nucléaire du <sup>13</sup>C des antibiotiques macrocycliques à 16 atomes. Application à la détermination de la structure des spiramycines et de la tylosine.*

#### 14 h 10

- G3 (103) MM. J. J. Delpuech, M. R. Khaddar, A. Peguy et P. Rubini :  
*Observation directe, par R.M.N., des espèces solvatées de l'<sup>27</sup>Al : les solvants octaédriques et tétraédriques du cation Al<sup>3+</sup>.*

14 h 30

G1 (82) MM. P. Coutrot, Y. Leroux et P. Savignac :  
*Carbanions  $\alpha$ -phosphoramides : réactivité régiospécifique de systèmes allyliques.*

G2 (93) Mlle D. Reyx, MM. P. Guillaume, P. Noireaux, J. Vassort, Mlle I. Guilmet et M. A. Burson :  
*Résumé des travaux de recherche effectués pendant la période du 1.10.70 au 31.12.73.*

G3 (104) MM. G. Jugie, J. A. S. Smith, Mme M. L. Martin et M. G. J. Martin :

*Application de la résonance quadripolaire nucléaire du chlore à l'étude d'intermédiaires réactionnels. Structure des sels de chloroimmonium.*

G4 (115) MM. B. Delpech et Q. Khuong-Huu :  
*Amination allylique d'oléfines stéroïdiques par l'intermédiaire de complexes mercuriques.*

14 h 50

G1 (83) MM. M. Larchevêque, P. Hullot et Mlle Th. Cuvigny :  
*Alcoylation des amides N,N-disubstitués ; nouvelle synthèse régiosélective de cétones.*

G3 (105) MM. C. Duret, P. Gonord, S. K. Kan et G. Massiot :  
*La spectrographie R.M.N. différentielle, moyen d'obtenir des spectres I.N.D.O.R. en transformée de Fourier.*

G4 (116) MM. A. Schoofs, M. Perlat et J. P. Guetté :  
*Configurations absolues et dichroïsme circulaire de benzhydrols monosubstitués en para.*

15 h 10

G1 (84) MM. G. Stork et J. d'Angelo :  
*Capture d'énolates régiospécifiques par le formaldéhyde ; application en synthèse totale en série stéroïde.*

G2 (94) MM. J. Brossas et R. Rupprecht :  
*Synthèse de dialcools par oligomérisation anionique de monomères diéniques et vinyliques.*

G3 (106) MM. H. Dahn, C. Delseth et J. P. Kintzinger :  
*Résonance magnétique nucléaire du noyau  $^{17}O$ . Déplacements chimiques d'aldéhydes et de cétones.*

G4 (117) M. J. Capillon, Mme M. Guetté et M. J. P. Guetté :  
*Influence des interactions donneur-accepteur au cours d'une synthèse asymétrique.*

15 h 30

G1 (85) M. G. Stork et Mlle A. M. Touzin :  
*Communication supprimée.*

G2 (95) MM. J. Brossas, J. M. Catala, G. Clouet et Mme Z. Gallot :  
*Polymères téléchéliques hydroperoxydés.*

G3 (107) Mmes M. Beugelmans-Verrier et L. Nicolas, MM. A. Gaudemer et J. Parello :

*Interaction entre un groupement carboxylique et un groupement aromatique, en série norbonène, étudié par R.M.N. du carbone  $^{13}C$  et par mesure du  $pK_a$ .*

G4 (118) MM. G. Balavoine, A. Moradpour, J. F. Nicoud et H. B. Kagan :  
*Préparation de composés de forte pureté optique à l'aide de la lumière polarisée circulairement.*

15 h 50

G1 (86) Mlle J. Ficini et M. J. P. Genêt :  
*Synthèse des (+)-cis-cinérone et (+)-cis-jasmolone.*

G2 (96) MM. M. Sepulchre et N. Spassky :  
*Étude de la stéréorégularité de polysulfures de propylène optiquement actifs.*

G3 (108) Mme M. F. Ruasse et M. J. E. Dubois :  
*Rôle respectif du solvant et des substituants dans la stabilisation de la charge à l'état de transition de la bromation des oléfines aromatiques.*

G4 (119) MM. J. M. Lehn et J. Simon :  
*Ligands macropolycycliques chiraux.*

16 h 10

G1 (87) M. J. C. Blazejewski, Mme D. Cantacuzène et M. C. Wakselman :

*Condensation de composés perfluorés sur les amines insaturées.*

G2 (97) MM. C. Pinazzi, Ham Sok Kong et A. Pleurdeau :  
*Polyalcadiène à extrémité fonctionnelle réactive.*

G3 (109) M. R. Fellous, Mme L. Lizzani-Cuvelier, MM. J. P. Rabine et R. Luft :

*Tentative de classification des polarités des phases stationnaires (G.L.C.) grâce à des relations linéaires extrathermodynamiques.*

G4 (120) MM. J. M. Lehn et G. Wipff :  
*Propriétés stéréoelectroniques et réactivité de l'intermédiaire tétraédrique dans l'hydrolyse d'amides : étude non empirique d'amino-dihydroxyméthanés, et relation avec la catalyse enzymatique.*

## Résumés des conférences

*Synthèse organique et progrès thérapeutique,*  
par M. G. Nominé (Directeur des recherches chimiques de Roussel-Uclaf).

L'évolution de l'effort de recherche pharmaceutique et de ses résultats aux U.S.A. au cours de la dernière décennie souligne la difficulté

croissante rencontrée pour la promotion de nouveaux médicaments. La synthèse organique en s'intéressant à des substances naturelles d'accès difficile mais de grande potentialité biologique contribue à la solution du problème ainsi posé.

Des exemples tirés des travaux de notre Centre de Recherches montreront comment nous essayons de suivre cette stratégie dans différents domaines : 19-nor-stéroïdes, prostaglandines, esters chrysanthéniques, céphalosporines et aminosides.

*Comments on practical use of and principal problems in photochemistry,*

par M. G. Quinkert (Université de Francfort-sur-le-Main).  
The presentation covers a discussion of examples where the same reaction products are formed photochemically as well as thermochemically ;

different (in constitution or configuration) reaction products are formed photochemically or thermochemically ;  
different reaction products are formed via different (in spatial symmetry and/or in spin state) reactive excited states.

*Synthèse totale et relations activité-structure dans le domaine des analgésiques non morphiniques,*

par M. B. Belleau (Mc Gill University, Canada).  
Au cours des vingt dernières années, des efforts et des sommes considérables furent consacrés à la recherche d'analgésiques puissants dépourvus de propriétés morphiniques. Malgré les résultats relativement décevants, la découverte de l'activité analgésique de certains antagonistes de la morphine constitue un apport positif à nos connaissances sur les relations activité-structure. Plus spécifiquement, la découverte de la « naloxone », un antagoniste pur, a conduit à la conception d'un rôle spécial au niveau du récepteur pour les substitués en position 14 du noyau morphinane. Il devint donc essentiel d'établir une nouvelle méthodologie économique et flexible permettant la synthèse de morphinanes substitués en position 14. Une stratégie antérieurement explorée apporta une solution idéale à ce problème. Ces travaux ont depuis donné naissance à plusieurs analgésiques non morphiniques dont deux, l'oxylorphan et le butorphanol furent retenus pour études cliniques. Tels, qu'espérés, ces nouveaux médicaments prototypes s'avèrent d'un intérêt considérable en clinique puisqu'ils semblent largement dépourvus des effets nocifs de la morphine. Du point de vue mécanisme d'action, des études récentes de cristallographie et d'effets isotopiques au deutérium ont démontré que l'orientation des électrons libres de l'azote des morphinanes jouent un rôle clé dans la liaison (qui peut être du type clastique) de la molécule avec le récepteur.

Il sera montré ensuite que l'électrochimie organique ne doit pas être limitée aux seuls problèmes de la synthèse comme on a généralement trop tendance à le faire. En utilisant simultanément les concepts et les méthodes de la chimie organique et de l'électrochimie, on peut en effet aborder des domaines de recherche apparemment très différents les uns des autres ainsi que l'auteur tentera de le prouver en décrivant quelques travaux réalisés récemment dans son laboratoire.

Depuis les années soixante, l'électrochimie des composés organiques a suscité un grand intérêt. En particulier, elle a éveillé bien des espoirs chez les spécialistes de la synthèse organique. Mais il faut reconnaître que si les réalisations sont relativement nombreuses au niveau du laboratoire, les transpositions à l'échelle industrielle sont actuellement beaucoup plus rares. L'auteur présentera d'abord une brève analyse de ce bilan qui, d'ailleurs, est peut-être remis en question par les perspectives énergétiques nouvelles.

Il sera montré ensuite que l'électrochimie organique ne doit pas être limitée aux seuls problèmes de la synthèse comme on a généralement trop tendance à le faire. En utilisant simultanément les concepts et les méthodes de la chimie organique et de l'électrochimie, on peut en effet aborder des domaines de recherche apparemment très différents les uns des autres ainsi que l'auteur tentera de le prouver en décrivant quelques travaux réalisés récemment dans son laboratoire.

Les énolates lithiés dérivés de cétones asymétriques permettent l'alcoylation régiospécifique de ces cétones. La formation et l'utilisation de ces énolates ouvrent, en synthèse, de nouvelles directions qui ont tout d'abord été explorées avec les cétones cycliques. Ce n'est que récemment que les cétones acycliques, particulièrement les cétones méthyliques ont été étudiées. Nous passerons en revue ce processus de synthèse et certaines de ses applications.

Les énolates lithiés en synthèse régiospécifique, par M. G. Stork (Columbia University, New York).

Les énolates lithiés dérivés de cétones asymétriques permettent l'alcoylation régiospécifique de ces cétones. La formation et l'utilisation de ces énolates ouvrent, en synthèse, de nouvelles directions qui ont tout d'abord été explorées avec les cétones cycliques. Ce n'est que récemment que les cétones acycliques, particulièrement les cétones méthyliques ont été étudiées. Nous passerons en revue ce processus de synthèse et certaines de ses applications.

Les énolates lithiés en synthèse régiospécifique, par M. G. Stork (Columbia University, New York).

Les énolates lithiés dérivés de cétones asymétriques permettent l'alcoylation régiospécifique de ces cétones. La formation et l'utilisation de ces énolates ouvrent, en synthèse, de nouvelles directions qui ont tout d'abord été explorées avec les cétones cycliques. Ce n'est que récemment que les cétones acycliques, particulièrement les cétones méthyliques ont été étudiées. Nous passerons en revue ce processus de synthèse et certaines de ses applications.

Les énolates lithiés en synthèse régiospécifique, par M. G. Stork (Columbia University, New York).

Les énolates lithiés dérivés de cétones asymétriques permettent l'alcoylation régiospécifique de ces cétones. La formation et l'utilisation de ces énolates ouvrent, en synthèse, de nouvelles directions qui ont tout d'abord été explorées avec les cétones cycliques. Ce n'est que récemment que les cétones acycliques, particulièrement les cétones méthyliques ont été étudiées. Nous passerons en revue ce processus de synthèse et certaines de ses applications.

Les énolates lithiés en synthèse régiospécifique, par M. G. Stork (Columbia University, New York).

Les énolates lithiés dérivés de cétones asymétriques permettent l'alcoylation régiospécifique de ces cétones. La formation et l'utilisation de ces énolates ouvrent, en synthèse, de nouvelles directions qui ont tout d'abord été explorées avec les cétones cycliques. Ce n'est que récemment que les cétones acycliques, particulièrement les cétones méthyliques ont été étudiées. Nous passerons en revue ce processus de synthèse et certaines de ses applications.

Les énolates lithiés en synthèse régiospécifique, par M. G. Stork (Columbia University, New York).

Les énolates lithiés dérivés de cétones asymétriques permettent l'alcoylation régiospécifique de ces cétones. La formation et l'utilisation de ces énolates ouvrent, en synthèse, de nouvelles directions qui ont tout d'abord été explorées avec les cétones cycliques. Ce n'est que récemment que les cétones acycliques, particulièrement les cétones méthyliques ont été étudiées. Nous passerons en revue ce processus de synthèse et certaines de ses applications.

Les énolates lithiés en synthèse régiospécifique, par M. G. Stork (Columbia University, New York).

Les énolates lithiés dérivés de cétones asymétriques permettent l'alcoylation régiospécifique de ces cétones. La formation et l'utilisation de ces énolates ouvrent, en synthèse, de nouvelles directions qui ont tout d'abord été explorées avec les cétones cycliques. Ce n'est que récemment que les cétones acycliques, particulièrement les cétones méthyliques ont été étudiées. Nous passerons en revue ce processus de synthèse et certaines de ses applications.

Les énolates lithiés en synthèse régiospécifique, par M. G. Stork (Columbia University, New York).

Les énolates lithiés dérivés de cétones asymétriques permettent l'alcoylation régiospécifique de ces cétones. La formation et l'utilisation de ces énolates ouvrent, en synthèse, de nouvelles directions qui ont tout d'abord été explorées avec les cétones cycliques. Ce n'est que récemment que les cétones acycliques, particulièrement les cétones méthyliques ont été étudiées. Nous passerons en revue ce processus de synthèse et certaines de ses applications.

Les énolates lithiés en synthèse régiospécifique, par M. G. Stork (Columbia University, New York).

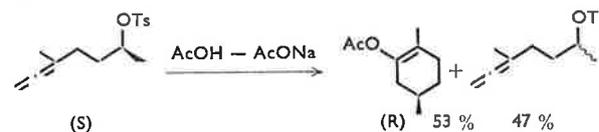
Les énolates lithiés dérivés de cétones asymétriques permettent l'alcoylation régiospécifique de ces cétones. La formation et l'utilisation de ces énolates ouvrent, en synthèse, de nouvelles directions qui ont tout d'abord été explorées avec les cétones cycliques. Ce n'est que récemment que les cétones acycliques, particulièrement les cétones méthyliques ont été étudiées. Nous passerons en revue ce processus de synthèse et certaines de ses applications.

Les énolates lithiés en synthèse régiospécifique, par M. G. Stork (Columbia University, New York).

Les énolates lithiés dérivés de cétones asymétriques permettent l'alcoylation régiospécifique de ces cétones. La formation et l'utilisation de ces énolates ouvrent, en synthèse, de nouvelles directions qui ont tout d'abord été explorées avec les cétones cycliques. Ce n'est que récemment que les cétones acycliques, particulièrement les cétones méthyliques ont été étudiées. Nous passerons en revue ce processus de synthèse et certaines de ses applications.

Les énolates lithiés en synthèse régiospécifique, par M. G. Stork (Columbia University, New York).

Les énolates lithiés dérivés de cétones asymétriques permettent l'alcoylation régiospécifique de ces cétones. La formation et l'utilisation de ces énolates ouvrent, en synthèse, de nouvelles directions qui ont tout d'abord été explorées avec les cétones cycliques. Ce n'est que récemment que les cétones acycliques, particulièrement les cétones méthyliques ont été étudiées. Nous passerons en revue ce processus de synthèse et certaines de ses applications.

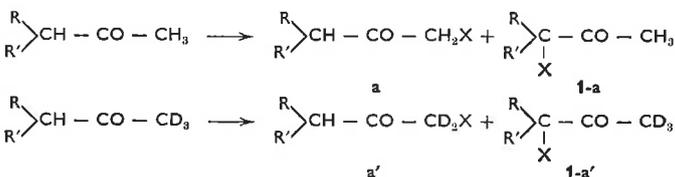


La corrélation des configurations absolues des tosylates et des produits cyclisés démontre qu'au cours de l'acétylolyse la participation s'effectue avec inversion de configuration du carbone fonctionnel et rétention de la pureté optique. L'acétate  $\gamma$  allénique obtenu conjointement avec les produits cyclisés est partiellement racémisé, ce qui semblerait indiquer qu'une fraction de l'acétate provient de la réaction de participation. La présence de substituants méthyle placés sur l'enchaînement allénique a pour effet d'augmenter le taux de participation et d'accroître la constante de vitesse d'acétylolyse.

Après une discussion de ces résultats, on est amené à conclure que la transposition bis-homoallénylique est une addition électrophile d'un carbone déficient en électron sur un des doublets  $\pi$  du système allénique; l'orientation de l'addition paraissant gouvernée plutôt par des facteurs stériques que par des facteurs électroniques. (Université de Provence, Marseille).

2. Sur une méthode commode de mesure des effets isotopiques dans les réactions mettant en jeu l'énolisation des cétones, par MM. Y. Jasor, M. Gaudry et Mlle A. Marquet.

Il est aisé d'atteindre l'effet isotopique primaire dans les réactions mettant en jeu l'énolisation de cétones dissymétriques, sans mesurer des constantes de vitesses ou séparer des produits issus de réactions compétitives, en comparant l'orientation de la réaction sur le substrat hydrogéné et spécifiquement deutérié en  $\alpha$  ou  $\alpha'$



$$\frac{k_{\text{CH}_3}}{k_{\text{CD}_3}} = \left( \frac{a}{1-a} \right) \cdot \left( \frac{1-a'}{a'} \right)$$

L'utilité de cette méthode sera illustrée par deux exemples : détermination du stade lent de la réaction de Mannich, influence du solvant sur la structure de l'état de transition de l'énolisation au cours de l'halogénéation des cétones.

(Groupe de recherche C.N.R.S. n° 20, Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05).

3. Cycloadditions entre le dicyclopropyl-6,6-fulvène et le tétracyanoéthylène,

par MM. A. Cornélis et P. Laszlo.

Le dicyclopropyl-6,6-fulvène, selon certains calculs d'orbitales moléculaires (K. N. Houk, J. K. George and R. E. Duke Jr, *Tetrahedron*, 1974, 30, 523), présente la particularité d'une interversion entre les orbitales occupées de type  $b_1$  et  $a_2$ .

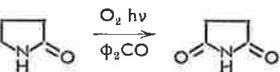
Afin d'examiner les conséquences pratiques de ce phénomène, nous avons étudié la réaction entre cet hydrocarbure et le tétracyanoéthylène. Nous avons constaté la formation d'un produit cinétique et d'un produit thermodynamique, le premier étant un intermédiaire pour la formation du second. Les structures de ces adduits, établies par voie spectrale, montrent qu'il s'agit d'adduits de type [2+2] et [6+2] respectivement. Ce dernier produit, en fait, a également subi une sigmatropie. Le caractère zwitterionique de ces cycloadditions sera discuté.

(Laboratoire de chimie organique physique, Université de Liège, Sart Tilman par 4000 Liège 1, Belgique).

4. Une nouvelle réaction d'oxydation photochimique d'amides et de lactames,

par MM. J. C. Gramain, R. Remuson et Y. Troin.

L'oxydation photochimique de la pyrrolidone-2 sensibilisée par la benzophénone conduit au succinimide :



Cette réaction appliquée à divers types de lactames et d'amides conduit généralement à un produit d'oxydation en  $\alpha$  de l'azote : imide, hydroperoxyde ou produit de dégradation. On propose un mécanisme qui rend compte de l'ensemble des produits isolés.

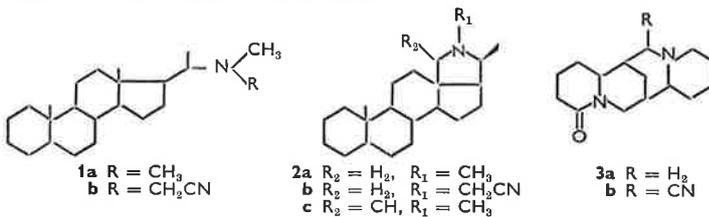
(Laboratoire de chimie et biochimie des substances naturelles, Université de Clermont, B.P. 45, 63170 Aubière).

5. Oxydation photosensibilisée d'amines tertiaires et d'alcaloïdes. Mise en évidence de la formation intermédiaire d'ions immoniums. Préparation photochimique d' $\alpha$ -amino-nitriles,

par Mmes F. Khuong-Huu, D. Herlem, MM. J. Santamaria et Y. Hubert-Brierre.

Des réactions d'oxydation de diverses amines tertiaires et d'alcaloïdes sensibilisées par les colorants (bleu de méthylène, éosine) sont étudiées. La formation intermédiaire d'un ion immonium est invoquée pour expliquer l'obtention des amines secondaires et de certains

produits de cyclisation et de dimérisation, à partir d'un transfert électronique entre le colorant à l'état excité et l'amine. La formation d'ions immoniums a pu être mise en évidence en effectuant les réactions d'oxydation photochimique en présence de KCN, réactif nucléophile; des  $\alpha$ -amino-nitriles sont ainsi obtenus à partir des amines tertiaires avec de bons rendements (60 à 80 %). Cette réaction a été appliquée à diverses amines aliphatiques 1a et hétérocycliques 2a et 3a. Elle constitue une méthode de fonctionnalisation des carbones les moins substitués, en  $\alpha$  d'un azote basique.

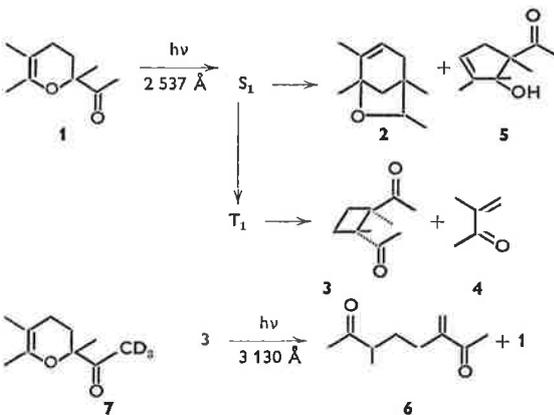


(Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S. 91190 Gif-sur-Yvette).

6. Réactivité des états singulet et triplet excités des acétyl-2,3 dihydro-2,3 4H pyranes,

par MM. P. Chaquin, B. Furth et J. Kossanyi.

En raison de l'intérêt synthétique potentiel des dihydro-2,3 4H pyranes, le comportement de l'acétyl-2 triméthyl-2,5,6 dihydro-2,3 4H pyranne sous lumière ultraviolette a été étudié en détail.



Le mécanisme de formation des divers produits sera discuté à l'aide des différentes mesures spectroscopiques et quantiques d'une part et de la molécule deutériée 7 d'autre part.

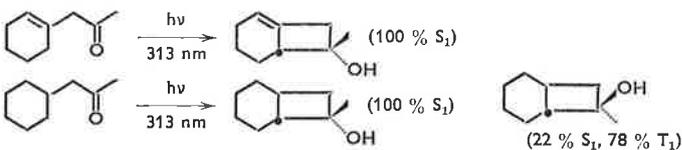
La photosélectivité des produits formés à partir des états excités singulet et triplet, permet des applications intéressantes pour la synthèse de composés naturels.

(Laboratoire de chimie organique structurale, Université de Paris VI, Bâtiment F, 4, place Jussieu, 75230 Paris, Cedex 05).

7. Photochimie des composés carbonylés. Participation des états excités singulet et triplet dans la formation préférentielle de cyclobutanols,

par MM. B. Furth et J. Kossanyi.

La formation de cyclobutanols dans la photochimie des cétones aliphatiques se fait en général avec des rendements quantiques beaucoup plus faibles que la réaction de  $\beta$ -élimination (Norrish II). Les facteurs stéréoelectroniques qui favorisent cette réaction seront discutés ainsi que les intermédiaires réactionnels mis en jeu.



La mesure des temps de vie de l'état singulet et des rendements quantiques de fluorescence montrent l'importance des processus de désactivation non radiatifs dus à la présence des protons en  $\gamma$  du carbonyle. Un parallèle sera fait avec la réactivité photochimique des cyclohexanones  $\alpha$ -substituées et des  $\epsilon$ -dicétones.

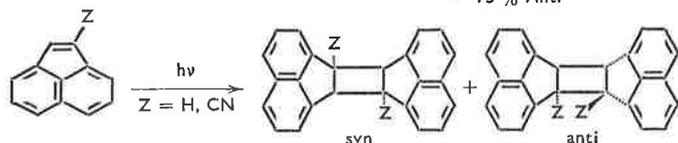
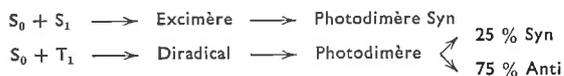
(Laboratoire de chimie organique structurale, Université de Paris VI, Bâtiment F, 4, place Jussieu, 75230 Paris, Cedex 05).

8. Étude du mécanisme de la photodimérisation de l'acénaphthylène et du cyano-1 acénaphthylène,

par MM. A. Castellán, H. Bouas-Laurent, G. Dumartin et R. Lapouyade.

Les études de plusieurs auteurs, notamment de Cowan et Drisko, permettent de proposer le mécanisme schématisé suivant pour la

photodimérisation de l'acénaphthylène :



Par la détermination de la constante de Stern-Volmer de fluorescence, compte tenu de la détermination du rendement quantique de dimérisation en fonction de la concentration, nous avons pu prouver que le premier état singulet excité de l'acénaphthylène conduit uniquement au dimère syn. De plus, comme la constante d'autodésactivation de la fluorescence ( $k_2 = 2,6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) est faible par rapport à celle des hydrocarbures aromatiques à excimères stables, il semble que l'excimère présumé de l'acénaphthylène soit fortement dissocié ce qui expliquerait le faible rendement quantique de dimérisation. Par ailleurs, nous avons montré, par irradiation directe et photosensibilisation du triplet, que pour le cyano-1 acénaphthylène, les états  $S_1$  et  $T_1$  conduisent respectivement et exclusivement aux dimères syn et anti. Un mécanisme, plus complexe, sera proposé pour la photodimérisation du cyano-1 acénaphthylène.

(Laboratoire de chimie organique et Laboratoire des composés organiques du silicium et de l'étain, associé au C.N.R.S., 351, Cours de la Libération, 33405 Talence).

9. Étude par C.I.D.N.P. de réactions photochimiques de l'acridine avec divers solvants hydrogénés, par MM. G. Vermeersch\*, N. Febvay\*, S. Caplain\*\* et A. Lablache-Combiere\*\*.

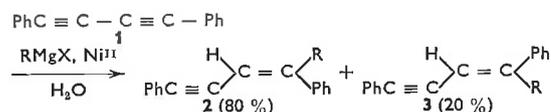
L'application des techniques de C.I.D.N.P. à l'étude des réactions de photoréduction et de photosubstitution de l'acridine par divers solvants SH : alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, alcool benzylique) et divers éthers (éther, T.H.F., dioxanne), permet de confirmer que ces réactions sont en partie radicalaires et que l'intermédiaire central de la réaction radicalaire est le couple de radicaux : radical acridinyl-radical  $S_0$ .

(\* Laboratoire de physique de l'U.E.R. de Pharmacie de l'Université du Droit et de la Santé de Lille et \*\* Laboratoire de chimie organique physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille).

10. Addition de réactifs de Grignard au diphénylbutadiène catalysée par des complexes du nickel.

par Mme P. Battioni et M. P. Cadiot.

Les organomagnésiens, en présence de complexes de nickel (II), s'additionnent au diphénylbutadiène et conduisent, après hydrolyse, à la formation d'énynes.



L'influence de certains facteurs (nature du catalyseur, réactif de Grignard, etc...) sur le cours de la réaction sera discutée.

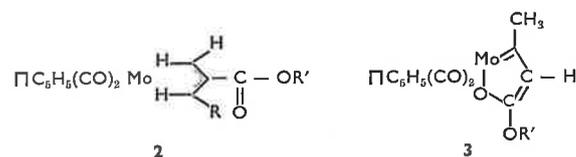
(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

11. Action de quelques réactifs nucléophiles sur des complexes  $\sigma$ -propargyliques du molybdène.

par Mme J. Collin, M. C. Charrier, Mme M. Savignac, Mlle P. Lambert et M. P. Cadiot.

Les complexes  $\sigma$ -propargyliques **1** du molybdène peuvent être « carbonylés » en présence de réactifs nucléophiles tels que les alcools, les thiols... **1**  $\text{HC}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{LCH}_2 - \text{C} \equiv \text{CR}$  (L = CO, PPh<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>).

Avec les composés tricarbonylés **1**, la réaction dépend de la substitution sur le carbone terminal de la chaîne propargylique et du nucléophile. Elle conduit soit à un complexe **II** allylique alkoxy-carbonylé ou alkyl thiocarbonylé du type **2**, soit à un complexe carbénoïde **3**



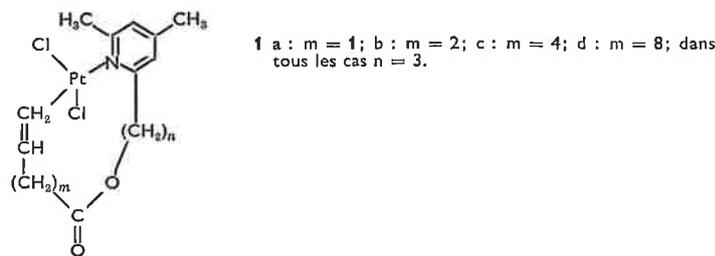
L'introduction d'un ligand phosphine ou phosphite stabilise les complexes **II** propargyliques **1**. Ces derniers réagissent avec des réactifs suffisamment nucléophiles pour donner les complexes **II** allyliques correspondants.

(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

12. Complexes plans-carrés du platine (II) porteurs de macroligands bidentés en positions trans,

par MM. J. C. Chottard, E. Mulliez, J. P. Girault et D. Mansuy.

Nous avons étudié la préparation des complexes **1** suivants :

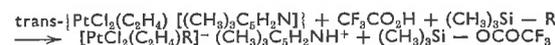


par action sur une solution aqueuse de sel de Zeise  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{K}^+$  du ligand libre  $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO}_2(\text{CH}_2)_n\{2-[4,6(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_2\text{N}]\}_2$ , en solution diluée dans le chloroforme. Les complexes **1** obtenus sont stables à l'état cristallin ou en solution diluée. Les preuves de la structure *trans* attribuée à ces complexes **1** ainsi que leur mécanisme de formation seront présentés et discutés.

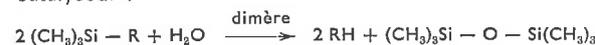
(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05).

13. Coupure de liaisons Si — C par des complexes du platine (II), par MM. D. Mansuy, J. C. Chottard et J. F. Bartoli.

Nous avons montré qu'il est possible de couper les liaisons  $\text{Me}_3\text{Si} - \text{R}$  (R = alkyl ou aryl) de façon stœchiométrique par le complexe *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{éthylène})(\text{collidine})]$  en présence d'acide trifluoroacétique dans le chloroforme :



Nous avons appliqué ces résultats à la réalisation de l'hydrolyse des mêmes silanes en utilisant le complexe  $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  comme catalyseur :



Cette réaction dépend beaucoup de la nature du solvant.

Les mécanismes de ces deux réactions seront analysés dans le but de choisir un système catalytique efficace.

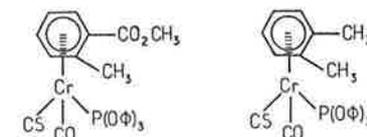
(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05).

14. Activité optique liée à une chiralité centrée sur un atome de chrome ( $\text{Cr}^0$ ),

par MM. G. Simonneaux, A. Meyer et G. Jaouen.

L'étude de complexes organométalliques optiquement actifs présentant un centre d'asymétrie sur un atome de chrome a été abordée.

Les principales exigences sont d'obtenir une molécule non seulement suffisamment stable en solution, mais encore aux liaisons suffisamment fortes pour éviter toute racémisation. C'est ainsi que nous avons préparé et séparé les deux diastéréoisomères actifs **1** et **2**.



La réduction de la fonction ester supprime la chiralité planaire et conduit au composé **3** énantiomériquement stable. Cette réaction permet d'accéder au premier complexe actif ayant une chiralité centrée sur un atome de chrome. Ce type de molécules devrait se prêter à de nombreuses applications, notamment en catalyse homogène.

(Laboratoire de chimie des organométalliques, E.R.A. n° 477, Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex).

15. Sur l'ouverture et la réduction d'un époxyde par un magnésien non solvato : le di-s-butylmagnésium,

par MM. G. Boireau et J. L. Namy.

Le di-s-butylmagnésium est obtenu en solution dans les hydrocarbures et en absence d'éthers par la réaction d'échange suivante :



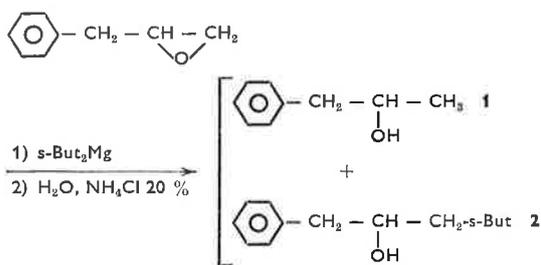
LiCl, insoluble dans les hydrocarbures, est facilement éliminé.

La réaction du di-s-butylmagnésium vis-à-vis du phényl-1 époxy-2,3 propane est étudiée.

L'évolution de la réaction dépend du rapport des réactifs et du solvant utilisé. Dans le pentane, pour un rapport  $\frac{\text{s-But}_2\text{Mg}}{\text{époxyde}} = 2$  la réaction est quantitative au bout d'une heure à 0 °C; les alcools **1** et **2** sont obtenus dans les proportions :

$\frac{\text{Rt } 2}{\text{Rt } 1} = 1,28$ . Pour un rapport

$s\text{-But}_2\text{Mg} = 0,25$  dans les mêmes conditions, la réaction n'a pas lieu et on retrouve après hydrolyse en totalité l'époxyde inattaqué. Dans le diéthyléther pour un rapport  $\frac{s\text{-But}_2\text{Mg}}{\text{époxyde}} = 2$  pendant 1 h à 0 °C, la réaction n'a pas lieu.

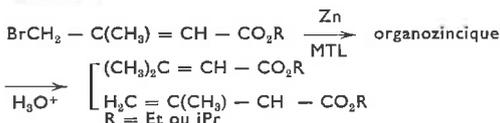


Nous montrons que l'alcool 1 provient d'une réduction directe de l'époxyde par le di-*s*-butylmagnésium. Une telle réduction, qui n'avait encore jamais été observée avec les organozinciques, était cependant déjà connue dans le cas des organoaluminiques.

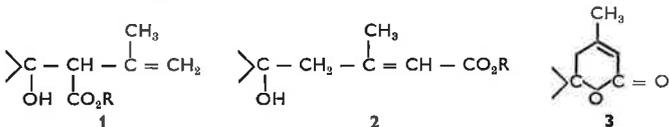
Une interprétation des résultats est proposée. (Laboratoire de chimie organométallique, Bâtiment 411, Orsay).

16. Préparation et réactivité des organozinciques issus des  $\gamma$ -bromo sénécoiates d'éthyle et d'isopropyle, par MM. R. Couffignal et M. Gaudemar.

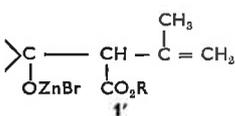
Les organozinciques issus des  $\gamma$ -bromo sénécoiates d'éthyle ou d'isopropyle, donnent, après hydrolyse, un mélange d'esters dans lequel la proportion de l'isomère non conjugué est largement prépondérante :



La condensation en une étape, à 0° et au sein du méthylal ou du tétrahydrofurane, des dérivés carbonyles avec les  $\gamma$ -bromo sénécoiates d'alcoyles en présence de zinc, conduit, tous traitements terminés, aux trois composés suivants :



Le produit 1, résultat cinétique de la réaction, est isolé par distillation. Il est généralement accompagné d'une seconde fraction qui est un mélange de 2 et 3. Le chauffage prolongé de l'alcoolate 1'



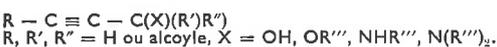
permet, dans quelques cas particuliers, d'orienter la condensation vers la formation unique de la lactone 3, preuve de la réversibilité de la réaction et de son évolution vers le produit le plus stable thermodynamiquement.

D'autre part, ces condensations peuvent être menées en deux étapes : obtention préalable de l'organozincique, puis condensation avec un dérivé carbonyle. Les résultats finaux sont comparables à ceux d'une réaction en un temps, ce qui suggère, entre autres, une lactonisation quasi instantanée d'une fraction de l'hydroxyester 2.

(Faculté des Sciences Mathématiques, Physiques et Naturelles, Campus Universitaire, Tunis et Université de Paris VI, Laboratoire de synthèse organométallique, 11, quai Saint-Bernard, Bâtiment F, 75230 Paris).

17. Réaction d'addition d'organozinciques fonctionnels sur les composés acétyléniques, par Mlle M. T. Bertrand, M. G. Courtois et Mme L. Miginiac.

Les zinciques des bromo-malonate et méthylbromomalonate d'éthyle, préparés au sein du méthylal, s'additionnent sur la triple liaison des composés :



Les caractères généraux de cette réaction sont étudiés. (Laboratoire de synthèse organique, Groupe de recherches de chimie organique, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers).

18. Régiosélectivité observée lors de l'addition d'organo-cuivreux R — Cu sur des composés acétyléniques vrais portant par ailleurs un groupe fonctionnel,

par MM. J. Normant, M. A. Alexakis, G. Cahiez et J. Villieras.

La syn-addition de R — Cu sur des composés acétyléniques



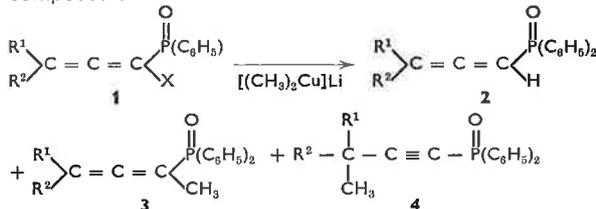
présente une régiosélectivité très variable selon l'éloignement de la fonction Z ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) et selon sa nature. On discutera de l'influence des solvants et de l'encombrement stérique sur le sens de l'addition, ainsi que de l'emploi en synthèse des vinyl-cuivres fonctionnels obtenus (iodation, carbonatation, alkylation, oxydation).

(Laboratoire de chimie des organoéléments, Tour 44-45, 2° étage, 4, place Jussieu, 75005 Paris).

19. Réaction des oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines avec le diméthyl cuprate de lithium,

par M. J. Berlan, Mlle M. L. Capmau et M. W. Chodkiewicz.

La réaction des oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines 1 avec le diméthyl cuprate de lithium conduit à trois composés :

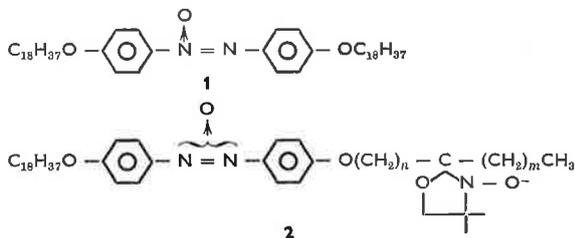


La composition du mélange obtenu dépend de la nature de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et X, de la température de réaction et de la quantité de cuprate engagée. (Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

20. Un modèle simple de bicouche membranaire : un cristal liquide smectique B,

par Mlle M. Dvolaitzky, Mme C. Taupin et M. F. Poldy.

L'étude par R.P.E. de l'état des chaînes paraffiniques dans la phase smectique B d'un *p,p'*-dioctadécyloxy azoxybenzène 1 est possible grâce à des sondes paramagnétiques de structure aussi proche que possible du cristal liquide. On décrira la synthèse des « marqueurs de spin » utilisés 2 où un substituant octadécyl est remplacé par une chaîne « marquée » spécifiquement sur une position donnée par un groupement  $\alpha,\alpha'$ -diméthylloxazolidino-N-oxyle.



A l'aide de ces sondes, on montre que dans la phase smectique B de 1, les chaînes sont mobiles. Cette étude a permis également l'obtention de radicaux libres présentant des mésophases stables.

(Groupe de recherche C.N.R.S. n° 20, Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05).

21. Sultones bicycliques : synthèse et réactivité,

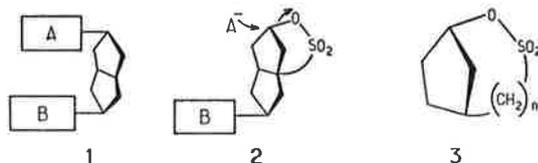
par MM. J. F. Pilichowski et J. Lhomme.

La géométrie particulière du bicyclo[3.3.0]octane, devrait permettre de réaliser un empilement parfait de deux molécules aromatiques A et B 1. C'est un squelette commode pour étudier des interactions moléculaires diverses entre ces entités et pour mimer un certain nombre de processus biologiques.

Le problème synthétique réside au niveau de l'introduction de substituants variés, dans la géométrie désirée.

L'emploi de réactions de substitutions nucléophiles utilisant un groupe partant interne, pourrait permettre de résoudre ce problème 2.

Nous décrirons la synthèse de deux sultones ( $n = 1,2$ ) sur le squelette simplifié du cyclopentane 3 et étudierons leur comportement lors de réactions d'ouverture par des nucléophiles variés.



(Chimie des Substances Naturelles, Clermont-Ferrand).

22. Inhibition par le substrat dans la mutarotation du tétraméthyl-glucose,

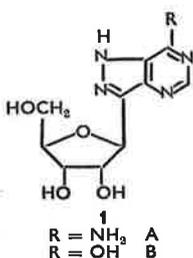
par MM. A. Kergomard, Le Quang Xang et M. F. Renard.

Nous étudions la mutarotation, dans le benzène, du tétraméthyl-2,3,4,6 d-glucopyranose (TMG) catalysée par l'acide dibutyl-phosphinique. La loi expérimentale du pseudo premier ordre est  $v = k_{\text{app}}(\text{TMG})$  où (TMG) est la concentration initiale.  $k_{\text{app}}$  est fonction de la concentration en catalyseur et varie également en fonction de (TMG). La courbe  $1/v$  en fonction de  $1/(\text{TMG})$  présente un minimum, elle est très analogue aux courbes décrites en catalyse enzymatique dans le cas d'une inhibition de l'enzyme catalyseur par excès de substrat. Il s'y ajoute dans le cas considéré une dimérisation importante de l'acide catalyseur.

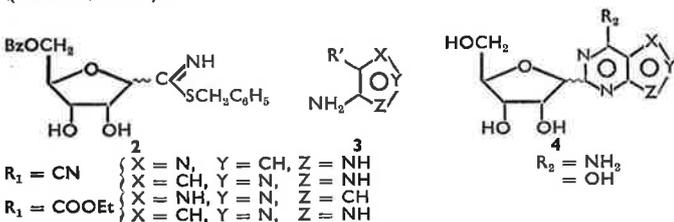
On a déterminé les diverses constantes de réaction à plusieurs températures. L'analogie avec la catalyse enzymatique s'explique par une agglutination des espèces catalyses dans le benzène correspondant à la formation des complexes enzyme-substrat en milieu aqueux. (Laboratoire de chimie organique biologique, B.P. 45, 63170 Aubière).

23. Synthèse de C-nucléosides. Pyrazolo-pyrimidines substituées en position 2 par un ribose,

par M. Huynh-Dinh T., Mmes A. Kolb, C. Gouyette et M. J. Igolen. Une synthèse permettant d'obtenir en une étape des C-nucléosides analogues aux antibiotiques cytoxiques formycines 1 est décrite.



Les cyclisations du chlorhydrate de benzyl (O-benzoyl-5' D-ribofuranosyl)-thioformimidate 2 avec différents amino-hétérocycles 3 fonctionnalisés en ortho par un groupement cyano ou carbéthoxy, donnent après enlèvement du groupement protecteur, les pyrimidines condensées 4. La structure de ces produits et leur configuration anomérique est déterminée par les méthodes spectroscopiques (R.M.N., D.C.).



(Laboratoire de chimie organique, Service de chimie des protéines, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, 75015 Paris).

24. Préparation par synthèse directe et étude conformationnelle des anomères  $\alpha$  et  $\beta$  du (désoxy-2-D-érythro-pentofuranosyl)-1-méthyl-6-uracile,

par M. J. Cadet.

La préparation des deux anomères  $\alpha$  et  $\beta$  du (désoxy-2-D-érythro-pentofuranosyl)-1-méthyl-6-uracile selon une adaptation de la méthode de Niedballa et Vorbrüggen constitue le premier exemple de N-1 glycosylation du méthyl-6-uracile. La condensation du tri-O-acétoxy-1,3,5-désoxy-2-D-érythro-pentofuranose avec la triméthylsilyloxy-2,4-thymine dans l'acétate d'éthyle en présence de pentachlorure d'antimoine engendre après méthanolyse alcaline la méthyl-6-désoxy-2'-uridine (Rd = 18%) et le (désoxy-2- $\alpha$ -D-érythro-pentofuranosyl)-1-méthyl-6-uracile (Rd = 17%). Les deux formes anomères  $\alpha$  et  $\beta$  du (désoxy-2-D-érythro-pentofuranosyl)-3-méthyl-6-uracile sont obtenus avec un bon rendement (17% chacune) après séparation préparative sur couche mince de silice. L'identification des N-1 nucléosides repose sur la comparaison de leurs propriétés physique, spectroscopiques (U.V., I.R., R.M.N., D.C.) et chromatographiques avec celles des produits témoins.

L'examen du spectre de R.M.N. à 250 MHz de la méthyl-6-désoxy-2'-uridine enregistré dans D<sub>2</sub>O laisse apparaître de nombreuses différences avec celui de la thymidine. Le proton anomère résonne sous forme d'un « quadruplet » alors qu'il est généralement admis que le signal de résonance de H-1' de désoxy-2'- $\beta$ -érythro-pentofuranosides pyrimidiques présente l'aspect d'un « pseudo-triplet ». On observe, en accord avec les résultats similaires obtenus avec la méthyl-6-uridine qui adopte une conformation syn préférentielle dans D<sub>2</sub>O, un déplacement de H-2' et à un degré moindre de H-3' et H-5', H-5'' vers les champs faibles. On note aussi un léger blindage de H-1' et H-4'. Des constatations identiques ont été effectuées avec le (désoxy-2- $\beta$ -D-érythro-pentofuranosyl)-3-méthyl-6-uracile et l'acide (désoxy-2- $\beta$ -D-érythro-pentofuranosyl)-1-hydroxy-5-

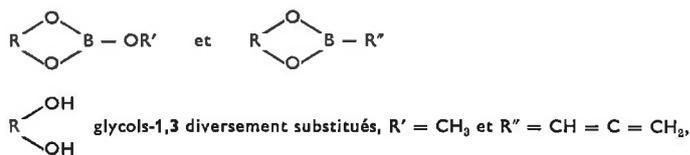
méthyl-5 barbiturique qui possèdent obligatoirement une fonction carbonyle en position syn.

(Laboratoire de radiobiologie, Département de recherche fondamentale, C.E.A./C.E.N.G., B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex).

25. Borates et boronates cycliques : mise en évidence d'un équilibre conformationnel,

par M. A. Pontier, Mlle J. Soulié et M. P. Cadiot.

L'étude par résonance magnétique nucléaire de borates et boronates cycliques du type :



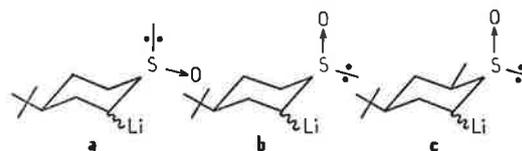
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> a permis de mettre en évidence un équilibre conformationnel entre deux formes chaises ou entre deux formes « twist ». Les variations d'énergie libre et les calculs théoriques de ces molécules ont été effectués afin de trancher entre ces deux hypothèses.

(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

26. Étude stéréochimique, par R.M.N., de sulfoxydes  $\alpha$ -lithiés

par M. R. Lett et Mlle A. Marquet.

Dans le cadre général d'une étude de la stéréochimie des substitutions électrophiles en  $\alpha$  du groupe sulfinyle, nous avons examiné directement par R.M.N. les espèces lithiées a, b et c en solution :



Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés à 100 MHz et 250 MHz \*. Leur structure fine permet de déterminer les couplages et de discuter les configurations des dérivés lithiés.

Les variations observées avec la température et le solvant sont attribuées à l'influence de la solvatation et (ou) de la nature polymère du sulfoxyde  $\alpha$ -lithié plutôt qu'à un équilibre conformationnel du carbanion.

Les résultats de R.M.N. seront discutés en relation avec la stéréosélectivité de la méthylation.

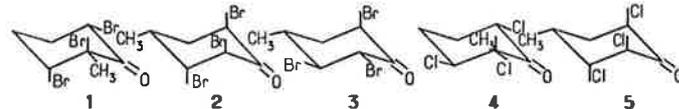
\* Ces spectres ont été réalisés dans le laboratoire du Professeur P. Servoz-Gabin (C.E.N. Grenoble), avec l'aide de MM. A. Rousseau et H. Reutenauer que nous remercions vivement.

(Groupe de recherche C.N.R.S. n° 20, Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05).

27. Effet conformationnel stéréoelectronique d'un halogène en position 3 dans les trihalogéno-2,3,6 cyclohexanones,

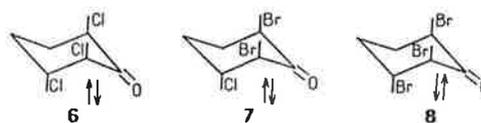
par Mme M. F. Grenier-Loustalot\*, MM. F. Metras\* et J. Petrisans\*\*.

L'halogénéation des méthyl-2 ou -4 cyclohexène-2 ones-1 nous a permis d'isoler les dérivés 1 à 5 que l'on peut considérer comme des modèles bloqués de trihalogéno-2,3,6 cyclohexanones.

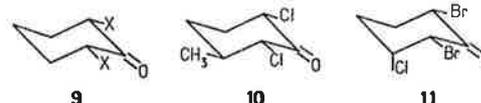


Les paramètres spectroscopiques (U.V., I.R., R.M.N.) déterminés pour le groupe CHX en  $\beta$  du carbonyle ont permis l'étude conformationnelle des trihalogéno cyclohexanones 6, 7, 8.

Dans un solvant peu polaire tel que CCl<sub>4</sub>, ces molécules existent sous deux formes, l'isomère triaxial pouvant devenir prépondérant : 6 (50%), 7 (70%), 8 (80%).



Ces résultats surprenants sont interprétés en comparant les données structurales caractéristiques des molécules 6, 7, 8, à celles des dérivés 9, 10, 11.



On conclut à un effet conformationnel nouveau : l'effet stéréo-électronique d'un halogène en  $\beta$  du carbonyle dans les trihalogéno-2,3,6 cyclohexanones.

(\* *Laboratoire de chimie organique physique, I.U.R.S., avenue Philippon, 64016 Pau* et \*\* *Laboratoire de chimie physique, Université de Montpellier I, place E.-Bataillon, 34060 Montpellier*).

28. *Temps de relaxations longitudinaux des protons : un nouvel outil pour la chimie organique structurale*, par MM. L. Pizzala, J.-P. Zahra et G. Pouzard.

L'utilisation de l'effet Overhauser nucléaire entre protons dans la détermination des géométries moléculaires est connue pour les difficultés de mise en œuvre et d'interprétation qu'elle implique avec les systèmes à plus de trois noyaux. La détermination des temps de relaxations longitudinaux permet d'obtenir plus aisément les mêmes renseignements structuraux dans une expérience unique. Nous montrons l'intérêt de cette technique pour des identifications de signaux dans la série du bicyclo[4.1.0]heptane.

(*Laboratoires de chimie organique structurale et de stéréochimie, associés au C.N.R.S. n° 109, Université de Provence et Université d'Aix-Marseille 3, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4*).

29. *Interactions gauches et hétérogénéités conformationnelles des t-butyl-3 X-4 Y-1 cyclohexènes (étude R.M.N. de molécules deutériées ; X = COOCH<sub>3</sub> et CN ; Y = H, OCOCH<sub>3</sub>)*, par MM. J.-P. Aycard, R. Lafrance et H. Bodot.

D'après les valeurs des constantes de couplage vicinales <sup>3</sup>J et à longues distances <sup>4</sup>J entre les protons des carbones 1 à 5 de ces molécules, il est montré que, pour certains isomères, le groupement t-butyle n'assure pas le blocage conformationnel attendu. Le phénomène est particulièrement marqué lorsque ce groupement est en interaction gauche avec un substituant cyano vicinal *trans*.

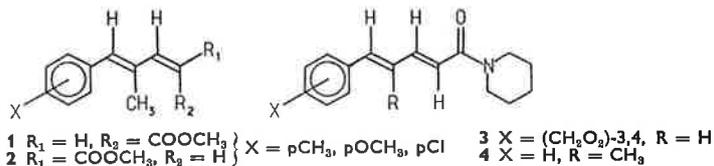
(*Laboratoire de chimie organique structurale, associé au C.N.R.S. n° 109, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4*).

30. a) *Application des déplacements paramagnétiques induits par Pr(fod)<sub>3</sub> à l'étude conformationnelle des esters méthyliques des acides méthyl-4 phényl-5 pentadiène-2 cis, 4 trans isomères, et -2 trans, 4 trans isomères*.

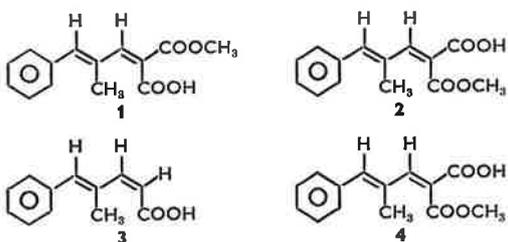
b) *Induction de déplacements paramagnétiques dans le spectre de R.M.N. de composés acides par le chlorure de praséodyme, en milieu polaire : application à la détermination de structure de deux acides-esters isomères Z et E*, par Mlle S. Rebuffat, MM. D. Davoust, M. Giraud et D. Molho.

a. Au cours d'une étude portant sur les acides méthyl-4 phényl-5 pentadiène-2 *cis*, 4 *trans* isomères et -2 *trans*, 4 *trans* isomères, Giraud a interprété les différences observées entre les caractéristiques physico-chimiques des deux isomères comme résultant de l'existence, dans le seul isomère *cis*, d'une inhibition stérique de la résonance (M. Giraud, *Thèse Doct. es Sci. Phys.*, mai 1971, Paris VI, à paraître).

L'interprétation des déplacements des signaux R.M.N. induits par Pr(fod)<sub>3</sub> pour une série de 3 esters méthyliques des acides précédents (1 et 2) et pour le composé 4, ainsi que la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par Wenkert (E. Wenkert, D. W. Cochran, E. W. Hagaman, Q. B. Lewis et F. M. Schell, *J. amer. chem. Soc.*, 1971, 93, 6271) sur la pipérine 3, nous ont permis de préciser la conformation préférentielle de chacun des deux isomères. Une étude en fonction de la température et la corrélation avec les autres données physico-chimiques (*pKa*, U.V. et I.R.) montrent que l'examen des déplacements paramagnétiques induits par l'association avec le chélate conduit à une bonne représentation de la conformation privilégiée des molécules à l'état libre.



b. Les déplacements paramagnétiques induits dans le spectre de R.M.N. de deux acides-esters isomères 1 et 2 par un sel de lanthanide, le chlorure de praséodyme, ont permis d'élucider la structure de ces deux isomères géométriques.



L'examen des déplacements induits ayant montré l'intervention prépondérante d'une interaction de pseudocontact (J. Reuben et D. Fiat, *J. chem. Phys.*, 1969, 51, 4909), les formules ont pu être

attribuées aux deux composés isomères en rapprochant les phénomènes observés de ceux obtenus sur deux monoacides de stéréochimie connue 3 et 4.

Ces résultats étant en accord avec les autres données physico-chimiques (*pKa*, I.R.), l'utilisation du chlorure de praséodyme pour induire des déplacements paramagnétiques dans le spectre de R.M.N. de composés carboxyliques peut être considérée comme une bonne méthode d'approche de leur stéréochimie.

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

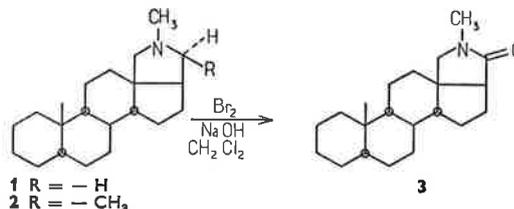
31. *Oxydation des amines tertiaires hétérocycliques par le brome en milieu alcalin*,

par MM. A. Picot et X. Lusinchi.

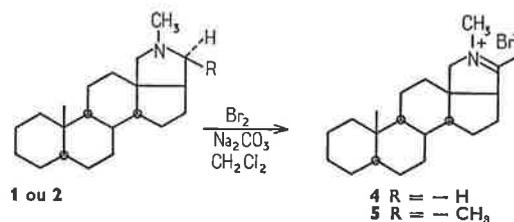
Les amines tertiaires hétérocycliques possédant des hydrogènes en  $\alpha$  sont oxydées en lactames en milieu chlorure de méthylène par le brome en présence d'un excès de soude.

Dans la série de la conanine, 1 (R = — H) traité par 2 moles de brome fournit quantitativement et sélectivement le 20 lactame 3.

La conanine 2 (R = — CH<sub>3</sub>) nécessite 4 moles de brome et conduit au 20 lactame (80 %) 3.



En milieu anhydre et en présence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solide, avec 1 mole de brome, 1 conduit quantitativement au sel d'immonium stable 4. De même la conanine 2 fournit 5.



Ces réactions ont été appliquées à d'autres séries non stéroïdiques (N-méthyl-pyrrolidine, nicotine...).

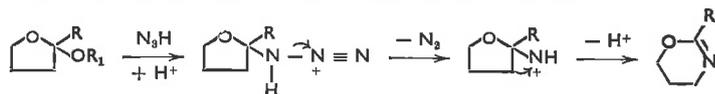
Ces réactions seront comparées dans la série de la conanine 2 à celles obtenues en présence de chlore ou d'iode en milieu alcalin.

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif-sur-Yvette*).

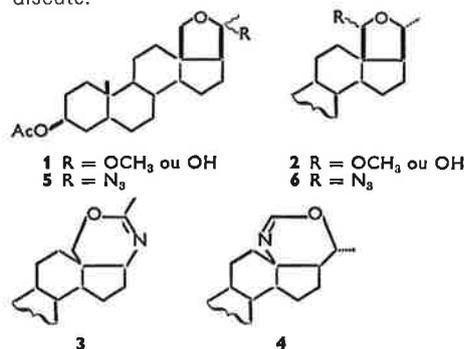
32. *Nouvelle voie d'accès aux 4 H dihydro-5,6 oxazine-1,3*,

par MM. C. Monneret, P. Choay et Q. Khuong-Huu.

Il est décrit une nouvelle voie d'accès aux 4 H dihydro-5,6 oxazine-1,3 par insertion d'azote dans un hétérocycle oxygéné, hémiacétalique (R<sub>1</sub> = H) ou acétalique (R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>) selon le schéma :



Ainsi les acétals ou hémiacétals stéroïdiques 1 et 2 conduisent respectivement, en présence de N<sub>3</sub>H/BF<sub>3</sub> — Et<sub>2</sub>O aux dihydrooxazines 3 et 4, dont les structures sont confirmées par les données spectrales et par corrélations chimiques. Les azides intermédiaires 5 et 6 ont pu être isolés lorsque la réaction est effectuée en présence d'un acide de Lewis faible comme B(OH)<sub>3</sub>. Le mécanisme de la réaction est discuté.

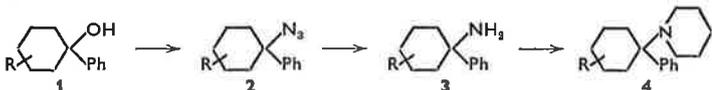


(*Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91190 Gif-sur Yvette*).

33. Nouvelle voie d'accès aux dérivés des phényl-1 cyclohexyl amines substituées,

par MM. P. Geneste, P. Herrmann, J. M. Kamenka et A. Pons.

L'action de l'acide azohydrique sur les phényl-1 cyclohexanols 1 conduit au mélange des azides correspondants *cis* et *trans* 2. La réduction de ces produits par  $\text{LiAlH}_4$  permet d'obtenir les amines primaires 3 qui sont alors cyclisées en pipéridine par action du dibromo-1,5 pentane.



En série tertibutyl-4 cyclohexanique, cette méthode nous a permis d'accéder aux isomères de 4 dans des proportions *cis/trans* = 56/44 (phényle par rapport au *t*-butyle) avec un rendement global supérieur à 40% alors que la réaction de Bruylants sur les  $\alpha$ -aminonitrile conduit exclusivement au composé 4 *trans* et que la réaction de Ritter sur 1 conduit, avec un rendement global inférieur à 5%, à un mélange *cis/trans* = 35/65.

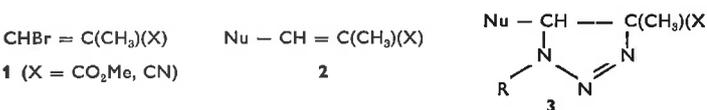
Cette nouvelle synthèse permet donc d'obtenir préférentiellement et avec des rendements bien supérieurs les isomères formés mineuremment par les autres voies de synthèse connues. Nous l'avons appliquée à différentes séries cyclohexaniques.

(Laboratoire de chimie organique physique appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue École-Normale, 34075 Montpellier Cedex).

34. Substitution nucléophile en série méthacrylique. Activité dipolarophile des énamines et éthers obtenus, vis-à-vis des azides; essai d'interprétation théorique.

par MM. F. Texier\*, J. Bourgois\* et F. Tonnard\*\*.

La substitution nucléophile directe de l'halogène des composés 1 par divers nucléophiles NuH, conduit aux énamines et éthers vinyliques 2, dont la stéréochimie est déterminée à l'aide de la R.M.N.



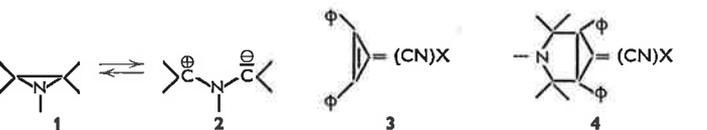
L'activité dipolarophile des composés 2 vis-à-vis des azides organiques est comparée. Elle est discutée à l'aide de calculs théoriques effectués selon la méthode I.N.D.O. et en utilisant la théorie de la réactivité chimique basée sur la symétrie des orbitales.

En outre la décomposition thermique et photochimique des triazolines 3 obtenues est décrite, montrant les diverses possibilités de rupture du cycle suivant la nature de R, de X et du mode de dégradation. (\* Laboratoire de synthèse organique, Département de chimie, Faculté des Sciences de l'Université d'Oran, Algérie et \*\* Groupe de recherches de physicochimie structurale, U.E.R. S.P.M., Université de Rennes 1)

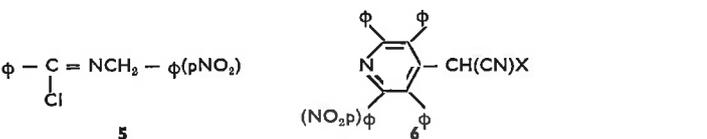
35. Réactions de méthylènes cyclopropènes avec les ylures d'azométhine et les ylures de nitrile. Synthèse de quelques hétérocycles,

par MM. L. Toupet et R. Carrié.

L'addition d'ylures d'azométhine 2 résultant de l'ouverture thermique d'aziridines 1 s'effectue sur la double liaison cyclique de divers méthylènes cyclopropènes 3



(notamment avec X =  $\phi$  ou CN) et conduit à des composés bicycliques 4 qui sont susceptibles de réarrangements. Les mêmes méthylènes cyclopropènes réagissent avec 5 en présence de triéthylamine. L'addition de l'ylure de nitrile formé *in situ* s'effectue sur la double liaison cyclique et le produit d'addition primaire est isolé dans certains cas. L'évolution thermique de ce dernier conduit aux pyridines 6. La diphenylcyclopropénone conduit à l'hydroxy-4 pyridine correspondante.



(Groupe de physicochimie structurale, Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cedex).

36. Cyclisation de mono- et ditosylates de diols-1,5 en milieu H.M.P.T.; application à la préparation de tétrahydropyranes,

par MM. P. Picard, D. Leclercq, J.-P. Bats et J. Moulines.

On montre que, par simple chauffage dans l'H.M.P.T. sec ou aqueux, les monotosylates de diols-1,5 primaires-secondaires ou primaires-tertiaires et les ditosylates de diols-1,5 biprimaires conduisent aux tétrahydropyranes. Par rapport aux autres méthodes d'obtention de ces éthers cycliques à partir des diols, celle que nous proposons

présente plusieurs avantages, notamment : rendements élevés (au moins 75% depuis le diol), pureté des éthers obtenus (absence de produits insaturés, de produits transposés, ...), rétention de la configuration du carbone porteur de l'hydroxyle seconde ou tertiaire, conditions opératoires relativement douces. Elle est en outre applicable, sous certaines réserves, à la synthèse d'autres hétérocycles oxygénés, en particulier des oxétanes.

(Laboratoire de chimie appliquée, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence).

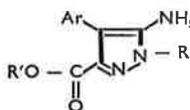
37. Réactions entre  $\beta$ -céto nitriles et dérivés de l'hydrazine. Synthèse générale et mécanisme des réactions,

par Mme C. Ruppert, MM. A. Thiriet, N. Lionnard et J. Lematre.

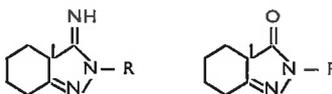
Les  $\beta$ -cétonitriles et les éthers d'énols qui en dérivent réagissent avec les hydrazines pour former différents types de composés, suivant les conditions opératoires et la structure des réactifs.

Si la fonction cétone est libre, la condensation donne d'abord l'hydrazone correspondante. Celle-ci peut, soit se cycliser en hétérocycle azoté du type amino-pyrazole, soit additionner une nouvelle molécule de  $\beta$ -cétonitrile.

L'examen précis de la réaction permet de l'orienter et nous avons pu ainsi obtenir des aminopyrazoles fonctionnels, dont les tentatives de synthèse étaient restées jusqu'ici infructueuses, en raison de la fragilité du composé de départ :



Dans le cas de l'action de la méthyl hydrazine, la formation des méthyl-1 amino-3 pyrazoles peut être avantagée, alors que la réaction conduit presque toujours aux seuls méthyl-1 amino-5 pyrazoles. De plus, nous avons synthétisé des  $\beta$ -cétonitriles non énolesables, sur lesquels l'hydrazine se condense en imino pyrazoline hydrolysable, en milieu acide fort, en pyrazolones-4,4 disubstituées :



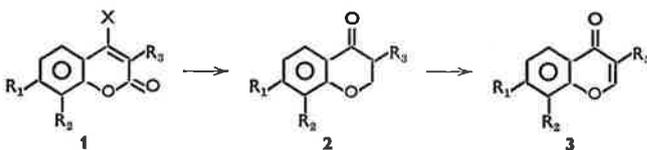
(E.N.S.I.C., 1, rue Grandville, 54000 Nancy, Laboratoire de biochimie, Faculté de Pharmacie, avenue Albert-Lebrun, 54000 Nancy).

38. Hydroborations : nouvelles synthèses de chromanones, de chromones et d'isoflavones naturelles,

par MM. B. S. Kirkiacharian, G. H. Elia et H. Chidiac.

a. L'application de la réaction d'hydroboration suivie d'oxydation chromique aux coumarines (1 X = H) et aux hydroxy-4 coumarines (1 X = OH) substituées en position 3 permet d'isoler les chromanones-4 correspondantes 2. La déshydrogénation des chromanones par chauffage en présence de charbon palladié à 10% forme les chromones 3.

Cette réaction a été généralisée à la synthèse de benzo-7,8 chromanones et chromones substituées en position 3.

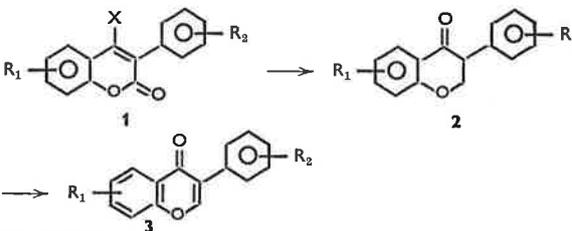


X = H, OH  
R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Les travaux en ce domaine sont actuellement en cours de généralisation.

b. L'application de la réaction d'hydroboration suivie d'oxydation chromique aux phényl-3 coumarines (1 : X = H) ainsi qu'aux hydroxy-4 phényl-3 coumarines (1 : X = OH) permet d'accéder aux isoflavanonones correspondantes 2.

La déshydrogénation des isoflavanones forme des isoflavones 3.



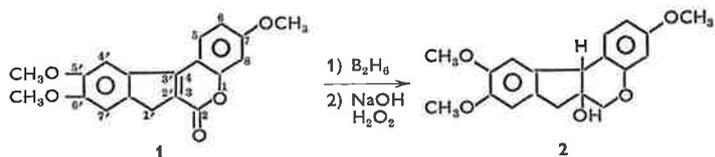
X = H, OH  
R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, O - CH<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

L'application de cette suite de réactions à des dérivés convenablement substitués conduit à des isoflavones naturelles; d'autres molécules naturelles sont également en voie de préparation.

(Laboratoire de pharmacie chimique, Faculté Française de Médecine et de Pharmacie, B.P. 5076, Beyrouth, Liban).

39. Nouvelle synthèse de la ( $\pm$ ) triméthylbraziline, par M. B. S. Kirkiacharian\*, Mlle D. Billet\*\*, Mmes M. Durgeat\*\*, S. Heitz\*\* et M. M. S. Adjangba.

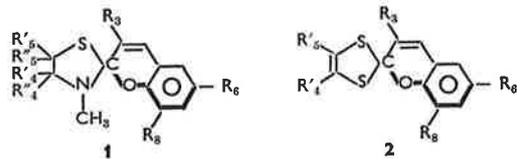
L'hydroboration, suivie d'oxydation de l'indano(2',3')-4,3 triméthoxy-7,5',6' coumarine 1, permet d'isoler la ( $\pm$ ) triméthylbraziline 2.



(\* Laboratoire de pharmacie chimique, Faculté Française de Médecine et de Pharmacie, B.P. 5076, Beyrouth, Liban et \*\* Laboratoire de chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, 63, rue Buffon, 75005 Paris).

40. Nouveaux spiropyranes, en série hétérocyclique non condensée, dérivés des noyaux  $\Delta$ -2 thiazoline et dithiole-1,3, par MM. M. Maguet\*, P. Appriou\*, Y. Poirier\*, F. Garnier\*\* et R. Guglielmetti\*.

Les nouveaux composés spiropyraniques obtenus en série non condensée ont respectivement les structures suivantes :

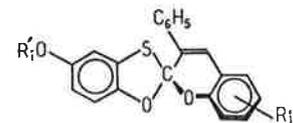


Les  $\Delta$ -2 thiazolines obtenues par cyclisation d'acyl amino alcools en présence de  $P_2S_{10}$  selon la réaction de Wenker (J. Roggero, *Thèse Sciences*, Marseille, 1964), constituent le substrat de départ pour les spiropyranes de type 1. Le processus de synthèse mis en œuvre est à présent bien connu : condensation et cyclisation de sels quaternaires azahétérocycliques sur des aldéhydes salicyliques en milieu basique (R. Guglielmetti et J. Metzger, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 2824). Les spiropyranes de type 2 sont préparés selon un processus en 2 étapes soit à partir d'une anhydrobase benzylidène-2 aryl-4 ou -5 dithiole-1,3 soit à partir d'un sel de dithioliylum-1,3 en opérant la condensation sur un aldéhyde salicylique en milieu acide puis la cyclisation du sel styrylique en milieu basique (P. Appriou et R. Guglielmetti, *Bull. Soc. chim.*, 1974, p. 510). La fermeture du cycle spirannique semble liée à la basicité des hétérocycles utilisés et pourra être discutée en fonction des échecs enregistrés dans des séries voisines. Certains des composés spiropyraniques de type 1 et 2 sont photochromiques et leurs propriétés spectro-cinétiques seront examinées comparativement à celles de leurs homologues benzothiazoliniques et benzodithioliques.

(\* Laboratoire de synthèse organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex et \*\* Laboratoire de chimie organique physique, Université de Paris VII, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris).

41. Spiropyranes benzoxathioliques photochromes. Nouvelle voie d'accès à ces structures, par MM. P. Appriou\*, J. Guillerez\*\*, F. Garnier\*\* et R. Guglielmetti\*.

N'ayant pu isoler commodément les perchlorates de benzyl-2 ou d'alkyl méthyl-2 benzoxathioliylum-1,3, on a cependant obtenu ce type de sel avec un groupement hydroxyle en position *para* de l'oxygène du cycle oxathiole, en partant de benzoquinone et de thiomorpholide de l'acide phénylacétique. Un mécanisme est proposé. De façon désormais classique, comme en série benzodithioliique (P. Appriou et R. Guglielmetti, *Bull. Soc. chim.*, 1974, p. 510), les spiropyranes correspondants ont pu être préparés et divers substituants (Rr) ont été greffés directement sur le spiropyranne hydroxylé.



Ces composés présentent des propriétés photochromiques et leurs caractéristiques spectro-cinétiques ont été déterminées par photolyse-éclair. La comparaison directe de leurs propriétés peut être tentée vis-à-vis des composés benzodithioliiques.

(\* Laboratoire de synthèse organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex et \*\* Laboratoire de chimie organique physique, Université de Paris VII, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris).

42. Étude de NAD(P)<sup>+</sup> déshydrogénases par des analogues du coenzyme, par M. G. Branlant\*.

Le site de fixation du coenzyme a été exploré par des variations de structure, notamment de la fonction en C — 3 du cycle pyridinium.

Nous présenterons une telle étude pour la 17 $\beta$ -hydroxy stéroïde déshydrogénase placentaire (17 $\beta$  HSDH).

L'hypothèse d'une catalyse acido-basique lors de l'oxydo-réduction avait été postulée. Afin d'atteindre le résidu susceptible d'une telle catalyse, nous avons préparé un analogue alkylant du coenzyme : le 3-chloroacétyle pyridine adénine dinucléotide. Cet analogue est fonctionnel et alkyle la 17 $\beta$  HSDH. La nature des résidus alkylés a été déterminée. La position relative du coenzyme et du stéroïde peut en être déduite.

La glycéraldéhyde 3-phosphate déshydrogénase est hétérogène quant aux sites de fixation du coenzyme. L'alkylation de cet enzyme, provenant de sources diverses, par l'analogie alkylant du coenzyme sera discutée.

\* Ce travail a été effectué pour l'alkylation de la 17 $\beta$  HSDH avec une équipe du groupe de recherche sur la biochimie des stéroïdes (U-58 I.N.S.E.R.M.) de Montpellier comprenant : A. M. Boussioux, B. Descomps, J. C. Nicolas et M. Pons.

Les chercheurs strasbourgeois ayant participé à ces travaux sont C. Hirth, B. Foucaud et L. Wallen.

(Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cedex).

43. Étude topologique du site actif des hydroxystéroïde NAD(P) déshydrogénases, par M. A. Crastes de Paulet\*.

Le site actif d'une enzyme hautement spécifique est actuellement un des rares modèles de « reconnaissance biologique », au niveau moléculaire, dont l'étude soit accessible.

Les enzymes « reconnaissant » les stéroïdes sont tout particulièrement intéressantes pour analyser de tels modèles, car la « rigidité » de leurs substrats permet de tirer des conclusions topologiques précises sur le site actif.

Nous avons étudié la 17 $\beta$ -hydroxystéroïde déshydrogénase (17 $\beta$  HSDH) soluble du placenta humain, enzyme NAD(P) dépendante qui reconnaît très spécifiquement le 17 $\beta$ -œstradiol et qui peut être isolée en quantité importante à l'état très pur.

Ce travail a été entrepris avec une double motivation :

1. Déterminer la géométrie et la situation relative des sites de reconnaissance du substrat et du coenzyme, le but poursuivi étant la compréhension du mécanisme d'action de ces déshydrogénases.

2. Identifier les résidus d'acides aminés auxquels l'enzyme « reconnaît » le substrat. On peut espérer déduire de ce travail des données plus générales sur les facteurs structuraux impliqués dans la reconnaissance de l'œstradiol par une protéine spécifique : ceci concerne en particulier les « récepteurs » cellulaires, dont les difficultés d'isolement rendent impossible, pour l'instant, une étude comparable à celle réalisée sur la 17 $\beta$  HSDH.

Nous présenterons les résultats obtenus avec deux groupes de méthodes :

1) Méthodes « indirectes » : L'étude du comportement (cinétique de transformation) d'une large série de stéroïdes et analogues structuraux convenablement choisis permet la détermination de la géométrie du site de fixation du substrat.

2) Méthodes directes : L'introduction de groupements fonctionnels alkylants en diverses positions de substrats stéroïdes ou analogues structuraux permet d'effectuer des « marquages d'affinité » qui apportent, du fait de la « rigidité du marqueur », des informations précises : a) sur la nature des acides aminés participant à la constitution du site de fixation du substrat ; b) sur la position relative de ces résidus, ainsi que leur situation par rapport au substrat dans l'orientation « physiologique » permettant sa conversion enzymatique. La confrontation des résultats obtenus par ces deux groupes de méthodes permet de définir les caractéristiques principales de ce site de reconnaissance.

Un prolongement naturel de ce type d'investigation consiste en une étude du site de reconnaissance du coenzyme par des analogues alkylants du NAD : réalisée en collaboration avec l'équipe du Professeur Biellmann, cette étude, qui sera rapportée dans la conférence de M. Branlant, a permis d'apporter des informations sur l'orientation du coenzyme par rapport au substrat.

On doit ajouter que l'intérêt des stéroïdes alkylants utilisés dans ce travail dépasse la seule étude des stéroïdes déshydrogénases ; pour les mêmes motifs invoqués plus haut, ces stéroïdes sont susceptibles d'être utilisés :

1. pour l'analyse des récepteurs hormonaux ou de protéines vectrices ; 2. pour bloquer spécifiquement, *in vivo*, et de façon irréversible, une enzyme ou un récepteur impliqué dans le métabolisme ou le mécanisme d'action des hormones stéroïdes.

Certaines de ces perspectives seront évoquées en conclusion.

\* Travail du Groupe de recherches sur la biochimie des stéroïdes, I.N.S.E.R.M. U-58, Montpellier (J. Bascoul, A. M. Boussioux, B. Descomps, J. C. Nicolas, M. Pons).

(Institut de Biologie, boulevard Henri-IV, Montpellier).

44. Conversion enzymatique d'époxy-2,3 squalène en cycloarténol par un extrait cellulaire d'*Alnus glutinosa*, par MM. A. Nicolas, J. Bascoul et A. Crastes de Paulet.

L'époxy-2,3 squalène [ $1-^{14}C$ ] a été incubé en anaérobiose avec des extraits acellulaires de plantules entières d'*Alnus glutinosa*.

Dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, le seul

triterpène radioactif isolé a été le cycloarténol formé avec un pourcentage de conversion de l'ordre de 1%. Contrairement à notre attente, nous n'avons pu caractériser ni glutinone marquée (alors que ce triterpène est biosynthétisé *in vivo* en abondance par ces mêmes plantules) ni de façon générale de triterpène dont la biosynthèse mette en jeu une transposition spinale et qui, d'autre part, placé en milieu acide, donne *in vitro* une autre transposition spinale. L'analyse des données de la littérature montre que cette absence de conversion anaérobie, en milieu acellulaire, d'oxydo-squelène en triterpène(s) répondant à ce double critère, pourrait être un phénomène général. (Groupe de recherche sur la biochimie des stéroïdes, I.N.S.E.R.M. U-58, Institut de Biologie, boulevard Henri-IV, 34000 Montpellier).

45. La synthèse chimique des oligosides, par M. P. Sinay.

Si les synthèses chimiques des oligo- et polynucléotides et surtout celles des oligo- et polypeptides sont aujourd'hui bien élaborées, par contre la synthèse des oligosides reste un défi à relever.

Après une période de stagnation de près d'un quart de siècle, il semble qu'un nouveau départ soit pris, rendu nécessaire par la mise en évidence de l'importance biologique des chaînes glucidiques des glycoprotéines et donc par l'intérêt qu'il y a à disposer de standards synthétiques.

L'exposé sera consacré en majeure partie aux problèmes posés par la synthèse des diosides de type 1 → 4, lorsque l'unité réductrice est un hexopyrannose.

Deux types de synthèse seront proposés, conduisant, pour la première fois et de façon satisfaisante, aux trois diosides suivants : le glycanne du peptidoglycane de la paroi bactérienne, le di-*N*-acétyl-chitobiose et le dioside α-*L*-fucose 1 → 4 *N*-acétyl-*D*-glucosamine. Ces trois dérivés sont des composants importants de divers glucides d'intérêt biologique.

Lors de cette étude, une réaction secondaire d'un type nouveau a été mise en évidence : la formation d'imidates lors de la réaction de dérivés de la *N*-acétyl-*D*-glucosamine avec certains halogénures, en présence de perchlorate d'argent.

L'exploitation possible de cette réaction sera examinée et on décrira en particulier l'action du perchlorate de méthyle sur des dérivés *N*-acylés de la *D*-glucosamine.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées, 45045 Orléans Cedex).

46. La chromatographie d'affinité : progrès récents et applications dans la séparation des enzymes et des ribosomes, par M. F. Le Goffic.

Le principe de la chromatographie d'affinité est simple : on insolubilise un substrat ou d'une manière générale une substance possédant une affinité biospécifique pour le récepteur que l'on désire isoler. Cette résine biospécifique est alors utilisée comme support chromatographique. L'efficacité de cette technique sera illustrée à l'aide d'exemples étudiés dans notre laboratoire.

1. séparation des β-lactamases enzymes responsables de l'inactivation des pénicillines et des céphalosporines;

2. isolement des enzymes capables d'inactiver les antibiotiques aminosidiques;

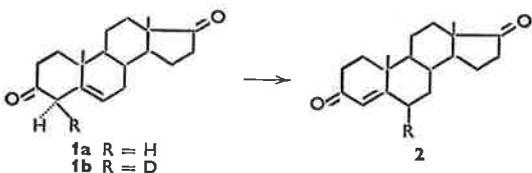
3. isolement du récepteur des antibiotiques aminosidiques.

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

47. Mécanisme de l'isomérisation enzymatique de céto-3 Δ<sub>5</sub> stéroïdes en céto-3 Δ<sub>4</sub>. Comportement comparé d'enzymes bactérien et de mammifère.

par Mme C. Viger\*, M. J. C. Tabet\*\* et Mlle A. Marquet\*.

Malhotra et Ringold, étudiant l'isomérisation de 1b par un enzyme bactérien ont montré que la réaction se faisait avec migration de l'hydrogène 4<sub>β</sub> en 6<sub>β</sub>



Divers auteurs ont, par ailleurs, étudié cette isomérisation en présence d'enzymes de mammifères et abouti à des conclusions contradictoires quant à son mécanisme. Nous avons repris ces études avec l'isomérase de « P. Testeteroni » et les microsomes de surrénale de boeuf, en collaboration avec les chercheurs qui travaillent actuellement sur les deux systèmes (H. Weintraub, F. Vincent, E. E. Baulieu et A. Alfsen, *F.E.B.S. Letters*, 1973, 37, 82; P. Genet, J. Gallay et A. Alfsen, *Eur. J. Biochem.*, 1972, 31, 464). Les résultats obtenus avec 1a en milieu deutérié et 1b en milieu hydrogéné confirment le net caractère intramoléculaire de l'isomérisation par l'enzyme bactérien et montrent qu'elle se déroule surtout selon un processus intermoléculaire en présence de microsomes de mammifères. Mais il apparaît que cette intra-(inter)-moléculaire n'est jamais totale.

Ceci suggère l'hypothèse selon laquelle le caractère inter ou intramoléculaire de la réaction ne serait pas une propriété intrinsèque

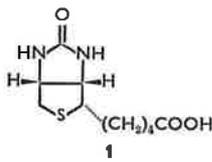
de la réaction mais dépendrait de la position du substrat par rapport aux acides aminés du site actif intervenant dans la catalyse.

(\* Groupe de recherche C.N.R.S. n° 20, Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05 et \*\* Laboratoire de stéréochimie, Université Paris XI, Centre d'Orsay, 91400 Orsay).

48. Étude de l'acétylcoenzyme A carboxylase à l'aide de quelques analogues de la biotine.

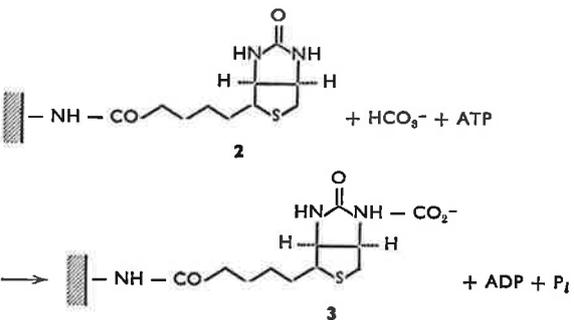
par M. M. Gaudry et Mlle A. Marquet.

La biotine 1 est le coenzyme des carboxylases qui fixent CO<sub>2</sub> sur des



acyl CoA. On sait que la réaction se déroule en deux étapes sur deux sites actifs différents :

1. activation du « CO<sub>2</sub> »



2. transcarboxylation



Mais le mécanisme de la catalyse est très mal connu. Nous avons abordé l'étude de la première étape et présentons une des approches possibles du problème qui consiste à étudier le site actif de l'enzyme à l'aide d'analogues du substrat naturel.

Nous décrivons les cinétiques de carboxylation, par l'acétyl CoA carboxylase d'E. Coli, d'analogues de la biotine.

L'analyse des résultats (KM, V<sub>max</sub>) permet de discuter l'influence de la modification sur l'affinité pour le site actif d'une part et sur la réactivité d'autre part.

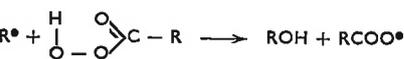
Il est par ailleurs intéressant de rapprocher ces résultats des propriétés antibiotiques manifestées par certains de ces analogues.

(Groupe de recherche C.N.R.S. n° 20, Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05).

49. Réactions de substitution homolytique.

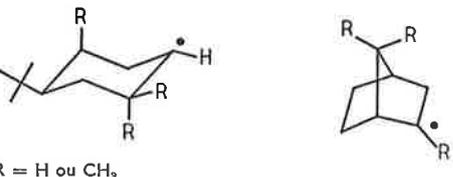
par D. Lefort.

L'étude du processus de transfert d'un radical sur l'oxygène peroxydique d'un péricarbone



nous a permis de dégager certains aspects de cette réaction de substitution homolytique S<sub>H</sub>2<sup>-</sup>.

1. Stéréochimie : les radicaux cyclohexyle et bicyclo[2.2.1]heptyle-2 (substitués ou non) conduisent, par réaction avec le péricarbone correspondant, à des alcools stéréoisomères. Le bilan stéréochimique résulte d'un compromis entre les interactions stériques et de torsion selon que le réactif arrive par l'une ou l'autre face



La stéréosélectivité *exo* toujours favorisée pour le radical bicyclo[2.2.1]heptyle-2 laisse penser que celui-ci réagit sous une forme pyramidale.

2. Sélectivité : en faisant varier les caractéristiques électroniques ou géométriques (radicaux en tête de pont) de R<sup>•</sup>, nous avons mis en évidence l'importance des facteurs polaires sur l'état de transition de cette réaction de substitution homolytique.

3. Transferts intramoléculaires : l'étude des produits de décomposition de péricarbones aliphatiques à longue chaîne nous a permis d'étudier les caractéristiques énergétiques des transferts homolytiques intra-

moléculaires d'hydrogène 1,5 et 1,6. On observe aussi des transferts à longue distance.  
(G.R. 12 C.N.R.S., 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais).

50. *Les réactions d'hétéroarylation homolytique en série aromatique et hétérocyclique.*

par MM. G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger.

Après avoir passé en revue les différentes sources de radicaux hétérocycliques (Har<sup>•</sup>) et confronté leurs avantages et leurs inconvénients réciproques, les résultats obtenus par action d'une vingtaine de ces radicaux en série aromatique et hétérocyclique seront exposés.

Sur le plan théorique, un parallèle entre les réactions d'hétéroarylation et les réactions d'arylation permettra de montrer les points communs et les particularités propres à ces deux types de réaction : ainsi, les radicaux Har<sup>•</sup> se caractérisent par une absence de sélectivité comparable à celle observée avec les radicaux aryle (Ar<sup>•</sup>).

Si les pourcentages en isomères sont également identiques quelle que soit la source utilisée, il n'en n'est pas de même des produits secondaires comme le montreront les résultats obtenus dans le cas de la photolyse des hétérocycles iodés, ou par décomposition aprotique des hétéroarylamines en présence d'un nitrite d'alkyle.

Dans le premier cas, il s'agit d'une réaction secondaire de photoisomérisation des produits de la réaction alors que dans le deuxième cas, la décomposition en gage des intermédiaires diazoaminés conduit principalement à des amines primaires et secondaires qui limitent le rendement de la réaction.

De la mesure des réactivités relatives au benzène d'une trentaine de substrats, principalement aromatiques et pyridiniques, il ressort que ces radicaux présentent un certain caractère électrophile que l'on attribue au caractère électron-attracteur des hétéro-atomes S et N.

Les résultats obtenus avec les radicaux thiazolyl-2 diversement substitués en position -5 montrent que ce caractère polaire n'est que très faiblement influencé par la présence des substituants sur le radical.

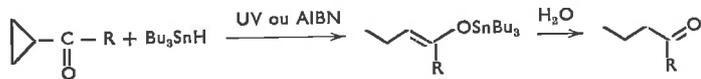
Avec les substrats azaaromatiques en compétition avec le benzène, la méthode de Ingold n'est cependant pas applicable, lorsqu'on utilise la décomposition aprotique des hétéroarylamines, comme source de radicaux Har<sup>•</sup>. On observe dans ce cas un important effet de solvation des intermédiaires diazoaminés dans ces substrats. Cet effet étant d'autant plus important que le substrat est plus basique.

(Laboratoire de chimie organique A, associé au C.N.R.S., LA 126, Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille, Centre de Saint-Jérôme, 13013 Marseille).

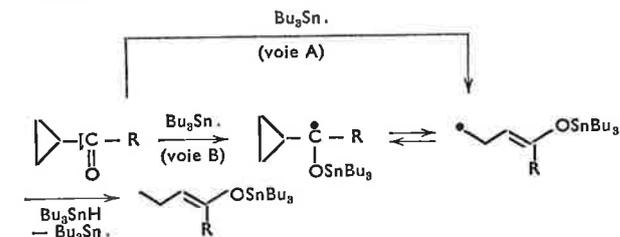
51. *Ouverture des cétones α-cyclopropaniques par le radical tributylstannyle: une ou deux étapes.*

par MM. J. Y. Godet et M. Pereyre.

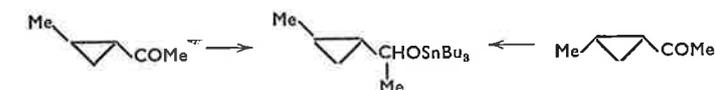
L'addition radicalaire d'hydruure de tributylétain aux cétones α-cyclopropaniques, réalisée à température ambiante (initiation U.V.) ou à 80 °C (initiation AIBN) entraîne une ouverture exclusive du cycle :



Nos précédents résultats, concernant notamment la régiosélectivité d'ouverture de cycles substitués, n'ont pas permis un choix entre un mécanisme d'ouverture directe du cycle (voie A) ou en deux étapes par l'intermédiaire d'un radical cyclopropylcarbinyle (voie B) :



En réalisant de nouvelles expériences à -25 °C (initiation U.V.) nous avons pu mettre en évidence la formation minoritaire de produits d'hydrostannation du carbonyle; leur stéréochimie semble plutôt en faveur d'un processus d'ouverture directe :



Les dernières ambiguïtés devraient pouvoir être levées par l'étude de la stéréochimie d'alcools cyclopropaniques provenant de la réduction, dans les mêmes conditions, de cétones telles que 1 ou 2 :



(Laboratoire de chimie organique, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence).

52. *Quelques aspects de la réactivité intramoléculaire des radicaux hétéroatomiques.*

par M. J. M. Surzur.

Les relations liant la réactivité des intermédiaires radicalaires à leur structure et à celle des substrats sont maintenant souvent prévisibles et parfois raisonnablement explicables dans le cas des réactions intermoléculaires.

Soumis à des réactions intramoléculaires, ces mêmes intermédiaires réagissent avec une régiosélectivité et parfois même une stéréosélectivité excellente mais souvent inverses de celles observées lors des réactions intermoléculaires; il est donc nécessaire d'introduire de nouveaux facteurs pour rendre compte de ces effets.

Ces modifications de réactivité, qui peuvent ouvrir de nouvelles voies en synthèse organique, seront illustrées par des exemples choisis essentiellement chez les radicaux alkoxy, aminés et thyles.

(Laboratoire de chimie organique B, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, 13013 Marseille).

53. *Résultats récents dans les additions radicalaires de composés mono et polyfonctionnels.*

par M. R. Lalande.

La réaction de la liaison carbone-carbone par addition radicalaire sur des composés insaturés ne conduit généralement pas à un seul composé. A l'aide d'exemples, on montrera l'influence de la structure du dérivé insaturé d'une part, et du substrat d'autre part, sur la spécificité de la réaction.

Dans le cas de l'addition aux acétyléniques, la structure des radicaux vinyliques intermédiaires sera discutée.

(Université de Bordeaux I).

54. *Mono et biradicaux nitroxydes dérivés de l'isoindoline.*

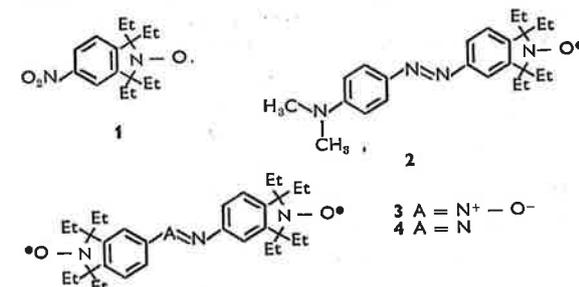
par Mme A.-M. Giroud et M. A. Rassat.

Nous présenterons la synthèse et l'étude en résonance paramagnétique électronique d'un monoradical et de deux biradicaux nitroxydes dérivés de la nitro-5 tétraéthyl-1,1,3,3-isoindoline oxyle-2 1 :

le N,N-diméthylamino-4'-azo-5-tétraéthyl-1,1,3,3-isoindoline oxyle-2 2 préparé par condensation du composé 1 sur la N,N-diméthyl amino aniline;

l'azoxy-5,5' tétraéthyl-1,1,3,3-isoindoline oxyle-2 3 et l'azo-5,5' tétraéthyl-1,1,3,3-isoindoline oxyle-2 4 préparés par duplication du monoradical 1 sur lui-même.

Ces trois composés ont une structure plane et rigide et seront susceptibles de s'aligner dans les cristaux liquides.



(Laboratoire de chimie organique physique, Département de recherche fondamentale, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, 38041 Grenoble Cedex).

55. *Polarisation nucléaire induite chimiquement observée lors de la décomposition thermique du péraide dodécanoïque dans l'hexachloroacétone.*

par M. M. Gruselle.

Nous avons suivi en R.M.N. la décomposition thermique du péraide dodécanoïque en solution dans l'hexachloroacétone. Parmi les produits formés dans la réaction de décomposition certains présentent un spectre de polarisation nucléaire induite chimiquement. Pour interpréter ce phénomène nous proposons la formation initiale d'une paire de radicaux (R<sup>•</sup> OH) conduisant exclusivement à des produits de transfert sur le solvant.

(GR 12, C.N.R.S., 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais).

56. *Synthèse et réactivité d'époxyesters et d'époxydes α-chloro α'-acétate.*

par MM. J. J. Riehl, P. Casara et A. Fougereuse.

Le comportement des époxydes mono et bifonctionnels en question vis-à-vis d'un certain nombre de réactifs nucléophiles et électrophiles est analysé; les résultats sont intéressants tant sur le plan mécanistique que sur le plan synthétique.

Ces réactions s'effectuant le plus souvent de façon univoque et avec des rendements élevés.

(Laboratoire de chimie organique, Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex).

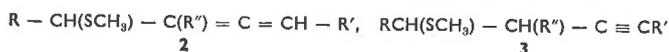
57. *Sigmatropie 2-3 au niveau d'ylures de sulfonium de types propargylique et allénique. Étude des intermédiaires réactionnels.*

par MM. G. Pourcelot et P. Cadiot.

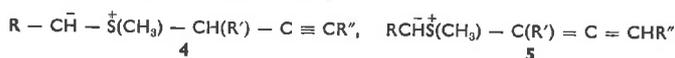
La réaction des sels de sulfonium de type 1 en milieu basique



conduit à des thioéthers isomères insaturés du type 2 et 3



L'étude de la réaction en présence d'amine secondaire et en milieu deutérié confirme que les produits 2 et 3 proviennent respectivement d'une réaction de sigmatropie 2-3 au niveau d'ylures de sulfonium insaturés 4 et 5 formés *in situ*.

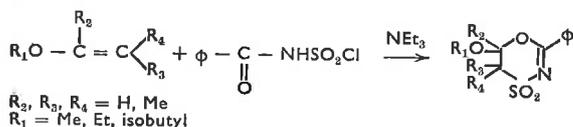


(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

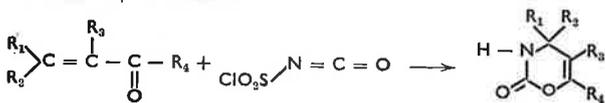
58. Contribution à l'étude de la réactivité de l'isocyanate de chlorosulfonyle,

par MM. H. Zantour, A. Pousse et Mme M. Brini.

1. Cycloaddition des N-chlorosulfonylamides sur quelques éthers vinyliques en présence de triéthylamine



2. Cycloaddition de l'isocyanate de chlorosulfonyle sur quelques cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées

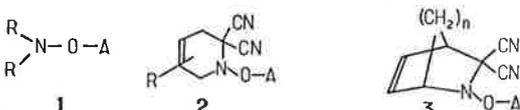


(Laboratoire de synthèse organique, C.N.R.S. n° 81, Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg).

59. Mécanismes de réaction des N,N-dialcoylhydroxylamines et de leurs dérivés tosylés ou acylés,

par MM. Desbois et J. P. Fleury.

La réactivité d'un certain nombre de N,N-dialcoylhydroxylamines acycliques 1, monocycliques 2 et bicycliques 3 a été examinée.



(R = alcoyle; A = H-, Ar - SO<sub>2</sub>-, Ar - CO-; n = 1,2).

En fonction de la nature du substituant A et des ligands carbonés sur l'azote on constate : une rupture de la liaison N - O (ions nitrénium) conduisant à des éliminations ou des sigmatropies [1,2]; une hydrolyse du groupement acyle; une rupture de la liaison N - C $\alpha$ . Le mécanisme de ces réactions est discuté.

(École Supérieure de Chimie, Laboratoire de chimie organique générale, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cedex).

60. Décomposition thermique et déshydratation du tritertiobutylcarbinol : réactions radicalaire et carbocationique d'un alcool très encombré,

par MM. J. S. Lomas et J. E. Dubois.

La déshydratation d'alcools encombrés dans l'H.M.P.T. à 210-240° donne, en général, des oléfines peu réarrangées avec de bons rendements. Ce traitement, appliqué au tritertiobutylcarbinol 1 ne fournit aucun des éthyléniques prévisibles, mais conduit à la formation de l'hexaméthylacétone 2 et du ditertiobutylcarbinol 3 dans un rapport qui varie en fonction de la température. En présence de styrène, d' $\alpha$  ou de  $\beta$ -méthyl styrènes, on retrouve des produits formés par fixation d'un groupement tertiobutyle sur le styrène. Ces résultats s'expliquent par l'intervention d'une réaction radicalaire, vraisemblablement provoquée par les fortes contraintes stériques qui existent au sein de la molécule de 1. Dans le D.M.S.O., il y a une compétition entre cette réaction radicalaire et la formation de carbocations. Ainsi, à 180°, on obtient 2 et 3 mais aussi un faible rendement de produits éthyléniques (C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>), identiques à ceux qui résultent de la déshydratation de 1 dans le mélange SOCl<sub>2</sub>/pyridine ou la solvolysé du p-nitrobenzoate de 1. Le traitement du 1 dans un mélange H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HOAc provoque un réarrangement exceptionnel qui conduit à un nouvel isomère C<sub>13</sub>H<sub>26</sub> particulièrement ramifié, le heptaméthyl-2,3,3,4,4,5,5 hexène-1.

(Laboratoire de chimie organique physique, de l'Université de Paris VII, associé au C.N.R.S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris).

61. Problèmes conformationnels, structure électronique et études spectroscopiques de fluorures de benzyle substitués,

par M. C. Beguin et Mlle E. Mallaret.

La liaison carbone-fluor dans les fluorures de benzyle présente une préférence conformationnelle (position privilégiée : liaison CF dans

le plan du cycle). Ce résultat est établi par des méthodes théoriques semi-empiriques (PCILO et CNDO/2) en relation avec les densités électroniques  $\sigma$  et  $\pi$  du fluor, du carbone benzylique et du carbone aromatique porteur de celui-ci.

Différents résultats expérimentaux sont obtenus par ailleurs : en phase isotrope (déplacements chimiques du fluor, temps de relaxation au niveau du carbone benzylique), en phase cristalline (spectres Raman et U.V. à basse température), en phase nématique (spectres R.M.N. du di ortho chlorofluorure de benzyle et du fluorure de benzyle obtenus en collaboration avec M. D. Canet de l'Université de Nancy). La préférence conformationnelle et les valeurs de la barrière de rotation du groupe CH<sub>2</sub>F autour de la liaison carbone aromatique-carbone benzylique obtenue par les différentes méthodes et conditions expérimentales sont comparées.

(Laboratoire de cinétique et dynamique moléculaire, E.R.A. 478, C.E.R.M.O., Université de Grenoble I, B.P. 53, 38041 Grenoble).

62. Conformations et barrières de rotation interne de composés benzyliques (anisotropies optiques moléculaires, moments dipolaires et constantes de Kerr),

par MM. M. Camail\* \*\*\*, A. Proutière\*\*, P. Verlaque\*\*\* et H. Bodot\*\*\*.

Pour la série des molécules C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - CH<sub>2</sub>Z (Z = CH<sub>3</sub>, Cl, Br, CN) et m - Cl - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - CH<sub>2</sub>Z (Z = Cl, Br), les polarisabilités optiques moléculaires sont calculées en fonction de l'angle dièdre  $\phi$  de rotation interne, à partir de paramètres de liaisons. Elles sont utilisées pour exprimer les trois grandeurs  $\gamma^2$ ,  $\mu^2$  et K<sub>2</sub> en fonction des valeurs moyennes de  $\cos \phi$  et de  $\cos^2 \phi$ , caractéristiques de la courbe d'énergie potentielle. La confrontation avec les valeurs expérimentales conduit à préciser la conformation de ces molécules et les barrières de rotation interne (0,7 < V<sub>2</sub> < 5 kcal.mole<sup>-1</sup>). L'intervention de termes V<sub>1</sub> et V<sub>4</sub> est également considérée. Ces résultats sont discutés en fonction des données spectroscopiques, et de calculs de mécanique moléculaire. (\* Département de chimie, Université de Niamey, Niger, \*\* Département de physique, Université d'Abidjan, Côte-d'Ivoire et \*\*\* Laboratoire de chimie organique structurale, C.N.R.S. n° 109, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4).

63. Variation thermique du pouvoir rotatoire : application à l'analyse conformationnelle quantitative,

par M. R. Lauricella, Mlle J. Kechayan et M. H. Bodot.

La variation thermique du pouvoir rotatoire d'une molécule rigide, l' $\alpha$ -pinène, mesurée dans différents solvants non polaires, a permis de vérifier que l'équation de Beckmann et Cohen (C. O. Beckmann et K. Cohen, J. chem. phys., 1936, 4, 784) :

$$\Omega = \Omega_0 + P \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad \text{avec} \quad \Omega = \frac{\alpha}{n^2 + 2}$$

est en bon accord avec l'expérience.

La mesure de  $\Omega_0$  et P, en fonction de la température, pour une molécule en équilibre conformationnel, conduit à la détermination de cet équilibre et des rotativités  $\Omega_0$  de chaque conformère.

(Laboratoire de chimie organique structurale, associé au C.N.R.S. n° 109, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4).

64. Étude « ab initio » LCAO - MO - SCF de chemins de réactions de transferts protoniques sur l'ion ammonium en solution aqueuse,

par MM. J. J. Delpuech\*, G. Serratrice\*, A. Strich\*\* et A. Veillard\*\*.

Les mécanismes possibles pour des transferts protoniques sur l'ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en solution aqueuse sont étudiés par une méthode de calcul « ab initio » LCAO - MO - SCF sur les systèmes suivants : [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... NH<sub>3</sub>], [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... OH<sub>2</sub>], [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... OH<sub>2</sub> ... OH<sub>2</sub>], [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... OH<sub>2</sub> ... NH<sub>3</sub>], et [H<sub>2</sub>O ... NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... OH<sub>2</sub> ... OH<sub>2</sub>]. Les chemins de réaction sont déterminés pour les trois premiers systèmes. Un double puits de potentiel est obtenu pour les deux systèmes symétriques avec une faible barrière pour le transfert : 2,9 kcal/mole pour le système [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... NH<sub>3</sub>] et 4,3 Kcal/mole pour le système [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... H<sub>2</sub>O ... NH<sub>3</sub>]. Pour ces deux systèmes, l'échange s'effectue en trois étapes : association, transfert et dissociation. Par contre, le transfert du proton entre l'ion ammonium et une molécule d'eau dans le système [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... OH<sub>2</sub>] n'est possible que si l'on fait intervenir la solvation. Les résultats des systèmes [NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ... OH<sub>2</sub> ... OH<sub>2</sub>] et [NH<sub>3</sub> ... H<sub>2</sub>O ... H<sub>2</sub>O] montrent que la solvation par une deuxième molécule d'eau rend le transfert plus facile. Dans tous les cas, l'échange du proton s'accompagne d'une contraction des espèces associées formées dans la première étape.

(\* Université de Nancy I, Laboratoire de chimie physique organique, C.O. n° 140, 54037 Nancy Cedex et \*\* Laboratoire de chimie quantique, Université Louis-Pasteur, B.P. 296/1R8, 67008 Strasbourg Cedex).

65. Spectres de photoélectrons des alcynes,

par MM. P. Carlier, P. Masclat et G. Mouvier.

Nous avons mesuré par spectrométrie de photoélectrons à excitation ultraviolette (raie HeI; h $\nu$  = 21,217 eV) les divers potentiels d'ionisation de 35 alcynes aliphatiques.

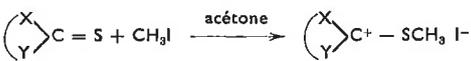
La connaissance de ces données, notamment du premier potentiel d'ionisation est du plus grand intérêt tant en chimie théorique qu'en chimie physique.

En particulier, les effets de structures de divers radicaux acoyles sur l'orbitale  $\pi$  doublement dégénérée de la triple liaison ont pu être déterminés de façon précise. Les corrélations entre les premiers potentiels d'ionisation des alcynes et les constantes polaires de Taft ( $\sigma^*$ ) ont mis en évidence une influence prépondérante du pouvoir inductif des substituants, l'absence d'interactions stériques mesurables et un abaissement du potentiel d'ionisation plus grand que prévu lié à l'existence de carbones en  $\gamma$  de la triple liaison.

(Laboratoire de physico-chimie instrumentale, Université Paris VII, 2, place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05).

66. *Interprétation de la réactivité nucléophile du groupement thiocarbonyl à partir des données de la spectrométrie photoélectronique, par MM. M. Arbelot\*, J. Metzger\*, M. Chanon\*, C. Guimon\*\* et Mme G. Pfister-Guillouzo\*\*.*

Les spectres photoélectroniques d'hétérocycles thiocarbonylés ont été analysés (1). L'attribution non ambiguë des premières bandes a permis de relier les potentiels d'ionisation de ces composés aux cinétiques de méthylation obtenues par conductimétrie (2).



Cette relation montre le rôle prépondérant des électrons non liants du soufre thiocarbonyl lors d'une réaction nucléophile sur cet atome. L'ordre expérimental de nucléophilie est correctement décrit par l'équation de Klopman (3) appliquée au cas du contrôle par les orbitales frontières.

(1) a) C. Guimon, M. Arbelot, M. Chanon, G. Pfister-Guillouzo, *Tetrahedron*, 1974, à paraître; b) C. Guimon, M. Arbelot, G. Pfister-Guillouzo, *Spectr. Chem. Acta*, soumis à publication.

(2) M. Arbelot, R. Gallo, M. Chanon et J. Metzger, *Int. J. Sulfur Chem.*, 1974, à paraître.

(3) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 223.

(\* Laboratoire de chimie organique A, Faculté des Sciences Saint-Jérôme, 13013 Marseille et \*\* I.U.R.S., Laboratoire de chimie structurale, 64016 Pau).

67. *Réactivité nucléophile du groupement thiocarbonyl,*

par Mmes D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo.

L'étude expérimentale du comportement nucléophile (réactivité vis-à-vis des halogénures d'alcyle) d'un certain nombre de dérivés thiocarbonylés a fait l'objet de quelques travaux (1, 2); ceux-ci mettent en évidence que de telles réactions suivent des lois cinétiques du second ordre.

L'étude quanta-chimique réalisée dans le cadre de la méthode C.N.D.O./2 (associée à un procédé d'optimisation des géométries) a permis une analyse de l'évolution de la géométrie, de la structure électronique et de l'énergie des réactifs le long du chemin de réaction. Par ailleurs, un certain nombre de théories qualitatives dont le principe H.S.A.B. (Hard and Soft Acids and Bases) permettent souvent une prévision qualitative correcte de la réactivité (3). Ce concept permet ainsi d'expliquer que les thiones bases « molles » se révèlent expérimentalement beaucoup moins réactives vis-à-vis du bromure de méthyle que de l'iodure de méthyle (4).

L'étude théorique réalisée a permis parallèlement de préciser l'origine de cette différence de réactivité, suivant la nature du réactif attaquant, par une analyse des facteurs qui modifient l'énergie d'activation.

(1) H. Goldschmidt, H. K. Grini, *Z. Elektrochem.*, 1913, **19**, 226.

(2) M. Chanon, R. Gallo, J. M. Surzur, J. Metzger, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, p. 2881.

(3) R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 1827.

(4) R. G. Pearson, H. Sobel, J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 319.

(I.U.R.S., Laboratoire de chimie structurale, 64016 Pau).

68. *Synthèse stéréospécifique d'oléfines à partir d'halogénures vinyliques,*

par MM. G. Linstrumelle et R. Lorne.

La fixation d'une chaîne hydrocarbonée sur une double liaison a pu être effectuée d'une manière stéréospécifique par l'intermédiaire de lithiens vinyliques. Ceux-ci réagissent sur les halogénures primaires pour donner les oléfines correspondantes pures avec de très bons rendements.

(Équipe de recherches n° 12, Laboratoire de chimie, E.N.S., 24, rue Lhomond, 75005 Paris).

69. *Applications de la réaction du type I de Norrish à la synthèse de composés naturels,*

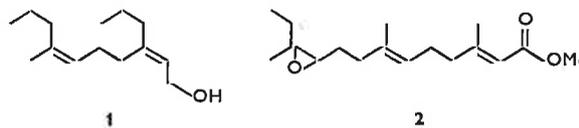
par MM. J.-P. Morizur, G. Muzart et J. Kossanyi.

Il est bien connu que les cyclanones se transforment en aldéhydes insaturés sous l'action de la lumière ultraviolette.

La présence d'un substituant porteur d'atomes d'hydrogène en position  $\gamma$  par rapport au groupement carbonyle laisse cette réaction très favorisée chez les cyclopentanones substituées en  $\alpha$ .

Cet avantage a été exploité dans la synthèse de quelques composés naturels, en particulier des phéromones et de l'hormone juvénile. Le choix de ces substances a été guidé par l'intérêt croissant des travaux portant sur les méthodes de luttés biologiques contre les insectes nuisibles.

Deux synthèses : le méthyl-7-n-propyl-3 décadiène-2(Z), 6(Z)-ol-1, 1 isolé chez *Laspeyresia (Carpocapsa) pomonella* et l'hormone juvénile en C<sub>17</sub>, 2, impliquant comme étape clef l'ouverture photochimique d'une cyclopentanone gem-disubstituée seront exposées.



(Laboratoire de chimie organique structurale, Université de Paris VI, Bâtiment F, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05).

70. *Ouverture cis-stéréospécifique d'époxydes cycliques, en milieu acide : cas des  $\alpha,\beta$ -époxysemicarbazones cyclohexaniques,*

par Mlle M. T. Langin et M. J. Huet.

L'hydrolyse acidocatalysée d'un époxyde cyclique conduit généralement à son ouverture en diol *trans*.

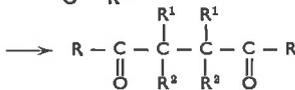
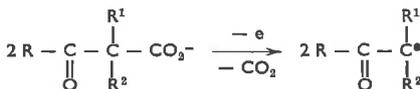
Nous montrons que par hydrolyse acide, certaines  $\alpha,\beta$ -époxysemicarbazones cyclohexaniques conduisent à des  $\alpha$ -cétoglycols de configuration *cis*. Le mécanisme de la réaction, déjà connu pour des  $\alpha$ -acyloxy et  $\alpha$ -cétooxiranes, invoque la participation intramoléculaire de la fonction semicarbazone, à un état intermédiaire entraînant une rétention de configuration au niveau du carbone attaqué par le nucléophile.

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

71. *Sur l'application de la réaction de Kolbe à des acides  $\beta$ -cétoniques,*

par MM. D. Lelandais et M. Chkir.

L'oxydation anodique d'ions carboxylates  $\beta$ -cétoniques effectuée en milieu eau-dioxane conduit à des  $\gamma$ -dicétones symétriques.



R = Me, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Et

R = iPr, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me

R = tBu, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Et; R<sup>1</sup> = D, R<sup>2</sup> = Et

La méthode peut être étendue aux cyclanones. Les conditions qui permettent d'orienter la réaction vers d'autres types de composés, en particulier des cétones éthyléniques, seront discutées.

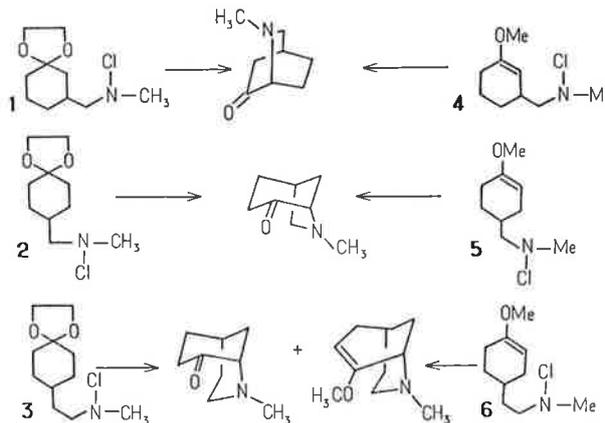
(Laboratoire de chimie organique structurale, Bâtiment F, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05).

72. *Solvolyse, en milieu acide, de N-chloramines possédant des fonctions éther d'énol ou éthylèneacétal,*

par MM. R. Tadayoni, J. Lacrampe, R. Furstoss et B. Waegell.

Nous décrivons une nouvelle réaction des N-chloramines qui met en jeu la réactivité de ces composés en milieu acide trifluoroacétique vis-à-vis d'une fonction éther d'énol ou d'un groupement éthylèneacétal; ceci permet d'accéder directement à des cétones azabicycliques pontées possédant l'atome d'azote en  $\alpha$  de la tête du pont.

Les résultats que nous avons obtenus lors de la solvolyse des chloramines 1 à 6, démontrent l'intervention d'un mécanisme de chloration ionique de la double liaison des éthers d'énol. Dans le cas des éthylèneacétals celle-ci est obtenue par ouverture préalable de la fonction dioxolane en milieu acide.

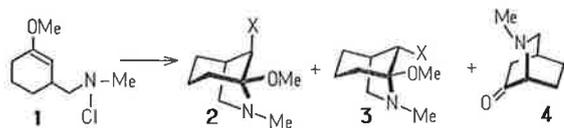


(Laboratoire de stéréochimie, associé au C.N.R.S., n° 109, Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille, Faculté des Sciences de Marseille, Centre de Saint-Charles, Place Victor-Hugo, 13013 Marseille).

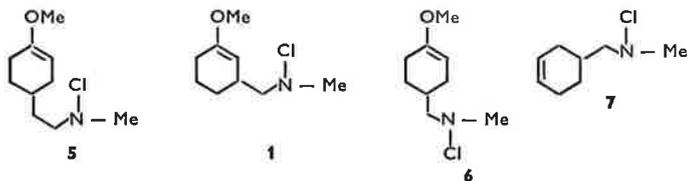
73. Étude de la cyclisation de N-chloramines insaturées en présence des acides de Lewis : voie d'accès à des dérivés azabicycliques pontés fonctionnalisés,

par MM. J. Lacrampe, R. Furstoss, R. Tadayoni et B. Waegell.

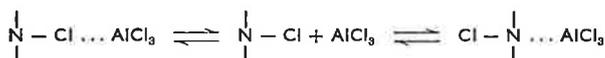
Le composé 1 traité par le chlorure d'aluminium, à 0 °C, dans le chlorure de méthylène comme solvant permet d'accéder à des systèmes azabicycliques pontés fonctionnalisés du type (3,2,1) (composés 2 et 3) ou du type (2,2,2) (composé 4) (1), avec des rendements variant de 20 à 35%.



Il nous a semblé intéressant de déterminer les possibilités et les limites des réactions intramoléculaires de quelques N-chloramines avec des doubles liaisons activées ou non en présence de divers acides de Lewis ainsi qu'en présence de sels d'argent ( $\text{AgSbF}_6$ ,  $\text{AgBF}_4$ ). Nous décrivons les résultats obtenus sur les composés 1, 5, 6 et 7.



Le mécanisme de ces réactions est encore mal connu. En particulier, il est difficile de trancher entre les deux équilibres suivants :



A la lumière des travaux de Kovacic (2) ainsi qu'à l'aide de quelques réactions d'addition intermoléculaire, nous discuterons du mécanisme mis en jeu.

(1) A. Heumann, R. Furstoss, B. Waegell, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 993.

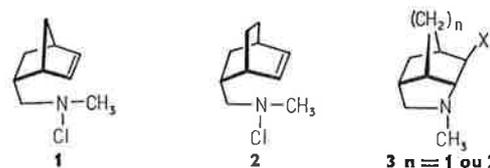
(2) P. Kovacic, M. K. Lowery, K. W. Field, *Chemical Rev.*, 1970, 70, 639.

(Laboratoire de stéréochimie, associé au C.N.R.S. n° 109, Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille, Faculté des Sciences de Marseille, Centre de Saint-Charles, Place Victor-Hugo, 13013 Marseille).

74. Cyclisation de chloramines éthyléniques en présence d'oxyde d'argent. Obtention de systèmes azapolycycliques,

par MM. F. Furstoss, J. Lacrampe, R. Tadayoni et B. Waegell.

La solvolysé des chloramines éthyléniques en présence de sels d'argent constitue l'une des méthodes d'annélation de ce type de composés. Certains auteurs estiment que cette réaction passe par l'intermédiaire d'un ion nitrénium (1), alors que d'autres invoquent l'intervention d'un mécanisme radicalaire (2). La solvolysé des chloramines 1 et 2 en présence d'oxyde d'argent mène à des molécules du type 3. Nous présenterons les arguments qui nous permettent de définir le mécanisme mis en jeu lors de ces cyclisations.



(1) P. G. Gassman, *Acc. chem. Research*, 1970, 3, 36.

(2) a) O. E. Edwards, D. Vocelle et J. W. Apsimon, *Can. J. of Chem.*, 1972, 50, 1167; b) J. W. Bastable, J. D. Hobson et W. D. Riddell, *J. chem. Soc.*, 1972, p. 2205.

(Laboratoire de stéréochimie, associé au C.N.R.S. n° 109, Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille, Faculté des Sciences de Marseille, Centre de Saint-Charles, Place Victor-Hugo, 13003 Marseille).

75. Synthèse de chlorures de perfluoroalkylsulfonyle par l'intermédiaire de réactifs de Grignard perfluorés,

par MM. P. Moreau, G. Dalverny et A. Commeyras.

Les organomagnésiens perfluorés  $\text{RFMgX}$  sont des composés que l'on peut désormais obtenir, avec de très bons rendements (C. F. Smith, E. J. Soloski et C. Tamborski, *J. Fluorine chem.*, 1974, 4, 35), par une réaction d'échange halogène-métal du type  $\text{RMgX} + \text{RFX}' \rightarrow \text{RFMgX} + \text{RX}'$ .

Nous avons mis au point une méthode permettant d'obtenir, à partir d'iodures de perfluoroalkyle  $\text{RFI}$  et par l'intermédiaire de ces organomagnésiens perfluorés, les chlorures de perfluoroalkylsulfonyle  $\text{RF}_n\text{SO}_2\text{Cl}$  correspondants ( $\text{RF} = \text{C}_4\text{F}_9$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}$ ). Les conditions

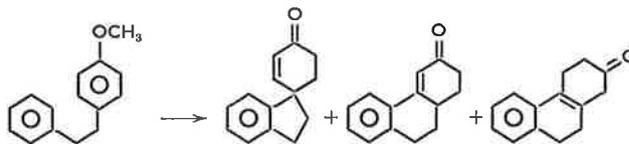
expérimentales des différentes réactions sont précisées. Cette méthode d'obtention des chlorures de perfluoroalkylsulfonyle présente un certain intérêt pour la synthèse, par voie chimique, d'acides perfluoro-sulfoniques  $\text{RfSO}_3\text{H}$ .

(Laboratoire de chimie organique, associé au C.N.R.S. n° 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex).

76. Synthèse de cétones polycycliques par piège d'ions carbénium,

par MM. J.-P. Gesson, J.-C. Jacquesy et Mme R. Jacquesy.

Le piégeage intramoléculaire d'ions carbénium formés en milieu hyperacide ( $\text{HF} - \text{SbF}_6$ ) à partir de divers diphenyl-1,2 éthanes ou diphenyl-1,3 propanes permet d'accéder aisément à des spiro cétones ou à des phénantrones, comme l'illustre l'exemple suivant :



La distribution des produits formés dépend beaucoup des conditions expérimentales (acidité, température, temps de réaction) ce qui permet d'orienter la réaction vers la formation de l'une ou l'autre de ces cétones.

Le mécanisme postulé de la cyclisation, qui fait intervenir des espèces polyprotonées, sera discuté ainsi que la réactivité relative des substrats étudiés.

(Laboratoire de chimie XII, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers).

77. Monoacylation et diacylation de cyclohexènes,

par M. M. Cazaux, Mlle M. Dubois et M. J. Y. Lallemand.

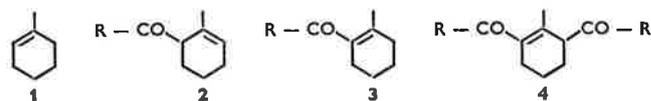
Les nombreuses divergences relevées dans la littérature (1, 2) concernant l'acylation des cyclènes (anhydrides ou chlorures d'acides en présence d'acides de Lewis) nous ont incités à étudier, pour la première fois de façon systématique, les facteurs responsables de l'orientation de la réaction.

Après avoir montré que les conditions expérimentales (nature de l'agent acylant, rapports molaires, température) influent considérablement sur la nature et les proportions des produits formés, nous avons particulièrement étudié l'action du couple anhydride d'acide-chlorure de zinc sur des cyclohexènes du type 1, et constaté que :

a. Le seul produit initial est la cétone non conjuguée 2, où la double liaison éthylénique n'occupe pas la même position que dans 1.

b. La cétone conjuguée isomère 3 n'apparaît qu'aux dépens de 2, et si les conditions opératoires (acidité, température) le permettent.

c. La dicétone 4 ( $\text{R} = \text{R}'$ ) se forme exclusivement à partir de la cétone conjuguée 3, contrairement à ce qui était supposé jusqu'alors. Le mécanisme proposé est en accord avec la formation exclusive de 4 ( $\text{R} \neq \text{R}'$ ) lors de l'acylation de 3 par l'anhydride ( $\text{R}'\text{CO}$ )<sub>2</sub>O.



(1) G. A. Olah, « Friedel-Crafts and Related Reactions », Wiley, New York, 1963.

(2) J. K. Groves, *Chem. Soc. Rev.*, 1972, 1 (1), 73.

(École Nationale Supérieure de Chimie, Laboratoire de chimie appliquée, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence).

78. Two-phase method for generation of carbanions and halocarbenes,

par M. M. Makosza.

Among numerous base-solvent systems usually applied for the generation of carbanions the two-phase system in which concentrated aqueous sodium hydroxide solution in the presence of quaternary ammonium compounds acts as the proton acceptor seems to be particularly useful. Under these conditions, C — H acids up to 22 pKa value can be converted into carbanions which exist in the organic phase as ion-pairs with the quaternary ammonium cation. Though the concentration of the carbanions is very low, and do not exceed that of the catalyst, numerous reactions have been successfully performed under these conditions. Thus, alkylation of various C — H acids, such as arylacetonitriles, some esters, ketones, aldehydes cyclopentadiene hydrocarbons etc. proceeds in this way with higher selectivity and yield as compared to the traditional conditions. The two-phase system is of particular advantage for the generation of trihalomethyl anions and dihalocarbenes thereafter, as it allows to carry out all the reactions typical for these species in the simplest and most effective manner. It is moreover mostly convenient for the reactions of some carbanions with aromatic nitrocompounds/substitution of halogen and nitro group or electron-transfer/which otherwise give rather poor results. And the last so far recognized application of this system in the carbanion chemistry is the reaction of  $\alpha$ -halocarbanions and ylides leading to oxiranes, cyclopropanes and alkenes. The author's point of view is, that the first, common step of all these

reactions, namely proton abstraction with the formation of carbanion quaternary ammonium cation ion-pair, occurs on the phase boundary. The ion-pair thus formed penetrates inside of the organic phase where all subsequent steps/reactions of carbanions with various electrophiles, formation and reactions of halocarbenes etc./take place.  
(Institut of Organic Chemistry and Technology, Technical University, Politechnika, 00-662 Warsaw, Poland).

**79. Carbanions dérivant du benzyl méthyl sulfoxide. Stéréosélectivité et paires d'ions,**  
par MM. J. F. Biellmann et J. J. Vicens.

Les réactions des dérivés lithiens du benzyl méthyl sulfoxide avec D<sub>2</sub>O et CH<sub>3</sub>I dans le tétrahydrofurane à -78 °C sont stéréosélectives. La deutériation et la méthylation suivent des voies stéréochimiques opposées.

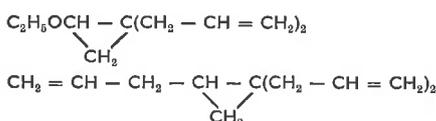
Nous avons étudié la stéréosélectivité de ces réactions en fonction du pouvoir dissociant (hexaméthylphosphotriamide) et du pouvoir complexant le lithium (tétraméthyléthylènediamine, monoglyme, triglyme, cryptante [2.2.2]). La stéréosélectivité diminue pour les ions les plus dissociés. En présence de cryptante [2.2.2], la stéréosélectivité varie avec le temps. Par des mesures de conductimétrie, nous démontrons que c'est l'arrachement du Li<sup>+</sup> du carbanion qui est l'étape lente. Une forte solvation intra- ou intermoléculaire du Li<sup>+</sup> est proposée comme explication de la stéréosélectivité de ce carbanion en α du sulfoxyde.

(Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cedex).

**80. Addition des organozinciques allyliques à des doubles ou triples liaisons carbone-carbone de types divers,**  
par MM. Y. Frangin et M. Gaudemar.

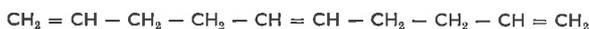
Les organozinciques allyliques s'additionnent aux acétyléniques vrais, à leurs dérivés magnésien et lithien, ainsi qu'aux organomagnésiens vinyliques. Dans certains cas la réaction ne conduit pas aux produits normalement attendus.

Le diéthoxy-1,1 propyne ou son magnésien donne des composés cyclopropaniques du type suivant :

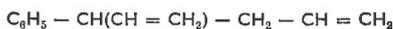


Le chloroéthynyllithium permet la synthèse de triènes tel le diallyl-4,4 pentène-1.

Les organométalliques obtenus par addition des zinciques allyliques aux magnésiens vinyliques subissent, par chauffage, une réaction de couplage, avec élimination de zinc. Après hydrolyse on isole des triènes, tel que :



Par contre, la réaction des organozinciques allyliques avec les magnésiens vinyliques du type (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-C(MgBr)=CH<sub>2</sub> évolue différemment. Avec le bromure de cinnamylzinc par exemple, on obtient, après hydrolyse :

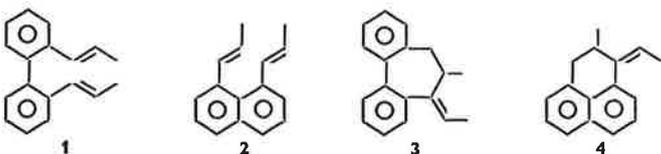


(Université de Paris VI, Laboratoire de synthèse organométallique, Bâtiment F, 11, Quai Saint-Bernard, 75230 Paris).

**81. Cyclisation du dipropényl-2,2' diphényle et du dipropényl-1,8 naphthalène,**  
par MM. F. Auclair, A. Kergomard et H. Veschambre.

Nous avons étudié la cyclisation de deux systèmes aromatiques, le dipropényl-2,2' diphényle **1** et le dipropényl-1,8 naphthalène **2**, par une suspension de sodium dans l'isopropylamine. L'étude des orbitales moléculaires de plus haut niveau occupés, des systèmes carbanioniques correspondants, permet de prévoir une cyclisation en 1-7 ou en 1-9 pour le carbone **1** et l'absence de toute cyclisation pour le carbure **2**.

Dans le cas de **1** on obtient un mélange des isomères Z et E du carbure **3**. La cyclisation 1-7 observée semble conforme à une règle de parités. Dans le cas du carbure **2** une cyclisation se produit également avec formation des isomères Z et E du carbure **4**. Cette dernière cyclisation peut s'expliquer en faisant intervenir un radical-anion.

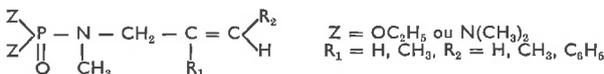


(Université de Clermont, Laboratoire de chimie organique biologique).

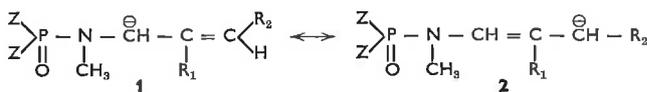
**82. Carbanions α-phosphoramides : réactivité régiospécifique de systèmes allyliques,**

par MM. P. Coutrot, Y. Leroux et P. Savignac.

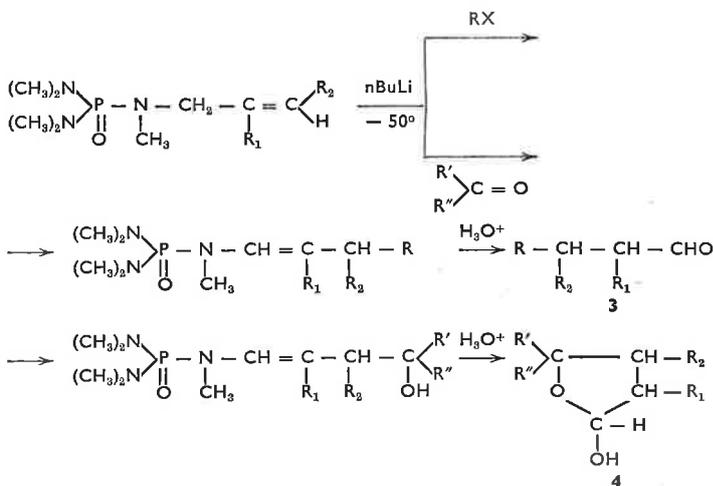
Le motif allylique étudié est du type :



L'action du butyllithium à basse température conduit à la formation du carbanion allylique correspondant dont la stabilité est fonction de Z et qui est susceptible d'exister sous les deux formes mésomères **1** et **2**



Pour Z = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ce carbanion est stable et peut être utilisé en synthèse. Opposé à des agents alcoylants, il réagit uniquement sous la forme **2**. La même régiospécificité est observée dans la réaction avec les dérivés carbonyles. Cette transposition allylique conduit aux énephosphoramides dont l'hydrolyse acide fournit selon les cas les aldéhydes **3** ou hémicétoles cycliques **4**



(Laboratoire de synthèse organique, E.R.A. C.N.R.S. n° 31, Université de Paris VI, 4, place Jussieu, 75005 Paris).

**83. Alcoylation des amides N,N-disubstitués ; nouvelle synthèse régiosélective de cétones,**

par MM. M. Larchevêque, P. Hullot et Mlle Th. Cuvigny.

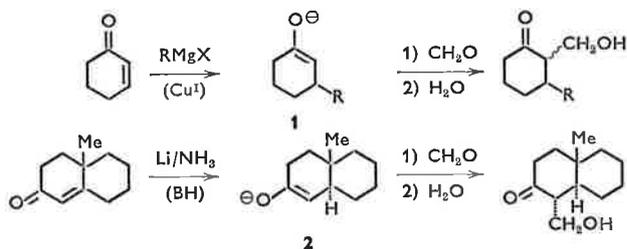
Sous l'action des amidures de lithium activés en milieu H.M.P.T., l'arrachement d'un proton en α d'une fonction amide N,N-disubstituée est aisée. Les carbanions ainsi formés, stables à basse température, sont alcoylés dans d'excellentes conditions. Cette réaction peut être appliquée à la synthèse régiosélective de cétones substituées. En particulier, l'utilisation de dérivés halogénés fonctionnels permet d'isoler avec des rendements satisfaisants des composés bifonctionnels. La synthèse de la pipéritone constitue un bon exemple des possibilités de cette nouvelle méthode.

(Laboratoire de synthèse organique, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Université de Paris VI, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05).

**84. Capture d'énolates régiospécifiques par le formaldéhyde ; application en synthèse totale en série stéroïde,**

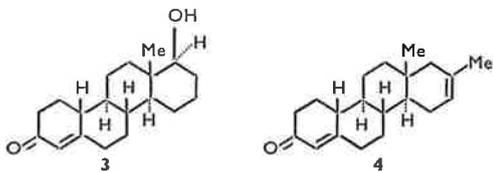
par MM. G. Stork et J. d'Angelo.

Les énolates régiospécifiques formés par addition 1,4 d'organométalliques sur les énones **1** ou par réduction au moyen du lithium dans l'ammoniac des énonés **2** peuvent être captés par le formaldéhyde, en donnant les cétoles correspondants.



Ces cétoles sont utilisés dans la synthèse de systèmes polycycliques :

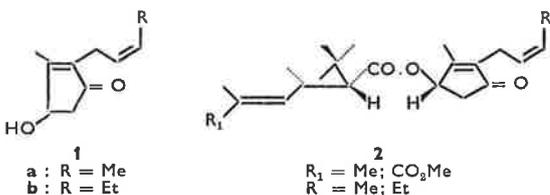
nous avons préparé ainsi la 19-nor D-homotestostérone **3** et le composé **4**, précurseur de la 19-norprogesterone.



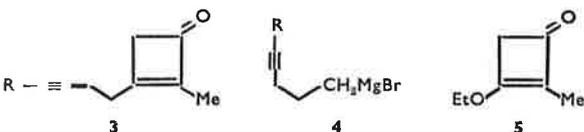
(Columbia University, New York, N.Y., U.S.A.).

86. Synthèse des ( $\pm$ )-cis-cinérone et ( $\pm$ )-cis-jasmolone, par Mlle J. Ficini et M. J. P. Genêt.

Les pyréthrinés sont les plus importants composants des insecticides naturels extraits du *Chrysanthemum cinerifolium*. La ( $\pm$ )-cis-cinérone **1a** et la ( $\pm$ )-cis-jasmolone **1b** sont les intermédiaires essentiels dans la préparation des pyréthrinés **2**, responsables de l'activité insecticide.

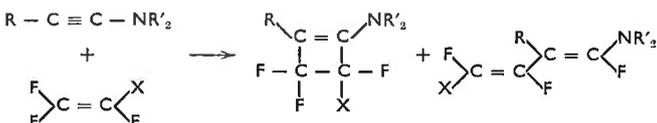


Nous proposons une synthèse de la ( $\pm$ )-cis-cinérone **1a** et de la ( $\pm$ )-cis-jasmolone **1b** en 5 étapes, à partir de cyclobuténones telles que **3** facilement obtenues par action d'organomagnésiens acétyléniques **4** sur la méthyl-2 éthoxy-3 cyclobutène-2 one-1 **5**.



(Laboratoire de chimie organique de synthèse, Université Pierre-et-Marie-Curie, 8, rue Cuvier, 75005 Paris).

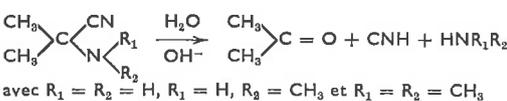
87. Condensation de composés perfluorés sur les amines insaturées, par M. J. C. Blazejewski, Mme D. Cantacuzène et M. C. Wakselman. La réactivité des énamines vis-à-vis des composés électrophiles a été mise à profit dans la condensation des perfluoro-alcènes et alcynes pour l'obtention de cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques polyfluorées. Les ynamines, plus réactives, se condensent aisément avec un grand nombre de perfluoroalcènes et conduisent, suivant la nature de l'éthylénique, soit à des produits de cycloaddition, soit à des diénamines halogénées.



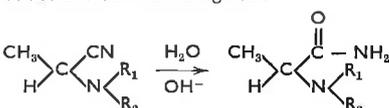
Les amines hétérocycliques tel le pyrrole sont moins réactives; avec les perfluoroalcynes on observe essentiellement des réactions de type Diels-Alder.

(C.N.R.S., C.E.R.C.O.A., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais).

88. Étude comparative de la réactivité des  $\alpha$ -aminonitriles secondaires et tertiaires en solution aqueuse entre pH 10 et 14, par Mme M. Bejaud, MM. L. Mion, J. Taillades et A. Commeyras. Nous avons déterminé les paramètres d'activation d'une part de la réaction de décomposition d' $\alpha$ -aminonitriles tertiaires diversement substitués sur l'azote:



d'autre part de la réaction d'hydrolyse en milieu basique des dérivés secondaires homologues:



Pour ces deux réactions, on observe une variation diamétralement inverse des entropies et enthalpies d'activation en fonction du degré de substitution.

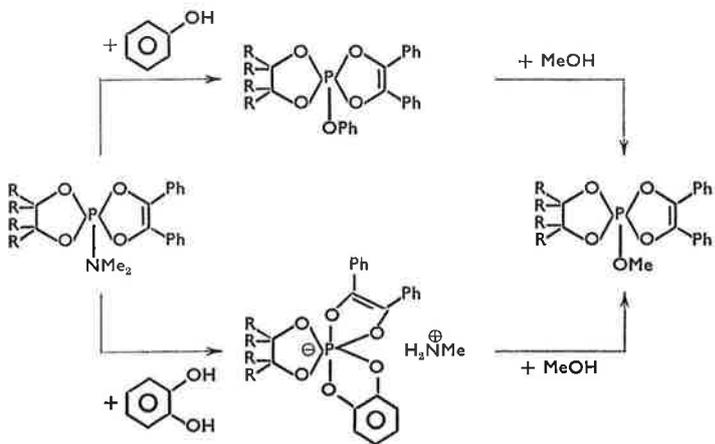
La discussion de cette différence sur la base des mécanismes mis en jeu dans ces deux réactions et de l'effet de la solvation sur leur

déroulement permet de proposer une interprétation au fait que les  $\alpha$ -aminonitriles tertiaires ne peuvent conduire, en milieu basique, aux acides correspondants. En admettant que les  $\alpha$ -aminonitriles sont les précurseurs prébiotiques des acides aminés naturels, on peut ainsi rendre compte du fait que le carbone  $\alpha$  de ces acides est toujours porteur d'un H.

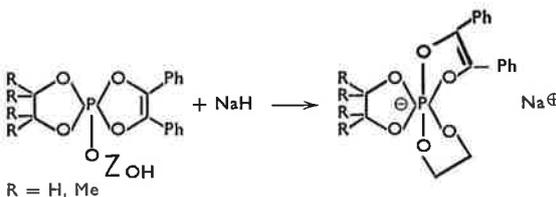
(Laboratoire de chimie organique, associé au C.N.R.S. n° 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex).

89. Mise en évidence de composés comportant un atome de phosphore hexacoordiné, dans les réactions de substitution des spirophosphoranes, par MM. D. Bernard et R. Burgada.

La substitution d'un groupe diméthylamino par un groupe phénoxy dans les spirophosphoranes permet l'obtention d'un pentaoxy-spiro-phosphorane. Par contre, l'action du pyrocatechol sur une liaison  $P^V - N$  conduit à la formation d'un composé comportant un atome de phosphore hexacoordiné, l'hydrogène mobile de la 2<sup>e</sup> fonction



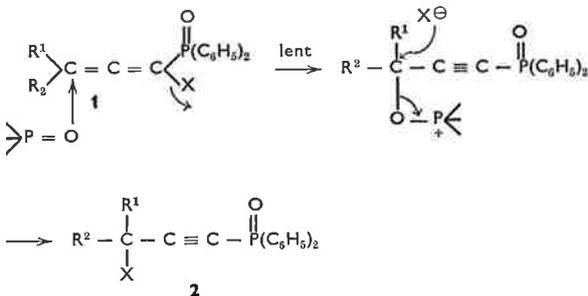
phénolique étant fixé par l'amine formée. L'action du méthanol sur ce dernier composé redonne un spirophosphorane. D'une manière analogue, l'arrachement de l'hydrogène du groupe hydroxyle libre de pentaoxy-spiro-phosphoranes comportant un enchaînement extracyclique dérivant de l'éthylène-glycol conduit à un composé dans lequel l'atome de phosphore est hexacoordiné.



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

90. Réarrangement d'oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines, par M. J. Berlan, Mlle M. L. Capmau et M. W. Chodkiewicz.

Les oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines **1**, préparés à partir des halogéno-1  $\alpha$ -alcynols correspondants, sont susceptibles de s'isomériser par simple chauffage en oxydes de diphenyl (halogéno-3 propynyl-1) phosphines **2**. L'étude de la cinétique de ce réarrangement et des différents facteurs l'influençant (nature de  $R^1$ ,  $R^2$  et X, solvant, effet de sel) nous ont permis de déterminer le mécanisme de cette réaction.



Le groupe phosphoryle agissant comme nucléophile dans le stade lent peut être indifféremment celui du composé allénique **1** ou celui de l'oxyde de phosphine propynylique **2** apparu.

(Laboratoire de recherches de chimie organique, E.R.A. 390, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).



copolymères et l'analyse par R.M.N. des différentes fractions a confirmé ce résultat.

(Centre de recherches sur les macromolécules, C.N.R.S., 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex).

96. *Étude de la stéréorégularité de polysulfures de propylène optiquement actifs,*

par MM. M. Sépulchre et N. Spassky.

Des polysulfures de propylène optiquement actifs ont été étudiés au point de vue de leur activité optique, de leur tacticité et de leur cristallinité. Ces polymères ont été préparés soit par polymérisation stéréosélective d'un monomère racémique soit par polymérisation de monomères optiquement actifs.

L'activité optique d'un polymère ne dépend que de sa composition énantiomérique en unités R et S et non pas de leur mode d'enchaînement (copolymère R, S ou mélange d'homopolymères poly R et poly S).

La stéréorégularité de la chaîne a été étudiée par R.M.N. 300 MHz du proton sur des échantillons deutériés sélectivement sur le carbone tertiaire. Les protons méthyléniques sont sensibles à un effet de triades. Pour des copolymères R, S il y a une bonne corrélation entre la tacticité expérimentale observée et celle déduite d'un calcul de probabilités basé sur la composition énantiomérique du monomère de départ.

La technique de la R.M.N. du carbone 13 permet également d'étudier la tacticité d'un polymère. Cette méthode complétée d'une étude de cristallinité nous a permis de déterminer l'activité optique d'un énantiomère pur.

L'analyse thermique différentielle des polymères préparés par polymérisation stéréosélective montre que ces derniers sont partiellement cristallins.

Les résultats obtenus dans ces différentes études apportent des informations sur le mécanisme de la polymérisation stéréosélective du sulfure de propylène.

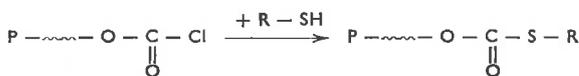
(Laboratoire de chimie macromoléculaire, associé au C.N.R.S., Université de Paris VI, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05).

97. *Polyalcadiène à extrémité fonctionnelle réactive,*

par MM. C. P. Pinazzi, Ham Sok Kong et A. Pleurdeau.

L'action du phosgène sur un polyisoprène  $\omega$ -hydroxylé conduit à un polymère possédant une fonction terminale chloroformiate particulièrement réactive. La réactivité de cette fonction est mise à profit pour fixer en extrémité de chaîne macromoléculaire des groupements fonctionnels susceptibles de conférer des propriétés caractéristiques au polymère.

Ainsi, le squelette du mercaptobenzothiazole (M.B.T.) est fixé au polymère par l'intermédiaire d'une fonction thiocarbonate, suivant la réaction schématisée ci-dessous :



avec P  $\sim$  = polyisoprène; R - SH = MBT.

La structure de ces polymères modifiés est vérifiée par analyse spectrale I.R. et R.M.N. et par comparaison aux caractéristiques d'une molécule modèle obtenue par réaction entre le M.B.T. et l'hexylchloroformiate. De plus la caractérisation du polymère est complétée par coupure de la liaison thiocarbonate et identification des produits résultants.

La même réaction de modification chimique est envisagée le long de la chaîne macromoléculaire, le polymère de départ étant dans ce dernier cas un polyol.

(Laboratoire de chimie et physicochimie organique et macromoléculaire, Faculté des Sciences, route de Laval, 72000 Le Mans).

98. *Nouveaux aspects de la réaction des sels de diazonium sur les composés insaturés,*

par MM. I. Al Adel, J. Levisalles et H. Rudler.

On étudie la réaction des sels de diazonium, en présence de composés du cuivre (I) sur des dérivés allyliques et décrit une nouvelle méthode de préparation de composés aromatiques allylés.

La formation de produits cycliques à partir du pentène-4 ol-1 est expliquée.

On montre également que, lorsque le sel de cuivre est remplacé par d'autres réducteurs (nitrite de sodium par exemple) la distribution des produits n'est pas la même. La nature des produits obtenus milite en faveur d'un mécanisme en partie radicalaire et un schéma réactionnel complet est proposé.

(Laboratoire de chimie organique, Université de Paris VI, Tour 44-45, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05).

99. *Intermédiaires divalents du groupe IVb: condensation de germylènes sur diverses liaisons  $\pi$ ,*

par MM. P. Rivière, J. Satgé, Mme M. Rivière-Baudet et M. A. Boy.

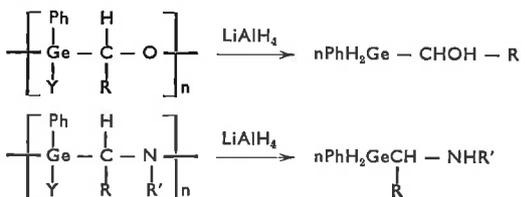
Dans le cadre d'une étude générale sur les espèces divalentes du germanium, nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse de germylènes fonctionnels à partir du chlorhydrate de phényldiméthylaminogermylène  $\text{PhGeNMe}_2 \cdot \text{HCl}$ .



Y = halogène, RO, RS, R<sub>2</sub>N, R<sub>3</sub>P, RCOO, RCONH, PhCl<sub>2</sub>Ge, etc...

Ces espèces divalentes du germanium et principalement les phénylfluoro et difluorogermylènes à activité fortement électrophile se condensent facilement sur les insaturations C = C, C = O, et C = N en conduisant à des oligomères dont la structure a pu être établie par I.R. et R.M.N. ainsi que par voie chimique.

La réduction de certains de ces oligomères par  $\text{LiAlH}_4$  conduit à de nouveaux  $\alpha$ -hydrogermyl alcools ou  $\alpha$ -hydrogermyl amines.



Les halogéogermylènes réagissent également avec les composés carbonyles  $\alpha$ -éthyléniques en conduisant aux polycondensations 1-2 et 1-4.

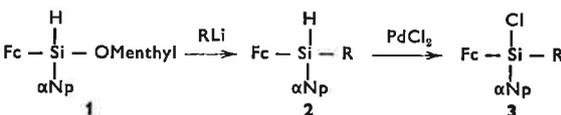
Les oligomères obtenus sont réduits par  $\text{LiAlH}_4$  avec formation des alcools hydrogermaniés saturés ou insaturés correspondants. Les mécanismes de ces additions seront discutés.

(Laboratoire de chimie des organominéraux, Université Paul-Sabatier, 31077 Toulouse Cedex).

100. *Synthèse de ferrocenyl silanes asymétriques,*

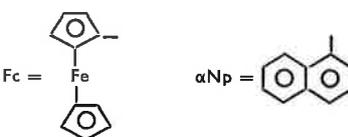
par MM. R. Corriu, F. Larcher et G. Royo.

La synthèse et le dédoublement d'un organosilane bifonctionnel comportant un groupement ferrocenyl lié à l'atome de silicium a été effectuée :



L'action des organolithiens sur le composé 1, suivie de celle du chlorure de palladium permet d'obtenir de nouveaux chlorosilanes asymétriques (R = Me, iPr; tBu;  $\Phi$ ; pMe $\Phi$ , pMeO $\Phi$ , pCF<sub>3</sub> $\Phi$ ).

Ces réactions sont stéréospécifiques et les ferrocenyl chlorosilanes obtenus font l'objet d'une étude relative à l'existence de l'ion  $\alpha$ -ferrocenyl silicium.

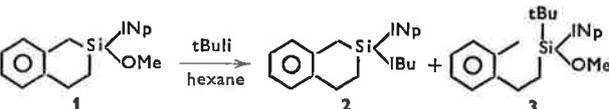


(Laboratoire des organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex).

101. *Détermination de la stéréochimie d'ouverture d'un silacycloalkane,*

par MM. R. Corriu, B. Henner et J. Moreau.

L'action de tBuLi dans l'hexane sur le cyclosilane optiquement actif 1 donne



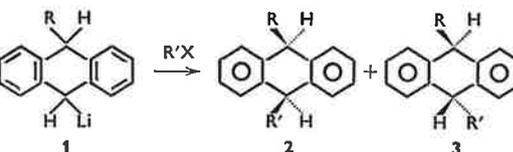
le produit de substitution 2 et un produit d'ouverture du cycle 3. La stéréochimie d'ouverture a été déterminée chimiquement par des réactions faisant appel à la synthèse asymétrique sur l'atome de silicium.

(Laboratoire des organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cedex).

102. *Alkylation de carbanions benzyliques: stéréochimie de l'alkylation de divers alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes,*

par Mme M. Daney, MM. R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent.

L'étude de la deutériation d'alkyl-9 lithio-10 dihydro-9,10 anthracènes 1 (R = Et, iPr, tBu) dans le T.H.F. et le T.H.F.-H.M.P.T.



a permis de mettre en évidence un effet de solvant sur la stéréochimie de la réaction; ceci doit être en rapport avec la nature des associations cation-carbanion dans les différents solvants. En revanche, l'influence du solvant est négligeable dans le cas de l'alkylation de 1. A partir

des résultats d'une étude systématique réalisée par plusieurs équipes (R = Me, Et, *i*Pr; R' = Me, Et, *i*Pr; X = Br, I) nous proposons une explication générale de la stéréochimie de l'alkylation basée sur l'effet stérique. Le cas de l'éthylation de 1 (R = *i*Pr) et de l'isopropylation de 1 (R = Et) a été particulièrement examiné. (Laboratoire de chimie organique et Laboratoire des composés organiques du silicium et de l'étain, associé au C.N.R.S., 351, Cours de la Libération, 33405 Talence).

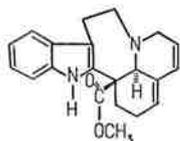
103. Observation directe, par R.M.N., des espèces solvatées de  $Al^{3+}$  : les solvates octaédriques et tétraédriques du cation  $Al^{3+}$ , par MM. J. J. Delpuech, M. R. Khaddar, A. Peguy et P. Rubini. L'étude de la solvation des cations diamagnétiques, dans les solutions hydroorganiques par R.M.N. du  $^1H$ ,  $^{31}P$  et  $^{13}C$  révèle l'existence de deux signaux différents : l'un pour le solvant libre, l'autre pour le solvant lié au cation. Mais il est très exceptionnel de distinguer les différentes espèces solvatées. Dans les mélanges  $Al(ClO_4)_3 - DMMP - H_2O$ , la R.M.N. de  $^{27}Al$ , nous a permis d'observer les différentes espèces :  $S_i \equiv Al(DMMP)_i(H_2O)_{6-i}^{3+}$ . La mesure des aires relatives correspondant à ces espèces, nous a permis, de calculer les nombres de solvation, et les constantes des équilibres entre ces espèces. Nous avons préparé à l'état solide, les solvates d'aluminium  $Al(TMPA)_3^{3+}, 3 ClO_4^-$  (a),  $Al(DMMP)_3^{3+}, 3 ClO_4^-$  (b),  $Al(DMHP)_3^{3+}, 3 ClO_4^-$  (c),  $TMPA = PO(OCH_3)_3$ ,  $DMMP = MePO(OMe)_2$ ,  $DMHP = HPO(OMe)_2$ . La R.M.N. de  $^{27}Al$  de ces solvates dissous dans un solvant inerte le  $CH_2NO_2$ , révèle l'existence d'un septuplet. Les sept raies, et leurs intensités relatives, indiquent un arrangement octaédrique de six molécules équivalentes autour du cation  $Al^{3+}$  avec une constante de couplage entre le phosphore et l'aluminium du solvate  $P=O \dots Al^{3+}$  de 19,5, 15 et 13,4 Hz respectivement pour (a), (b), (c). Une étude similaire avec l'H.M.P.T., a été faite, la R.M.N. de  $^{27}Al$  révèle l'existence d'un tétraèdre avec une constante de couplage de 30 Hz. (Laboratoire de chimie physique organique, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex).

104. Application de la résonance quadrupolaire nucléaire du chlore à l'étude d'intermédiaires réactionnels. Structure des sels de chloroammonium, par MM. G. Jugie, J. A. S. Smith, Mme M. L. Martin et M. G. J. Martin. Le problème de la structure des intermédiaires électrophiles de la réaction de Vilmeier-Haack a été résolu par l'utilisation conjointe de la R.M.N.  $^1H$ ,  $^{13}C$  et  $^{31}P$  et de la R.Q.N.  $^{35,37}Cl$ . La R.Q.N. du chlore permet d'établir sans ambiguïté l'existence d'une liaison covalente  $C-Cl$  dans tous les intermédiaires du type



et d'exclure la présence d'une structure  $[(CH_3)_2N = C(R) - B]^+ Cl^-$ . Le caractère covalent de la liaison  $C-Cl$  mesuré par la fréquence de résonance du chlore dépend étroitement de la nature de R. Le réactif de Viehe (R = Cl) est étudié simultanément par R.Q.N. et sa structure est discutée en relation avec ses propriétés. (Chimie de coordination, Toulouse, Queen Elisabeth College, London, Chimie organique physique, Nantes).

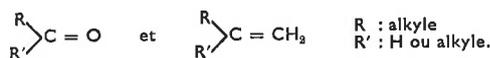
105. La spectroscopie de R.M.N. différentielle, moyen d'obtenir des spectres I.N.D.O.R. en transformée de Fourier, par MM. C. Duret, P. Gonord, S. K. Kan et G. Massiot. La spectroscopie R.M.N. différentielle est une technique propre au mode pulsé et consistant à réaliser, dans la mémoire du calculateur associé au spectromètre, la différence entre 2 spectres obtenus dans des conditions différentes. Quand on effectue la différence entre un spectre de référence et un spectre obtenu en présence d'une double irradiation, seuls subsistent, si les spectres sont bien calibrés, les effets de la double irradiation. Cette technique permet donc un repérage rapide des couplages entre noyaux, même dans le cas où des résonances sont superposées, et la mise en évidence par intégration du spectre de différence des effets Overhauser. L'efficacité de cette méthode sera montrée par l'analyse du spectre de résonance du proton d'un alcaloïde indolique, l'andraginine.



(Institut d'Électronique Fondamentale, 91405 Orsay et Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91190 Gif-sur-Yvette).

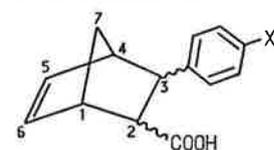
106. Résonance magnétique nucléaire du noyau  $^{17}O$ . Déplacements chimiques d'aldéhydes et de cétones, par MM. H. Dahn, C. Delseth et J. P. Kintzinger. Malgré des travaux antérieurs encourageants (1), la R.M.N. de l'isotope  $^{17}O$  de l'oxygène est peu appliquée en chimie organique surtout du fait de sa faible sensibilité et des largeurs de raie.

Cependant, l'utilisation de la transformée de Fourier permet de très longues accumulations et des mesures de déplacements chimiques de bonne précision (1 ppm pour une gamme de plus de 600 ppm). La mesure des déplacements chimiques d'une série d'aldéhydes et de cétones permet de mettre en évidence une corrélation entre les déplacements de  $^{17}O$  et ceux de  $^{13}C$  du méthylène des alcènes correspondants :



Il en résulte une relation d'additivité pour les déplacements  $^{17}O$  du type de celle définie par Stothers (2) pour les alcènes. Des écarts à cette loi d'additivité apparaissent pour des groupes R et R' volumineux. (1) H. A. Christ, P. Diehl, H. R. Schneider et H. Dahn, *Helv. Chim. Acta*, 1961, 44, 865. (2) J. B. Stothers, *Carbon-13 N.M.R. Spectroscopy*, Acad. Press, London, 1972, p. 75. (Institut de Chimie Organique, rue de la Barre 2, 1005 Lausanne, Suisse).

107. Interaction entre un groupement carboxylique et un groupement aromatique, en série norbornène, étudiée par R.M.N. du carbone 13 et par mesure du  $pK_a$ , par Mmes M. Beugelmans-Verrier\*, L. Nicolas\*, MM. A. Gaudemer\*\* et J. Parello\*\*\*. Une série d'acides carboxyliques dérivés du norbornène et de formule générale 1, 2, 3 et 4 ont été synthétisés et leur étude physico-chimique a été commencée.



1, 2, 3 et 4  
1 endo trans X = OCH<sub>3</sub>, H, Cl, NO<sub>2</sub>  
2 exo trans X = OCH<sub>3</sub>, H, Cl, NO<sub>2</sub>  
3 endo cis X = H, Cl, NO<sub>2</sub>  
4 exo cis X = H

L'examen des spectres R.M.N. du carbone 13 de ces molécules en solution dans  $CDCl_3$  montre que le déplacement chimique  $\delta_{13}C=O$  du groupement acide carboxylique dépend de la configuration des substituants en position 2 et 3 ainsi que de la nature de X. Une relation linéaire apparaît entre  $\delta_{13}C=O$  et la constante de Hammett  $\sigma$  des substituants X. Pour les séries *trans* endo 1 et exo 2, les droites sont caractérisées par des pentes voisines dont les valeurs diffèrent nettement de celle observée pour la série *cis* endo 3. Une étude parallèle portant sur la mesure des  $pK_a$  des acides carboxyliques 1 à 4 dans  $EtOH - H_2O$  (50/50;  $v/v$ ) à 25 °C indique que leur dissociation est influencée également par la configuration des substituants en position 2 et 3 et la nature chimique du radical X. Ces résultats sont discutés dans le cadre d'un effet de « solvation » intramoléculaire du groupement carboxylique par le groupement aromatique. (\* Laboratoire de chimie organique biologique, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay; \*\* Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., Gif-sur-Yvette; \*\*\* Équipe de recherche C.N.R.S. n° 140, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier).

108. Rôle respectif du solvant et des substituants dans la stabilisation de la charge à l'état de transition de la bromation des oléfines aromatiques,

par Mme M. F. Ruasse et M. J. E. Dubois. La variation de la stéréochimie de la bromation du stilbène en fonction de la polarité du solvant est généralement interprétée par une compétition entre le pontage par le brome et le solvant dans la stabilisation de la charge de l'intermédiaire. D'une part, l'existence d'une relation linéaire,  $\log k/k_0 = 1,2 Y$ , pour la bromation du stilbène dans des solvants de pouvoir ionisant variable, montre que la solvation nucléophile de l'état de transition est peu importante. D'autre part, les substituants des cycles aromatiques du stilbène,  $X - C_6H_4 = C_6H_4 - Y$ , sont capables de modifier totalement la répartition de charge entre les carbones oléfiniques et le brome. L'analyse des effets cinétiques de substituants montre en effet que l'intermédiaire est carbonium (charge sur l'un ou l'autre carbone) quand X ou Y est fortement donneur et bromonium pour X et Y fortement attracteurs.

La confrontation de ces deux types de données suggère que l'importance de la charge à l'état de transition est réglée par la solvation électrophile de la partie anionique et sa distribution par les possibilités stabilisatrices des substituants. (Laboratoire de chimie organique physique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris).

109. Tentative de classification des polarités des phases stationnaires (G.L.C.) grâce à des relations linéaires extrathermodynamiques, par M. R. Fellous, Mme L. Lizzani-Cuvelier, MM. J.-P. Rabine et R. Luft.

Dans une série homogène de composés, les variations des logarithmes des temps de rétention relatifs réduits  $\log t'_R$  peuvent être représentés par une relation linéaire extrathermodynamique où intervient l'influence globale de chaque groupement R variable :

$$\log t'_R = \rho^* \sigma^* + \delta E_s + h(n-3).$$

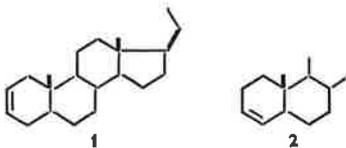


la position du disaccharide dans la tylosine **2**, derniers problèmes structuraux non résolus au sujet de ces substances, ont pu être précisés.

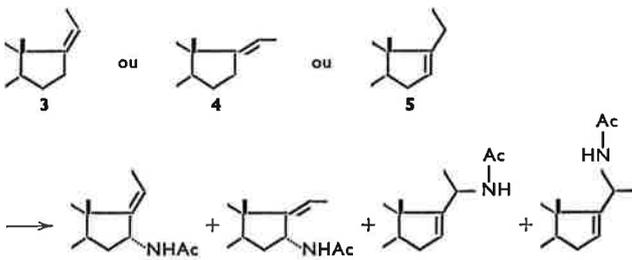
(The Kitasato Institute, Tokyo 108, Japon et Institut de Chimie des Substances Naturelles C.N.R.S., 91 Gif-sur-Yvette.)

115. *Amination allylique d'oléfines stéroïdiques par l'intermédiaire de complexes mercuriques*, par MM. B. Delpech et Q. Khuong-Huu.

Le (5 $\alpha$ ) prégnène-2 **1** et le (5 $\alpha$ ) prégnène-3 **2**, traités par Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et l'acétonitrile, conduisent, après réduction par NaBH<sub>4</sub>, à des mélanges d'acétamides saturés et allyliques.



Par contre les (5 $\alpha$ ) prégnène-17 (Z) **3** et (E) **4** et le (5 $\alpha$ ) prégnène-16 **5**, traités par les mêmes réactifs, conduisent uniquement à des acétamides allyliques.



L'agent réducteur n'est pas indispensable pour la démercuration dans le cas des oléfines **3**, **4** et **5**. L'ouverture transdiaxiale « antiparallèle » du mercurinium rend compte de la stéréochimie des amides saturés obtenus. Un mécanisme faisant intervenir un carbocation allylique est proposé pour expliquer la formation des amides insaturés.

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

116. *Configurations absolues et dichroïsme circulaire de benzhydrols monosubstitués en para*,

par MM. A. Schoofs, M. Perlat et J. P. Guetté.

La configuration absolue de benzhydrols monosubstitués en *para* pX — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> — CHO — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (X = OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> et CF<sub>3</sub>) a été déterminée de deux manières différentes : corrélation chimique et méthode du dédoublement partiel de Horeau. Le pouvoir rotatoire spécifique des énantiomères purs a pu être calculé à partir des dosages des mélanges d'antipodes effectués par R.M.N. en présence de complexes chiraux de terres rares.

Les spectres de dichroïsme circulaire de ces benzhydrols et celui du parabromobenzhydrol seront présentés et discutés.

(Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05).

117. *Influences des interactions donneur-accepteur au cours d'une synthèse asymétrique*,

par M. J. Capillon, Mme M. Guetté et M. J. P. Guetté.

Nous présentons les résultats de travaux qui nous ont permis de réduire asymétriquement pour la première fois des benzophénones monosubstituées en *para* pX — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> — CO — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (X = CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> ou Br) par des magnésiens pY — C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> — CH (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) — CH<sub>2</sub>Mg Cl (Y = H ou OCH<sub>3</sub>). Deux états de transition diastéréoisomères sont possibles pour cette réduction asymétrique. Nos résultats mettent en évidence, dans certains cas, l'influence stabilisante des interactions donneur-accepteur au sein d'un des états de transition.

(Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05).

118. *Préparation de composés de forte pureté optique à l'aide de la lumière polarisée circulairement*,

par MM. G. Balavoine, A. Moradpour, J. F. Nicoud et H. B. Kagan.

La photodécomposition asymétrique d'un mélange racémique par la lumière polarisée circulairement est analysée du point de vue cinétique. Des prévisions quantitatives sur la pureté optique du composé récupéré et du produit formé ont pu être faits, compte tenu des facteurs d'anisotropie *g* actuellement connus. Des expériences ont été réalisées sur le *dl* camphre et la *dl* trans-hydradinnone-2. Des puretés optiques dépassant 20 % ont été observées (H. B. Kagan, G. Balavoine, A. Moradpour, J. Mol. Evolution, 1974, sous presse; G. Balavoine, A. Moradpour, H. B. Kagan, J. amer. Chem. Soc., 1974, 95, sous presse). La signification prébiotique possible de ces résultats sera brièvement discutée.

(Laboratoire de synthèse asymétrique, E.R.A. n° 070395 du C.N.R.S., Bâtiment 420, Centre d'Orsay, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay).

119. *Ligands macropolycycliques chiraux*,

par MM. J. M. Lehn et J. Simon.

Nous décrivons la synthèse de différents systèmes macropolycycliques rendus chiraux par l'introduction d'un groupement binaphtyl bloqué. Les ligands chiraux ainsi obtenus permettent de former des complexes d'inclusion avec des cations métalliques et des associations moléculaires avec des substrats aromatiques.

Ces deux propriétés permettent la résolution partielle d'un mélange racémique d'antipodes optiques dont l'étude sera abordée.

(Laboratoire de chimie organique physique, Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex).

120. *Propriétés stéréoelectroniques et réactivité de l'intermédiaire tétraédrique dans l'hydrolyse d'amides : étude non empirique d'aminodihydroxyméthanés, et relation avec la catalyse enzymatique*,

par MM. J. M. Lehn et G. Wipff.

Nous avons calculé par une méthode ab initio la structure électronique de quinze conformations différentes de l'aminodihydroxyméthane CH(OH)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> pris comme modèle de l'intermédiaire tétraédrique se formant dans l'hydrolyse d'amides. Les résultats obtenus précisent les nécessités conformationnelles pour une réactivité et une sélectivité optimales dans cette réaction d'importance chimique et biologique. Les principales conclusions sont en accord avec les données expérimentales concernant les longueurs de liaison et la réactivité de molécules voisines :

a) La liaison C — X (X = O, ou X = N) la plus longue et la plus faible est celle qui a le plus grand nombre de paires libres antipériplanaire (app), sans avoir de paire libre sur X app à une liaison adjacente.

b) La liaison C — X est plus forte quand la liaison X — H est en position axiale (parallèle à C — H) que quand elle est équatoriale.

c) Les effets électroniques et structuraux ci-dessus opérant simultanément fournissent un ensemble complexe des propriétés des liaisons des quinze conformations gauches possibles de CH(OH)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, et pourraient jouer un rôle important dans la compréhension des catalyses moléculaire et enzymatique. L'espèce tétraédrique calculée la plus stable, qui se forme de préférence dans l'hydrolyse non enzymatique, n'est pas la plus labile. Par contre, la disposition des groupements du site actif d'un enzyme peut stabiliser l'intermédiaire tétraédrique dans une configuration telle que les effets stéréoelectroniques ci-dessus conduisent à une réaction rapide et spécifique.

Il devient ainsi possible, en connaissant le conformère optimal pour une réaction donnée, de proposer une géométrie optimale du site actif.

(Laboratoire de chimie organique physique, Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex).

## Division de chimie physique et minérale

### Journées sur l'état solide

Paris, 26 et 27 septembre 1974

La première journée, le jeudi 26 septembre, sera réservée à l'étude des problèmes purement structuraux, la seconde, le vendredi 27, sous la direction de M. Hagenmuller, à l'étude des relations entre structure et propriétés physiques.

Ces Journées se tiendront à l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5<sup>e</sup>) et débuteront le matin à 9 heures et l'après-midi à 14 heures. Le programme est indiqué ci-dessous.

### Jeudi 26 septembre (matinée)

#### Amphithéâtre A (Grand amphithéâtre)

9 heures, (1) MM. W. Granier, J. Durand, L. Cot et C. Avinens : *Etude des liaisons P — O et P — F dans les ensembles tétraédriques PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, PO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> et PO<sub>2</sub>F<sup>2-</sup> par diffraction des rayons X.*

9 h 20, (2) MM. A. Guette et R. Naslain :

*Sur la cristallographie de quelques phases riches en bore.*

9 h 40, (3) MM. A. Verbaere et M. Tournoux :

*Discussion de l'activité stéréochimique du doublet solitaire du thallium I.*

10 heures, (4) MM. G. Meunier, M. Bertaud et J. Galy :

*Cristallographie du sélénium tétravalent.*

10 h 20, (5) MM. E. Philpot, M. Ribes, J. C. Jumas, J. Fourcade et M. Maurin :

*Evolution de la coordination de l'étain dans les thioannates. Système Na<sub>2</sub>S — SnS<sub>2</sub>.*

10 h 40, (6) MM. R. Marchand, Y. Piffard, M. Tournoux, R. Olazcuaga, J. M. Reau, M. Devalette, G. Le Flem et P. Hagenmuller :

*Relation entre structures et propriétés physiques dans les phases Na<sub>2</sub>XO<sub>4</sub> (X = Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb) et K<sub>2</sub>XO<sub>4</sub> (X = Ti, Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb).*

11 heures, (7) MM. M. Noguès et P. Poix :

*Contribution à la connaissance de la transition cubique-quadratique du type Jahn-Teller dans le système ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — ZnSn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.*

11 h 20, (8) MM. J. Chenavas, J. J. Capponi, A. Collomp, J. C. Joubert et M. Marezio :

*Synthèse sous haute pression de nouveaux oxydes ferromagnétiques.*

11 h 40, (9) MM. A. Daoudi, G. Demazeau et G. Le Flem :  
*Les gallates doubles de calcium et de terres rares.*

#### Amphithéâtre B

9 heures, (10) MM. A. Carpy, J. Galy, R. Portier et M. Fayard :  
*La série (Na, Ca)<sub>n</sub>Nb<sub>3n+2</sub>O<sub>3n+2</sub> : structures et défauts planaires.*  
9 h 20, (11) MM. R. Portier, M. Fayard, A. Carpy et J. Galy :  
*La série (Na, Ca)<sub>n</sub>Nb<sub>3n+2</sub>O<sub>3n+2</sub> : phases hybrides à très longues périodes.*  
9 h 40, (12) M. C. Boulesteix :  
*Étude par microscopie électronique des sesquioxides de terres rares.*  
10 heures, (13) MM. Nguyen Huy Dung et C. Dagron :  
*Structures cristallines des polytypes LSeF (L = Y, Ho, Er) orthorhombiques (20r et 60r) et monocliniques (4 M). Relations structurales.*  
10 h 20, (14) Mlle G. Ghemard et M. J. Étienne :  
*Étude structurale de la non-stœchiométrie des sulfotellurures de terres rares.*  
10 h 40, (15) MM. F. Studer et B. Raveau :  
*Nouvelles données structurales sur les oxydes ternaires de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » des systèmes AM<sub>2</sub>O<sub>6</sub> — M<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A = Eu<sup>II</sup>, Pb, Sr; M = Nb, Ta).*  
11 heures, (16) MM. C. Delmas et C. Fouassier :  
*Évolution structurale des phases K<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> (x ≤ 1), (M = Mn, Cr, Co).*  
11 h 40, (17) MM. J. L. Chermant, M. Coster, A. Deschanvres et A. Iost :  
*Caractérisation des matériaux biphasés par métallographie quantitative et essais mécaniques.*  
11 h 40, (18) MM. J. Gallay, B. Mercey, D. Chippaux et A. Deschanvres :  
*Étude de composés semi-conducteurs de type chalcopyrite.*

#### Jeud 26 septembre (après-midi)

##### Amphithéâtre A (Grand amphithéâtre)

14 heures, (19) M. Ch. Cros, Mme R. Feurer, MM. Pouchard et P. Hagenmuller :  
*Sur les systèmes MF — VF<sub>2</sub> — VF<sub>3</sub> (M = Na, K, Rb, Cs).*  
14 h 20, (20) MM. R. Von der Mühl, J. Ravez et P. Hagenmuller :  
*Étude structurale systématique des phases fluorées ternaires des éléments alcalino-terreux et du plomb.*  
14 h 40, (21) MM. M. Vlasse, J. C. Massies, J. P. Chaminade et M. Pouchard :  
*Sur une nouvelle structure intermédiaire entre le pyrochlore et la wéberite.*  
15 heures, (22) MM. J. Darriet et J. Galy :  
*Stabilisation du ruthénium sous divers degrés d'oxydation dans le système Na — Ru — O.*  
15 h 20, (23) MM. R. Olazcuaga, J. M. Reau et G. Le Flem :  
*Classification structurale des composés oxygénés alcalins ou alcalino-terreux du chrome + V et du manganèse + V.*  
15 h 40, (24) MM. H. N. Migeon, F. Jeannot, M. Zanne, C. Gleitzer et J. Aubry :  
*Nouveaux développements dans l'étude des systèmes Li — M — O (M = Co, Ni, Cu).*  
16 heures, (25) MM. M. J. Philippe, B. Malaman et B. Roques :  
*Propriétés structurales de quelques phases binaires : Fe — Ge, Fe — Ga, et ternaires : Fe — Ge — Ga.*  
16 h 20, (26) MM. J. Grannec, L. Lozano, P. Sorbe et J. Portier :  
*Sur un nouvel hexafluorure du nickel trivalent Li<sub>3</sub>NiF<sub>6</sub>.*  
16 h 40, (27) M. P. Gravereau :  
*Filiations structurales dans les séries M<sup>n</sup>Fe(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O avec M<sup>n</sup> = Na, K, Tl, NH<sub>4</sub>, Cs, Rb et n = 0, 1, 2.*

##### Amphithéâtre B

14 heures, (28) MM. H. Brusset, Nguyen Quy Dao et Sadok Chourou.  
*Structure cristalline du composé heptafluoré d'uranyle de potassium dihydraté de formule K<sub>3</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O.*  
14 h 20, (29) MM. H. Brusset, Nguyen Quy Dao et Mohamed Knidiri :  
*Étude de « l'effet cristal » sur les vibrations de l'ion UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans les composés M<sub>3</sub>UO<sub>2</sub>F<sub>5</sub> par spectroscopies d'absorption infra-rouge et diffusion Raman.*  
14 h 40, (30) Mme C. Levy-Clement :  
*Étude structurale de CaPb(OH)<sub>6</sub> par diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption infrarouge.*  
15 heures, (31) MM. J. M. Manoli, C. Potvin et G. Pannetier :  
*Étude structurale de quelques complexes du ruthénium (II) de type [RuX<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>)L<sub>2</sub>] et [RuHX(C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>)L<sub>2</sub>], avec X = Cl, L = amine.*  
15 h 20, (32) M. C. Rey, Mme M. Vignoles, MM. J. C. Trombe et G. Montel :  
*Mise en évidence du caractère d'échangeur d'ions des apatites oxygénées.*  
15 h 40, (33) MM. J. C. Heughebaert et G. Montel :  
*Influence des ions carbonate sur l'hydrolyse des orthophosphates de calcium précipités.*  
16 heures, (34) MM. L. Schapbach, A. Percheron, J. C. Achard, M. R. Troupel, J. Sarradin et G. Bronoel :  
*Étude des systèmes formés par les alliages pseudobinaires de type LaNi<sub>5</sub> avec l'hydrogène.*

16 h 20, (35) MM. J. Bernardini, A. Combe-Brun et J. Cabane :  
*Hétérodiffusion dans l'argent sous atmosphère oxydante.*  
17 heures, (36) M. G. Moya :  
*Détermination expérimentale de l'énergie de liaison des complexes (lacune-oxygène) dans l'argent.*

#### Vendredi 27 septembre (matinée)

##### Amphithéâtre A (Grand amphithéâtre)

9 heures, (37) MM. G. Villeneuve et P. Hagenmuller :  
*Transitions métal-isolant : exemple de V<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> et V<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub>.*  
9 h 25, (38) MM. E. Barthelemy, M. F. Gardette et O. Gorochov :  
*Transition isolant-métal dans NiS. Étude de l'influence de la non-stœchiométrie et des substitutions anioniques et cationiques.*  
9 h 45, (39) MM. C. Godart, D. Ravot, J. C. Achard et C. Llinares :  
*Étude de l'évolution de la transition semiconducteur-métal dans les chalcogénures de terres rares.*  
10 h 5, (40) MM. J. M. Mercurio, R. Naslain et J. Etourneau :  
*Propriétés électriques et magnétiques des hexaborures de terres rares.*  
10 h 25, (41) MM. P. Molinier, L. Trichet, J. Rouxel et D. Jerome :  
*Rôle de la lacune de Van der Waals sur certains aspects des propriétés conductrices et supraconductrices de chalcogénures lamellaires IV<sub>B</sub> et V<sub>B</sub>.*  
10 h 45, (42) MM. L. Rivoalen, A. Kahn et J. Livage :  
*Application de la R.P.E. à l'étude du pentoxyde de vanadium obtenu par hyper-trempe.*  
11 h 5, (43) MM. D. Michel et M. Perez y Jorba :  
*Application de la spectroscopie Raman à l'étude de quelques structures dérivées de la fluorite.*  
11 h 25, (44) MM. J. P. Boilot et J. Théry :  
*Application de la R.M.N. du sodium à l'étude des électrolytes solides de type alumine β.*

#### Vendredi 27 septembre (après-midi)

##### Amphithéâtre A (Grand amphithéâtre)

14 heures, (45) MM. C. Deportes, D. Ravaine, J. L. Souquet, J. M. Reau, J. Claverie et G. Campet :  
*Application du tracé des diagrammes d'impédance complexe à la détermination de la conductivité ionique de PbF<sub>2</sub>β.*  
14 h 20, (46) MM. J. M. Palau, S. Vilminot, L. Cot, L. Lassabatère et M. Maurin :  
*Analyse des cycles d'hystérésis dans LiN<sub>3</sub>H<sub>5</sub>BeF<sub>4</sub>.*  
14 h 40, (47) MM. G. Desgardin, G. Jeanne et B. Raveau :  
*Étude des propriétés ferroélectriques de quelques oxydes de type pyrochlore.*  
15 heures, (48) MM. M. Poulain, M. Poulain, P. Brun et J. Lucas :  
*Propriétés spectroscopiques des fluorozirconates de terres rares.*  
15 h 20, (49) MM. B. Latourrette, J. Grannec, B. Tanguy et C. Fouassier :  
*Émission f → f de l'euporium divalent.*  
15 h 40, (50) MM. O. Evrard, N. Tannières et J. Aubry :  
*Étude structurale et thermomagnétique des oxydes ternaires de type LnFe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>O<sub>4</sub> (Ln = Ho à Lu, Y).*  
16 heures, (51) MM. A. Tressaud, J. M. Dance et J. Portier :  
*Cristallochimie et étude magnétique des wéberites fluorées.*  
16 h 20, (52) MM. C. Chauvel, O. Kahn et J. C. Bernier :  
*Interactions magnétiques d'échange entre ions vanadium dans deux perovskites.*  
16 h 40, (53) Mmes F. Basile, A. Banadisar, C. Djega-Mariadassou et M. P. Poix :  
*Étude des propriétés magnétiques du système « Fe<sub>2-2m</sub>Co<sub>1+m</sub>Sn<sub>m</sub>O<sub>4</sub> ».*  
17 heures, (54) MM. C. Max, G. Le Caër et B. Roques :  
*Étude des propriétés magnétiques du monogermaniure de fer monoclinique et de ses solutions solides avec le cobalt et le nickel.*

#### Résumés des communications

1. Étude des liaisons P — O et P — F dans les ensembles tétraédriques PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, PO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> et PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup> par diffraction des rayons X, par MM. W. Granier, J. Durand, L. Cot et C. Avinens.  
L'étude structurale par diffraction des rayons X de deux monofluorophosphates (Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F et LiKPO<sub>3</sub>F · H<sub>2</sub>O) puis de difluorophosphates alcalins (MPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> avec M = K, NH<sub>4</sub>, Cs, Tl) nous a permis de donner les dimensions précises des ions PO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> et PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup> en présence ou en l'absence de liaisons hydrogène.  
Le tableau ci-dessous met en évidence l'influence de la substitution des atomes d'oxygène par des atomes de fluor dans le tétraèdre PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. La substitution progressive d'atomes d'oxygène par un, deux puis trois atomes de fluor raccourcit graduellement la liaison P — O et augmente son caractère π.

	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	PO <sub>3</sub> F <sup>2-</sup>	PO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>-</sup>	POF <sub>3</sub>	PF <sub>3</sub>
P — O	1,546 Å	1,509 Å	1,469 Å	1,450 Å	
P — F		1,587 Å	1,565 Å	1,52 Å	1,57 Å

(Université des Sciences et Techniques du Languedoc, E.R.A. 314, Chimie des matériaux, Laboratoire de chimie minérale C, place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex).

2. Sur la cristallographie de quelques phases riches en bore, par MM. A. Guette et R. Naslain.

Les phases riches en bore sont caractérisées par l'existence de squelettes covalents tridimensionnels d'atomes de bore qui peuvent être décrits de façon relativement simple à partir de clusters bien définis. Dans de nombreux cas, le polyèdre de coordination du bore au sein de son sous-réseau est une pyramide à base pentagonale. L'expérience montre que la liaison B — B échangée entre l'atome de bore situé au sommet de la pyramide et celui localisé en son centre est dirigée sensiblement suivant le pseudo-axe de symétrie A 5 du motif. L'existence de ce pseudo élément de symétrie est à l'origine de la complexité de la cristallographie des phases riches en bore. Dans le tétraborure de magnésium  $MgB_4$ , les motifs pyramidaux sont partiellement condensés et forment des chaînes infinies par mise en commun d'arêtes. Les atomes de magnésium sont localisés au sein de tunnels alors que des liaisons B — B interchaînes contribuent à engendrer le squelette tridimensionnel d'atomes de bore.  $MgB_4$  est la seule phase actuellement connue dans laquelle les motifs pyramidaux à pseudo-axe de symétrie A 5 possèdent une certaine individualité. Dans tous les autres cas ces motifs sont entièrement condensés pour former des icosaèdres  $B_{12}$  ou des clusters encore plus complexes comme  $B_{12}(B_6)_{12}$  ou même  $B_{12}(B_{12})_{12}$ . Cette filiation structurale dans laquelle se conservent les pseudo-axes A 5 sera illustrée sur quelques exemples.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

3. Discussion de l'activité stéréochimique du doublet solitaire du thallium I, par MM. A. Verbaère et M. Tournoux.

Le thallium I dans la classification périodique se comporte comme un élément frontière en ce qui concerne l'activité stéréochimique de son doublet solitaire. Il se distingue en cela des éléments lourds des groupes V B et VI B et VII B. Dans une série de composés oxygénés appartenant à un système Ti — O — M l'activité stéréochimique du doublet évolue avec la teneur en thallium. C'est ainsi par exemple que dans  $Tl_2Ti_2O_9$  aucune activité stéréochimique ne peut être décelée, l'environnement du thallium I étant alors tout à fait comparable à celui du sodium ou du potassium dans les titanates alcalins. Au contraire dans  $Tl_2TiO_3$  une activité se manifeste : tous les atomes d'oxygène participant à l'environnement du thallium sont situés d'un même côté par rapport à ce cation.

L'examen du spectre de l'ion libre  $Tl(I)$  et de l'influence du champ créé par les ligands sur les niveaux d'énergie permet d'expliquer le phénomène d'activité stéréochimique qui peut aussi se discuter en terme d'énergie de polarisation.

(Laboratoire de chimie minérale B, U.E.R. de Chimie, B.P. 1044, 44 Nantes).

4. Cristallographie du sélénium tétravalent, par MM. G. Meunier, M. Bertaud et J. Galy.

L'étude cristallographique des systèmes  $SeO_2$  — MO (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn),  $SeO_2$  —  $M_2O_3$  (M = Cr, Fe),  $SeO_2$  —  $MO_2$  (M = Ti, V) et  $SeO_2$  —  $V_2O_5$  a permis de mettre en évidence un grand nombre de phases nouvelles.

Une étude structurale approfondie a été entreprise afin de préciser l'environnement oxygéné du sélénium + IV peu étudié à ce jour. Les structures cristallines de  $VSe_2O_8$  et de  $ZnSe_2O_8$  ont été déterminées ; elles apportent des informations originales quant à la conformation du groupement  $Se_2O_8^{2-}$ . Le rôle stéréochimique de la paire non liée  $4s^2$  du sélénium est précisé.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, Talence).

5. Évolution de la coordination de l'étain dans les thioannates. Système  $Na_2S$  —  $SnS_3$ , par MM. E. Philippot, M. Ribes, J. C. Jumas, J. Fourcade et M. Maurin.

L'étude du système  $SnS_2$  —  $Na_2S$  par réaction dans l'état solide a permis d'isoler quatre phases nouvelles pour des valeurs du rapport  $n = Na_2S/SnS_2$  égales à 2, 3/2, 1 et 2/3 auxquelles on peut attribuer les formules  $Na_4SnS_4$ ,  $Na_6Sn_2S_7$ ,  $Na_2SnS_3$  et  $Na_4Sn_2S_8$ . L'étude structurale détaillée de ces phases par diffraction X sur monocristal montre une évolution dans la coordination de l'étain par les atomes de soufre. Tétracoordination dans  $Na_4SnS_4$  et  $Na_6Sn_2S_7$ . Tétracoordination et pentacoordination dans  $Na_4Sn_2S_8$ . Hexacoordination dans  $Na_2SnS_3$  (structure ordre-désordre).

L'arrangement simple ou complexe de ces motifs de coordination est bien défini et discuté relativement aux autres composés thio des éléments de la colonne IV B et par rapport aux oxoannates.

(Université des Sciences et Techniques du Languedoc, E.R.A. 314, Chimie des matériaux, Laboratoire de chimie minérale C, place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex).

6. Relations entre structures et propriétés physiques dans les phases  $Na_4XO_4$  (X = Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb) et  $K_4XO_4$  (X = Ti, Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb), par MM. R. Marchand, Y. Piffard et M. Tournoux \*, et MM. R. Olazcuaga, J. M. Reau, M. Devalette, G. Le Flem et P. Hagenmuller \*\*.

Les phases  $Na_4XO_4$  (X = Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ge, Sn, Pb) et  $K_4XO_4$  (X = Ti, Cr, Mn, Ge, Zr, Sn, Hf, Pb) qui cristallisent dans le système

triclinique sont isotypes. La structure de l'orthostannate  $K_4SnO_4$  effectuée sur monocristal met en évidence l'existence de groupements tétraédriques  $SnO_4$  isolés les uns des autres. Les propriétés optiques et magnétiques, étudiées lorsque X est le chrome, le manganèse ou le cobalt, confirment l'environnement tétraédrique de l'élément de transition.

(\* Laboratoire de chimie minérale B, U.E.R. de Chimie, B.P. 1044, Nantes et \*\* Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

7. Contribution à la connaissance de la transition cubique-quadratique du type Jahn-Teller dans le système  $ZnMn_2O_4$  —  $Zn_2SnO_4$ , par MM. M. Nogues et P. Poix.

Dans le système  $ZnMn_2O_4$  —  $Zn_2SnO_4$ , l'existence d'un domaine biphasé, qui n'est pas un domaine d'hétérogénéité chimique, est mise en évidence par une étude de la transformation structurale « spinelle-haussmanite » due à l'effet Jahn-Teller des ions  $Mn^{2+}(3d^4)$ . La transformation « cubique-quadratique » est discontinue et réversible ; les deux phases, de structure différente, coexistent pendant la transition et ont même composition chimique et même distribution des cations ; il en résulte que, lorsque la température est basse, la transformation semble « bloquée » à la température ambiante, ce qui conduit à l'observation de composés biphasés.

(Laboratoire de chimie minérale, Bâtiment 420, 91 Orsay).

8. Synthèse sous haute pression de nouveaux oxydes ferromagnétiques, par MM. J. Chenavas, J. J. Capponi, A. Collomb, J. C. Joubert et M. Marezio.

L'utilisation des techniques de haute pression pour la synthèse des matériaux permet d'explorer un grand nombre de systèmes nouveaux, tels que les systèmes solide-gaz ou solide-liquide ou les systèmes solide-solide dans lesquels l'un des constituants soit se décompose à température élevée (par réduction par exemple) soit possède une pression de vapeur élevée (solides volatils), ce qui rend très difficile l'étude de ces systèmes à température élevée. De plus, même les systèmes les mieux connus sont souvent considérablement modifiés par l'effet de la pression, la plupart des cations subissant une augmentation de leur coordination. Ainsi, il en résulte de nouvelles coordinations jusqu'ici inconnues et parfois même de nouveaux types de liaisons sont établis, conduisant à la découverte de nouveaux types structuraux.

Un exemple particulièrement intéressant est fourni par la famille des composés de formule  $ACu_3B_4O_{12}$ , dont le composé type a pour formule  $CaCu_3^{2+}Mn_4^{3+}O_{12}$ . Ces composés possèdent une structure qui dérive de celle de la pérovskite  $ABO_3$ , dans laquelle les sites octaédriques réguliers B sont occupés par des ions de taille moyenne, ici les cations  $Mn^{4+}$ , alors que les sites A ordinairement occupés par les gros cations se répartissent en deux sous-réseaux, dans lesquels les cations A et C possèdent respectivement les coordinations 12 et 8.

La maille conserve la symétrie cubique avec un paramètre double de celui de la pérovskite simple. L'effet de la pression est d'une part d'obliger des cations tels que  $Ca^{2+}$  ou les terres rares  $Ln^{3+}$  à occuper un site dodécédrique régulier de grande dimension (CN = 12) et de forcer les ions  $Cu^{2+}$  à adopter une coordination anormale de huit oxygènes, avec quatre premiers voisins à 1,91 Å formant un carré, et quatre autres à 2,75 Å formant un rectangle perpendiculaire au carré précédent.

Un grand nombre de ces composés sont ferromagnétiques à la température ambiante. Les propriétés magnétiques (points de Curie, diffraction neutronique, etc...) seront présentées ainsi que leur relation avec la structure cristallographique.

(Laboratoire des rayons X du C.N.R.S., avenue des Martyrs, 38 Grenoble Gare.)

9. Les gallates doubles de calcium et de terres rares, par MM. A. Daoudi, G. Demazeau et G. Le Flem.

Les gallates doubles de calcium et de terres rares  $CaLnGaO_4$  (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Yb) comportent une variété allotropique de type olivine. Une seconde variété de type  $K_2NiF_4$  ou  $K_2NiF_4$  déformé apparaît sous l'effet de la température (Ln = La, Pr, Nd, Sm) ou de la pression (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy). L'évolution structurale des phases  $CaLnGaO_4\beta$  est analysée : l'effet de la pression et celui de la diminution de la taille de la terre rare tendent à se compenser.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

10. La série  $(Na, Ca)_nNb_nO_{3n+2}$  : structures et défauts planaires, par MM. A. Carpy \*, J. Galy \*\*, R. Portier \*\* et M. Fayard \*\*.

Une série de phases homologues de formule  $(Na, Ca)_nNb_nO_{3n+2}$  a été mise en évidence dans le système binaire  $Ca_2Nb_2O_7$  —  $NaNbO_3$ . Une étude couplée par rayons X et microscopie électronique a été effectuée.

Ces phases de symétrie orthorhombique sont caractérisées par l'existence de feuillets crénelés parallèles au plan xOz, de type pérovskite, séparés par un plan cationique d'atomes A. Le décalage de deux feuillets successifs est un vecteur dont la composante x est a/2 et la composante y environ 2,25 Å. Les feuillets de composition  $(A_{n-2}Nb_nO_{3n+2})_\infty$  (A = Na, Ca) ont une épaisseur variable (n octaèdres) d'un membre de la série à l'autre.

Un mécanisme de diffusion, impliquant la formation de défauts

planaires et leur migration à l'intérieur du cristal, est proposé pour les phases de type pérovskite  $ABO_{3+n}$   
(\* *Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33405 Talence* et \*\* *Laboratoire de métallurgie structurale des alliages ordonnés, E.R.A. 221, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05*).

11. *La série  $(Na, Ca)_nNb_nO_{3n+2}$ : phases hybrides à très longues périodes.*

par MM. R. Portier \*, M. Fayard \*, A. Carpy \*\* et J. Galy \*\*. Un grand nombre de phases hybrides a été mis en évidence par microscopie électronique pour  $n$  compris entre 4 et 5. Ces phases sont constituées par des empilements de feuillets de 4 et 5 octaèdres d'épaisseur en nombres et permutations variés. Pour le domaine [4—4,5] les feuillets 5 apparaissent toujours isolés et séparent ainsi des blocs composés de plusieurs feuillets de 4 consécutifs. La très grande tendance à l'ordre dans ces empilements permet l'existence de séquences très complexes de paramètres  $b$  de grande valeur (jusqu'à 1 300 Å). Une partie des phases observées et des défauts susceptibles de perturber leur arrangement présente des caractères polytypiques.

(\* *Laboratoire de métallurgie structurale des alliages ordonnés, E.R.A. 221, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05* et \*\* *Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33405 Talence*).

12. *Étude par microscopie électronique des sesqui-oxydes de terres rares.*

par C. Boulesteix. Les sesqui-oxydes de terres rares présentent trois types de structure stable à température ambiante : les structures A —  $Ln_2O_3$  (hexagonale); B —  $Ln_2O_3$  (monoclinique); et C —  $Ln_2O_3$  (cubique).

La structure B est voisine de la structure A dont elle dérive par une légère déformation accompagnée de la multiplication par 3 du volume de la plus petite maille élémentaire.

Les études faites par microscopie électronique ont d'abord permis de vérifier l'hypothèse généralement admise que les oxydes A —  $Ln_2O_3$  et B —  $Ln_2O_3$  présentent des structures en feuillets. Cette particularité facilite grandement leur étude par microscopie électronique.

Les propriétés particulières de la structure B —  $Ln_2O_3$  dues au fait que cette structure dérive de la structure A —  $Ln_2O_3$  par déformation ont ensuite été mises en évidence. On a montré en particulier l'existence de deux types de macles : une macle à plan de macle et une macle à axe de macle. Ces macles sont réciproques. Il s'agit de macles mécaniques dont tous les éléments ont pu être déterminés. Ces macles ont un rôle déterminant dans la déformation plastique des cristaux B —  $Ln_2O_3$ . On a mis en évidence dans ces oxydes un phénomène d'interpénétration de macles mécaniques, inobservé jusque-là. Il s'agit d'un phénomène complexe dans lequel le micromaclage régulier joue un rôle essentiel.

B —  $Ln_2O_3$  présente aussi des propriétés particulières car cette structure dérive de A —  $Ln_2O_3$  avec augmentation du volume de la maille élémentaire. Ce phénomène est dû au fait que la déformation caractéristique de B —  $Ln_2O_3$  par rapport à A —  $Ln_2O_3$  n'est pas exactement la même pour chaque maille de A —  $Ln_2O_3$ . Il existe trois possibilités de déformation de la maille A —  $Ln_2O_3$  qui sont à l'origine de l'existence de trois antiphases dans B —  $Ln_2O_3$ . On a pu déterminer les vecteurs de défaut correspondants.

Nous avons étudié la transformation  $A \rightleftharpoons B$ . Celle-ci se fait au sein même des cristaux, les deux phases étant en continuité épitaxiale l'une sur l'autre. La continuité est assurée grâce au maclage de la phase de plus basse symétrie. La transformation a lieu au-dessus de 1 000° pour  $Sm_2O_3$  (on a pu l'observer dans ces conditions); elle a lieu à température ambiante pour  $Nd_2O_3$  pour lequel des bandes de structure monoclinique apparaissent au sein des cristaux hexagonaux sous l'effet de tensions élastiques.

La structure C —  $Ln_2O_3$  est une structure fondamentalement différente des deux autres. La structure généralement admise  $T_1^3$  peut être décrite à partir de la structure de la fluorine (où l'oxygène occupe 3 sites sur les 4 occupés par le fluor). Toutefois certains auteurs travaillant par microscopie électronique ont remis en question le groupe d'espace. On a montré qu'il n'y avait pas lieu de le faire, malgré l'apparition de taches interdites sur les diagrammes de diffraction électronique. L'origine et l'intensité de ces taches s'expliquent dans le cadre de la théorie dynamique de la diffraction des électrons. La description de la structure C —  $Ln_2O_3$  à partir de la fluorine laisse prévoir l'existence de défauts plans caractéristiques de cette structure. On a observé ces défauts et on procède actuellement à leur étude.

Des études faites à haute température ont permis d'observer certaines phases de haute température; A (pour  $Sm_2O_3$  et  $Gd_2O_3$ ) et probablement H pour  $Ho_2O_3$ .

\* Ont participé à ce travail des chercheurs de l'Institut d'Optique d'Orsay, du Laboratoire des terres rares du C.N.R.S. de Bellevue, de l'E.N.S.C.P. et de la Faculté des Sciences de Tunis.  
(*Faculté des Sciences, Campus Universitaire, Tunis, Tunisie*).

13. *Structures cristallines des polytypes LSeF (L = Y, Ho, Er) orthorhombiques (2 Or et 6 Or) et monoclinique (4 M). Relations structurales.*

par MM. Nguyen Huy Dung et C. Dagon. Les polytypes LSeF orthorhombiques (2 Or à deux couches, 6 Or à six couches) appartiennent au groupe spatial Pnam.

Les structures ont été déterminées sur monocristaux. Elles résultent de l'empilement de deux sortes de couches centrosymétriques T et S, de formule globale  $(LSeF)_2$ , déduites l'une de l'autre par l'intermédiaire d'un miroir avec glissement  $\alpha$ . Les séquences observées dans les polytypes 2 Or et 6 Or sont respectivement... TSS... et... TTTSSS... La structure du polytype monoclinique 4 M de groupe spatial  $P 2_1/m$  a été étudiée sur un monocristal de VSeF. Malgré l'absence de miroir avec glissement  $\alpha$  dans le groupe spatial, on observe encore les deux sortes de couches T et S, mais disposées cette fois selon la séquence... TSSS... Ici la symétrie monoclinique impose un nombre de couches T différent du nombre de couches S, contrairement à ce qui s'observe dans les polytypes orthorhombiques.

(*Laboratoire de chimie minérale et structurale de la Faculté de Pharmacie de Paris V, 4, avenue de l'Observatoire, Paris*).

14. *Étude structurale de la non-stœchiométrie des sulfotellurures de terre rare.*

par Mlle G. Ghemard et M. J. Étienne. Description de 2 nouvelles séries de composés des éléments lourds des terres rares :

1. Les sulfotellurures orthorhombiques  $L_2S_2Te_{1+x}$  ( $0 < x < 0,40$  environ) ont une structure de type  $Tb_2S_2Te$ , caractérisée par un empilement de feuillets de formule  $(LS)_n$  composés de tétraèdres  $L_4S$ . Les feuillets sont séparés par des couches planes de tellure : les atomes de tellure subissent une mise en ordre partielle en dessous de 450 °C, qui introduit une symétrie monoclinique des atomes de tellure et des atomes de terre rare, ainsi que des macles multiples ( $L = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$  et  $Y$ ).

2. Les sulfotellurures  $L_2S_mTe_{3-m}$  ( $0 < x < 1,93$ ) admettent un large domaine d'homogénéité à une température supérieure à 900 °C. Ils conservent le type  $Sc_2S_3$  du sesquitellure de départ, caractérisé par une mise en ordre des lacunes de métal dans un réseau de type NaCl. On observe une déformation croissante du sous-réseau cubique avec  $x$  et un désordre total sur les sites des non-métaux ( $L = Er, Tm, Lu$ ).

Au voisinage de la composition  $L_2S_2Te$ , on passe vers 1 200 °C de la structure type  $Tb_2S_2Te$  à la structure type  $Sc_2S_3$ . Malgré de grandes dissemblances la structure type  $Tb_2S_2Te$  peut être considérée comme provenant de la différenciation des sites des atomes de soufre et de tellure de la structure type  $Sc_2S_3$ .

(*Laboratoire de chimie minérale, Faculté de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 5°*).

15. *Nouvelles données structurales sur les oxydes ternaires de type « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » des systèmes  $AM_2O_6 - M_2O_5$  (A =  $Eu^{II}, Pb, Sr$ ; M = Nb, Ta),*

par MM. F. Studer et B. Raveau. L'étude des systèmes  $AM_2O_6 - M_2O_5$  (A =  $Eu^{II}, Pb, Sr$ ; M = Nb, Ta) par microscopie et diffraction électroniques a permis de préciser les surstructures correspondant aux différentes phases de « type bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ». Le composé  $EuNb_2O_6$  a fait l'objet d'une étude particulière : il se distingue de son homologue du tantale par une distorsion monoclinique de la maille quadratique de type Magnéli, mise en évidence par l'apparition de domaines mâclés quasi-périodiques. Les composés riches en niobium  $AO.25 Nb_2O_5$  sont caractérisés par une symétrie orthorhombique, correspondant au triplement du paramètre  $a$  de la maille de Magnéli. L'examen des compositions intermédiaires  $A_3Nb_{34}O_{84}$  fait apparaître suivant les conditions de synthèse, soit un mélange des deux phases de type bronze précédentes, soit la coexistence dans un même cristal des deux surstructures décrites précédemment.

(*Groupe de cristallographie et chimie du solide, Laboratoire de chimie minérale industrielle, E.R.A. 305, Université de Caen*).

16. *Évolution structurale des phases  $K_xMO_2$  ( $x \leq 1$ ) (M = Mn, Cr, Co).*

par MM. C. Delmas et C. Fouassier. Les structures des phases  $K_xMO_2$  ( $x \leq 1$ ), M étant un élément de transition de la 1<sup>re</sup> série, se divisent en 3 groupes principaux. Les structures à couches sont les plus répandues. Elles comportent des empilements anioniques qui diffèrent suivant le taux en élément alcalin inséré. Les structures à tunnels ne sont observées que pour les faibles teneurs en potassium et les éléments de transition les plus volumineux. Des structures dérivées de la cristobalite caractérisent les oxydes  $KMO_2$  lorsque le cation trivalent est de petite taille.

(*Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence*).

17. *Caractérisation des matériaux biphasés par métallographie quantitative et essais mécaniques.*

par MM. J.-L. Chermant, M. Coster, A. Deschanvres et A. Iost. L'application de la métallographie quantitative à l'étude des caractéristiques morphologiques et mécaniques des matériaux biphasés permet de comparer ces matériaux et de préciser les facteurs les plus influents. Ainsi dans le cas des cermets carbure-métal, comme WC — Co, la détermination du module d'Young et sa représentation par les différents modèles existant, permettent de mettre en évidence différents types de structure biphasée. Pour ces matériaux carbure-métal, l'application des méthodes quantitatives et stéréologiques aux résultats d'essais sous fortes pressions, a permis de déterminer des lois de

variation de caractéristiques microstructurales en fonction de la pression appliquée. Dans le cas de la détermination de la ténacité des matériaux WC — Co, par la mesure du facteur d'intensité de contrainte critique  $K_{IC}$  la comparaison entre les paramètres directement déduits de la mesure de  $K_{IC}$  et les caractéristiques microstructurales de la fracture, permet d'aborder le mécanisme de la fracture de ces matériaux.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des sciences, 14 Caen.)

18. *Étude de composés semi-conducteurs de type chalcopyrite, par MM. J. Gallay, B. Mercey, D. Chippaux et A. Deschanvres.* Des monocristaux de plusieurs composés de la famille II IV  $V_2$  ont été préparés et étudiés :  $ZnSiAs_2$ ;  $ZnSiP_2$ ;  $CdSiAs_2$ ;  $CdSnAs_2$ ;  $CdGeAs_2$  ainsi que la solution solide  $ZnSiAs_{2-x}P_x$ .

Les paramètres intervenant dans la croissance des cristaux par transport en phase vapeur, solidification dirigée d'un mélange stœchiométrique et par cristallisation dans les systèmes quasi binaires tels que  $(ZnSiAs_2) - (Zn - As)$  sont discutés.

L'étude des propriétés électriques : résistivité, constante de Hall et mobilité, est effectuée sur les cristaux obtenus; l'évolution de ces propriétés en fonction du type de croissance du cristal est étudiée. (Groupe de cristallographie et chimie du solide, E.R.A. 305, Laboratoire de chimie minérale industrielle, Université de Caen.)

19. *Sur les systèmes MF — VF<sub>2</sub> — VF<sub>3</sub> (M = Na, K, Rb, Cs), par M. C. Cros, Mme R. Feurer, MM. M. Pouchard et P. Hagenmuller.* L'étude des systèmes MF — VF<sub>2</sub> — VF<sub>3</sub> (M = Na, K, Rb, Cs) a permis d'isoler et de caractériser une série de nouveaux composés fluorés de type bronze,  $M_nV_{1-x}^{IV}V_x^{III}VF_3$ , dans lesquels le vanadium se trouve simultanément aux degrés d'oxydation + II et + III.

Selon la nature du métal alcalin plusieurs types de phases ont été obtenus.

Dans le cas du sodium on observe, pour de faibles valeurs de  $x$  ( $0 \leq x \leq 0,08$ ), une insertion d'ions  $Na^+$  dans le réseau du trifluorure  $VF_3$  qui subit alors de légères déformations.

Dans le système KF — VF<sub>2</sub> — VF<sub>3</sub> deux nouvelles phases sont mises en évidence :  $K_mVF_3\alpha$  ( $0,22 \leq x \leq 0,25$ ) et  $K_mVF_3\beta$  ( $0,45 \leq x \leq 0,55$ ). Leurs structures sont respectivement isotypes de celles des bronzes de tungstène  $K_mWO_3\alpha$  hexagonal et  $K_mWO_3\beta$  quadratique.

Dans le cas du rubidium et du césium on obtient à nouveau des phases de type  $\alpha$  :  $Rb_mVF_3$  ( $0,18 \leq x \leq 0,32$ ) et  $Cs_mVF_3$  ( $0,20 \leq x \leq 0,28$ ). Pour des valeurs de  $x$  proches de 0,50 apparaissent deux phases,  $Rb_mVF_3\delta$  ( $0,45 \leq x \leq 0,55$ ) et  $Cs_mVF_3\delta$  ( $0,45 \leq x \leq 0,52$ ), dont les structures s'apparentent à celles des pyrochlores.

Les propriétés magnétiques des diverses phases obtenues sont précisées. (Laboratoire de chimie du solide, Université de Bordeaux I, 33405 Talence.)

20. *Étude structurale systématique des phases fluorées ternaires des éléments alcalino-terreux et du plomb, par MM. R. Von der Mühl, J. Ravez et P. Hagenmuller.*

L'étude radiocristallographique des systèmes  $MF_2 - TF_3$  (M = Ca, Sr, Ba, Pb; T = Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ga, In) a permis d'isoler et de caractériser un grand nombre de phases nouvelles. De grandes familles de phases isotypes ont ainsi été mises en évidence et leurs structures cristallines ont été déterminées.

Les divers types de réseaux cristallins ont été comparés entre eux ou à des structures déjà connues et des règles d'existence des différentes phases ont été élaborées en fonction de la taille des cations en présence.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.)

21. *Sur une nouvelle structure intermédiaire entre le pyrochlore et la wéberite, par MM. M. Vlasse, J. C. Massies, J. P. Chaminade et M. Pouchard.*

La structure de  $Na_2Ta_2O_5F_2\beta$  peut être décrite à partir de deux sous-réseaux qui s'interpénètrent. Le premier, de formule globale  $Ta_{16}X_{32}$  (X = O, F), est constitué d'octaèdres  $TaX_6$ , le second qui se formule  $Na_{14}X_4$ , est formé de tétraèdres  $NaX$ . Deux atomes de sodium supplémentaires occupent le centre de bipyramides anioniques à base hexagonale gauche. Le squelette octaédrique de  $Na_2Ta_2O_5F_2\beta$  peut être considéré comme une succession de feuillets qui seraient alternativement de types pyrochlore et wéberite.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.)

22. *Stabilisation du ruthénium sous divers degrés d'oxydation, dans le système Na — Ru — O, par MM. J. Darriet et J. Galy.*

L'étude cristallographique du système ternaire Na — Ru — O a permis de mettre en évidence une série de composés dans lesquels le ruthénium se trouve formellement aux degrés d'oxydation + VI, + V, + IV et + III.

Les hyporuthénates  $Na_3RuO_4$  et  $Na_4Ru_3O_7$  présentent sur le plan cristallographique une très grande analogie avec les niobates correspondants. La structure cristalline de  $Na_3RuO_4$  dérive du réseau c.f.c. de type NaCl; les atomes de sodium et de ruthénium présentent un type d'ordre original.

Une phase de type bronze oxygéné de ruthénium  $Na_{3-m}Ru_4O_9$  a été isolée et sa structure déterminée. Elle se caractérise par un réseau  $[Ru_4O_9]_n^{(3-m)-}$  au sein duquel existent des tunnels, parallèles à l'axe Oy, dans lesquels s'insèrent les atomes de sodium.

La phase  $NaRu_2O_4$  et son homologue  $NaFeRuO_4$ , résultant de la substitution formelle de  $Fe^{3+}$  à  $Ru^{3+}$  sont isotypes de  $CaFe_2O_4$ . L'étude structurale d'un monocristal de  $NaFeRuO_4$  a permis de déterminer la distribution des atomes de fer et de ruthénium dans les deux types de sites cristallographiques indépendants.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.)

23. *Classification structurale des composés oxygénés alcalins ou alcalino-terreux du chrome + V et du manganèse + V, par MM. R. Olazcuaga, J. M. Reau et G. Le Flem.*

Le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse peut être stabilisé dans des composés alcalins ou alcalino-terreux. Les structures sont alors isotypes des orthovanadates correspondants, le chrome et le manganèse y présentent un environnement tétraédrique d'oxygènes. Trois exemples illustrent cette propriété :

1.  $Na_3VO_4$ ,  $Na_3CrO_4$  et  $Na_3MnO_4$  existent sous deux formes allotropiques isotypes respectivement de  $Li_3PO_4\beta$  et  $Na_2CaSiO_4$ .

2.  $K_2VO_4$ ,  $K_2CrO_4$  et  $K_2MnO_4$  présentent également deux variétés allotropiques isotypes de  $K_2Cr(O_2)_4$  et  $Na_2CaSiO_4$ .

3. Les composés  $ABXO_4$  (A = Na, K; B = Sr, Ba; X = V, Cr, Mn) se rattachent tous au type structural  $K_2SO_4\beta$ .

Des mesures magnétiques confirment le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.)

24. *Nouveaux développements dans l'étude des systèmes Li — M — O (M = Co, Ni, Cu), par MM. H. N. Migeon, F. Jeannot, M. Zanne, C. Gleitzer et J. Aubry.*

En faisant varier la pression d'oxygène, les phases suivantes sont obtenues dans lesquelles le degré d'oxydation de M varie de I à IV. Degré I : avec Cu, sur la ligne  $Li_2O - Cu_2O$  un composé défini de formule  $LiCuO$  dont la maille, établie par microdiffraction électronique, est quadratique de mode I ( $a = 8,50 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,94 \text{ \AA}$ ); il est vert pâle et facilement hydrolysable.

Degré II : avec Co, sur la ligne  $Li_2O - CoO$ , le composé  $Li_6CoO_4$ . Il fait partie de la série  $Li_{6-n}M^{n+}O_4$  des composés obtenus par la substitution :  $nLi^+ = M^{n+} + (n-1)\square$  effectuée dans  $Li_6O$  et entraînant une sous-structure comme dans  $Li_5FeO_4$ . Ces deux composés sont d'ailleurs miscibles. Le moment magnétique de  $Co^{2+}$  dans  $Li_6CoO_4$  est de  $5,1 \mu_B$ . L'hydrolyse est également facile ici.

Degré II-III : avec Ni, sur la ligne  $Li_2O - LiNiO_2$ , les travaux antérieurs sont repris avec caractérisation d'une non-stœchiométrie de part et d'autre de cette ligne, entraînant une importante variation des propriétés magnétiques.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des sciences, Université de Nancy, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex.)

Degré III : les formes cubiques de  $LiCoO_2$  et de  $LiNiO_2$  métastables par oxydation ménagée à basse température de  $Li_6CoO_4$  et  $Li_2NiO_2$ .

Degré III-IV : sur la ligne  $LiMO_2 - Li_2MO_3$  une phase  $Li_{1,5+0,5x}M_{1,5-0,5x}O_3$  rhomboédrique type  $NaFeO_2$  avec  $x < 0,7$  pour Co et  $x < 0,55$  pour Ni avec de plus de petites variations de la teneur en oxygène. Avec Ni on passe ensuite à une phase monoclinique qui va jusqu'à  $Li_2NiO_3$ . Ce dernier composé présente une variation importante de la teneur en oxygène sans changement de structure. Les propriétés magnétiques sont étudiées en fonction du degré d'oxydation moyen du Ni. Un diagramme des phases du système Li — Ni — O est proposé. (Faculté des sciences, 54 Nancy.)

25. *Propriétés structurales de quelques phases binaires : Fe — Ge, Fe — Ga, et ternaires : Fe — Ge — Ga, par MM. M. J. Philippe, B. Malaman et B. Roques.*

Obtenues pour la première fois sous forme de monocristaux, les phases :  $Fe_6Ge_5$ ,  $Fe_6Ga_5$  et  $Fe_3Ga_4$ , ont fait l'objet d'une étude structurale.  $Fe_6Ge_5$  et  $Fe_6Ga_5$  ont des structures de même type mais ne sont pas isomorphes.  $Fe_6Ge_5$ , qui est antiferromagnétique, dissout très peu de gallium.  $Fe_6Ga_5$  est ferromagnétique et la substitution du gallium par le germanium, dont le taux atteint environ 70 at % à 650 °C, provoque une diminution de la température de Curie de 400 °C jusqu'à — 10 °C.

La variété B 35 du monogermanium de fer est stabilisée au-dessus de 600 °C, par alliage avec le gallium; à 400 °C, les solutions solides ont pour formule limite  $Fe_2GeGa$ .

La phase  $Fe_3Ga_4$  est isomorphe avec  $Cr_3Ga_4$  dont la structure a été également déterminée sur monocristal.

Une nouvelle phase ternaire,  $FeGaGe$ , a été isolée; sa structure et ses propriétés magnétiques ont été étudiées.

(Laboratoire de chimie du solide, associé au C.N.R.S., Service de chimie minérale B, Université de Nancy I.)

26. *Sur un nouvel hexafluorure du nickel trivalent  $Li_3NiF_6$ , par MM. J. Grannec, L. Lozano, P. Sorbe et J. Portier.*

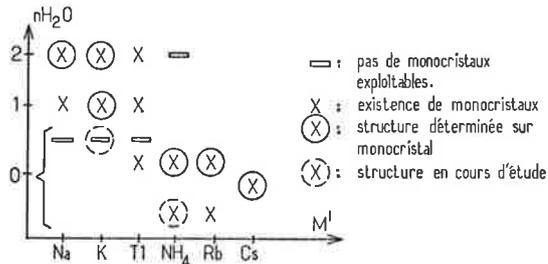
L'action du fluor sous 60 b à 500 °C sur des mélanges de fluorure de lithium et de nickel divalent conduit à l'hexafluorure  $Li_3NiF_6$  de couleur mauve. Il possède une structure de type  $Li_3AlF_6$ . L'étude

des propriétés magnétiques montre l'existence d'une transition spin faible  $\rightleftharpoons$  spin fort.

Les propriétés cristallographiques et magnétiques du nouveau composé seront comparées à celles d'autres hexafluorures du nickel trivalent. (Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

27. Filiations structurales dans les séries  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avec  $M^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Ti}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$  et  $n = 0, 1, 2$ , par M. P. Gravereau.

Des composés nouveaux de formulation générale  $M^I\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ont été préparés par A. Bonnin (A. Bonnin, 1970, Thèse, Rennes). Le tableau suivant fait le point sur ces composés ainsi que sur les études radiocristallographiques auxquelles ils ont donné lieu.



Les filiations horizontales ont été étudiées par voies radiocristallographique et infrarouge conjuguées. La série des composés anhydres est particulièrement riche puisque quatre types structuraux y ont été actuellement mis en évidence.

Une filiation verticale descriptive est proposée pour les composés de  $M^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Ti}$ . La chaîne simple  $n[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$  des composés dihydratés apparaît dans ce cas comme l'élément constitutif des chaînes doubles  $n[\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  des composés monohydratés et des feuillettes des composés anhydres.

(Laboratoire de cristalochimie minérale, Groupe de recherches de chimie physique de la combustion, Université de Poitiers, 40, avenue Recteur-Pineau, 86022 Poitiers).

28. Structure cristalline du composé heptafluoruré d'uranyle de potassium dihydraté de formule  $\text{K}_3(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , par MM. H. Brusset, Nguyen Quy Dao et Sadok Chourou.

La structure cristalline du composé  $\text{K}_3(\text{UO}_2)_2\text{F}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été résolue à l'aide de la diffraction des rayons X sur un monocristal. Le composé cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace  $P 2_1/m$ . Les dimensions de maille sont les suivantes :  $a = 9,275(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,592(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,225(2) \text{ \AA}$  et  $\beta = 94,56^\circ(2)$ . Il y a deux groupements formulaires par maille. L'affinement de la structure a conduit à un coefficient de fiabilité  $R = 0,069$  avec 1 531 réflexions indépendantes.

La structure est composée de chaînes d'ions complexes dont chaque maillon a pour formule  $[(\text{UO}_2)_2\text{F}_6 - \text{F}_{2/2}]_{\infty}^{3-}$ . La distance  $\text{U} - \text{O}$  est de  $1,76 \pm 0,03 \text{ \AA}$ , les distances  $\text{U} - \text{F}$  sont variables; celle de  $\text{U} - \text{F}$  libre est égale à  $2,23 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . Celles de  $\text{U} - \text{F}$  ponté sont égales à  $2,37 \pm 0,03 \text{ \AA}$ .

Les atomes de potassium forment aussi des chaînes parallèles à celles de l'ion complexe. Les deux molécules d'eau relient entre elles les différents maillons de la chaîne d'ions complexes.

(Institut de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Chatenay-Malabry).

29. Étude de « l'effet cristal » sur les vibrations de l'ion  $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$  dans les composés  $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_6$  par spectroscopies d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman, par MM. H. Brusset, Nguyen Quy Dao et M. Knidiri.

Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infra-rouge des composés  $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_6$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ) ont été réalisés dans le domaine spectral compris entre 4 000 et  $100 \text{ cm}^{-1}$ . L'étude des spectres de diffusion Raman polarisés des composés  $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_6$ ,  $\text{Rb}_3\text{UO}_2\text{F}_6$  et  $\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_6$  a permis d'attribuer complètement le spectre de diffusion Raman de l'ion  $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$  de symétrie quasi-dipyramidale pentagonale ( $D_{3h}$ ) tel qu'il se présente dans la série des composés  $\text{M}_3\text{UO}_2\text{F}_6$ .

Les spectres d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman du composé  $\text{Cs}_3\text{UO}_2\text{F}_6$  ont montré que dans ce composé de structure cubique statistique, l'ion  $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$  peut être considéré comme possédant la symétrie parfaite  $D_{3h}$  :  $\nu_1(A_1') = 819-784$ ,  $\nu_2(A_1') = 440-423$ ,  $\nu_3(A_2') = 885-850$ ,  $\nu_4(A_2'') = 197-184$ ,  $\nu_5(E_1') = 380-350$ ,  $\nu_6(E_1') = 285-270$ ,  $\nu_7(E_2') = 235-211$ ,  $\nu_8(E_2'') = 329-318$ ,  $\nu_9(E_2'') = 219-209$  et  $\nu_{10}(E_2'') = 271-250 \text{ cm}^{-1}$ . L'analyse dans les groupes facteur et de site des modes normaux de vibrations internes de l'ion dioxopentafluorouranate a montré que pour les composés  $\text{K}_3\text{UO}_2\text{F}_6$ ,  $\text{Rb}_3\text{UO}_2\text{F}_6$  et  $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_6$ , l'effet du champ cristallin se manifeste par un éclatement des fréquences doublement dégénérées de cet ion. De plus, dans le composé  $(\text{NH}_4)_3\text{UO}_2\text{F}_6$  de structure monoclinique, l'ion subirait une légère distorsion par rapport à sa configuration idéale de dipyramide pentagonale due à la formation de liaisons hydrogène de type  $\text{F} \cdots \text{H} - \text{N}$ .

Une analyse en coordonnées normales de l'ion  $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$  dans le cadre du champ de forces de valence généralisée a permis de confirmer

l'attribution des bandes observées et de calculer les constantes de force des liaisons assurant la cohésion de cet ion.

L'influence du champ électrostatique du cation sur les constantes de force a été discutée.

(Institut de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Chatenay-Malabry).

30. Étude structurale de  $\text{CaPb}(\text{OH})_8$  par diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption infrarouge, par Mme C. Levy-Clement.

$\text{CaPb}(\text{OH})_8$  est un des premiers hexahydroxyplombates de métal divalent mis en évidence. Il est obtenu par une méthode de « précipitation contrôlée à partir d'une phase homogène » (Morgenstern-Badarau, Y. Billiet et A. Michel, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, Brevet français n° 66 691). L'analyse chimique conduit à la formule  $\text{CaPb}(\text{OH})_x\text{H}_2\text{O}$ , avec  $x < 0,5$ .

L'étude cristallographique montre qu'il cristallise dans le système cubique simple, le paramètre réticulaire vaut  $a = 8,252 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , le groupe d'espace est  $Pn 3$ . Les intensités d'échantillons de poudres ont été mesurées par comptages diffractométriques. L'affinement cristallographique a été réalisé sur les intensités, par la méthode des moindres carrés, en utilisant un programme de calcul écrit pour UNIVAC 1108. Les valeurs des paramètres de positions obtenus pour l'oxygène et le facteur de fiabilité de 3,8 % confirment que  $\text{CaPb}(\text{OH})_8$  cristallise selon le même type structural que les hexahydroxystannates  $\text{M}^{\text{II}}\text{Sn}(\text{OH})_6$ . La structure est une surstructure de  $\text{ReO}_3$  et dérive de celle de  $\text{In}(\text{OH})_3$  par mise en ordre de  $\text{Ca}^{\text{II}}$  et  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ . Parmi les renseignements déduits de cette étude, on montre que la taille des cavités dodécaédriques est suffisante pour « encager » en quelque sorte l'eau excédentaire de ces produits.

La spectroscopie d'absorption infrarouge permet de confirmer la présence de groupements hydroxyles  $\text{OH}$ , de montrer l'existence de liaisons hydrogène, de confirmer la présence d'eau supplémentaire sous forme moléculaire  $\text{H}_2\text{O}$ , de prouver que dans la structure cristalline existent des entités isolées octaédriques  $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$ . Cette étude a été réalisée, d'une part, en étudiant le spectre du composé obtenu après déshydratation de  $\text{CaPb}(\text{OH})_8$ , et d'autre part, par comparaison avec les spectres de composés de type  $\text{AB}(\text{OH})_6$  dont la structure dérive de  $\text{ReO}_3$ . Les vibrations du squelette sont étudiées par la méthode de « corrélation ».

(Laboratoire de chimie minérale, Bâtiment 420, Faculté des sciences d'Orsay).

31. Étude structurale de quelques complexes du ruthénium (II) de type  $[\text{RuX}_2(\text{C}_7\text{H}_8)_2\text{L}_2]$  et  $[\text{RuHX}(\text{C}_7\text{H}_8)_2\text{L}_2]$ , avec  $X = \text{Cl}$ ,  $L = \text{amine}$ , par MM. J. M. Manoli, C. Potvin et G. Pannetier.

En 1959, Wilkinson et ses collaborateurs ont préparé des complexes oléfiniques du ruthénium (II), les dioléfines chélatantes étant soit le bicyclo[2.2.1]heptadiène-2,5 ( $\text{C}_7\text{H}_8 = \text{kbd}$ ) ou norbornadiène soit le cyclooctadiène-1,5 ( $\text{C}_8\text{H}_{12} = \text{cod}$ ). Ces chercheurs ont synthétisé entre autres  $[\text{RuCl}_2(\text{kbd})_n]$ , polymère dont la structure présumée nécessite des ponts halogène. D'après Wilkinson, seule la paratoluidine a été signalée comme provoquant la rupture des ponts chlore en donnant un composé  $[\text{RuCl}_2(\text{diène})\text{L}_2]$ .

Plus récemment l'un de nous a étudié la fission de ces mêmes ponts chlore avec d'autres amines, toute une nouvelle série de complexes organométalliques  $[\text{RuX}_2(\text{diène})\text{L}_2]$  (avec  $X = \text{halogène}$ ) ont été ainsi obtenus, d'autres complexes  $[\text{RuHCl}(\text{diène})\text{L}_2]$  peuvent également être formés à partir des composés précédents.

Dans le but de préciser la liaison des dioléfines sur le métal et de permettre l'interprétation des spectres I.R. et R.M.N., nous avons entrepris l'étude structurale d'un complexe dichloro du ruthénium (II) :  $[\text{RuCl}_2(\text{kbd})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]$  ainsi que celle d'un complexe hydroxo :  $[\text{RuHCl}(\text{cod})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]$ .

$[\text{RuCl}_2(\text{kbd})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]$  est orthorhombique ( $\text{Cmc}2_1$ ), les paramètres de la maille étant  $a = 17,162 \text{ \AA}$ ;  $b = 12,589 \text{ \AA}$  et  $c = 8,522 \text{ \AA}$ . La géométrie des liaisons autour de  $\text{Ru}(\text{II})$  est celle d'un octaèdre déformé avec le norbornadiène lié par l'intermédiaire des deux doubles liaisons. La symétrie de site de  $\text{Ru}(\text{II})$  impose un miroir pour la molécule, avec les deux coordinats chlore en position *trans*, la sphère de coordination est complétée par les deux groupements aniline en position *cis*. La distance  $\text{C} = \text{C}$  du norbornadiène est de  $1,386(6) \text{ \AA}$ . On retrouve la même configuration dans  $[\text{RuHCl}(\text{cod})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]$  de symétrie également orthorhombique ( $\text{P mcn}$ ), les deux groupements pipéridine sont aussi en position *cis*, les coordinats chlore et hydrogène étant en position *trans*. La dioléfine chélatante est le cyclooctadiène dont les doubles liaisons sont plus affectées que dans le cas précédent. Les autres caractéristiques structurales de ces deux complexes seront précisées.

(Laboratoire de cinétique chimique, Université de Paris VI).

32. Mise en évidence du caractère d'échangeur d'ions des apatites oxygénées, par M. C. Rey, Mme M. Vignoles, MM. J. C. Trombe et G. Montel.

Le caractère d'échangeur d'ions des apatites a fait l'objet de nombreux travaux, en particulier, par suite de l'importance qu'il revêt dans les processus biologiques, tels que la fluoruration de l'émail dentaire.

Les apatites oxygénées dont nous avons déjà signalé le caractère de composés d'insertion vis-à-vis de l'oxygène moléculaire, présentent également un caractère d'échangeur d'ion : comme nous le mon-

trons, ce dernier se traduit par la substitution des ions peroxyde du réseau par des ions hydroxyle, au cours du traitement de l'apatite oxygénée par l'eau distillée, à l'ébullition.

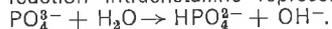
(Laboratoire de physico-chimie des solides et des hautes températures, 38, rue des Trente-Six-Ponts, 31078 Toulouse Cedex).

33. Influence des ions carbonate sur l'hydrolyse des orthophosphates de calcium précipités,

par MM. J. C. Heughebaert et G. Montel.

La substance minérale des tissus calcifiés et les phosphates de calcium précipités synthétiques peuvent se présenter soit à l'état amorphe, soit à l'état cristallisé apatitique.

On sait que le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé est lié à une hydrolyse interne (J. C. Heughebaert et G. Montel, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, 270, série C, 1585) : cette hydrolyse conduit à la substitution d'une fraction des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  par des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ , et à la fixation d'ions  $\text{OH}^-$  sur l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, à la suite de la réaction intracristalline représentée par l'équation :



On sait également que certains cations tels que  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  bloquent l'hydrolyse interne, responsable de la cristallisation du phosphate en apatite (J. C. Heughebaert et T. Baratali, *C.R. Acad. Sci.*, 1974, 278, série C, 247).

On montrera dans cette communication comment les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  qui sont également présents en proportion variable dans les apatites des tissus calcifiés, bloquent l'hydrolyse interne des phosphates de calcium précipité, et on proposera une interprétation à ces phénomènes.

(Département de chimie inorganique, Faculté des sciences, Toulouse).

34. Étude des systèmes formés par les alliages pseudobinaires de type  $\text{LaNi}_5$  avec l'hydrogène,

par MM. L. Schlapbach, A. Percheron, J. C. Achard \* et M. R. Troupel, J. Sarradin, G. Bronoel \*\*.

Parmi les alliages terres rares-élément de transition dont le pouvoir d'absorption réversible de l'hydrogène est important, l'alliage  $\text{LaNi}_5$  a une capacité exceptionnelle.

Ces composés ont une structure hexagonale type  $\text{CaCu}_5$  et un domaine d'existence assez étendu. Les résultats présentés tentent par la comparaison des propriétés du composé  $\text{LaNi}_5$  avec celles des composés pseudobinaires isomorphes, de préciser les paramètres influençant l'absorption, en particulier : la stœchiométrie du composé, les dimensions de la maille, le nombre d'électrons de conduction.

Le comportement des composés vis-à-vis de l'hydrogène est caractérisé par deux types de mesures :

Étude de la réaction solide-gaz en fonction de la température et de la pression : détermination de l'absorption maximum et des pressions d'équilibre d'hydrogène.

Étude de la charge en hydrogène par voie électrochimique d'une électrode constituée par ces alliages.

(\* Laboratoire des terres rares du C.N.R.S., 1, place A.-Briand, 92190 Meudon et \*\* Laboratoire d'électrolyse du C.N.R.S., 1, place A.-Briand, 92190 Meudon).

35. Hétérodiffusion dans l'argent sous atmosphère oxydante,

par MM. J. Bernardini, A. Combe-Brun et J. Cabane.

Les recuits oxydants sont souvent utilisés pour rassembler certaines impuretés par oxydation interne. Nous nous sommes intéressés à la cinétique de diffusion de différents solutés dans l'argent monocristallin 99,999 % sous atmosphère oxydante.

Les traitements thermiques sont effectués sous des atmosphères présentant des teneurs en oxygène variées (argon U, air, courant d'oxygène).

Les profils de pénétration des solutés sont déterminés en dissolvant les échantillons et en détectant l'hétéroélément soit par une analyse d'absorption atomique (magnésium), soit par un ensemble de comptage  $\gamma$  pour les radiotraceurs (fer, étain, zinc).

Quels que soient les éléments, les deux résultats suivants ont été obtenus en présence d'oxygène :

1. La solubilité du soluté est nettement plus faible que celle que l'on peut obtenir en l'absence d'oxygène. Elle est cependant très supérieure à celle que laisse prévoir un calcul thermodynamique relatif à la quantité de soluté qui peut exister à l'état libre dans le solvant en présence d'oxygène.

2. Les coefficients de diffusion sont entre dix fois et cent fois plus faibles que ceux mesurés sous des atmosphères inertes.

Ces deux résultats peuvent être expliqués par le fait que nous observons, sous atmosphère oxydante la migration de complexes  $\text{M}_n\text{O}_y$  dont la mobilité est faible par rapport aux atomes libres.

(Laboratoire de métallurgie, Université Aix-Marseille III, Centre Saint-Jérôme).

36. Détermination expérimentale de l'énergie de liaison des complexes (lacune-oxygène) dans l'argent,

par M. G. Moya.

On trempe des échantillons d'argent polycristallin (Johnson Matthey) en utilisant un appareillage permettant d'opérer sous vide ou sous atmosphère d'oxygène. Une fois trempés, ces échantillons subissent un revenu à l'intérieur de la cellule laboratoire d'un microcalorimètre à conduction. La gamme des températures de revenu adoptées correspond à un domaine dans lequel les lacunes sont immobiles.

Le phénomène thermique enregistré est attribué à la migration des complexes lacune-oxygène. L'analyse des résultats obtenus permet d'avancer une valeur élevée pour l'énergie de liaison de ces complexes. (Laboratoire de métallurgie, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4 et Université du Tchad, Institut Universitaire des sciences exactes et appliquées).

37. Transitions métal-isolant : exemple de  $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  et  $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ , par MM. G. Villeneuve et P. Hagenmuller.

Le comportement des électrons dans les solides dépend essentiellement de deux paramètres : l'énergie de transfert  $t$  qui favorise la délocalisation, et l'énergie de répulsion coulombienne intraatomique  $U$  qui tend à localiser les électrons sur chaque site cationique du réseau. Les propriétés magnétiques et électriques des matériaux sont examinées lorsque  $t \gg U$  et  $t \ll U$  ; on choisira l'exemple significatif d'un électron par orbitale atomique.

Ces résultats sont appliqués à une étude de  $\text{VO}_2$  dopé au chrome ou à l'aluminium et permettent de conclure à une localisation électronique au sein des phases isolantes du fait des corrélations entre électrons ( $t \ll U$ ). La nature particulière de la phase métallique sera également discutée, ainsi que celle des transitions métal-isolant.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

38. Transition isolant-métal dans NiS. Étude de l'influence de la non-stœchiométrie et des substitutions anioniques et cationiques, par MM. E. Barthelemy, M.-F. Gardette et O. Gorochov.

NiS appartient au groupe de phases qui présentent une transition isolant-métal du type Mott-Hubbard. Phénoménologiquement il s'agit d'une transition du premier ordre accompagnée d'une discontinuité des propriétés physiques (cristallines, magnétiques, thermiques et électriques). La température de transition et l'amplitude de la discontinuité sont fonction du taux de lacunes et des substitutions anioniques (Se, As) ou cationiques (Fe). Nos phases sont caractérisées par des mesures magnétiques et par l'enthalpie de la transformation cristalline (A.T.D.). La mise au point de nouvelles techniques de préparation et de mesure des propriétés physiques sur petits monocristaux permettent de préciser le mécanisme de la transition.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté de pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 5<sup>e</sup>.)

39. Étude de l'évolution de la transition semi-conducteur métal dans les chalcogénures de terres rares,

par MM. C. Godart, D. Ravot, J. C. Achard \* et M. C. Llinares \*\*.

Parmi les chalcogénures de terres rares, dont les propriétés physiques sont exceptionnelles, nous avons étudié plus particulièrement le protoxyde d'euporium  $\text{EuO}$  monocristallin. Ce composé ferromagnétique à basse température est isolant lorsqu'il est stœchiométrique mais ses propriétés de transport varient de façon spectaculaire en fonction de la composition. En particulier, une transition semi-conducteur métal apparaît mais pour un écart à la stœchiométrie bien défini. Une transition analogue a été observée dans d'autres chalcogénures d'euporium et de samarium par de nombreux auteurs. L'interprétation de ce phénomène est très différente suivant le composé étudié ; les résultats obtenus pour  $\text{EuO}$  sont comparés à ceux relatifs aux autres chalcogénures.

(\* Laboratoire des terres rares du C.N.R.S., 1, place A.-Briand, 92190 Meudon et \*\* Laboratoire de physique des solides, C.E.E.S., place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier).

40. Propriétés électriques et magnétiques des hexaborures de terres rares,

par MM. J. M. Mercurio, R. Naslain et J. Etourneau.

Les propriétés électriques et magnétiques des hexaborures de terres rares ont été étudiées dans un large domaine de température. Les phases  $\text{EuB}_6$  et  $\text{YbB}_6$  sont des semi-conducteurs. Dans le cas des solutions solides  $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{B}_6$  une brusque transition semi-conducteur-métal a été observée entre  $x = 0$  et  $x = 0,01$ . Les propriétés physiques sont discutées sur la base d'un modèle de bandes dans lequel la bande de conduction est formée par la bande 5d-6s du sous-réseau des terres rares.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

41. Rôle de la lacune de Van der Waals sur certains aspects des propriétés conductrices et supraconductrices de chalcogénures lamellaires  $\text{IV}_B$  et  $\text{V}_B$ ,

par MM. P. Molinié \*, L. Trichet \*, J. Rouxel \* et D. Jerome \*\*.

Les chalcogénures lamellaires  $\text{TX}_2$  des éléments de transition présentent un réseau de symétrie hexagonale assimilable à un modèle bidimensionnel, avec succession perpendiculairement à l'axe d'ordre 6 de feuillets  $\text{TX}_2$  construits à partir de deux couches anioniques enserrant une couche cationique. L'espace interfeuillets est appelé « lacune de Van der Waals » par référence aux forces faibles qui s'y développent. Il est montré à l'aide d'exemples pris dans diverses séries comment cette lacune intervient dans les propriétés électriques de par sa symétrie et en relation avec la structure du sandwich [XTX] et la nature de l'élément T.

Les phases  $\text{A}_m\text{TiS}_2$  et  $\text{A}_m\text{ZrS}_2$  (1) à sandwich [XTX] octaédrique illustrent la première proposition. Suivant différents facteurs dont la taille de l'alcalin A, la teneur x en inséré, la nature de T, les sites inter-

feuillets sont de type octaédrique ou de type trigonal prismatique. Les études par R.M.N. permettent de préciser l'état sous lequel se trouve l'alcalin, mais surtout elles en établissent la mobilité. Suivant que la lacune de Van der Waals est une continuité de sites octaédriques ou, au contraire, de sites prismatiques, les résultats sont très différents. Les phases à « sandwich » prismatiques telles que  $NbSe_2$  et  $TaS_2$  ouvrent d'autres perspectives. Elles ont été étudiées récemment par divers auteurs dans le cadre de l'insertion de molécules organiques entre feuillets (2, 3). Cependant aucune étude structurale n'a été réalisée, on s'est contenté de mesurer les  $T_c$  de supraconductivité. Ces  $T_c$  sont peu élevés et sans intérêt. Par contre il y a dans la méthode une possibilité de découplage des feuillets entre eux. Nous avons exploité systématiquement cette perspective. Par ailleurs, nous avons provoqué la variation inverse en exerçant une pression sur des cristaux non insérés. Ceci met en relief le rôle important des orbitales  $dz^2$  du niobium ou du tantale. Les renseignements obtenus concernent en outre la dépendance angulaire (Hc,  $C_0$ ), les variations de vitesse au niveau de Fermi, l'existence de polytypes (glissements feuillets sur feuillets), la présence d'impuretés paramagnétiques.

(1) J. Rouxel, L. Trichet, M. Danot et A. Leblanc, *M.R.B.*, 1974, 9, 191.

(2) R. F. Gamble, J. H. Osiecki et F. J. Disalvo, *J. of Chem. Phys.*, 1971, 55, 7, 3525.

(3) F. R. Gamble, J. H. Osiecki, R. Pisharody, D. F. Disalvo et T. H. Geballe, *Science*, 1971, 174, 493.

(\* Chimie minérale A, Université de Nantes, 38, boulevard Michelet, Nantes et \*\* Physique des solides, Université Paris-Sud, Orsay).

42. Application de la R.P.E. à l'étude du pentoxyde de vanadium obtenu par hyper-trempe.

par MM. L. Rivoalen, A. Kahn et J. Livage.

Le pentoxyde de vanadium non-stœchiométrique est un semi-conducteur dans lequel certains électrons peuvent sauter d'un site à un autre. Cette propriété est due à la présence d'ions  $V^{IV+}$  dont la configuration électronique est  $3d$ . Une étude de cet ion par R.P.E. a été effectuée sur des monocristaux et des échantillons vitreux obtenus par hyper-trempe. Elle permet de préciser l'ordre à courte distance dans le verre et d'accéder à l'ordre à moyenne distance en comparant la mobilité des électrons  $3d$  dans le cristal et dans le verre.

(Laboratoire de chimie appliquée à l'état solide, C.E.C.M., 15, rue Georges Urbain, 94 Vitry-sur-Seine).

43. Application de la spectroscopie Raman à l'étude de quelques structures dérivées de la fluorite.

par MM. D. Michel et M. Perez y Jorba.

Certaines solutions solides entre oxydes possèdent des structures apparentées à celle de la fluorite.

En diffusion Raman, les règles de sélection pour la structure fluorite ne s'appliquent plus à ces phases en raison de la présence d'un nombre important de défauts ponctuels (lacunes anioniques, cations en substitution, ...).

Par contre, pour les surstructures obtenues lorsque ces défauts sont complètement ordonnés, les modes de vibration actifs sont ceux permis pour la symétrie de la maille cristalline.

Des exemples seront choisis dans les systèmes  $Zr_{1-x}M_xO_{2-x}$  ( $M = Mg, Ca$ ) et  $Zr_{1-x}Ln_xO_{2-x}$  ( $Ln$  élément lanthanide).

(Laboratoire de chimie appliquée à l'état solide, C.E.C.M., 15, rue Georges Urbain, 94 Vitry-sur-Seine.)

44. Application de la R.M.N. du sodium à l'étude des électrolytes solides de type alumine  $\beta$ .

par MM. J. P. Boilot et J. Thery.

Les temps de relaxation nucléaire spin-réseau ont été mesurés dans l'alumine  $\beta$  au sodium entre 120 et 800 K. On a montré que la relaxation était due à la modulation de l'hamiltonien quadropolaire par la diffusion des ions par translation. La R.M.N. permet d'atteindre directement la fréquence de saut des ions. Les résultats suggèrent l'existence de 2 sortes de mouvements locaux caractérisés par les énergies d'activation 0,2 et 0,1 eV.

(Laboratoire de chimie appliquée à l'état solide, C.E.C.M., 15, rue Georges Urbain, 94 Vitry-sur-Seine.)

45. Application du tracé des diagrammes d'impédance complexe à la détermination de la conductivité ionique de  $PbF_2\beta$ .

par MM. C. Deportes, D. Ravaine, J. L. Souquet \*, MM. J. M. Reau, J. Clavier et G. Campet \*\*.

La représentation graphique de l'impédance complexe d'un électrolyte solide mesurée en courant alternatif permet de séparer, au niveau des mesures, le rôle de l'électrolyte solide proprement dit de celui des électrodes. Pour une température donnée, les points représentatifs s'inscrivent sur un arc de cercle, quelle que soit la fréquence, la résistance de l'électrolyte correspondant au déphasage nul.

Cette méthode appliquée au fluorure de plomb nous a permis de déterminer de manière précise l'énergie d'activation de  $PbF_2\beta$  ( $\Delta E = 0,40$  eV).

(\* Laboratoire d'électrochimie des solides, École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble, Domaine Universitaire, 38041 Saint-Martin-d'Hères et \*\* Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

46. Analyse des cycles d'hystérésis dans  $LiNb_3H_5BeF_4$ , par MM. J. M. Palau \*, S. Vilminot \*\*, L. Cot \*\*, L. Lassabatère \* et M. Maurin \*\*.

L'observation de cycles d'hystérésis dans les mesures diélectriques de  $LiNb_3H_5BeF_4$  est expliquée par l'intermédiaire de la conductivité protonique, essentiellement à une dimension, ainsi que par l'extrême influence sur cette conductivité des barrières résultant de défauts de structure.

La structure par diffraction des rayons X rend compte de la conductivité unidimensionnelle.

(Université des Sciences et Techniques du Languedoc, \* Centre d'étude électronique des solides et \*\* E.R.A. 314, Chimie des matériaux, Laboratoire de chimie minérale C, place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex).

47. Étude des propriétés ferroélectriques de quelques oxydes de type pyrochlore.

par MM. G. Desgardin, G. Jeanne et B. Raveau.

De nouveaux oxydes ternaires de type pyrochlore ont été synthétisés et caractérisés : les pyrochlores  $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Cd_{x/3})O_7$ ,  $Zn_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x/3}Zn_{x/3})O_7$  et leurs solutions solides; les pyrochlores  $Cd_{2-x}(Nb_{2-x}Sb_x)O_7$ ; les pyrochlores  $Cd_{2-x}Bi_x(Nb_{2-x}Ti_x)O_7$ .

La constante diélectrique en fonction de la température et de la fréquence, et la réalisation de cycles d'hystérésis, ont permis de mettre en évidence des transitions paraélectriques-ferroélectriques et de déterminer les températures de Curie de ces phases. L'influence de la nature des ions A et B sur l'évolution des propriétés ferroélectriques des pyrochlores  $A_2B_2O_7$  est discutée.

(Groupe de cristallographie et chimie du solide, Laboratoire de chimie minérale industrielle, E.R.A. 305, Université de Caen).

48. Propriétés spectroscopiques des fluorozirconates de terres rares, par MM. M. Poulain, M. Poulain, P. Brun et J. Lucas.

Les propriétés spectroscopiques des fluorures  $LnZrF_7$  nouvellement isolés sont étudiées pour apprécier les qualités optiques de cette nouvelle matrice. Les spectres d'absorption et de fluorescence de  $NdZrF_7$  seront discutés, ainsi que la mesure du temps de vie de fluorescence qui constitue un test plus significatif pour apprécier la protection de  $Nd^{3+}$  vis-à-vis des desexcitations non radiatives.

La fluorescence verte d'un matériau ( $Yb, Er$ ) $ZrF_7$  est étudiée sous excitation IR (effet Auzel) et sous excitation UV. La détermination des temps de vie confirme les qualités de la matrice en tant que protection de la terre rare, mais montre également que corrélativement le transfert d'énergie  $Yb \rightarrow Er$  est peu favorable.

Ces données seront commentées au vu de la structure cristallographique et en particulier de l'environnement de la terre rare dans le réseau.

(Université de Rennes, U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière, Laboratoire de chimie minérale D, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Laboratoire d'électronique quantique, avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cedex).

49. Émission  $f \rightarrow f$  de l'eupromium divalent.

par MM. B. Latourrette, J. Grannec, B. Tanguy et C. Fouassier.

Mise en évidence pour la première fois en 1971 dans les fluorozirconates, l'émission  $f \rightarrow f$  de l'eupromium divalent a été observée dans de nouveaux réseaux hôtes, comportant pour la plupart des anions fluorure. A la différence des transitions  $d \rightarrow f$ , usuellement observées, auxquelles correspondent de larges bandes de fluorescence, les transitions  $f \rightarrow f$  s'accompagnent de l'émission de rayonnements monochromatiques, d'intensité élevée, situés dans le proche ultraviolet. L'étude a permis de préciser les conditions d'apparition de l'émission  $f \rightarrow f$ . L'influence du caractère ionocovalent de la liaison, de la coordination et de la symétrie du site sera discutée.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

50. Étude structurale et thermomagnétique des oxydes ternaires de type  $LnFe^{II}Fe^{III}O_4$  ( $Ln = Ho$  à  $Lu, Y$ ).

par MM. O. Evrard, N. Tannières et J. Aubry.

Les caractéristiques cristallines de ces oxydes ont été établies à partir d'un monocristal d'une phase mixte ( $Yb, Eu$ ) $Fe_2O_4$  : système monoclinique; groupe Cm ou C2/m;  $a = 6,038$  Å;  $b = 3,486$ ;  $\beta = 115,82^\circ$ ;  $c = 9,228$ ;  $d = 6,66$ ;  $Z = 2$ .

La détermination des positions atomiques dans la maille a été résolue. La terre rare a une coordination 6, les atomes de fer, quel que soit leur degré d'oxydation, ont la coordination 5 (bipyramide à base triangulaire).

Les bipyramides ont une arête commune et la distance fer-fer la plus petite est de 3,1 Å.

Ces composés présentent des transitions para-ferri et ferri-anti-ferromagnétiques.

Les températures de Curie sont comprises entre  $-16$  et  $-68$  °C. Les possibilités de substitution des différents éléments métalliques seront discutées.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des sciences, Université de Nancy, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex.)

51. Cristallochimie et étude magnétique des webérites fluorées,

par MM. A. Tressaud, J.-M. Dance et J. Portier.

Les rapports existant entre les phases de type webérite  $A_2M^{III}M^{IV}F_7$ , et les structures bronze hexagonal de tungstène et pyrochlores seront décrits.

A l'aide de substitutions cationiques appropriées, il est possible de rendre compte de la nature et de l'importance relative des divers couplages magnétiques mis en jeu dans les wébérîtes fluorées. Suivant les cations divalent et trivalent envisagés les composés peuvent être soit paramagnétiques, soit antiferromagnétiques, soit ferri-magnétiques. L'influence du cation diamagnétique monovalent a été également étudiée.

L'obtention par la méthode de flux de monocristaux de taille importante a permis l'étude de l'anisotropie magnétique.

(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

52. Interactions magnétiques d'échange entre ions vanadium dans deux perovskites,

par MM. C. Chauvel \*, O. Kahn \*\* et J.-C. Bernier \*\*\*.

Deux nouvelles perovskites de formules  $\text{Sr}_2\text{TaVO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{NbVO}_6$  ont été synthétisées et étudiées. L'étude radiocristallographique permet de leur attribuer le groupe d'espace  $\text{Pm}3\text{m}$  et ne met pas en évidence d'ordre cationique à longue distance. Cependant, le comportement magnétique particulier de ces deux oxydes amène l'hypothèse d'interactions d'échange par paires entre ions  $\text{V}^{3+}$  en champ cubique, afin d'interpréter la variation de  $\mu_{\text{eff}}$  en fonction de la température. Un modèle simplifié H.D.V.V. d'interactions d'échanges entre deux triplets de spin conduit à une interprétation semi-quantitative en excellent accord, entre 400 et 1 200 K, avec les résultats expérimentaux et au calcul de J constante d'échange magnétique.

(\* Laboratoire de chimie minérale, Université Paris-Sud, Bâtiment 420, 91400 Orsay, \*\* E.N.S.C.P., rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05 et \*\*\* Département science des matériaux, E.N.S.C.S., B.P. 296 R/8, 67008 Strasbourg Cedex).

53. Étude des propriétés magnétiques du système  $\text{Fe}_{2-2x}\text{Co}_{1+x}\text{Sn}_2\text{O}_4$ ,

par Mmes F. Basile, A. Baniadr, C. Djega-Mariadassou et M. P. Poix. L'examen des propriétés magnétiques du système  $\text{Fe}_{2-2x}\text{Co}_{1+x}\text{Sn}_2\text{O}_4$  met en évidence deux domaines particuliers dans la solution solide, le premier pour lequel  $x > 0,3$ , où les courbes  $\sigma = f(T)$  sont des courbes d'aimantation de type P, le second pour lequel  $0 \leq x \leq 0,3$ , où la loi d'aimantation ne peut être trouvée ni à partir de données paramagnétiques, ni à partir des mesures de moments magnétiques. Toutefois, l'ensemble de la solution solide peut être interprétée en prenant 3,7 et 3,95  $\mu\text{B}$  respectivement pour moment de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  en site B et en site A. Le mécanisme global de la distribution est proposé.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des sciences, 91 Orsay).

54. Étude des propriétés magnétiques du monogermanium de fer monoclinique et de ses solutions solides avec le cobalt et le nickel,

par MM. C. Max \*, G. Le Caër \*\* et B. Roques \*.

La phase étudiée, stable entre 903 et 1023 K, est l'une des trois variétés allotropiques du monogermanium de fer. Elle comporte trois types de fer en positions 4(i), 2(a) et 2(c) respectivement.

Des mesures d'aimantation révèlent l'existence de deux points de transition :  $T_c = 122 \pm 3$  K et  $T_N = 342 \pm 3$  K, ainsi qu'un comportement antiferromagnétique non totalement compensé au-dessous de  $T_N$ . La spectrométrie Mössbauer confirme la présence de trois sites de fer, notés I, II et III, qui sont tous magnétiques au-dessous de  $T_c$ ; à cette température, le champ du  $\text{Fe}_{\text{III}}$  s'annule et seuls les  $\text{Fe}_{\text{I}}$  et  $\text{Fe}_{\text{II}}$  restent magnétiques jusqu'à  $T_N$ . Les sites Mössbauer sont identifiés aux sites cristallographiques; les valeurs des champs hyperfins et des déplacements isomériques sont discutées en terme d'hybridation  $spd$ .

Les spectres de diffraction X à 77 et 296 K, les mesures dilatométriques et les variations d'effet quadrupolaire avec la température, permettent de conclure à une rotation des spins des  $\text{Fe}_{\text{I}}$  et  $\text{Fe}_{\text{II}}$  à 122 K.

La spectrométrie Mössbauer renseigne également sur les interactions magnétiques des trois sous-réseaux de fer. Ces informations sont confirmées par les effets de la substitution du fer par le cobalt et le nickel.

(\* Laboratoire de chimie du solide, associé au C.N.R.S., Service de chimie minérale B, Université de Nancy I et \*\* Laboratoire de métallurgie, associé au C.N.R.S., École des Mines, 54000 Nancy).

## Section d'Orléans

Journée du jeudi 3 octobre 1974

Applications de la spectrométrie de photoélectrons (E.S.C.A.)

Une réunion nationale organisée par la Section orléanaise de la Société Chimique de France et par le G.A.M.S. aura lieu à Orléans le jeudi 3 octobre 1974 pour présenter les possibilités d'emploi de la spectrométrie de photoélectrons en chimie du solide et en catalyse.

Le programme prévu pour cette journée est le suivant :

A 9 h 30, sous la Présidence de M. Tousset (Institut de Physique Nucléaire, Université de Lyon I), les exposés suivants seront présentés : Principe de la spectrométrie de photoélectrons, par M. Abelard (Laboratoire de géochimie et minéralogie, Université d'Orléans).

L'E.S.C.A. méthode d'étude des surfaces, par Mme J. Escard (C.N.R.S.-I.R.C.H.A.).

Application de l'E.S.C.A. à l'étude de platinoïdes déposés sur des oxydes métalliques, par Mme J. Escard, MM. B. Pontvianne (I.R.C.H.A.), F. Bozon-Verduraz (Université de Paris VI) et J. P. Contour (Université de Paris VII).

A 14 h 30 sous la Présidence de Mme J. Escard (C.N.R.S., Institut National de Recherche Chimique Appliquée) les exposés suivants seront présentés :

Application de la spectroscopie E.S.C.A. à l'étude de solides inorganiques, par MM. G. Hollinger et Tran Minh Duc (Institut de Physique Nucléaire, Université de Lyon I).

L'E.S.C.A. et l'étude de catalyseurs, par M. J. Grimblot (Université de Lille).

Quelques applications industrielles de la méthode E.S.C.A. par M. Legras (Société Alstom, Massy).

En outre une discussion générale aura lieu pour répondre à des questions particulières. Une visite du Laboratoire E.S.C.A. de l'Université d'Orléans, complètera cette journée.

Pour tous renseignements complémentaires et pour les inscriptions s'adresser à B. Blaise, Laboratoire de chimie des solides, U.E.R. de Sciences, 45045 Orléans-Cédex (Tél. : 66.07.25, Poste 681.)

## Résumés des exposés

Principe de la spectrométrie de photoélectrons (E.S.C.A.),

par M. Abelard.

La spectrométrie de photoélectrons est une nouvelle méthode. Il s'agit de l'analyse magnétique ou électrique à grande résolution des électrons émis par une substance sous l'effet d'une irradiation aux photons X ou UV. Elle permet d'étudier quel atome dans une phase gazeuse, liquide ou solide, en analysant les niveaux internes de ces atomes (niveaux s), leurs déplacements en fonction du site occupé, de la nature des liaisons chimiques... L'E.S.C.A. permet aussi l'étude des bandes de valence. La profondeur d'extraction des électrons analysés est de l'ordre de quelques dizaines d'angström. La méthode E.S.C.A. est donc essentiellement une méthode d'étude des surfaces. Elle peut néanmoins renseigner également sur les propriétés de volume, dans la mesure où celles-ci sont peu modifiées au voisinage de la surface.

(Laboratoire de géochimie-minéralogie, U.E.R. de Sciences, 45045 Orléans Cedex.)

L'E.S.C.A., méthode d'étude des surfaces : son application au domaine de l'oxydation, et des altérations superficielles,

par Mme J. Escard.

Étant donné la faible épaisseur concernée, l'E.S.C.A. est une méthode de choix pour l'étude des oxydations, et en général des altérations superficielles. Deux exemples seront examinés : d'une part l'oxydation spontanée du germanium, du tellure, et de leurs composés binaires qui intéressent le domaine des semi-conducteurs amorphes, et d'autre part l'altération par l'eau des verres silicatés. Dans ce dernier cas; les variations de la composition superficielle résultant de cette attaque, ainsi que le retour vers la composition de départ observé après repos à sec pour divers verres, ont pu être suivis quantitativement en fonction du temps.

(C.N.R.S., I.R.C.H.A., Centre de recherche, 91710 Vert le Petit).

Application de l'E.S.C.A. à l'étude des platinoïdes déposés sur des oxydes métalliques,

par Mme J. Escard, MM. B. Pontvianne \*, F. Bozon-Verduraz\*\* et J.P. Contour\*\*\*.

Les possibilités de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X dans l'étude des métaux déposés sont examinés d'après les principaux travaux publiés. A titre d'exemple, les résultats que nous avons obtenus dans le cas de l'iridium et du palladium déposés sur l'aluminium, l'oxyde de titane, la silice, l'oxyde de zinc et les silices-alumines seront développées et discutées, en insistant plus particulièrement sur le problème de l'étalonnage et de la correction de l'effet de charge.

(\*I.R.C.H.A. 91710 Vers-le-Petit;

\*\*Université Paris VI, Laboratoire de cinétique chimique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris;

\*\*\*Université Paris VII, Laboratoire de physico-chimie instrumentale, 2, place Jussieu, 75005 Paris.)

Application de la spectroscopie E.S.C.A. à l'étude de solides inorganiques,

par MM. G. Hollinger et Tran Minh Duc.

Les possibilités offertes par la spectroscopie E.S.C.A. concernant la caractérisation de composés solides inorganiques sont exposées. Les conditions d'obtention des valeurs absolues des énergies de liaison référées au niveau de Fermi de l'échantillon sont discutées (calibration du spectromètre, mesure et atténuation de l'effet de charge, état de surface, etc...). L'interprétation des déplacements chimiques des niveaux de cœur s'effectue à l'aide d'un modèle électrostatique à charges ponctuelles et les effets de relaxation y sont commentés. La validité de ce modèle a été vérifiée en analysant une série de composés de magnésium et de germanium de structures connues. Une illustration des capacités de la méthode est donnée en notant les

informations apportées par l'E.S.C.A. concernant la structure de composés mal connus tels que les verres amorphes du type  $\text{GeAs}_2\text{S}_3-x\text{Te}_x$  et les oxydes de silicium non stœchiométriques.  
(Institut de Physique Nucléaire, Université Claude Bernard, 43, boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne.)

L'E.S.C.A. et l'étude de catalyseurs,  
par M. J. Grimblot.

L'interaction gaz-solide et la composition superficielle de ce dernier sont d'un intérêt majeur lorsqu'il s'agit de mieux comprendre l'action d'un catalyseur, de définir la notion de site actif, le rôle de promoteurs... L'E.S.C.A., technique d'analyse essentiellement de surface (la profondeur analysée d'un solide ne dépasse pas 100 Å) présente donc un intérêt évident pour ces problèmes. A titre d'exemple, citons les résultats obtenus sur quelques catalyseurs d'oxydation : on détecte deux espèces oxygénées dont on peut espérer que chacune d'elle aura une action différente en milieu réactionnel. Les catalyseurs, dont l'étude par E.S.C.A. est également particulièrement bien adaptée, sont les métaux déposés sur supports. On peut aussi connaître l'environnement et l'état chimique d'éléments tels que le platine, le molybdène, le cobalt... déposés sur alumine, silice ou autres supports. Une analyse cristallographique classique, dans ce cas, serait peu efficace à cause de la grande dispersion de l'élément actif.

Cependant, dans tous les problèmes abordés, il ne faut pas perdre de vue les limites expérimentales et les conditions opératoires : l'échantillon sous vide, soumis à un bombardement X peut évoluer d'une façon telle que l'analyse du solide ne sera plus représentative du catalyseur en condition de fonctionnement.

(Laboratoire de catalyse et physicochimie des surfaces. Equipe de recherche associée au C.N.R.S., B.P. 36, 59650 Villeneuve d'Ascq.)

Applications industrielles de l'E.S.C.A.,  
par M. C. Legras.

Depuis qu'il a été largement démontré que la spectrométrie d'électrons était une nouvelle méthode d'analyse des surfaces solides, les retombées pratiques, en particulier dans le domaine industriel, ont commencé à se manifester à travers certaines publications.

Parmi celles-ci on relève, quoique en petit nombre, quelques aspects intéressants, concernant les problèmes d'oxydation, de corrosion, de pollution, ou de diffusion interfaciale.

L'objet de la présente sera d'apporter, au travers de quelques exemples caractéristiques, une idée plus précise du potentiel de l'E.S.C.A. en des domaines aussi variés que peuvent l'être la métallurgie, l'électrocatalyse, les composants électroniques, l'industrie des fibres, les verres.  
(Alsthom, Laboratoire de recherches, D.R.E., 9, rue Ampère, 91301 Massy.)

## Communiqués

### Division de chimie analytique

#### Création du club lyonnais de chromatographie liquide

La création de ce club a eu lieu le 20 juin 1974. Les participants : MM. Fridmann (Rhône Progil, St-Fons), Lamotte (Chimie analytique, Université de Lyon), Pailhes (Rhône Progil, Saint-Fons), Porthault (Chimie analytique, Université de Lyon), Révillon (Chimie macromoléculaire, Université de Lyon), Sofia (Rhône Progil, Décines) et Untz (Péchiney Ugine Kuhlmann, Pierre Bénite) ont défini quelques objectifs immédiats et à long terme : échange d'informations, coordination des activités...

Le club est ouvert à toutes les personnes intéressées ; elles peuvent obtenir des informations complémentaires en écrivant à M. Lamotte, Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Chimie (E.S.C.I.L.), Université de Lyon I, 69621 Villeurbanne (Téléphone : 52-07-04, poste 3538).

La première réunion générale aura lieu le jeudi 17 octobre 1974 à 14 h 30 dans les locaux de l'École de Chimie (adresse ci-dessus)

#### Journées des Sections du sud de la S.C.F.

La réunion annuelle des Sections du Sud de la Société Chimique de France aura lieu à la Faculté des Sciences de Nice, les 5 et 6 décembre

1974. Les personnes intéressées sont priées de faire parvenir aux organisateurs, une fiche d'inscription avant le 5 novembre 1974 (elle se trouvera dans le numéro d'octobre de « l'Actualité »). Cette manifestation, ouverte à tous les chimistes intéressés, acceptera des communications couvrant tous les domaines de la chimie. Pour tous renseignements nécessaires, s'adresser à : M. Aimé Cambon, Laboratoire de chimie structurale, I.M.S.P., Faculté des Sciences, Campus Valrose, 06034 Nice Cedex (Tél. 84.60.29, P. 340).

Ces journées auront lieu simultanément avec la réunion d'étude sur la chimie des aziridines 1974.

## Section de Marseille-Nice

### Journée d'étude sur la chimie des aziridines, 1974

La Journée d'étude sur la chimie des aziridines 1974 sera organisée le jeudi 5 décembre 1974 (et éventuellement, le vendredi 6) à la Faculté des Sciences de Nice par M. M. Azzaro et sous le patronage de la Société Chimique de France, Section Marseille-Nice.

Les communications, d'une durée de 30 minutes (discussion comprise) sont, de préférence, souhaitées sur les thèmes suivants :

Synthèses des aziridines.  
Réactivités des aziridines.  
Propriétés physico-chimiques et études structurales.  
Propriétés biologiques.

Tous les renseignements nécessaires à l'inscription peuvent être obtenus en écrivant à : M. Serge Gëribaldi, Laboratoire de chimie physique organique, U.E.R.D.M., Faculté des Sciences, Campus Valrose, 06034 Nice Cedex, Tél. 84.60.29, poste 459.

Les frais d'inscription sont fixés à 100 francs.

Cette journée aura lieu simultanément avec la réunion des Sections du Sud de la Société Chimique de France. »

## Section de Strasbourg

Une session de formation permanente pour des professeurs des enseignements secondaire et technique a été organisée par la Section de Strasbourg de la Société Chimique de France en collaboration avec la Section locale de l'Union des Physiciens sur le thème général « Cinétique chimique et mécanismes de réaction », les 2, 3 et 4 mai 1974 à l'Institut de Chimie de Strasbourg.

Quatre demi-journées ont été consacrées à des exposés ou à des projections de films suivis de discussion entre conférenciers et participants. Une demi-journée a été consacrée à un séjour par petits groupes dans des laboratoires. Des chercheurs, après un exposé introductif, ont présenté à leurs visiteurs des expériences sur leurs travaux de recherche en cours. L'intérêt des participants à cette séance a été marqué par de nombreuses questions et discussion.

Les exposés ont porté successivement sur :

*Cinétique chimique et mécanismes réactionnels.*

*Introduction, généralités.*

*Mécanismes de réaction en chimie organique.*

*Méthodes d'étude non cinétiques de mécanismes de réaction en chimie organique : stéréochimie, marquage isotopique.*

*Réaction d'oxydo-réduction et acide-base. Méthodes d'étude des réactions rapides en solution.*

*Catalyse homogène par les métaux de transition.*

*Catalyse enzymatique.*

*Catalyse hétérogène et adsorption.*

Un questionnaire d'enquête et de prospective a permis de mettre en évidence, au delà du témoignage presque général de satisfaction, le besoin profond de formation permanente des professeurs concernés, ce que montrait également le nombre élevé de participants (de 100 à 120 suivant les séances soit environ la moitié des professeurs de la discipline de l'Académie).

D'autres actions sont envisagées pour l'avenir soit du même type, soit suivant d'autres formules.

Les organisateurs de cette session ont été pour la Société Chimique de France Mme M. Brini et M. J. L. Leibenguth, et pour l'Union des Physiciens M. J. L. Mosser et M. Schmitt, professeurs au Lycée Kléber de Strasbourg.

## Demandes et offres diverses

Maître assistant chimie Paris cherche collègue Montpellier intéressé par échange poste. Écrire S.C.F. n° 202.

A vendre :

Matériel d'exposition. Neuf avec garantie. 1 appareil d'analyse thermique différentielle Linseis, support, four et tête de mesure pour travaux de la température ambiante à + 1 550 °C.

1 dilatomètre Linseis complet pour température 1 550 °C.

1 thermobalance Linseis complète 1 550 °C.

1 enregistreur Linseis 2 voies à tracé continu avec contretension manuelle et automatique. Également disponibles avec ces équipements toutes les pièces de rechange souhaitées. Écrire S.C.F. n° 203.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1963-1973 inclus. Écrire Soc. Chim. n° 204.

Pour service documentation, recherchons technicien ou technicienne chimiste, niveau

B.T.S. ou D.U.T., connaissant l'anglais et si possible l'allemand. Une formation de documentaliste est souhaitable mais non obligatoire. Lieu de travail environ 50 km nord de Paris. Écrire Soc. Chim. n° 205.

Possibilités pour Ing. ou Doct. 3<sup>e</sup> cycle (Chim. Org.), Chim. organo métal. de préparer un Doct. ès-Sci. sous contrat, Sud de la France, Écrire et envoyer curriculum vitæ à la Soc. Chim., N° 206.

Jeune homme 30 ans, diplômes études supérieures de chimie, certificat du C.N.A.M., 5 ans 1/2 d'expérience, recherche situation technicien chimiste. Écrire à Y. Meinel, 93, rue du Général de Gaulle, 78740 Vaux-sur-Seine.

A vendre (ensemble ou séparément) : Bull. Soc. Chim. 1955-1969 (inclus) relié. Bull. Soc. Chim. Biologique 1945-1970 (inclus) relié toile. Téléphoner à 577.28.38.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1926 à 1974 complet. Téléphoner à 702.74.44.

Ing. chim., 35 ans, doct. 3<sup>e</sup> cycle 10 ans expérience labo. industrie, méthodes phys. analyse, caoutchouc et élastomères, mousses polyuréthane (formulation, mise en œuvre), essai des matériaux, cherche sit. respons. + avenir, rech. appl., mise au point fabrication, contrôle, assistance technique écrire à : Soc. Chim. F. N° 207.

A vendre :

Évaporateur sous vide J.E.E. 4 B avec accessoires J.E.E. R.T.S., acheté en 1972, état neuf. S'adresser Carnaud Basse-Indre, Sca « Approvisionnements », 65, avenue Édouard-Vaillant 92103 Boulogne-sur-Seine. Tél. 604.91.11

# Bulletin de la Société Chimique de France

## Juillet-Août 1974

### SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

#### CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

BOUVIER-GAVORET (R.) et LAMOTTE (A.). La chromatographie préparative. I. — La chromatographie sur couches minces (Mise au point) .....	1337
VIRICEL (M.) et LAMOTTE (A.). La chromatographie préparative. II. — La chromatographie liquide en colonnes (Mise au point) .....	1346
ARIGUIB-KBIR (M <sup>me</sup> N.), STAHL-BRASSE (M <sup>me</sup> R.) et GUERIN (H.). Sur les orthoarséniates doubles alcalins-alcalino-terreux. III. — Étude des systèmes $\text{Na}_3\text{AsO}_4 - \text{M}_2^{II}(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 22 °C .....	1221
BLAISE (B.), GENTY (A.) et BARDOLLE (J.). Contribution à l'étude du phénomène de germination lors de l'attaque du fer dans des mélanges $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$ . I. — Étude thermodynamique .....	1229
BOISSELIER (A.), CARALP (F.) et DESTRIAU (M.). Étude cinétique de la synthèse du fluoborate de strontium. Évolution de la texture du solide en cours de réaction. I. — Mise en évidence expérimentale de la modification texturale .....	1233
BOKRA (Y.). Stabilités comparées des complexes de la 4,7-diphénylphénanthroline (4,7-DPP) en milieu eau-éthanol et eau-acétone .....	1267
BOKRA (Y.). Étude potentiométrique des complexes de certains dérivés de l'orthophénanthroline avec quelques métaux. I. — Étude des complexes d'argent en milieu aqueux .....	1269
CADIOT (M.) et VIOSSAT (B.). Étude de la décondensation du décananate en milieu acide .....	1264
CLIN (B.), JOUSSEAUME (B.) et DUBOUDIN (J.-G.). Identification et dosage par RMN des isomères de configuration d'éthanes substitués de formule $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHD} - \text{CHR} - \text{C}_6\text{H}_5$ .....	1293
CORRIU (R.) et REYE (C.). Catalyse par les sels en solvant acide dichloracétique. Mise en évidence d'agrégats solvant/sel responsables de l'acidité et de la réactivité du milieu .....	1327
DA SILVA (J.-C.) et MARÉCHAL (E.). Polymérisation cationique des alcoxy propényl benzènes. III. — Réactivité des monomères. Étude expérimentale et théorique .....	1272
DUPONT (A.), PECQUE (M.), PETIT (F.) et RICHET (G.). Hydrogénolyse du tricyclène sur platine-alumine .....	1311
EON (C.), POMMIER (C.) et GUIOCHON (G.). Sur l'utilisation des équations de Wohl et de Wilson pour la détermination de coefficients d'activité d'espèces en solution « pseudo-ternaire ». Application à la chromatographie gaz-liquide .....	1277
GARY (A.-M.) et LAGRANGE (P.). Générateur de fonctions exponentielles pour la détermination analogique des concentrations analytiques de deux ou plusieurs espèces participant à des réactions simultanées du premier ordre (Note de laboratoire) .....	1219
GENIN (R.) et SCHARFF (J.-P.). Étude des interactions en solution aqueuse entre les ions manganèse (II) et l'acide pyrocatecholdisulfonique-3,5 .....	1307
GHORBEL (A.), d'YVOIRE (F.) et DORÉMIEUX-MORIN (C.). Composés à structure dérivée de la forme haute température de $\text{Na}_2\text{PO}_4$ : le phosphate $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et ses produits de déshydratation .....	1239
GLEIZES (A.), JEANNIN (Y.) et MAIRE (M <sup>me</sup> N.). Étude cristallographique du disulfure et de l'oxysulfure cubique de zirconium .....	1317
UILLEME (J.) et WOJTKOWIAK (B.). Étude par spectrophotométrie infrarouge de l'autoassociation de l'acide propionique en phase gazeuse .....	1282
HOANG-VAN (C.), COMPAGNON (P. A.) et TEICHER (S. J.). Sur un nouveau catalyseur au platine déposé sur l'alumine amorphe. I. — Préparation et composition du catalyseur .....	1226
JANIER-DUBRY (J.-L.) et DEVIN (C.). Cryoscopie dans le nitrobenzène influence de l'eau résiduelle .....	1243
LASPERAS (M.), TAILLADES (J.) et COMMEYRAS (A.). Systèmes de Strecker et apparentés. V. — Utilisation du pH stat dans l'hydrolyse des $\alpha$ -aminonitriles secondaires. Influence du solvant et de la force ionique .....	1322
MAIRESSE (G.), BARBIER (P.) et HEUBEL (J.). Les chlorosulfates alcalino-terreux .....	1297
MAUREL (R.) et TRIKI (A.). Réaction catalytique de transfert d'hydrogène entre l'éthylbenzène et l'éthylène .....	1302
MOREAU (G.). Lipophilie et hydrophilie. Modèle de molécule à deux composantes .....	1247
MOREAU (G.) et BOLLA (P.). Modèle de la molécule à deux composantes. Calcul des composantes. Application au calcul des logarithmes des coefficients de partage .....	1251
PETIT-RAMEL (M. M.) et KHALIL (I.). Études des complexes mixtes bimétalliques. I. — Détermination des constantes de stabilité de l'acide citrique et des citrates de cuivre .....	1255
PETIT-RAMEL (M. M.) et KHALIL (I.). Étude des complexes bimétalliques. II. — Détermination des constantes de stabilité des citrates d'yttrium et du citrate bimétallique de cuivre et d'yttrium .....	1259
PIGOTIN (G.) et VITSE (P.). Hydrates successifs du pentachlorure d'antimoine. Équilibres liquide-solide .....	1291
ROZIÈRE-BORIES (M.-T.), CALMEL (A.), ROZIÈRE (J.) et POTIER (A.). Hydrates successifs du tribromure de gallium. Équilibres liquide-solide .....	1285
SCRÉPEL (M.), d'YVOIRE (F.) et GYÉRIN (H.). Sur les arséniates doubles d'un métal trivalent et de sodium. I. — Préparation et étude de phases solides appartenant aux systèmes $\text{Na}_2\text{O} - \text{M}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (M = Al, Fe) .....	1207
TUDO (J.), LAPLACE (G.) et THEOBALD (F.). Sur l'hydroxysulfate $\text{VOHSO}_4$ : mise en évidence de l'hydrate $\text{VOHSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . (Note de laboratoire) .....	1275
WENDLING (E.) et KESRI (R.). Étude comparée des diagrammes de charges calculés pour 41 halogénocomplexes tétraédriques dans le cadre des méthodes de DAUDEL et de JØRGENSEN. Amendement des relations reliant caractère ionique partiel et différence d'électronégativités .....	1330
YVOIRE (d' F.), RONIS (M.) et GUÉRIN (H.). Sur une nouvelle famille de composés de formule $\text{M}_2^{III}\text{As}^{III}(\text{XVO}_4)_3$ avec M = Fe, Cr; X = As, P .....	1245
YVOIRE (F. d') et SCRÉPEL (M.). Sur les arséniates doubles d'un métal trivalent et de sodium. II. — Données cristallographiques sur les composés $\text{Na}_2\text{M}^{III}\text{H}_{2-x}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 1$ à $1,5 \text{H}_2\text{O}$ ( $0,6 < x < 2$ ) et $\text{NaM}^{III}\text{As}_2\text{O}_7$ , avec $\text{M}^{III} = \text{Al, Fe}$ .....	1211

## SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

## CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

- ALBAGNAC (G.) et BRUN (B.). Étude par spectroscopie IR et RMN de dérivés sodés de nitriles aliphatiques possédant en  $\alpha$  du CN un groupement phényle..... 1469
- ASPISI (C.), PETRUS (C.) et PETRUS (F.). Cycloaddition de l'oxyde de benzonitrile sur les aryl-3 pyrazolines-3; synthèse et caractérisation des phényl-3 diméthyl-5,6 aryl-6a pyrazolidino[4,3-d]isoxazolines-2 ..... 1479
- BABOULÈNE (M.) et STURTZ (G.). Aminométhyl-1 benzoyl-2 cyclopropanes. I. — Synthèse ..... 1585
- BARTHÉLÉMY (M.) et BESSIÈRE-CHRÉTIEN (M<sup>me</sup> Y.). Addition d'acide bromhydrique sur des dérivés du  $\beta$ -pinène : isomérisation. Transposition. Ouverture ..... 1703
- BOUCHOULE (C.) et BLANCHARD (M.). Condensation catalytique des esters et des amides sur thiorine..... 1455
- BOUDJEBEL (H.), GONÇALVES (H.) et MATHIS (F.). Réactions entre le sulfure de carbone et quelques aminophosphines comportant une ou deux liaisons P — S ..... 1671
- CADET (J.) et TÉOULE (R.). Chimie des acides nucléiques. I. — Oxydation permanganique de la thymidine en solution aqueuse à pH 3,9 ..... 1565
- CALLOT (H. J.). Bromation de la *m*-tétraphénylporphine. Préparation d'alkyl- et de polycyanoporphines..... 1492
- CARD (A.), GAUTHERON (B.) et BESANÇON (J.). Recherches dans la série des métallocènes. XXIX. — Synthèse de benchrotrenocyclohexénones substitués par un reste isopropyle ..... 1607
- CAUBÈRE (P.) et MOURAD (S.). Condensations aryniques d'énolates de cétones. XI. — Cas de naphtyne-1 ..... 1415
- CHALCHAT (J. C.) et THERON (F.). Substitution nucléophile sur la double liaison carbone-carbone. XII. — Réaction des halogéno-3 butène-3 oate d'éthyle et nitrile et des méthyl-2 halogéno-3 butène-3 oates d'éthyle. Action de quelques nucléophiles oxygénés, sulfurés et azotés ..... 1543
- CHANET-RAY (J.) et VESSIÈRE (R.). Réactivité nucléophile de la double liaison carbone-carbone. Action des nucléophiles sulfurés sur les diahalogéno-2,3 butène-2 nitriles ... 1661
- CHASTRETTE (M.) et AMOUROUX (R.). Effets de sels dans les réactions organométalliques. Stéréochimie et orientation des réactions de l'iode de méthylmagnésium et du bromure de *n*-propylmagnésium avec la *t*-butyl-4 cyclohexanone ..... 1555
- CHEMINAT (B.) et MEGE (B.). Sur une méthode de synthèse simple de dérivés de la bicyclo[3.2.1]octène-3 one-2 (Note de laboratoire) ..... 1638
- CHRISTOL (H.), CRISTAU (M.-J.) et JOUBERT (J.-P.). Synthèse des sels de vinylène-1,2 distriphénylphosphonium... 1421
- CONAN (J. Y.), NATAT (A.), GUINOT (F.) et LAMATY (G.). Dédoublment de cétones racémiques. I. — Dédoublment partiel par formation de dioxolannes-1,3 ..... 1400
- CONAN (J. Y.), NATAT (A.), GUINOT (F.) et LAMATY (G.). Dédoublment de cétones racémiques. II. — Résolution cinétique de cétones par hydrolyse de leurs dioxolannes-1,3. Détermination de leur pouvoir rotatoire..... 1405
- CORRIU (R.) et HENNER (M.). Mécanisme de la racémisation des chlorosilanes. Étude des effets électroniques.. 1447
- CUSSAC (M.), BOUCHERLE (A.) et PIERRE (J.-L.). Cétones pyridiniques d'intérêt biologique analogues aux chalcones. II. — Propriétés spectroscopiques et stéréochimie . 1427
- CUSSAC (M.) et BOUCHERLE (A.). Cétones pyridiniques d'intérêt biologique analogues aux chalcones. III. — Particularités de l'hydrogénation catalytique des azachalcones ..... 1433
- CUSSAC (M.) et BOUCHERLE (A.). Cétones pyridiniques d'intérêt biologique analogues aux chalcones. IV. — Particularités de la réduction des aza-chalcones ..... 1437
- CUSSAC (M.), BOUCHERLE (A.) et PIERRE (J.-L.). Cétones pyridiniques d'intérêt biologique analogues aux chalcones. V. — Transformation en pyridyl aryl-cyclopropylcétones ..... 1442
- DABARD (R.) et JAOUEN (G.). Contribution à l'étude des métallocènes. XIII. — Cyclisation d'acides (phényl chrome tricarbonyle)-3 propanoïques substitués sur le noyau. Interactions greffon substituants ..... 1639
- DANION (D.) et CARRIE (R.). Addition nucléophile de l'ion cyanure aux esters cyano-1 vinylphosphoniques; synthèse et propriétés physicochimiques d'esters dicyano-1,2 éthylphosphoniques ..... 1538
- DEMERSEMAN (P.), EGYED (J.) et ROYER (R.). Réactions induites par le chlorhydrate de pyridine. XVII. — Effets comparés du chlorhydrate et du bromhydrate de pyridine sur le diméthyl-2,2 propane diol-1,3..... 1364
- DEMORTIER (Y.) et AGUIRRE (I. de). Étude cinétique des propriétés catalytiques du tris(triphénylphosphine)chlororhodium. I. — Mise en évidence des équilibres en solution ..... 1614
- DEMORTIER (Y.) et AGUIRRE (I. de). Étude cinétique des propriétés catalytiques du tris(triphénylphosphine)chlororhodium. II. — Interprétation quantitative des résultats cinétiques ..... 1619
- EL BORAI (M.), GUILARD (R.) et FOURNARI (P.). Synthèse de cyclohepta (*c* ou *b*) furannones-6 ..... 1383
- EMPTOZ (G.) et HUET (F.). Réaction d'organocadmiums sur des halogénures de benzyle ..... 1695
- ÉTIENNE (A.), LE BERRE (A.) et GIORGETTI (J.-P.). Thiadiazine-1,2,4 dioxydes-1,1. III. — Alkylation, acylation, acylation cyclisante ..... 1395
- ÉTIENNE (A.) et BONTE (B.). Diméthyl-3,5 trioxo-2,4,6 perhydro-oxadiazine-1,3,5 et dérivés..... 1497
- ÉTIENNE (A.), LE BERRE (A.), LONCHAMBON (G.), LOCHEY (G.) et CUCUMEL (B.).  $\Delta$ -2 Thiadiazoline-1,2,4 dioxydes-1,1. I. — Synthèse de dérivés substitués en 3 et 4 par cyclisation acylante de chlorométhylsulfonylurées et iso-thio-urées ..... 1580
- FABRE (J. M.), CALAS (B.) et GIRAL (L.). Étude stéréochimique de la cyclisation de dérivés dibromés sur le phénylacétonitrile et la phénylacétone ..... 1473
- FIGINI (J.), DURÉAULT (A.), d'ANGELO (J.) et BARBARA (C.). Réactions des organolithiens sur les énamines polychlorées: synthèse d'halogéno-ynamines X — C  $\equiv$  C — NRR' ..... 1528
- FIGINI (J.) et DURÉAULT (A.). Action des réactifs de Grignard sur des énamines polychlorées, synthèse d' $\alpha,\alpha$ -dichlorocétones ..... 1533
- FIGINI (J.), BARBARA (C.), d'ANGELO (J.) et DURÉAULT (A.). Synthèse d'une dichloroényne-diamine et de diyne-diamines ..... 1535
- FONTAINE (M.), RIVAT (C.), ROPARTZ (C.) et CAULET (C.). Réduction électrochimique des immunoglobulines. Étude polarographique des IgA humaines. I. — Forme monomérique ..... 1613
- FOURNIE-ZALUSKI (M.-C.) et CHATAIN-CATHAUD (C.). Synthèse d'acylfurannes ..... 1571
- GERVAL (P.), FRAINNET (É.), LAIN (G.) et MOULINES (F.). Étude de la synthèse de dihydrogéo-1,2 disilanes par action du magnésium ou du sodium sur des chlorohydrogénosilanes ..... 1548
- GOURMELON (C.) et GRAFF (Y.). Étude des  $\gamma$ -spirodilactones dans les réactions de Friedel et Crafts et de Grignard .... 1715
- GUERRET (P.), JACQUIER (R.), LOPEZ (H.) et MAURY (G.). Nouveaux hétérocycles de la série des azaindolizines: les imidazo [1,5-*b*]triazines-1,2,4 (Note de Laboratoire) .... 1453
- JACQUIER (R.), OLIVE (J.-L.), PETRUS (C.) et PETRUS (F.). Protonation et quaternisation des amino-3 isoxazolines-2. 1651
- JAOUEN (G.) et DABARD (R.). Contribution à l'étude des métallocènes. XIV. — Cyclisation des acides méthyl-2 et méthyl-3 (phényl chrome tricarbonyle)-3 propanoïques. Stéréosélectivité. Isomérie endo-exo ..... 1646
- JOSSE (A.), STAVAU (M.) et LOZAC'H (N.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXXII (\*). — Réarrangement de trithia-1,6,6a $\lambda^4$  pentalènes en (mercapto-2 vinyl)-5 thiophénethiols-3 ..... 1723
- JOSSE (A.) et STAVAU (M.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXXIII (\*). — Synthèse d' $\alpha$ -(méthylthio-4  $\Delta$ 3-thiolénylidène-2) thiocétones par réarrangement de trithia-1,6,6a $\lambda^4$  pentalènes ..... 1727
- JULIA (M.) et MANSUY (D.). Oxydations d'anions benzoates par le persulfate d'ammonium en présence de sels de cuivre: application à l'oxydation des oléfines ..... 1678
- KÄMMERER (H.) et AHMAD SEYED-MOZAFFARI. Contribution à l'étude du dosage des groupes terminaux des polystyrènes obtenus par polymérisation cationique par les perchlorates..... 1378
- KHALIFE EL SALEH (M.), PASTOR (G.), MONTGINOUL (C.), TORREILLES (E.), GIRAL (L.) et TEXIER (A.). 1H, 3H quinazolinediones-2,4. Étude de leurs spectres RMN .... 1667

LACOUR (A.), ANCHER (J. F.), FAURAN (C.), MIOUQUE (M.) et GAUTIER (J. A.). Réaction des N-benzyl diaryl cétimines en présence d'amidures alcalins dans l'ammoniac liquide .....	1444	Réactivité de divers halogéno-indènes en polymérisation cationique .....	1605
LARCHEVEQUE (M.), DEBAL (A.) et CUVIGNY (T.). Nouvelle préparation de nitriles $\omega$ -halogénés. Application à la synthèse de $\Delta^1$ -pipéridines .....	1710	PARIS (C.), TORRI (G.), ÉLÉANT (L.) et AZZARO (M.). Étude comparative par résonance magnétique nucléaire de cyclohexénones et de leurs complexes avec le trifluorure de bore .....	1449
LEBOUC (A.). Chlorohydroxylation d'alcools primaires $\gamma$ -éthyléniques <i>trans</i> .....	1559	PETIT (B.) et MARÉCHAL (E.). III. — Synthèse et étude de monomères colorants dihydroxy .....	1591
LE GUILLANTON (G.). Étude de la réduction électrochimique de systèmes hétérocycliques oxygénés insaturés. II. — Réduction d'esters de méthyl (ou phényl)-6 hydroxy-4 pyrones-2 .....	1699	PETIT (B.) et MARÉCHAL (E.). Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomère dérivés de colorants. IV. — Synthèse et étude des polyuréthanes colorés par copolycondensation en masse et en solution .....	1597
LE MEN (J.), POTIER (P.), LE MEN-OLIVIER (L.), PANAS (J.-M.), RICHARD (B.) et POTRON (C.). Alcaloïdes du <i>gabunia eglandulosa</i> : eglandine et eglandulosine .....	1369	PETIT (B.) et MARÉCHAL (E.). Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des monomères dérivés de colorants. V. — Synthèse et étude de polyuréthanes colorés par copolycondensation interfaciale .....	1602
MALETRAS (C.), DECROIX (B.), MOREL (J.) et PASTOUR (P.). Réactions d'Ullmann en série séléno-phénique .....	1575	POCHAT (F.). Synthèse d'aldéhydes diéniques polyhalogénés à conjugaison croisée .....	1373
MALISSARD (M.), SICSIC (S.), WELVART (Z.), CHIARONI (A.), RICHE (C.) et PASCARD-BILLY (C.). Énergie libre conformationnelle de groupements d'hybridation $sp_2$ en fonction de substituants géminés sur le noyau cyclohexanique .....	1459	ROBBA (M.) et BOUTAMINE (N.). Thiénoypyrimidines III. Étude des thiéno[3,4- <i>d</i> ]pyrimidines .....	1629
MARTIN (R.). Études sur la réaction de Fries. XII. — Mécanismes engendrés dans les réactions acido-catalysées II. — La migration des groupes alkyles .....	1519	ROUVIER (E.) et CAMBON (A.). Études en spectrométrie de masse. VII. — Prédominance de l'induction de la fragmentation par l'atome d'azote dans certaines amines polyfonctionnelles .....	1351
MARTIN (R.). Études sur la réaction de Fries. XIII. — Mécanismes engendrés dans les réactions acido-catalysées. III. — Les acides de Lewis .....	1523	ROYER (R.), DEMERSEMAN (P.) et RISSE (S.). Sur la synthèse de dérivés nitrés par remplacement du groupe acétyle .....	1691
MAUMY (M.) et RIGAUDY (J.). Oxydation des stéroïdes. I. — Photo-oxygénation sensibilisée d'estradiènes-5(10), 9(11) .....	1487	SAULEAU (A.), MABON (F.), BOUGET (H.) et HUET (J.). Formamides dérivés d'amino-3 pyridines: préparations, études en résonance magnétique nucléaire .....	1509
MENDOZA (J. de) et ELGUERO (J.). Systèmes aromatiques à 10 électrons $\pi$ dérivés de l'aza-3 $\alpha$ -pentalène. X. — série du <i>s</i> -triazolo[4,3- $\alpha$ ]benzimidazole .....	1675	SAVIGNAC (P.) et LAVIELLE (G.). Monodéalcoylation d'esters phosphoriques et phosphoniques par les thiolates et thiophénates .....	1506
MERTZ (R.) et FLEURY (J.-P.). Carboacides polycyanés VI. Le dicyanométhylènehydrazinomaldonitrile .....	1625	SICSIC (S.) et WELVART (Z.). Sur l'élimination d'Hoffmann d'un sel d'amine tertiaire en série cyclohexanique .....	1477
MLADENOVA (M.), BLAGOEV (B.) et KURTEV (B.). Sur la stéréochimie de la réaction de Reformatsky .....	1464	TORRI (J.) et AZZARO (M.). Résonance magnétique nucléaire du $^{13}\text{C}$ . Effets des substituants méthylés sur les déplacements chimiques du $^{13}\text{C}$ dans une série de cyclohexène-2 ones-1 .....	1633
NGUYEN-HOANG-NAM, BEAUCOURT (J. P.), HOELLINGER (H.) et PICHAT (L.). Synthèse du (dihydroxy-3,5 phényl)-1 pentane- $^{14}\text{C}$ — 1 ou olivétol- $^{14}\text{C}$ — 7 (chaîne latérale) .....	1367	TROLLET (M.), LONGERAY (R.) et DREUX (J.). Obtention de pyrones-2. Par déshydrogénation de lactones d'énol .....	1484
NGUYEN KIM SON, PINEL (R.) et MOLLIER (Y.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXXIV. — Réactivité de thio-pyrannethiones-2 .....	1356	VECCHIONACCI (J.-P.), CANÉVET (J.-C.) et GRAFF (Y.). Réactions de Friedel et Crafts du benzène, de l'anisole et du <i>méta</i> -diméthoxybenzène sur des styrènes $\beta,\beta$ -disubstitués par des groupements électroattracteurs .....	1683
NGUYEN KIM SON, PINEL (R.) et MOLLIER (Y.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXXV. — Réactivité d'amino-2 thioaroyl-5 thiophènes diversement substitués .....	1359	VILLIÉRAS (J.), BACQUET (C.) et NORMANT (J.-F.). Compétition entre éliminations $\alpha$ et $\beta$ sur des $\beta$ -alkoxy-carbénoides (Lettre à la Rédaction) .....	1731
NORMANT (J.-F.), CAHIEZ (G.), BOURGAIN (M.), CHUIT (C.) et VILLIÉRAS (J.). Vinyl-cuivres. I. — Étude de l'addition stéréospécifique d'organocuvriques aux alcynes-1 .....	1656	ZECCHI (V.), GARUTI (L.), GIOVANNINETTI (G.), RODRIGUEZ (L.), AMOROSA (M.) et DEFAYE (J.). Homoanalogues des aldofuranosyl-nucleosides. IX. — 3,6-anhydro-1-désoxy-1-(pyrimidin-4-yl)-D-glucitols. (Bis-homonucléosides) .....	1389
OLIVIER (M.) et MARÉCHAL (E.). Étude de monomères halogénés et de leur polymérisation cationique. IX. —			

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

## DEMANDE D'ADHÉSION

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société Chimique de France.

Nom et prénom : M., Mme, Mlle \* (en capitales) \_\_\_\_\_

Titres ou profession : \_\_\_\_\_

Adresse : \_\_\_\_\_

A \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_ 197

Je désire adhérer :

- \* à la Division de chimie analytique.
- \* à la Division de chimie physique et chimie minérale.
- \* à la Division de chimie organique.
- \* à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. \_\_\_\_\_

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : \_\_\_\_\_

Signature des parrains : \_\_\_\_\_

- Rayez la mention inutile.

## COTISATIONS ET SOUSCRIPTIONS 1974

### DES MEMBRES DE LA S.C.F.

#### PERSONNES PHYSIQUES (\*)

- Cotisation individuelle F 75
- Souscription à l'Actualité Chimique F 25
- Cotisation complémentaire pour les couples F 25
- Souscription au Bulletin (tarif préférentiel réservé aux Membres)
- Type A (partie chimie analytique, chimie physique et chimie minérale) F 75
- Type B (partie chimie organique et bio-chimie) F 75
- Type C (les deux parties du Bulletin) F 150
- Supplément pour les Membres résidant à l'étranger (frais d'envoi des périodiques) F 50

Total à verser ..... F \_\_\_\_\_

#### PERSONNES MORALES (Sociétés, Laboratoires, Bibliothèques) (\*)

- Résidant en France F 500
- Résidant à l'étranger F 600

(\*) Mettre une croix au niveau de chaque option choisie.

(\*\*) Les étudiants de 3<sup>e</sup> cycle peuvent bénéficier d'un tarif préférentiel (F 50) en joignant la copie d'un certificat de scolarité.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat de la S.C.F., 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, accompagnée du versement correspondant (chèque bancaire à l'ordre de la Société Chimique de France ou virement postal, pour le compte 280-28 PARIS).



