

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA COMPLEXATION DE L'ARGENT PAR QUELQUES PYRAZINES SUBSTITUÉES

K. HOUNGBOSSA, O. ENEA ET G. BERTHON

*Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie de l'Université,
40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 21 juillet 1974)

ABSTRACT

Stability constants of silver complexes with the substituted ligands 2-methyl-, 2,5-dimethyl-, 2,6-dimethyl-, 2-chloro- and 2-amino-pyrazines are determined by means of a potentiometric method, using metal complex electrodes at 25°C and 0.1M KNO₃ as an ionic strength in aqueous medium.

Standard enthalpies of the two steps of complexation observed are obtained by a direct calorimetric technique (except for the Ag-2-aminopyrazine system whose complexes are not sufficiently soluble) under the same experimental conditions. The corresponding standard entropies are calculated.

The discussion of the thermodynamic functions takes into account the nature and the position of the substituents to interpret the coordination ability of each amine.

RÉSUMÉ

Les constantes de stabilité des complexes engendrés par l'argent avec les 2 méthyl-, 2,5 diméthyl-, 2,6 diméthyl-, 2 chloro- et 2 amino-pyrazines ont été déterminées en solvant aqueux à 25°C et à la force ionique 0,1M KNO₃, au moyen d'une technique potentiométrique mettant en œuvre les électrodes métal-complexes correspondantes.

Les enthalpies standard des deux étapes de complexation mises en évidence ont été obtenues par voie calorimétrique directe (sauf pour le système Ag-2aminopyrazine dont les complexes sont trop peu solubles), dans les mêmes conditions de température et de milieu. Les entropies standard ont été déduites par le calcul.

L'aptitude de chaque amine à la coordination a été discutée sur la base de ces grandeurs thermodynamiques, en tenant compte de la nature et de la position des groupements substituants dans la molécule mère.

INTRODUCTION

A la suite de notre récente étude comparant les grandeurs thermodynamiques de complexation de l'argent avec la pyrazine, la pyrimidine et la pyridazine¹, il nous a

paru intéressant d'analyser l'aptitude coordinatrice de certains dérivés de substitution de ces amines vis-à-vis du même métal, afin de distinguer l'influence des positions respectives des deux atomes d'azote du cycle diazinique sur les effets des substituants.

Le comportement des dérivés de la pyrazine dans la complexation de l'ion Ag^+ pouvant par ailleurs permettre d'utiles comparaisons avec celui de dérivés pyridiniques analogues ayant déjà fait l'objet de travaux dans notre laboratoire²⁻⁵, nous envisageons d'abord dans le présent mémoire l'étude de la complexation de cet ion par la 2 méthylpyrazine, la 2,5 diméthylpyrazine, la 2,6 diméthylpyrazine, la 2 chloropyrazine et la 2 aminopyrazine*.

Les constantes de stabilité des complexes sont déterminées par voie potentiométrique, au moyen des électrodes métal-complexes engendrées par l'argent avec les coordinats successivement considérés. Les enthalpies standard de complexation proviennent par contre de mesures calorimétriques directes.

APPAREILLAGES ET TECHNIQUES

Les mesures potentiométriques ont été effectuées au moyen d'un « Research pH-meter » Beckman de Type No. 101901, de précision absolue de lecture $\pm 0,05$ mV, équipé d'une électrode à calomel Beckman No. 4970 et d'une électrode d'argent Beckman No. 39261D7.

La température des cellules électrochimiques a été maintenue à $25 \pm 0,05^\circ C$ par un thermostat « Thermoboy » W.T.W. à circulation d'eau.

Les mesures de chaleur ont utilisé un calorimètre à flux CRMT (Setaram), équipé d'une cellule de mélange à faible concentration (ϕ 35 mm) et étalonné au préalable par effet Joule au moyen d'un ensemble EJP30 et d'une cellule d'étalonnage Setaram spécialement conçus à cette fin.

La température du bloc calorimétrique a été fixée à $25^\circ C$, celle de l'environnement immédiat du calorimètre étant réglée à $24,5 \pm 0,5^\circ C$.

Les flux thermiques enregistrés sur un dispositif Graphispot (Sefram) ont ensuite été intégrés manuellement avec un planimètre Morin.

Les amines étaient de marque EGA, le nitrate de potassium et le nitrate d'argent de marque Prolabo, tous ces produits ayant la qualité pour analyses.

Quelle que soit la technique utilisée, toutes les mesures ont été faites en solvant aqueux en présence d'une force ionique constante assurée par du KNO_3 0,1M.

Les calculs des enthalpies standard de complexation ont été effectués sur ordinateur IBM 1130, au moyen d'un programme basé sur la méthode des moindres carrés⁶.

*Dans la suite de cet article, nous utiliserons les abréviations suivantes :

p = pyrazine	2,5dmp = 2,5diméthylpyrazine	2Clp = 2chloropyrazine
2mp = 2méthylpyrazine	2,6dmp = 2,6diméthylpyrazine	2ap = 2aminopyrazine.

TABLEAU 1

CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITÉ : DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Système Ag-2mp		Système Ag-2,5dmp		Système Ag-2,6dmp		Système Ag-2Clp		Système Ag-2ap	
$E_1 - E_{11}$ (mV)	$C_A \cdot 10^2$ (mol l ⁻¹)	$E_1 - E_{11}$ (mV)	$C_A \cdot 10^2$ (mol l ⁻¹)	$E_1 - E_{11}$ (mV)	$C_A \cdot 10^2$ (mol l ⁻¹)	$E_1 - E_{11}$ (mV)	$C_A \cdot 10^2$ (mol l ⁻¹)	$E_1 - E_{11}$ (mV)	$C_A \cdot 10^2$ (mol l ⁻¹)
10,60	0,980	9,75	0,493	14,65	0,495	2,20	0,951	9,65	0,495
18,90	1,923	16,40	0,976	19,60	0,980	4,20	1,865	17,80	0,980
26,00	2,830	23,25	1,450	27,45	1,456	6,20	2,745	25,15	1,456
32,10	3,704	30,10	1,915	34,10	1,923	8,00	3,593	31,90	1,923
37,25	4,545	34,45	2,371	39,95	2,381	9,75	4,407	37,90	2,381
42,00	5,357	39,50	2,819	45,00	2,830	11,30	5,196	43,20	2,830
46,15	6,140	43,75	3,258	49,45	3,271	12,85	5,956	47,95	3,271
50,00	6,896	47,50	3,689	53,50	3,704	14,30	6,689	52,40	3,704
53,25	7,627	50,75	4,112	57,45	4,128	15,75	7,398	56,45	4,128
56,00	8,333	53,75	4,527	60,95	4,545	17,00	8,083	60,20	4,545
58,90	9,016	56,70	4,935	64,20	4,955	18,10	8,745	63,80	4,955
61,30	9,677	58,90	5,336	67,20	5,357	19,30	9,387	66,90	5,357
63,55	10,317	61,35	5,729	70,05	5,752	20,35	10,007	69,85	5,752
65,75	10,937	63,75	6,116	72,75	6,140	21,35	10,609	72,75	6,140
67,65	11,538	65,80	6,496	75,10	6,522	22,35	11,192	75,20	6,522
69,55	12,121	67,80	6,869	77,40	6,897	23,35	11,757	77,60	6,897
71,40	12,687	69,75	7,236	79,45	7,265	24,30	12,306	79,85	7,265
72,90	13,235	71,75	7,597	81,65	7,627	25,10	12,838	82,05	7,627
74,50	13,768	73,30	7,951	83,60	7,983	26,00	13,355	84,15	7,983
76,05	14,286	74,85	8,300	85,40	8,333	26,75	13,857	86,20	8,333

CONSTANTES DE STABILITÉ DES COMPLEXES

L'influence de la complexation de l'ion Ag^+ sur les équilibres électrochimiques des électrodes métal-complexes qu'ont engendré les coordinats A successivement envisagés a été étudiée, de manière générale, par la mesure des écarts entre tensions réversibles de couples de cellules du type



Les concentrations initiales d'ion Ag^+ en solution étaient identiques dans I et II et égales à $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, tandis que les molarités globales de coordinaat variaient d'environ 10^{-2}M à $1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$.

La proportion de coordinaat complexé a ainsi toujours été rigoureusement négligeable en regard des quantités globales introduites.

Dans ces conditions, les concentrations totales de coordinaat C_A ont pu être assimilées à leurs correspondantes à l'équilibre $[\text{A}]$, et l'expression générale

$$\Psi = \exp \frac{E_I - E_{II}}{RT/F} = \sum_0^N \beta_n (\text{A})^n \quad (2)$$

a été utilisée sous la forme

$$\Psi = \sum_0^N \beta_n C_A^n \quad (3)$$

pour déduire des extrapolations successives de LEDEN les constantes de stabilité β_n cherchées.

Trois séries de mesures ont été effectuées au minimum pour chaque système au moyen des cellules de type (1); le Tableau 1 consigne les données de l'une d'entre elles prise arbitrairement en exemple.

Le Tableau 2 rassemble les constantes de stabilité obtenues, rappelant pour comparaison celles du système Ag-pyrazine déterminées antérieurement¹. Les incertitudes absolues affectant leurs logarithmes symbolisent la reproductibilité des mesures d'une expérience à l'autre.

TABLEAU 2

CONSTANTES DE STABILITÉ (25°C; $\mu = 0,1\text{MKNO}_3$)

Système	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
Ag-2mp	$1,65 \pm 0,01$	$2,76 \pm 0,02$
Ag-2,5dmp	$1,96 \pm 0,01$	$3,13 \pm 0,03$
Ag-2,6dmp	$1,95 \pm 0,02$	$3,46 \pm 0,10$
Ag-2Clp	$0,76 \pm 0,01$	$1,53 \pm 0,05$
Ag-2ap	$1,81 \pm 0,02$	$3,50 \pm 0,01$
Ag-p (1)	1,38	2,41

Un examen rapide de ces constantes montre que les groupements substituants se comportant comme des donneurs d'électrons renforcent la stabilité des complexes de leurs coordinats respectifs dans l'ordre amino > méthyle; par contre, le groupement chlore, qui se comporte comme un attracteur d'électrons, affaiblit la stabilité du complexe formé par le dérivé correspondant.

Nous reviendrons cependant plus loin sur ce problème, lors de la discussion de l'ensemble des grandeurs thermodynamiques de complexation.

ENTHALPIES ET ENTROPIES DE COMPLEXATION

La technique calorimétrique utilisée a consisté en la mesure de chaleurs de mélange, ce procédé présentant l'avantage d'imposer une température rigoureusement identique au groupe central et au coordinaat avant leur mise en présence.

Les chaleurs ainsi obtenues, corrigées de celles dues à la dilution des réactifs, ont été rapportées à une mole d'argent et exprimées sous la forme d'enthalpies moyennes de complexation du système considéré

$$\overline{\Delta H} = \frac{Q}{C_{Ag} \cdot V} = \frac{\sum_1^N \Delta H_n^\circ \beta_n [A]^n}{\sum_0^N \beta_n [A]^n} \quad (4)$$

où C_{Ag} représente la concentration totale d'ion Ag^+ dans la cellule après le mélange, V le volume de la solution et ΔH_n° les enthalpies standard de complexation recherchées.

Les Tableaux 3-6 rassemblent les données expérimentales obtenues pour les quatre systèmes étudiés. Aucune mesure calorimétrique n'a en effet pu être effectuée

TABLEAU 3

CALCUL DES ENTHALPIES DE COMPLEXATION : DONNÉES EXPÉRIMENTALES DU SYSTÈME $Ag-2mp$ ($V = 80$ ml)

$C_A \cdot 10^2$ ($mol\ l^{-1}$)	$C_B \cdot 10^2$ ($mol\ l^{-1}$)	Q (cal)	$\overline{\Delta H}$ ($cal\ mol^{-1}$)	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ ($cal\ mol^{-1}$)
1,473	1,250	1,7783	1778	1785
1,473	1,250	1,7924	1792	1785
2,802	1,250	2,9847	2985	2991
2,802	1,250	2,9981	2998	2991
4,401	1,250	4,0332	4033	4066
4,401	1,250	4,0991	4099	4066
6,365	1,250	4,9583	4958	4998
6,365	1,250	5,0380	5038	4998
11,773	1,250	6,4366	6437	6405
11,773	1,250	6,3780	6378	6405
22,078	1,250	7,4048	7405	7433
22,078	1,250	7,4576	7458	7433

sur le système Ag-2aminopyrazine, en raison du faible produit de solubilité de ses complexes; l'emploi de concentrations d'argent de l'ordre de celles que rapportent les Tableaux 3 à 4, nécessaires à une bonne précision dans la détermination des chaleurs de réaction, provoquant l'apparition de précipités.

Les enthalpies standard de formation des complexes, calculées suivant le principe des moindres carrés appliqué à l'éqn (4)⁶, sont consignées dans le Tableau 7, affectées de leurs écarts-types.

TABLEAU 4

CALCUL DES ENTHALPIES DE COMPLEXATION : DONNÉES EXPÉRIMENTALES
DU SYSTÈME Ag-2,5dmp ($V = 80$ ml)

$C_A \cdot 10^2$ ($mol\ l^{-1}$)	$C_B \cdot 10^2$ ($mol\ l^{-1}$)	Q (cal)	$\overline{\Delta H}$ ($cal\ mol^{-1}$)	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ ($cal\ mol^{-1}$)
0,939	1,250	1,8089	1809	1802
0,939	1,250	1,7948	1795	1802
1,289	0,500	1,1693	2923	2937
1,289	0,500	1,1800	2950	2937
2,432	0,500	1,7298	4325	4340
2,432	0,500	1,7416	4354	4340
4,268	0,500	2,2747	5687	5644
4,268	0,500	2,2411	5603	5644
5,633	0,500	2,4998	6249	6249
5,633	0,500	2,4981	6245	6249
7,700	0,500	2,7367	6842	6873
7,700	0,500	2,7636	6909	6873

TABLEAU 5

CALCUL DES ENTHALPIES DE COMPLEXATION : DONNÉES EXPÉRIMENTALES
DU SYSTÈME Ag-2,6dmp ($V = 80$ ml)

$C_A \cdot 10^2$ ($mol\ l^{-1}$)	$C_B \cdot 10^2$ ($mol\ l^{-1}$)	Q (cal)	$\overline{\Delta H}$ ($cal\ mol^{-1}$)	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ ($cal\ mol^{-1}$)
0,986	1,250	1,8373	1837	1829
0,986	1,250	1,8207	1821	1829
1,337	0,500	1,2024	3006	3051
1,337	0,500	1,2390	3097	3051
2,519	0,500	1,8065	4516	4494
2,519	0,500	1,7888	4472	4494
3,951	0,500	2,1605	5401	5451
3,951	0,500	2,2007	5502	5451
5,745	0,500	2,4178	6044	6090
5,745	0,500	2,4544	6136	6090

TABLEAU 6

CALCUL DES ENTHALPIES DE COMPLEXATION : DONNÉES EXPÉRIMENTALES
DU SYSTÈME Ag-2Clp ($V = 80$ ml)

$C_A \cdot 10^2$ (mol l ⁻¹)	$C_B \cdot 10^2$ (mol l ⁻¹)	Q (cal)	$\overline{\Delta H}$ (cal mol ⁻¹)	$\overline{\Delta H}_{calc.}$ (cal mol ⁻¹)
0,768	1,250	2,0815	2082	2075
0,768	1,250	2,0685	2068	2075
1,036	0,500	1,0962	2740	2730
1,036	0,500	1,0891	2723	2730
1,445	0,500	1,3841	3460	3429
1,445	0,500	1,3581	3395	3429
2,055	0,500	1,6720	4180	4201
2,055	0,500	1,6897	4224	4201
4,073	0,500	2,1983	5496	5564
4,073	0,500	2,2538	5634	5564

TABLEAU 7

ENTHALPIES LIBRES, ENTHALPIES ET ENTROPIES STANDARD DE
COMPLEXATION (25°C; $\mu = 0,1M$ KNO₃)

Système	Ag-p ¹	Ag-2mp	Ag-2,5dmp	Ag-2,6dmp	Ag-2Clp	Ag-2ap
$-\Delta G_1^\circ$ (kcal mol ⁻¹)	1,88	2,25	2,66	2,68	1,31	2,47
$-\Delta G_2^\circ$ (kcal mol ⁻¹)	3,29	3,77	4,73	4,28	2,09	4,78
$-\Delta H_1^\circ$ (kcal mol ⁻¹)	4,07 ± 0,02	4,79 ± 0,02	5,18 ± 0,01	5,00 ± 0,04	3,80 ± 0,03	—
$-\Delta H_2^\circ$ (kcal mol ⁻¹)	8,10 ± 0,04	8,81 ± 0,04	9,55 ± 0,05	7,61 ± 0,08	7,68 ± 0,07	—
$-\Delta S_1^\circ$ (cal deg ⁻¹ mol ⁻¹)	7,34 ± 0,07	8,52 ± 0,07	8,45 ± 0,03	7,8 ± 0,1	8,3 ± 0,1	—
$-\Delta S_2^\circ$ (cal deg ⁻¹ mol ⁻¹)	16,1 ± 0,1	16,9 ± 0,1	16,2 ± 0,2	11,2 ± 0,2	18,2 ± 0,2	—

Figurent aussi dans ce tableau les entropies standard correspondantes déduites du calcul qu'impliquent les relations successives

$$\Delta G_n^\circ = -RT \log \beta_n \quad (5)$$

et

$$\Delta G_n^\circ = \Delta H_n^\circ - T \Delta S_n^\circ \quad (6)$$

La dernière colonne de droite des Tableaux 3–6 expose sous la rubrique $\overline{\Delta H}_{\text{calc.}}$ les valeurs des enthalpies moyennes de formation recalculées par l'ordinateur au moyen des résultats du Tableau 7: elles permettent d'apprécier la précision de notre technique expérimentale.

DISCUSSION

Liaison argent-coordinat

Comme pour les amines pyridiniques⁵, la liaison entre l'argent et la pyrazine procède de deux phénomènes simultanés. D'une part la mise en commun du doublet d'électrons libres de l'azote avec le métal provoque l'établissement d'une liaison de type σ ; d'autre part la coordination de retour dans le sens orbitales d du métal \rightarrow orbitales moléculaires d'antiliason π^* du noyau pyrazinique induit une seconde liaison, de type π , qui se superpose à la première.

Les liaisons de type σ que sont susceptibles d'engendrer la pyrazine et ses dérivés ici envisagés sont faibles, comme l'indiquent les valeurs des constantes d'équilibre de leurs acides conjugués⁷.

Ces constantes de protonation sont même, phénomène très rarement observé, inférieures à celles rendant compte de la stabilité des complexes d'argent de type 1:1 (exception faite du système Ag–2ap).

L'observation d'un tel comportement démontre la participation prépondérante de la liaison π à la formation des complexes de l'argent avec ces coordinats, très largement supérieure par exemple à celle prise par la liaison π des complexes pyridiniques^{8,9}, particulièrement en ce qui concerne le même métal⁵.

La substitution à un atome d'hydrogène d'un groupement se comportant comme un donneur d'électrons, qui favorise la liaison σ mais contrarie la liaison π (réf. 10), pourrait donc avoir sur la coordination une influence a priori faible et même incertaine quant à son sens.

L'étude comparative des enthalpies de complexation, qui rendent compte de manière exclusive de la répercussion des effets électriques, devrait cependant permettre de discriminer ce dernier.

Formation des complexes 1:1

L'examen des enthalpies de formation des complexes de type 1:1 montre que l'action des groupements substituants sur la liaison π est très largement inférieure à celle exercée sur la liaison σ , puisque la présence d'un ou plusieurs groupements CH_3 provoque, de façon générale, un abaissement de ces grandeurs (en valeur algébrique), tandis que la présence d'un groupement Cl a tendance à les accroître.

Ceci confirme de manière très nette une observation faite antérieurement du comportement de ces deux types de liaisons vis-à-vis des effets de substituants¹¹.

L'influence des groupements méthyles n'est cependant pas de nature strictement électrique. En effet, les deux atomes d'azote d'une même molécule d'amine participant statistiquement à la coordination, une telle hypothèse impliquerait pour les systèmes

Ag-2,5dmp et Ag-2,6dmp des valeurs enthalpiques ΔH_1° identiques, alors qu'on note dans le Tableau 7 une légère différence entre ces grandeurs, l'enthalpie du système Ag-2,6dmp étant plus élevée.

Cet écart ne peut provenir de la variation d'un quelconque effet stérique des groupements CH_3 d'un coordinat à l'autre puisque, par comparaison avec le comportement des pyridines substituées⁵, aucun effet de ce type ne devrait s'opposer à l'approche de l'ion Ag^+ .

Par contre, la présence de deux méthyles au voisinage de l'azote 1 de la 2,6dmp provoque sans doute un certain empêchement à la solvataion de ce centre réactionnel, un tel phénomène pouvant être à l'origine d'un accroissement relatif d'enthalpie.

Quant aux entropies ΔS_1° , elles sont toutes négatives et leurs variations d'un dérivé à l'autre sont relativement faibles.

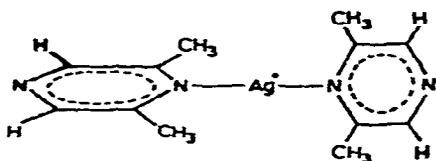
Cependant, celle du système Ag-2,6dmp étant la plus élevée, il semble que la solvataion du complexe correspondant soit la moins importante, ce qui corrobore l'interprétation faite ci-dessus de l'influence des groupements CH_3 en positions 2,6 vis-à-vis de l'azote 1.

Il est à remarquer qu'encore une fois^{5,12} les influences enthalpique et entropique d'un phénomène de solvataion se compensent dans l'expression de l'enthalpie libre correspondante, puisque les valeurs ΔG_1° des systèmes Ag-2,5dmp et Ag-2,6dmp sont presque identiques.

Formation des complexes 1:2

En ce qui concerne la formation des complexes de type 1:2, les enthalpies ΔH_2° sont observées dans l'ordre précédemment enregistré pour les complexes de type 1:1, excepté pour la 2,6dmp dont l'enthalpie de complexation est cette fois la plus élevée.

Le comportement de cette dernière peut être interprété par un accroissement de l'effet dont nous avons fait état pour le premier complexe. La possibilité pour quatre groupements CH_3 d'être simultanément au voisinage du centre réactionnel



provoque vraisemblablement sur ce dernier un effet de désolvataion relative qui a tendance à abaisser la chaleur de la réaction de complexation mesurée globalement.

Cette interprétation semble confirmée par l'entropie ΔS_2° la plus élevée, observée pour le système Ag-2,6dmp. L'effet de désolvataion invoqué semble d'ailleurs très important puisque l'augmentation relative de ΔS_2° (en valeur algébrique) est en fait enregistrée en dépassement de l'abaissement que doit provoquer le blocage stérique, dû aux quatre groupements CH_3 , des deux molécules de coordinat maintenues dans deux plans perpendiculaires (voir figure ci-dessus).

Notons enfin que le deuxième complexe de la 2Clp apparaît le plus solvaté des complexes de ce type, son entropie de formation étant nettement la plus basse.

Cette observation semble indiquer que le groupement Cl, relativement à CH₃, ne perturbe pas l'environnement solvant du centre réactionnel dans la deuxième étape de complexation, ce que tend à confirmer le comportement de l'enthalpie ΔH_2° correspondante.

En effet, pour le système Ag-2Clp comme pour le système Ag-p, on observe, aux écarts-type près, la relation exacte $\Delta H_2^\circ = 2 \Delta H_1^\circ$ (voir Tableau 7).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 57.
- 2 E. M'Foundou, K. Houngbossa et G. Berthon, *C.R. Acad. Sci.*, C, 274 (1972) 832.
- 3 O. Enea et G. Berthon, *C. R. Acad. Sci.*, C, 274 (1972) 1968.
- 4 E. M'Foundou et G. Berthon, *Analisis*, 2 (1973/1974) 658.
- 5 G. Berthon et O. Enea, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2 (1973/1974) 658.
- 6 G. Berthon et G. Valensi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 479.
- 7 D. D. Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London, 1965.
- 8 S. J. Ashcroft et C. T. Mortimer, *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*, Academic Press, London, 1970.
- 9 A. B. P. Lever, J. Lewis et R. S. Nyholm, *Nature (London)*, 189 (1961) 58.
- 10 D. G. Brewer, P. T. T. Wong et M. C. Sears, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 3137.
- 11 P. T. T. Wong et D. G. Brewer, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4589.
- 12 G. Berthon, *167th National Meeting of the American Chemical Society*, Los Angeles, March 31-April 5, 1974.