

45 Réunions

Séminaire de la S.C.F. du jeudi 20 février 1975, à Paris

Division de chimie organique : Journée parisienne du jeudi 13 mars 1975

Section d'Orléans, séance du jeudi 20 février 1975

Section de Marseille-Nice, séance du lundi 20 mars 1975, à Marseille

45 Communiqués

Assemblée annuelle 1975

Division de chimie analytique : Journées de chromatographie des 24 et 25 avril 1975, à Paris

Division de l'enseignement de la chimie : communiqués

Section de Poitiers-Limoges-Tours : Journées d'étude sur les nitrures des 15 et 16 avril 1975, à Limoges

46 Nouveaux Membres

46 Nécrologie

46 Compte rendu des séances des Sections régionales

52 Demandes et offres diverses

Réunions

Séminaires de la Société Chimique de France

Le séminaire du mois de février 1975, organisé par la Division de chimie organique, aura lieu le jeudi 20 à 14 h 30 (amphi A), à l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris 5^e. Les conférences suivantes seront présentées :

Acidités en phase vapeur,
par M. C. Agami (C.N.R.S.).

Les milieux « superacides »,
par M. J.-C. Jacquesy (Poitiers).

Un résumé des conférences sera distribué aux auditeurs en début de séance.

Division de chimie organique

Journée parisienne de la Division

La journée parisienne de la Division de chimie organique aura lieu le jeudi 13 mars 1975 à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, amphithéâtre A, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie (5^e) (parking disponible rue Soufflot).

Le programme de cette journée est le suivant :

de 9 h 15 à 10 h 15 : Professeur A. Rassat (C.E.N. Grenoble) :

Quelques applications de la symétrie en chimie organique pratique ;
de 11 h 15 à 12 h 15 : Professeur G. D. Mateescu (Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio) :

Applications chimiques de la spectroscopie photoélectronique par rayons X, possibilités et limites, corrélation avec d'autres méthodes ;
de 15 à 16 heures : Professeur D. Seebach (J. Liebig, Universität, Giessen) :

Asymmetric synthesis with tartaric acid derived auxiliaries ;

de 17 à 18 heures : Professeur H. G. Viehe (Université de Louvain) :
Nouvelles synthèses avec des sels d'immonium et des composés nitrés insaturés.

Cette journée remplace le Séminaire S.C.F. du mois de mars.

Section d'Orléans

Séance du jeudi 20 février 1975

La réunion aura lieu, à 17 heures, dans l'amphithéâtre n° 3 de l'U.E.R. Sciences d'Orléans-La Source.

Mme A. Oberlin (C.N.R.S., Laboratoire Marcel-Mathieu) présentera une conférence intitulée :
Méthodes modernes de la microscopie électronique.

Section de Marseille-Nice

Séance du lundi 20 mars 1975

La Section de Marseille-Nice recevra, le lundi 10 mars 1975, le Professeur David R. Williams, du Département de chimie de l'Université de St. Andrews (Écosse) qui fera, à 17 heures, une conférence relative à la réforme des études de chimie dans son Université sous le titre :
Integrated and Interdisciplinary Science Syllabuses.

Cette conférence aura lieu dans l'un des amphithéâtres de l'Université de Provence, place Victor-Hugo, à Marseille.

Communiqués

Assemblée annuelle 1975

Organisée par la Section de Caen, l'Assemblée annuelle de la Société Chimique de France se tiendra dans cette ville les 28, 29 et 30 mai 1975.

Présentation, envoi des résumés des communications

Les résumés des communications de l'Assemblée annuelle, comme d'ailleurs tous les résumés destinés aux réunions de la S.C.F., doivent être présentés de la manière suivante :

a) le titre de la communication souligné (éviter d'écrire le texte en lettres capitales) ;

b) les noms des auteurs précédés de M., Mme ou Mlle et des initiales des prénoms (le tout souligné) ;

c) le texte de la communication, d'une vingtaine de lignes au maximum (éviter de souligner les mots). Nous rappelons que les composés chimiques doivent être désignés par des chiffres arabes soulignés et que les formules développées doivent être dessinées avec le plus grand soin ;

d) éventuellement la bibliographie, séparée par un double interligne du texte, doit être présentée conformément aux règles du Bulletin de la S.C.F. : noms des auteurs, titre de la revue souligné, année, numéro du tome doublement souligné, pages ;

e) entre parenthèses et souligné, indiquer l'intitulé et l'adresse complète du laboratoire en évitant d'écrire le texte en lettres capitales.

Adresser les résumés *avant le 3 mars 1975* aux Secrétaires des Divisions de la Société Chimique de France :

Division de chimie analytique : Mme D. Bauer, Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05 (tél. 535.00.04).

Division de chimie organique : M. M. Maumy, Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris ;

Division de chimie physique et chimie minérale : M. P. Besançon, Laboratoire de chimie minérale, Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06 (tél. 326.26.80, poste 294) ;

Division de l'enseignement de la chimie : M. G. Soussan, Laboratoire de chimie organométallique, Bâtiment 411, Université Paris-Sud, 91405 Orsay (tél. 907.78.21, poste 019).

Division de chimie analytique

Journées de chromatographie

Les journées de chromatographie en phase liquide des jeudi 24 et vendredi 25 avril 1975, organisées par le Groupe d'étude de la chromatographie pour la Division de chimie analytique, auront lieu à l'École Nationale Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (10, rue Vauquelin, Paris V^e).

Trois sujets d'actualité en chromatographie en phase liquide seront abordés. Une exposition de matériel et de produits pour chromatographie se déroulera simultanément.

Jeudi 24 avril 1975

Thème I : Chromatographie et analyse fonctionnelle

9 heures, Conférence d'introduction : *Chromatographies avec coupures modificateurs de structures*, par L. Peyron (Établissements Lautier fils, Grasse).

10 heures, *Mise en jeu d'équilibres ioniques en chromatographie de partage et analyse fonctionnelle de substances ionisables*, par R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris).

10 h 35, Pause.

Thème II : Chromatographie à haute performance (moyenne et haute pression)

10 h 45, Conférence d'introduction : *Microparticules avec phase liée en chromatographie en phase liquide à haute performance*, par R. E. Majors (Varian, Walton, G.B.).

11 h 30, *La technique de recyclage en chromatographie en phase liquide : application à la séparation de diastéréoisomères ou de molécules de structures très proches*, par J. Lesec et C. Quivoron (Laboratoire de physicochimie macromoléculaire, E.S.P.C.I., Paris).

14 h 30, *Basse pression et fine granulométrie en chromatographie en phase liquide à haute résolution. Exemples d'application à la séparation de phénothiazines et des acides acrylique et méthacrylique*, par M. Caude, J. P. Lefèvre et R. Rosset (Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., Paris).

15 h 05, *Perspectives d'évolution de la chromatographie à très haute performance ou la nécessité d'une optimisation des paramètres expérimentaux*, par G. Guiochon, M. Martin et C. Eon (Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, Paris).

15 h 40, *Préparation de phases pelliculaires à base de polyamides. Application à diverses séparations*, par G. Collet et J. L. Rocca (E.R.A., n° 74, A. Lamotte et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I, Villeurbanne).

16 h 15, Pause.

16 h 30, *Utilisation du Sphérosil comme phase fixe pour la chromatographie liquide-solide à grande vitesse. Application au contrôle de divers médicaments*, par M. Caude et Le Xuan Phan (Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., Paris).

17 heures, *Chromatographie de partage à haute performance : application à l'analyse de pesticides*, par M. Lemar et M. Viricel (E.R.A., n° 74, A. Lamotte et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I, Villeurbanne).

17 h 30, *Obtention de colonnes à haute performance avec remplissage de support à fine granulométrie*, par B. Coq et J. L. Rocca (E.R.A., n° 74, A. Lamotte et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I, Villeurbanne).

Vendredi 25 avril 1975

Thème II : Chromatographie à haute performance (suite)

9 heures, *Problèmes posés par l'utilisation de pompes du type piston en chromatographie en phase liquide*, par M. Martin, C. Eon et G. Guiochon (Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, Paris).

Séance de communications libres

9 h 45, *Application de la chromatographie d'adsorption à l'étude des tensions interfaciales adsorbant-solvant*, par C. Eon (Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, Paris).
10 h 15, Pause.

Thème III : Chromatographie d'affinité

10 h 30, Conférence d'introduction : *Aspects généraux de la chromatographie d'affinité*, par M. Dautrevaux (Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Médecine, Lille).

11 h 15, *Possibilités de séparation en chromatographie d'affinité des substances naturelles macromoléculaires*, par R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris).

14 h 30, *Chromatographie d'affinité des sérine-protéases et de leurs inhibiteurs polypeptidiques*, par R. Acher (Laboratoire de chimie biologique, Université Paris VI).

15 h 10, *Progrès récents dans l'isolement des enzymes inactivant les antibiotiques et des ribosomes bactériens par chromatographie d'affinité*, par F. Le Goffic (Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, Paris).

15 h 50, Pause.

16 heures, *Isolement de la Transcortine humaine par chromatographie d'affinité*, par M. Dautrevaux et F. Le Gaillard (Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Médecine, Lille).

16 h 25, *Approche analytique des phénomènes d'affinité à l'aide de microméthodes chromatographiques et électrophorétiques*, par M. Caron, A. Faure et P. Cornillot (Département de biochimie, U.E.R. médicale, Bobigny).

17 h 05, *Chromatographie d'affinité de lipoprotéines-lipases*, par J. Étienne et J. Polonovski (Laboratoire de chimie biologique, C.H.U. Saint-Antoine, Paris).

Le programme des journées sera fourni, après le 1^{er} mars 1975, aux personnes qui auront adressé une demande écrite à l'un des animateurs du Groupe d'étude de la Chromatographie en phase liquide de la S.C.F. (M. R. L. Munier, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, 75015 Paris, ou Mlle C. Laroche, Laboratoire Central de la Préfecture de Police, 39 bis, rue de Dantzig, 75015 Paris).

Exposition

Une exposition d'appareils et de produits pour chromatographie en phase liquide sous toutes ses formes (sur colonnes sous faible, moyenne ou haute pression, sur couches minces, sur feuilles) aura lieu simultanément. Elle se déroulera pendant les deux Journées (24 et 25 avril 1975, entre 9 et 12 h, 14 et 18 h).

Division de l'enseignement de la chimie

Communiqués

Le Comité d'Enseignement de la Chimie de l'I.U.P.A.C. vient d'éditer le premier numéro de « International Newsletter on Chemical Education ». Ce périodique a pour but d'assurer l'échange des idées et de diffuser les informations dans le monde en matière d'enseignement de la chimie. Marc Lafitte est le représentant de la France au Comité de l'I.U.P.A.C. et P. D. Gujral est le Secrétaire à la publication (I.U.P.A.C. Secrétariat, Bank court chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF UK).

Deux symposiums sur l'enseignement de la chimie auront lieu du 6 au 8 septembre 1975 à Madrid : le premier est organisé par l'I.U.P.A.C., le second par la F.S.C.E.

Sous l'égide de la Division de l'Enseignement, M. Maurice Guérin, collaborateur de M. Gomel, va entreprendre la constitution d'une « banque d'information » sur l'enseignement expérimental de la chimie physique ou chimie générale au niveau du 1^{er} cycle de l'enseignement supérieur. Il centralisera donc tous les documents que vous pourrez lui faire parvenir, les analysera, en dégagera les tendances et les possibilités d'évolution. Par la suite, tout enseignant pourra obtenir rapidement une documentation d'ensemble.

Je souhaite que vous réserviez l'accueil le plus favorable aux requêtes que M. Guérin pourrait vous adresser et que vous lui communiquiez tous documents concernant les T.P. de chimie du premier cycle : M. Maurice Guérin, Laboratoire de physico-chimie des diélectriques, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers.

Section de Poitiers-Limoges-Tours

Journées d'étude sur les nitrures

Les deuxièmes journées d'étude sur la chimie des nitrures (J.E.N. 1, 2) seront organisées les 15 et 16 avril 1975 à la Faculté des Sciences de Limoges par le Laboratoire de chimie minérale et de cinétique hétérogène (M. Billy), sous le patronage de la Société Chimique de France (Section de Poitiers-Limoges-Tours).

Elles seront consacrées aux problèmes posés par la synthèse, la réactivité, les propriétés physicochimiques et structurales des nitrures, oxynitrures, carbonitrures ou boronitrures.

Les personnes intéressées par ces Journées et désirant présenter une communication sont priées de prendre contact avant le 1^{er} mars 1975, avec M. Paul Goursat, Université de Limoges, U.E.R. des Sciences, Département de chimie, 123, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges. Tél. : (55) 77.57.15, poste 488.

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Audouin Max, assistant (MM. Levisalles et Agami).
Boutonnet René, docteur 3^e cycle (MM. Cousseins et Védrine).
Chaillot Bernard, assistant (MM. Perret et Couchot).
Ephritikhine Michel, attaché de recherches (MM. Agami et Levisalles).
Mmes Locquette Danielle, chef de travaux E.N.S.A.M. (M. Maréchal et Mlle Devaud).
Thierry Aline, chargée de recherches C.N.R.S. (MM. Perret et Couchot).

Nécrologie

MM. Bruneau Pierre, membre depuis 1908.

Brus Georges, ancien Doyen de la Faculté des sciences de Bordeaux, membre depuis 1922.

Cottin Henri, professeur honoraire de l'U.E.R. des sciences médicales et pharmaceutiques d'Angers; ancien Président de la Section de l'Ouest de la S.C.F.

Hedvall Johan Arvid, membre correspondant de l'Institut, membre d'honneur.

Petrosini Giovanni, de l'Université de Pérouse, membre depuis 1953.

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Bordeaux-Pau

Séance du mardi 16 avril 1974

Présidence : M. P. Hagenmuller.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'Université de Bordeaux I, M. N. Bartlett (Université de Berkeley, Californie) a prononcé la conférence suivante :

Chimie des hauts degrés d'oxydation. Composés des cations des gaz rares, de O_2^+ et $C_6F_6^+$.

Certains hexafluorures de métaux de transition (par exemple PtF_6 et RhF_6) oxydent spontanément l'oxygène moléculaire et le xénon, à température et pression ordinaires ($O_2 + PtF_6 \rightarrow O_2^+PtF_6^-$). Les cations particuliers ainsi produits (comme O_2^+ et XeF^+) peuvent aussi être stabilisés par des dérivés hexafluorés d'éléments autres que ceux de transition, comme AsF_6^- et SbF_6^- . Les sels de O_2^+ , XeF^+ et KrF^+ constituent des oxydants puissants, dont on discutera l'utilité pour produire d'autres espèces particulières à haut degré d'oxydation. Un exemple est la synthèse des sels de $C_6F_6^+$, qui s'effectue avec un bon rendement suivant : $O_2^+AsF_6^- + C_6F_6 \rightarrow C_6F_6^+AsF_6^- + O_2$.

Section de Dijon-Besançon

Réunion du samedi 27 avril 1974

Division de chimie organique

Présidence : M. Cerutti, *Président*.

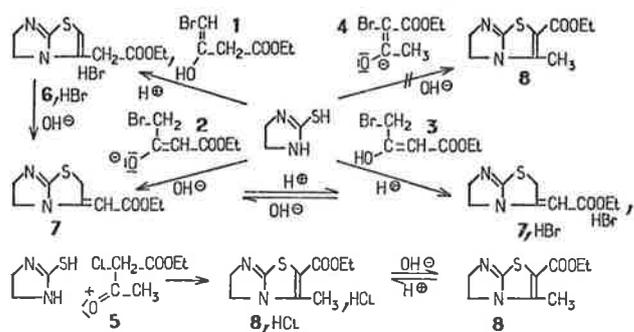
Au cours de cette réunion, les communications suivantes ont été présentées :

Mécanisme des transpositions observées au cours de la condensation d'acétylacétates d'éthyle α - et ω -halogénés avec l'éthylène-thiourée,
par MM. J. F. Robert et J. J. Panouse.

Selon l'emplacement de l'halogène (α ou ω), sa nature (Cl ou Br) et l'acidité ou l'alcalinité du milieu, la réaction de condensation entre l'éthylène-thiourée et un dérivé halogéné de l'acétylacétate d'éthyle évolue différemment.

Ainsi, l' ω -bromoacétylacétate d'éthyle réagit sous les formes tautomères énoliques 1 en milieu acide, 2 en milieu alcalin et conduit respectivement à (6, HBr) et 7 après condensation avec l'éthylène-thiourée. De même, l'ester α -bromé existe sous une forme énolique 3 en milieu acide et conduit à (7, HBr), alors qu'en milieu alcalin il n'est

pas réactionnel, ce qu'on interprète en admettant qu'il prend la forme énolique 4 à halogène vinylique. En revanche, l' α -chloroacétalacétate d'éthyle réagit sous sa forme cétonique 5 quel que soit le milieu et conduit à (8, HBr) en milieu acide et 8 en milieu alcalin à froid. (6, HBr) traité par une base (NH_3) conduit à 7. La formation de 7 et (7, HBr) peut être expliquée par la stabilité de dérivés pentagonaux à liaison insaturée extracyclique pour des raisons de contraintes stériques (I-Strain de Brown).



(Laboratoire de chimie pharmaceutique, U.E.R. Bio-Médicale, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Besançon).

Les facteurs influençant la migration en chromatographie sur couche mince des chloro et nitro phénols, par Mlle C. Guinchard, MM. T. T. Truong, J. D. Masson et J. J. Panouse.

Les auteurs avaient étudié les conditions de séparation en chromatographie sur couche mince de dinitro 2,4-phénylhydrazones d'aldéhydes et cétones, en fonction de l'humidité à l'aide d'une cuve VARIO KS CAMAG*. Ils rapportent dans le présent travail le comportement chromatographique des dérivés nitrés et chlorés des phénols, molécules plus polaires.

Quand on les analyse à l'aide du même appareil, les nitro phénols migrent apparemment en fonction inverse de la mobilité de leur hydrogène à l'exception des dérivés substitués en ortho, où les phénomènes de chélation interviennent pour empêcher l'adsorption sur le support.

Les chloro phénols obéissent aux mêmes règles, mais l'influence de la mobilité des protons et celle de la chélation apparaissent moins marquées.

Les R_f sont donc dans une certaine mesure sous l'influence des perturbations électroniques et stériques engendrées par les groupements nitrés et chlorés.

L'humidité semble pour cette série n'avoir qu'une faible influence sur les R_f , sauf pour des teneurs en eau relativement élevées; ceci tend à prouver que les phénomènes d'adsorption sont prédominants pour des molécules très polaires du type de celles étudiées ici.

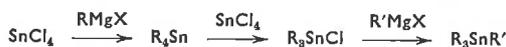
L'influence de l'humidité sur le développement des chromatogrammes en C.C.M. a donc beaucoup moins d'importance, en pratique courante, pour la séparation des composés fortement polaires que sont les phénols que pour la séparation de dinitro-2,4 phénylhydrazones.

* Mlle A. Quenot, MM. J. D. Masson, T. T. Truong et J. J. Panouse, L'actualité chimique, Soc. Chim. de France, avril 1974, n° 4, p. 75.

(Laboratoire de chimie pharmaceutique, U.E.R. Bio-médicale, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Besançon).

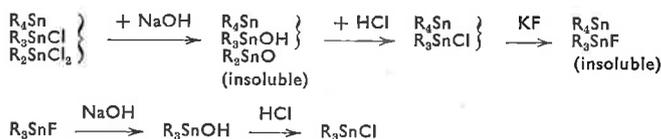
Action du chlorure de nitrosyle sur quelques triaryl ou trialkyl-stannanes à chaîne éthylénique, par MM. B. Trimaille et R. Perrot.

Cherchant à préparer les composés du type $\text{R}_3\text{SnR}'$ avec $\text{R} = n\text{C}_4\text{H}_9$, $n\text{C}_3\text{H}_7$, C_6H_5 , $\text{R}' =$ allyle, vinyle, styryle, cinnamyle, nous avons suivi la filiation



Les produits obtenus par cette méthode ne sont pas purs (contrôle systématique C.P.G.) et ne peuvent être purifiés par distillation ni même par rectification sur colonne à bande tournante. On les purifie par méthode chimique.

R_3SnCl , souillé de R_4Sn et R_2SnCl_2 est traité en solution étherée de la manière suivante (méthode dérivée de celle de Lesbre et de celle citée par Pascal)



$\text{R}_3\text{SnR}'$ contient toujours des quantités importantes de R_3SnCl qui n'a pas réagi. On élimine ce chlorure en traitant la solution étherée

L'Actualité Chimique - Février 1975

du mélange par une solution aqueuse de KF à 25% qui précipite R_3SnF .

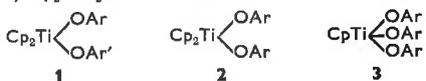
L'étude de l'action du chlorure de nitrosyle sur le tributyl allyl étain, le tripropyl allyl étain, le triphényl allyl étain et le triphényl vinyl étain indique la prédominance très marquée d'une réaction de coupure de la molécule entre l'atome d'étain et le radical éthylénique, réaction qui fournit entre 70 et 90% de R_3SnCl .

La possibilité d'une réaction d'addition conduisant à la formation d'une très faible quantité de dérivé chloronitré n'est pas exclue mais reste encore hypothétique.

(Laboratoire de chimie générale, 32, rue Mégevand, 25030 Besançon Cedex).

Synthèse des di- π -dicyclopentadiényles di- σ -diaryloxy titanes mixtes et sélectivité du déplacement des ligandes σ , par MM. J. Besançon, M. Colette et F. Huq.

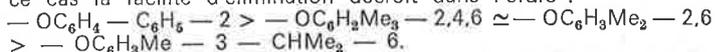
On accède à des structures du type 1 selon les trois voies :



ArOH ou Ar'OH; $\text{HOC}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_5$ -2; $\text{HOC}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ -2,4,6; $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -2,6; $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{Me}$ -3 CHMe-6.

Quel que soit le mode expérimental utilisé il se forme toujours concurremment des produits de « symétrisation » du type 2 et dans certains cas (ArOH = 2,4,6-triméthylphénol, 2,6-diméthylphénol) des produits de trisubstitution 3.

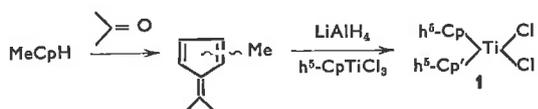
Au départ des structures 2 on peut substituer sélectivement un seul groupe OAr par un atome de chlore par addition lente d'une solution d'acide chlorhydrique en milieu benzénique. Il est également possible de faire une monosubstitution sélective sur les dérivés 1 et dans ce cas la facilité d'élimination décroît dans l'ordre :



(Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences M.I.P.C., 6, boulevard Gabriel, Dijon).

Chiralité plane en série du titanocène : dérivés des 2,6,6- et 3,6,6-triméthylfulvènes, par MM. J. Besançon, S. Top et J. Tirouflet.

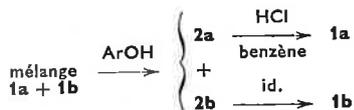
Au départ du méthylcyclopentadiène technique (MeCpH) on accède théoriquement à deux dichlorures de titanocène 1a et 1b selon :



1a : $\text{h}^5\text{-Cp}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -2 CHMe-1; 1b : $\text{h}^5\text{-Cp}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}$ -3 CHMe-2-1.

Des résultats préliminaires (J. organometal. Chem., 1973, 54, C 13) signalaient la présence d'un seul isomère.

Les deux dichlorures 1a et 1b ont pu être isolés après transformation préalable en dérivés diaryloxy 2a et 2b, séparation chromatographique et régénération selon :



Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'*o*-chlorophénol. On isole finalement deux dichlorures F 210° et F 157°.

Avec le diméthyl-2,6 phénol, une monosubstitution conduit à deux couples de diastéréoisomères $\text{h}^5 - \text{Cp} \text{ h}^5 - \text{Cp}' \text{ Ti}(\text{Cl})\text{OAr}$. Les composantes de chacun des couples redonnent respectivement 1a et 1b.

Ces résultats apportent des modèles nouveaux pour l'étude de la diastéréoisométrie et de l'énantiométrie dans les complexes pseudo-tétrahédriques chiraux du titane (J. organometal. Chem., 1974, 69, C 7), mais ils posent le problème de l'identification des deux isomères 1a et 1b et de tous les composés qui en dérivent.

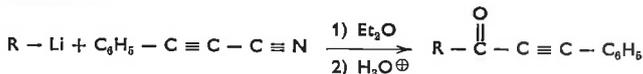
(Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences M.I.P.C., 6, boulevard Gabriel, Dijon).

Préparation de cétones α -acétyléniques par deux nouvelles voies d'accès : 1° à partir du phénylpropionitrile, 2° à partir du cyanure de benzoyle, par MM. B. Grosjean et P.-L. Compagnon.

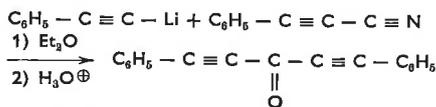
La condensation d'un organolithien ou d'un acétylure lithien avec le phénylpropionitrile (réactions 1 et 2) dans l'éther diéthylique,

à basse température, donnent les ynones correspondantes avec des rendements atteignant 50 % ; dans tous les cas étudiés, l'organolithien R — Li provoque en outre le clivage du phénylpropionitrile avec formation du phénylacétylène et du nitrile R — C ≡ N (réaction 3). La condensation d'un acétylure lithien avec le cyanure de benzoyle à basse température dans l'éther diéthylique conduit aux cétones α-acétyléniques (réaction 4). Les rendements dépendent de la structure de l'acétylénique, ainsi avec le phénylacétylure, il atteint 61 %, alors que le *p*-méthoxyphénoxypropyne est clivé en *p*-méthoxyphénate lequel réagit partiellement sur le cyanure de benzoyle livrant le benzoate correspondant.

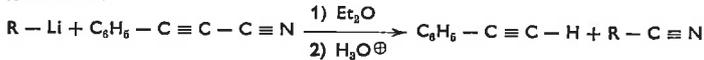
Réaction 1 :



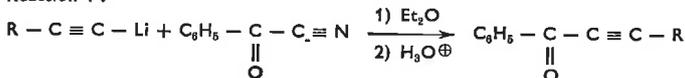
Réaction 2 :



Réaction 3 :



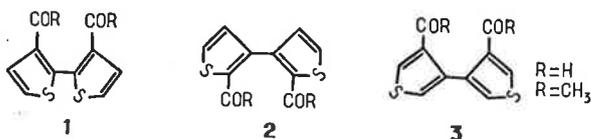
Réaction 4 :



(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, boulevard Jeanne-d'Arc, 21000 Dijon).

Synthèse et étude polarographique de dérivés dicarbonylés des bithiényles, par MM. J. P. Bourgogne, J. M. Meunier et M. Person.

Les dérivés 1, 2, 3



des bithiényl-3,3' et bithiényl-2,2' ont été préparés par l'intermédiaire d'organo-lithiens à partir, soit de bithiényles halogénés ou non, soit de thiophènes initialement porteurs de la fonction carbonyle.

Le comportement électrochimique de ces dérivés ainsi que celui du diformyl-5,5' bithiényl-2,2' (4) ont été étudiés et comparés à celui du formyl-5 bithiényl-2,2', des formyl-2 et -3 thiophènes et du diformyl-2,2' biphényle (5).

On a montré en particulier qu'en milieu acide, le premier stade de la réduction de 1, 2, 3, 4, et 5 correspond à la fixation de 2 F pour donner un biradical qui peut se transformer soit en un « aldéhyde-alcool », soit subir une dimérisation inter ou intra moléculaire. On a pu dans le cas de 3 et 5 isoler les produits de réduction et montrer qu'il s'agit de « pinacols internes ».

D'autre part, on constate que la présence d'un groupement thiényl considéré comme substituant, favorise la réduction du formyl ou acétyl thiophène. L'effet est plus marqué pour les bithiényl-2,2', c'est également pour ces dérivés que les biradicaux formés après transfert de 2 F sont les plus stables.

(Laboratoire de chimie analytique et appliquée, Faculté des Sciences « Mirande », Dijon).

Oxydations électrochimiques indirectes en série benzénique et hétérocyclique, par MM. B. Guyot, J. M. Meunier et M. Person.

On examine les possibilités d'application en séries aromatique et hétérocyclique, des techniques d'électrooxydation par voie indirecte. Une étude des courbes $i = f(E)$ sur diverses électrodes (platine, plomb, carbone vitreux) et dans les milieux de nature et d'acidité différentes a permis de déterminer les conditions optimales d'obtention par électrolyse de Ce^{++++} , Co^{+++} , Mn^{+++} , Tl^{+++} dont on a examiné et comparé les propriétés oxydantes pour la transformation $ArCH_3 \rightarrow ArCHO$ (Ar représente un reste aromatique ou hétérocyclique éventuellement monosubstitué). La réaction s'arrête toujours au stade aldéhyde et une étude systématique a montré que les rendements sont généralement bons (sauf lorsqu'on utilise Co^{+++} ou lorsque Ar est un reste pyridinique). Dans certains cas (nitro-3 méthyl-2 thiophène et *m*-méthoxytoluène par exemple), la méthode s'est révélée particulièrement intéressante pour l'obtention du dérivé carbonylé à partir du dérivé méthylé. La présence d'un substituant sur Ar quelles que soient sa nature ou sa position a peu d'effets sur le rendement de la réaction sauf lorsqu'il s'agit d'un groupement carbonyle en ortho du groupement méthyle ; nous n'avons pas dans ce cas observé la réaction d'oxydation.

On a également entrepris l'étude de la réaction d'oxydation des cétones α,β-éthyléniques par les ions Tl^{+++} . Les premiers résultats semblent indiquer que l'on puisse ainsi obtenir facilement des dicétones hétérocycliques dissymétriques.

(Laboratoire de chimie analytique et appliquée, Faculté des Sciences « Mirande », Dijon).

Division de chimie minérale

Présidence : M. Colson, Secrétaire.

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

Le composé de stœchiométrie $TiO_2, 2 POCl_3$: son obtention à partir de divers dérivés de $TiCl_4$, par MM. B. Viard, J. Amaudrut et C. Devin.

Le composé $TiO_2, 2 POCl_3$ peut être obtenu, soit par action de $POCl_3$ en excès sur $TiCl_4(CH_3COO)_2$, soit par décomposition thermique de $[TiCl_3PO_2Cl_2, POCl_3]_n$ entre 110 et 250 °C.

Ce dernier est obtenu par action de $POCl_3$ en excès sur $TiOCl_2$, ou sur $TiCl_3CH_3COO$, CH_3COCl préparé à partir de CH_3COCl et de $TiOCl_2$, ou encore sur le composé $TiCl_3CH_3COO$.

Par chauffage au-dessus de 650 °C, $TiO_2, 2 POCl_3$ se décompose et le résidu est constitué par TiP_2O_7 .

En nous appuyant sur l'étude des spectres d'absorption infrarouge des substances obtenues sur les résultats des travaux de Dehnicke* et sur les structures connues des composés :

$[TiCl_4, POCl_3]_2$, $TiCl_4, 2 POCl_3$, $SnCl_4, 2 POCl_3$ et $[SnCl_3PO_2Cl_2, POCl_3]_2$

nous sommes amenés à considérer que $TiO_2, 2 POCl_3$ correspondrait à $[TiOCl_3PO_2Cl_2, POCl_3]_n$ plutôt qu'à $TiCl_2(PO_2Cl_2)_2$ que $TiCl_3CH_3COO, CH_3COCl$ serait analogue à $[TiCl_3PO_2Cl_2, POCl_3]_2$, une comparaison pouvant être établie entre $CH_3COO_2^-$ et PO_2Cl^- d'une part et entre CH_3COCl et $POCl_3$ d'autre part.

$TiCl_3CH_3COO$ dérive du composé précédent par élimination de chlorure d'acétyle. La coordinence 6 pour l'élément titane est assurée dans ce produit par des ponts chlore.

* K. Dehnicke et R. Schmitt, Z. anorg. allg. Chem., 1968, 358, 1. (Laboratoire de chimie générale 1^{er} Cycle, La Bouloie, Route de Gray, 25030 Besançon Cedex).

Disparition de l'effet Smith-Topley, soit par diminution de la température, soit par addition de gaz inerte, par MM. G. Bertrand, M. Lallemand et Mme G. Watelle.

Nous avons montré précédemment (1) que l'effet Smith-Topley, ralentissement de la vitesse de déshydratation sous basse pression de vapeur d'eau, apparaît d'une manière systématique et que son amplitude en pression et en vitesse augmente avec la température. L'examen des interprétations proposées antérieurement sont incompatibles avec ces faits expérimentaux, puisqu'elles laissent prévoir que le phénomène au contraire s'estompe puis disparaît par augmentation de la température.

Pensant que l'origine était à rechercher dans la contribution des transferts de chaleur et de matière (que généralement on considère négligeables), nous avons réalisé des expériences en présence d'une pression partielle d'un gaz inerte meilleur conducteur thermique que la vapeur d'eau seule : l'hydrogène ou l'air. Elles montrent que l'addition de ces gaz en quantité suffisante diminue progressivement l'effet Smith-Topley tout en augmentant la vitesse de départ de l'eau de l'hydrate (à pression partielle de vapeur d'eau constante).

Ces résultats montrent que les courbes $v(P)_T$ expérimentales à effet Smith-Topley réalisées sous la seule pression de vapeur d'eau ne sont pas, en fait, des courbes isothermes. L'introduction de gaz permet d'améliorer les échanges thermiques et l'anomalie disparaît. En conséquence, ceci prouve la nécessité d'un modèle faisant intervenir en priorité les processus physiques. (Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, U.E.R. M.I.P.C., Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon L.A. 23).

(1) Actualité Chimique, 1973, n° 5, p. 87.

Réduction par l'hydrogène d'oxydes spinelles de chrome et de cobalt, par MM. P. Braconni et L. C. Dufour.

Les spinelles $Co^{2+}[Cr_2^{3+}]_xBO_4^{2-}$ (S 1) et $Co^{2+}[Cr_2^{3+}Co_2^{3+}]_xBO_4^{2-}$ (S 2) (où $x = 0,448$) sont réduits dans l'hydrogène ($P_{H_2} = 50$ torr). La réduction des x ions Co_2^{3+} (octaédriques) en Co^{2+} dans S 2 (paramètre cristallin $a = 8,281$ Å) est possible à $t > 550$ °C, et implique la réduction simultanée d'une fraction ($x/2$) des ions Co^{2+} tétraédriques à l'état métallique, la formation de x molécules d'eau et une augmentation progressive du paramètre de la matrice spinelle jusqu'à $a = 8,320$ Å, correspondant à une nouvelle distribution cationique (anormale) : $Co^{2+}_{x/2}[Cr_2^{3+}Co_2^{3+}]_xBO_4^{2-}$. A plus haute température, les ions Co^{2+} se réduisent en cobalt métallique et la matrice se réarrange en chromite : $Co^{2+}[Cr_2^{3+}]_xBO_4^{2-}$.

Le mécanisme de la réduction du chromite stœchiométrique S_1 en $Co - cfc$ et $Cr_2O_3 - \alpha$ est interprété en termes de diffusion d'ions Co^{2+} et de réarrangements d'ions Cr^{3+} irréductibles dans une couche interfaciale d'épaisseur limitée, par l'intermédiaire d'une structure spinelle instable du type $Cr_2O_3 - \gamma$: $Cr^{3+}[Cr_6^{3+} \square_{1/6}]B_2O_4^{2-}$. L'oxyde $Cr_2O_3 - \alpha$, en présence de $Co - cfc$, est partiellement réductible dès $750^\circ C$, avec formation de solution solide $Co - Cr$ cfc, jusqu'à un taux correspondant à la saturation de cet alliage (à la température considérée) et avec une vitesse proportionnelle à l'écart à cette saturation.

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, L.A. 23, Département B, Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon).

Étude cinétique et morphologique de la sulfuration de quelques oxydes de tungstène et de molybdène par le sulfure d'hydrogène, par MM. J.-C. Gautherin et J.-C. Colson.

La structure des phases initiales et finales formées au cours de la sulfuration des oxydes de tungstène et de molybdène par le sulfure d'hydrogène fixe les mécanismes réactionnels de ces réactions.

Pour le trioxyde de tungstène et le dioxyde de molybdène, l'absence de contraintes mécaniques liée à l'expansion et les structures compactes des oxydes conduit directement à la formation d'une couche de disulfure protectrice. La vitesse de réaction est fixée par la diffusion des ions oxygène et métal dans la couche de sulfure. Les courbes de marche de réaction sont paraboliques.

Pour le trioxyde de molybdène on observe la formation successive de dioxyde et de disulfure. La vitesse d'épaississement de la couche mixte suit une loi parabolique qui traduit une diffusion des gaz réactionnels suivant des trajets parallèles aux plans (100).

(Laboratoire de Recherche sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences de Mirande, Université de Dijon, 21000 Dijon L.A. 23).

Réactivité de monocristaux d'oxyde de nickel dans l'hydrogène entre 200 et $300^\circ C$, par MM. B. de Rosa et L.-C. Dufour.

Ce travail porte sur l'étude du déplacement de l'interphase $NiO - Ni$ au moyen de la microscopie électronique à balayage. Les monocristaux fabriqués selon la méthode de Verneuil ne subissent aucun traitement préalable : la formation d'une couche mince continue de nickel sur de tels cristaux est très rapide dans les conditions choisies ce qui favorise l'étude du déplacement de l'interphase, par mesure directe de l'épaisseur de la couche formée après clivage du cristal partiellement réduit; cette vitesse, selon $[hkl]$ est constante à P et T donnée et indépendante de l'orientation des faces initiales pour $[100]$ et $[111]$; la valeur de l'énergie d'activation (28 Kcal/mole) est voisine de celle que d'autres auteurs et nous-mêmes ont calculée à partir des mesures gravimétriques, avec une discontinuité très bien marquée à la température de Néel de NiO . Après extraction chimique du métal, la matrice d'oxyde révèle des figures géométriques orientées prouvant l'existence de contraintes assez régulièrement disposées; le métal peut donc être extrait de la matrice sous forme discontinue en relaxant des contraintes mécaniques créées et le phénomène fixerait la taille des grains de la nouvelle phase avant son éventuel frittage.

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides associé au C.N.R.S., Département B, Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon).

Étude cinétique des régimes mixtes de sulfuration de l'argent par le soufre vapeur à basse pression et le sulfure d'hydrogène, par MM. M. Lambertin et J.-C. Colson.

La vitesse de sulfuration de l'argent en poudre est fixée dans les deux domaines de températures et pressions explorés par deux étapes : étape interfaciale externe et diffusion des ions argent dans le sulfure. La variation de la valeur des énergies d'activation expérimentales de chacune de ces étapes en fonction de l'agent sulfurant peut s'expliquer en considérant l'expression de la vitesse établie en tenant compte de toutes les étapes de la réaction. Une justification des divergences entre les résultats des divers auteurs est proposée.

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences de Mirande, 21000 Dijon L.A. 23).

Étude de la cinétique et des mécanismes de sulfuration d'alliages $pe - Cr - Al$, par M. Podhorodecki et Mme Wedrychowska.

Le présent travail est relatif à l'étude de la cinétique et des mécanismes de sulfuration d'alliages $Fe - Cr - Al$ par la vapeur de soufre sous une pression de 1 atmosphère. La teneur en chrome de l'alliage était constante et égale à 20% , tandis que la teneur en aluminium était fixée à différentes valeurs allant de 0 à 20% .

Quelle que soit la composition de l'alliage et la température de réaction, la sulfuration suit la loi parabolique.

Les produits de réaction se divisent en deux couches définies par leur composition chimique :

— la couche externe est composée essentiellement de pyrrhotine $Fe_{1-m}S$. Cette couche est compacte,

— la couche interne se compose de pyrrhotine $Fe_{1-m}S$, de sulfure de chrome Cr_3S_4 , de $FeCr_2S_4$ et de Al_2S_3 .

(École des Mines et Métallurgie, Institut de Cracovie, Pologne).

Présentation de quelques variétés de dioxyde de vanadium, par MM. F. Théobald et J. Bernard.

En dehors des deux variétés bien connues de dioxyde de vanadium rutile et monoclinique, on rencontre une (ou deux) phases intermédiaires ayant une composition très voisine de VO_2 lorsqu'on ajoute des traces de cations étrangers tels que Al , Cr , Fe ou lorsqu'on crée des défauts (réf. 1 à 5). Nous obtenons la même phase en présence de l'élément S en chauffant en tube scellé de silice des mélanges de dioxyde de vanadium amorphe et d'acide sulfurique ou des solutions aqueuses de sulfate de vanadyle hydraté $VOSO_4 \cdot nH_2O$ à $270^\circ C$.

Une phase $VO_2(B)$ très différente est obtenue en réduisant V_2O_5 par l'hydrogène (6, 7) au-dessous de 400° . La structure peut être expliquée en employant un « cisaillement cristallographique » du même genre que celui qui a été utilisé par Gillis (8) pour expliquer le passage de V_2O_2 à V_2O_{13} , mais en donnant un « coup de ciseaux » tous les 2 octaèdres au lieu d'un coup tous les 3 octaèdres. On obtient alors une maille dont les paramètres $a = 12,03 \text{ \AA}$; $b = 3,693$; $c = 6,42$; $\beta = 106,6^\circ$ permettent d'indexer tout le diagramme de poudre. Le groupe spatial est $C2/m$ (comme pour V_6O_{13}). Bien que ce résultat n'ait pas été obtenu sur un monocristal, il est étayé par de nombreux arguments : diffraction électronique ($a_{010}^* = 1/11,68 \text{ \AA}$, $b_{010}^* = 1/3,69 \text{ \AA}$, $\gamma_{010}^* = 90^\circ$); plan de clivage (parallèle à xOy); largeur des raies d'indices 001 , 002 , 003 ; ressemblance chimique avec V_2O_{13} (on peut imaginer une relation topotactique selon le plan xOy).

L'oxyde $VO_2(B)$ donne par traitement hydrothermal en tube de silice entre 220 et $310^\circ C$ une sixième phase $VO_2(A)$ (7) dont le diagramme de poudre peut être indexé avec une maille quadratique : $a = 7,68 \text{ \AA}$, $c = 11,9 \text{ \AA}$ (paramètres observés en diffraction électronique).

Enfin l'oxyde VO_2 amorphe obtenu en calcinant l'hydrate $VO_2 \cdot H_2O$ sous vide est très réactif ($150 \text{ m}^2/\text{g}$); il permet de préparer $VO_2 \cdot xSO_3$ ($1,5 < x < 2$) (9).

(1) P. Hagenmuller, J. Galy et J. Darriet, *C.R. Acad. Sciences*, 1966, 262, 99-102.

(2) J. Umeda et coll., *J. Phys. Soc. Japan*, 1966, 21, 1461-1462.

(3) J. W. Pierce et J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 1972, B 5, p. 4104.

(4) J. Marezio et coll., *Ibid.*, p. 2541.

(5) B. L. Chamberland, *J. Solid State Chem.*, 1973, 7, 377-384.

voir aussi les références citées dans les articles 3, 4 et 5.

(6) Archer et coll., *Nature*, 1954, 174 (4433), 754-755.

(7) F. Théobald et J. Bernard, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, 268 C, 60-63.

(8) E. Gillis, *Ibid.*, 1964, 258, 4765.

(9) R. Mercier, M. Tachez et F. Théobald, *Ibid.*, 1973, 276 C, 1275.

Section de Lyon

Séance du jeudi 17 janvier 1974

Présidence : M. S. Teichner.

Au cours de cette réunion, M. E. G. Petersen (Berkeley, U.S.A.) a présenté la conférence suivante :
Deactivation mechanistic studies in a diffusion reacto.

Séance du vendredi 25 janvier 1974

Présidence : M. J. Huet.

Au cours de cette réunion, Mme J. Seyden-Penne (C.N.R.S., Thiais) a présenté la conférence suivante :
Réactivité ambivalente des α -énones.

Séance du jeudi 14 février 1974

Présidence : Mlle D. Gautheron.

Au cours de cette réunion, M. Y. Boulanger (Université de Strasbourg) a présenté la conférence suivante :
Acquisitions récentes en biologie moléculaire.

Séance du jeudi 14 février 1974

Présidence : M. A. Laurent.

Au cours de cette réunion, M. Foucaud (Université de Rennes) a présenté la conférence suivante :
Synthèse et propriétés de N-imidyl-aziridines.

Séance du vendredi 15 février 1974

Présidence : M. A. Laurent.

Au cours de cette réunion, M. Bruylants (Académie Royale de Belgique) a présenté la conférence suivante :
Solidarité fonctionnelle, corrélations réactivité-structure et mécanisme de réaction en chimie organique.

Séance du vendredi 8 mars 1974

Présidence : M. J. Gore

Au cours de cette réunion, M. J. Normant (Université Paris VI) a présenté la conférence suivante :
Quelques emplois des vinylcuivres et alcynylcuivres en synthèse.

Séance du vendredi 15 mars 1974

Présidence : M. V. Mathieu.

Au cours de cette réunion, M. J. Fraissard (Université Paris VI) a présenté la conférence suivante :
Application de la R.M.N. à l'étude des phénomènes de surface.

Séance du jeudi 21 mars 1974

Présidence : M. A. Laurent

Au cours de cette réunion, M. Martino (Université Paul-Sabatier, Toulouse) a présenté la conférence suivante :
Insertion de l'azote dans les aziridines secondaires.

Séance du mercredi 24 avril 1974

Présidence : M. A. Laurent

Au cours de cette réunion, M. M. Raban (Wayne State University) a présenté la conférence suivante :
Utilité de la spectroscopie R.M.N. dans les études stéréochimiques.

Séance du lundi 13 mai 1974

Présidence : M. A. Laurent

Au cours de cette réunion, M. Stevens (Southampton) a présenté la conférence suivante :
Formation et réaction de carbènes.

Séance du lundi 20 mai 1974

Présidence : M. G. Descotes

Au cours de cette réunion, M. J. Lessard (Université de Sherbrooke, Canada) a présenté la conférence suivante :
Addition radicalaire de N-haloamides aux oléfines.

Séance du lundi 27 mai 1974

Présidence : M. J. Gore

Au cours de cette réunion, M. H. Durr (Université de Serrebruck) a présenté la conférence suivante :
Chimie et photochimie des spirènes.

Séance du mercredi 5 juin 1974

Présidence : M. R. Cohen-Adad.

Au cours de cette réunion, M. E. U. Franck (Université de Karlsruhe) a présenté la conférence suivante :
Polar, ionic and metallic fluids at high pressures and temperatures.

Section de Mulhouse

Séance du vendredi 7 juin 1974

Présidence : M. Portes, Président.

Les communications suivantes ont été présentées :

Sur quelques exemples d'interférences en spectrophotométrie d'absorption atomique et leur interprétation,
par P. Strobel*, A. Hatterer.

Les courbes d'interférences en spectrophotométrie d'absorption atomique ont été établies pour les éléments suivants : Cs en présence de Na (à divers pH), Cs en présence de Sr, Sn et Al, Sn en présence

de Cs, Sn et Al, enfin Al en présence de Cs, Sr et Sn. L'utilisation de divers types de flamme met en évidence diverses influences de la température.

L'interprétation fait intervenir principalement les équilibres d'ionisation et d'association dans les flammes, ainsi que les propriétés physiques des solutions (pour les fortes concentrations en élément perturbant).
(Laboratoire de chimie minérale appliquée, École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse).

Nouvelle synthèse de nitriles à partir d'aldéhydes,
par C. Fizet* et J. Streith.

La condensation de l'acide hydroxylamine-*o*-sulfonique [NH—O—SO₃H] sur les aldéhydes, suivie d'élimination d'acide sulfurique, conduit à la formation des nitriles correspondants. Cette nouvelle synthèse a l'avantage sur les autres méthodes connues (celles basées sur la déshydratation des oximes par exemple), de se dérouler dans des conditions de température plus douces (20 à 40 °C, éventuellement 70 °C), malgré des temps de réaction très courts (15 à 60'). Elle est applicable aux aldéhydes aliphatiques et aromatiques.

D'autre part, certains nitriles peu accessibles par la méthode des oximes, ont pu être préparés avec de bons rendements.
(Laboratoire de photochimie organique, associé au C.N.R.S. (L.A. 135), École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 68093 Mulhouse Cedex).

Étude des interactions entre un coke et un brai. Influence de la texture du coke,
par J. Lahaye et J.-P. Aubert.

Le graphite artificiel est généralement préparé par traitement à haute température d'un mélange de coke et de brai. Le mélange est réalisé à une température voisine de 160 °C et il apparaît que les caractéristiques finales du graphite dépendent notablement des interactions coke-brai à la température du mélange. Au cours de notre étude, nous avons établi l'influence de la texture des coques sur leur mouillabilité.

Nous avons mesuré l'angle de contact apparent θ_a du brai utilisé sur les coques étudiés, c'est-à-dire l'angle de contact qui résulte des interactions entre le brai et le coke, et entre le brai et l'air emprisonné dans la porosité du solide. D'autre part, l'angle réel θ_r du brai sur le coke, c'est-à-dire l'angle de contact du brai sur le coke supposé lisse, a été déterminé par une méthode indirecte.

La comparaison des valeurs de θ_a et de θ_r a permis de montrer que, conformément à la description thermodynamique des phénomènes, la mouillabilité d'un coke par le brai est fortement réduite lorsque l'interface brai-air est grande.

(Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides, 24, avenue du Président-Kennedy, 68200 Mulhouse).

Section de Strasbourg

Séance du vendredi 15 mars 1974

Présidence : Mme Brini, Présidente.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'Institut de chimie de Strasbourg, les communications suivantes ont été présentées :

L'utilisation des cryptates en polymérisation anionique,
par B. Kaempf (1), S. Boileau (2) et F. Schue (3).

L'emploi d'agents macrohétérocycliques, synthétisés par J. M. Lehn permet l'amorçage de la polymérisation anionique de monomères vinyliques, diéniques et hétérocycliques par les métaux alcalins les hydrocarbures polycycliques et les sels correspondants. Ces dérivés macrohétérocycliques possèdent des propriétés de complexation remarquables vis-à-vis des cations métalliques des groupes I et II de la classification périodique. Il en résulte la formation d'espèces ioniques très réactives. Il a été étudié l'influence de l'addition de tels agents complexants à des systèmes qui, habituellement, ne provoquent pas ou peu l'amorçage de la polymérisation anionique de certains monomères et notamment dans des milieux de faible constante diélectrique.

(1) *Techmaton, 26 A, rue Jean-Mieg, 68100 Mulhouse.*

(2) *Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université de Paris VI, 75230 Paris Cedex 05.*

(3) *Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université de Montpellier, 34060.*

Synthèse et réactivité de complexes nitrosyles du nickel,
par Bernard Munchenbach et Jean Dehand.

Nous avons étudié la réactivité des complexes Ni(Pφ₃)₂NOX (X = Cl, Br, I) vis-à-vis de différents anions carbonylmétallates. Suivant la nature de l'anion, on observe des réactions soit de substitution nucléophile de l'halogène X, soit de redistribution des coordinats autour des centres métalliques.

Nous avons notamment isolé et caractérisé les nouveaux composés nitrosyles bimétalliques : $\text{Ni}(\text{NO})(\text{P}\phi_3)_2\text{Co}(\text{CO})_4$ et $\text{Ni}(\text{NO})(\text{P}\phi_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$.
(Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg).

Synthèse et caractérisation de composés polymétalliques,
par Jean-François Nennig et Jean Dehand.

Nous présentons l'action des anions carbonylmétallates $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ et $\text{MoCp}(\text{CO})_3^-$ sur les composés carrés-plans PtL_2Cl_2 et PtAACl_2 avec $\text{L} = \text{PPh}_3$ et $\text{AA} =$ diphos et diars. Elle conduit à la formation de nouveaux composés à liaison métal-métal. Les méthodes spectroscopiques permettent de les classer en plusieurs catégories de clusters homo ou hétéronucléaires polymétalliques. A côté de composés trimétalliques coudés, nous mettons en évidence des entités comportant quatre atomes de métal liés. Dans le cas où le coordinaat est la triphénylphosphine, on observe la rupture de la liaison platine-phosphore.
(Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg).

Étude théorique de l'addition nucléophile sur un carbonyle,
par M. G. Wipff.

Nous avons effectué des calculs SCF — LCAO — MO de type *ab initio* sur la réaction de l'ion H^- avec le formol pour former l'ion méthanolate, considérée comme modèle pour le chemin de réaction dans les additions nucléophiles sur le groupe carbonyle. Nous avons établi quels étaient les changements de géométrie, et les réarrangements de structure électronique en fonction de la coordonnée de réaction. Les effets d'orientation, observés au cours de la réaction, sont à relier aux effets considérés dans la littérature : « orbital steering », « togetherness », « proximity ». Les changements observés dans les géométries calculées peuvent être corrélés avec ceux observés dans les structures cristallines pour l'approche d'un groupe amino vers un groupe carbonyle. Nous avons aussi fait des calculs sur le système formol-ammoniac à une séparation donnée, pour pouvoir établir des comparaisons.
(Laboratoire de chimie organique physique).

Comparaison entre les aspects photophysiques et photochimiques de la photoperoxydation du diphényl-2,5-oxazole,
par J. C. Lecoq et C. Tanielian.

L'étude cinétique de l'extinction de la fluorescence, par l'oxygène, du diphényl-2,5 oxazole (PPO) ainsi que celle de sa photoperoxydation non sensibilisée en solution dans le cyclohexane, permet de montrer la relation existant entre ces deux phénomènes. Les résultats expérimentaux montrent que la formation d'oxygène singulet lors de la réaction photochimique s'effectue par transfert d'énergie à la fois à partir de l'état singulet excité et de l'état triplet du PPO. Un traitement cinétique nous conduit à la détermination de l'efficacité de transition intersystème singulet-triplet : $\phi_{isc} = 0,19$, valeur en accord avec celle obtenue par mesure du rendement quantique de fluorescence.
(Laboratoire de chimie organique appliquée).

Séance du vendredi 21 juin 1974

Présidence : Mme Brini, Présidente.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'Institut de chimie de Strasbourg, les communications suivantes ont été présentées :

Effet de solvant dans la photo-oxydation sensibilisée du diphényl-2,5 oxazole,
par J. C. Lecoq et C. Tanielian.

L'étude systématique de l'influence du solvant et plus exactement de la viscosité et de la constante diélectrique du milieu en série alcoolique, sur les différentes constantes cinétiques constituant

le processus de la photo-oxydation sensibilisée du diphényl-2,5 oxazole, nous a permis de montrer :
Que l'effet était négligeable dans les processus propres à la sensibilisation et à la formation d'oxygène singulet.
Que la constante d'addition de $^1\text{O}_2$ au substrat était par contre reliée par une relation simple, à la constante diélectrique du milieu.
Qu'il était donc possible d'envisager la formation d'un intermédiaire à caractère partiel par transfert de charge entre $^1\text{O}_2$ et le PPO.
(Laboratoire de chimie organique appliquée).

Propriétés adhésives de copolymères triséquencés styrène-isoprène-styrène,
par Guy Meyer, Jean-Michel Widmaier et Jean-Marie Toussaint.

Dans le cadre de nos activités concernant les copolymères séquencés, nous étudions les propriétés adhésives de polymères du type ABA poly(styrène-*b*-isoprène) en fonction de leur masse moléculaire globale et du taux en élastomère. Nous réalisons en général des joints verre sur verre, à simple recouvrement. Le copolymère est utilisé sous forme de film mince, inséré entre les deux plaquettes, puis chauffé à 135 °C sous pression. Lorsque l'ensemble est revenu à la température ordinaire, le joint est fixé entre les mâchoires d'une machine à traction. Par cisaillement à vitesse constante, il est rompu et la valeur de la compression nécessaire à cette rupture est notée. Nous avons dégagé un domaine ($M_{\text{totale}} \sim 40\,000$; % isoprène ~ 30) où il existe un maximum très prononcé, de l'ordre de plus de 100 kg/cm². Par contre, dans une autre zone à fort taux en élastomère, l'adhésion est assez faible (environ 30 kg/cm²). Nous avons réussi à l'améliorer en modifiant par voie chimique la séquence centrale. L'agent de modification qui a donné jusqu'à présent les meilleurs résultats est l'anhydride maléique. Le taux de modification est maintenu bas (quelques %) afin de ne pas altérer les caractéristiques propres du copolymère.
(École d'Application des Hauts Polymères, 4, rue Boussingault 67000 Strasbourg).

A propos de la structure électronique du bicyclo[2.1.1]hexane
par M. Wipff Georges.

Une étude théorique *ab initio* SCF — LCAO — MO du bicyclo[2.1.1]hexane a été effectuée en utilisant une base minimale de fonctions gaussiennes. La structure électronique, la nature des orbitales moléculaires et des liaisons ont été analysées. Le résultat le plus marquant est l'existence d'une forte interaction entre les deux sites en tête de pont, et aussi entre les deux liaisons C — H des ponts méthylène, qui peut être corrélée à réactivité solvolytique beaucoup plus importante en C₅-endo, qu'en C₅-exo. Par ailleurs, on peut mettre en évidence des interactions entre « orbitales de fragments ». Les relations entre structure électronique et propriétés moléculaires (spécialement la tension de cycle) sont discutées.
(Laboratoire de chimie organique physique).

Hydrogénolyse du benzothiophène en présence de masses Fe₂O₃ — Al₂O₃ réduites par l'hydrogène,
par R. Bartsch et C. Tanielian.

Le mécanisme réactionnel de l'hydrogénolyse du benzothiophène ou du dibenzothiophène a été discuté dans un certain nombre de travaux dont les résultats sont souvent contradictoires, notamment au niveau des intermédiaires réactionnels. Nous avons pu mettre en évidence en utilisant une masse de contact Fe₂O₃ — Al₂O₃, d'activité inférieure à celle couramment utilisée (CoO — MoO₃ — Al₂O₃), que l'hydrogénolyse du benzothiophène en éthylbenzène se faisait par l'intermédiaire du styrène. Dans nos conditions expérimentales, la première étape de l'hydrogénolyse est donc bien la rupture des liaisons carbone-soufre et non pas une hydrogénation préalable de la double liaison du noyau thiophénique du benzothiophène (ou d'un noyau benzénique du dibenzothiophène) qui favoriserait l'ouverture de ce cycle. L'étude de la mise en régime des masses Fe₂O₃ — Al₂O₃ et de leur présulfuration par un mélange hydrogène-hydrogène sulfuré permet d'attribuer aux sites sulfurés formés par la réaction d'hydrogénolyse un rôle d'hydrogénation spécifique des doubles liaisons éthyléniques.
(Laboratoire de chimie organique appliquée).

Demandes et offres diverses

A vendre : Chemical Abstracts 1950 à 1959 inclus, volumes reliés avec tables d'auteurs de matières et de formules. Bull. Soc. Chim. 1935-1947 mémoires et documentation ; 1948-1959 mémoires également reliés. Écrire Soc. Chim. n° 213.

Souffleur de verre et mécanicien de lab., 18 ans d'expérience, en chimie, physique, pétrole, soudure verre métal, pyrex, quartz, haut vide. Actuellement au Canada recherche emploi pour France, ou outre-mer de préf., dans lab. de recherche. Écrire Soc. Chim. n° 214.

A vendre :

Un chromatographe en phase gazeuse « Varian Aerograph » N° 1440-10 et un enregistreur « Varian Aerograph » A 25. Appareils en bon état, achetés fin 1972.

Un spectrophotomètre infrarouge « Unicam SP 200 G », acheté en 1966.

A besoin d'une révision générale. Serait cédé à bas prix.

Écrire Soc. Chim. n° 215.

Une bourse (env. 16 500 an, renouvelable) est proposée à étudiant, maître ès science, chimie ou chimie physique, désirant préparer doct. 3^e cycle (photochimie organique). S'adresser : Professeur G. Cauquis, Lab. EOA, C.E.N. Grenoble, B.P. 85, 38041 Grenoble Cedex. Tél. (76) 97.41.11.

Scientifique en chimie et détonique des explosifs d'amorçage et des compositions pyrotechniques d'amorçage, ingénieur âgé de 45 ans, cherche proposition d'emploi intéressant sa spécialité et sa compétence dans Centre de Recherche en pays de langue et d'éducation françaises, dans le cadre de sa progression de carrière. Écrire à M. G. Engerand, 76, rue Lecourbe, 75015 Paris.

Recherche livre : Thermodynamique Chimique par I. Prigogine et R. Defay (Dunod ou Éditions Desoer, Liège). Écrire : M. Gervais, Laboratoire de Chimie, E.N.S., 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.

Ing. Chim. 44 ans, 13 1/2 expér. ds recherche pharmaceutique, Cherche poste responsabilités, laboratoire, documentation, assistance technique. Écrire à Mme Eberlé, 106c, rue Léon-Barbier, 78400 Chatou.

J.F. 25 ans. Maîtrise de biologie, désire emploi dans lab. de recherches. Écrire à Mme F. Le Pesteur, 65, boulevard Pasteur, 94260 Fresnes.

J.F. 23 ans, maîtrise ès-sciences, connaissance anglais, diplôme I.N.T.D., 2^e cycle, cherche emploi documentaliste. Écrire à Mlle C. Berger, 30, rue Louis-Thévenet, 69004 Lyon.

Chimiste 28 ans, lib. O.M., Dr. 3^e cycle (chim. org. Hétérocycles), Anglais. Recherche situation industrie. Écrire à M. Ph. Chauvin, Le Bec-Hellouin, 27800 Brionne.