

**54 Assemblée générale annuelle 1980**

Rapport moral du Président F. Gallais.  
Les lauréats 1980 de la SCF.

**59 Communiqués**

Division Chimie de Coordination : 3<sup>e</sup> Atelier « Photochimie des complexes de coordination », 19 et 20 juin 1980. 4<sup>e</sup> Atelier « Photochimie des complexes de coordination », juin 1981, à Strasbourg.

Division Chimie analytique et chimie des solutions : Groupe de Thermodynamique expérimentale et des solutions, 23-24 octobre 1980.

Division Enseignement de la chimie : Prix de la Division.

*Vient de paraître : un livre indispensable à tous les chimistes*



**LE COMPENDIUM DE LA  
NOMENCLATURE  
EN CHIMIE ANALYTIQUE**

Traduction française du « Compendium of analytical nomenclature » (règles définitives de 1977) publié, en 1978, par la Division de chimie analytique de l'IUPAC.

1 volume de 256 pages édité par la S.C.F.

- Prix pour France, Europe, Afrique du Nord : 300 F. T.T.C.
- Pour les autres pays : 330 F.
- Pour les Membres de la S.C.F. (1 exemplaire par personne physique ou morale) : 180 F. T.T.C.

Adresser les commandes à la **Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris**, accompagnées du règlement par chèque bancaire ou chèque postal (280-28 Paris W) à l'ordre de la Société Chimique de France. Le livre est aussi en vente au siège de la Société.

# Assemblée générale annuelle 1980, à Bordeaux

## Rapport moral du Président F. Gallais

En ouvrant notre cent vingt deuxième Assemblée annuelle, j'ai le douloureux devoir d'évoquer la perte cruelle que notre Société a subie cette année en la personne de son ancien **Président Georges Champetier**. Je ne retracerai pas ici les étapes de sa brillante carrière car le Professeur, le Directeur de l'École de Physique et Chimie de la Ville de Paris, le Directeur du C.N.R.S. et l'Académicien étaient bien connus de tous. Mais, je voudrais rappeler la contribution fondamentale que Georges Champetier a apportée à la recherche car les plus jeunes d'entre nous ne réalisent peut-être pas qu'il fut au nombre de ces quelques précurseurs qui, il y a près de cinquante ans, firent entrer dans la science la notion de macromolécule au prix d'un combat âpre et difficile contre ceux qui ne voulaient connaître que l'état colloïdal.

Partout où il a été amené à travailler, Georges Champetier a fait preuve de qualités humaines exceptionnelles, sa bienveillance, sa générosité sont légendaires et bien rares sont les chimistes qui n'ont pas eu à se louer de son aide à un moment ou à un autre. Sa disparition nous a privé d'un guide, et nous a fait perdre un ami.

\*  
\* \*

La formule qui a présidé à l'organisation de cette Assemblée générale n'est plus tout à fait nouvelle puisqu'elle a déjà été utilisée l'an passé à Nice, mais elle est encore assez jeune pour que je puisse me permettre de rappeler qu'elle consiste à confier, à tour de rôle, la responsabilité scientifique de notre grande réunion annuelle à deux ou trois de nos Divisions. Après les Divisions de Chimie analytique, de Chimie de coordination et de l'Enseignement de la chimie qui ont pris en charge la réunion de Nice, ce sont les Divisions de Chimie organique et de Chimie du solide qui ont bien voulu accepter la responsabilité d'organiser cette Assemblée de Bordeaux. Le choix est d'autant plus heureux que la Chimie organique et la Chimie du solide (sans parler de la Chimie physique) y sont puissamment représentées.

Comme les Divisions qui sont à l'honneur se doivent de réserver, pour l'Assemblée générale, la plus importante de leurs manifestations, il n'y aura pas cette année « de Journées de Chimie organique » et celles-ci qui étaient devenues les « Journées de Palaiseau » sont, pour 1980, les « Journées de Bordeaux ».

Je remercie très vivement les Présidents et les Membres du Bureau des deux Divisions grâce auxquels vous allez pouvoir assister à des journées de Chimie organique et des journées de Chimie du solide qui promettent d'être particulièrement vivantes.

Deux conférences plénières vous seront présentées, l'une par M. François Gros, Membre de l'Académie des Sciences, ici même, à 11 h 30, consacrée au thème « Biologie et génie génétique »; l'autre, jeudi, à 17 h 15, par Sir Nevill Mott, Prix Nobel, consacrée au thème « Physique et chimie, deux sciences différentes mais complémentaires », tandis que vendredi à 9 heures, M. J. J. Turner, de l'Université de Nottingham, parlera de la « Photochimie induite par laser ». Par ailleurs, 5 conférences vous seront présentées dans le cadre des Journées de chimie organique par MM. Ian Fleming (Cambridge), Alain Krief (Namur), H. Lehmkuhl (Mülheim), Fraser Reid (Waterloo, Ontario) et Guy Ourisson (Strasbourg) et 4 dans le cadre des Journées de chimie du solide, par MM. Fitzer (Karlsruhe) D. Gregory (U.S.A.), J. Livage (Paris VI) et G. Villeneuve (Bordeaux).

Enfin, et ce n'est pas le moins important, le programme comporte une vingtaine de communications orales et une centaine de communications par affiches portant, d'une part, sur l'utilisation des organométalliques en synthèse organique ou le rôle de la chimie organique à l'égard des ressources renouvelables et, d'autre part, sur les matériaux composites ou les applications des méthodes spectroscopiques à la caractérisation de la liaison chimique dans les solides.

Comme l'an passé, toutes ces communications font l'objet de résumés déjà imprimés, qui paraîtront ultérieurement dans le *Bulletin* de la Société, résumés suffisamment longs pour que leurs auteurs puissent en faire état dans leur liste de publications.

Je remercie, au nom du Conseil d'Administration, tous ceux qui vont ainsi contribuer à l'intérêt et, je l'espère, au succès de cette manifestation et tout particulièrement les plus jeunes d'entre eux dont nous avons cherché à faciliter l'entrée à la Société Chimique et l'accueil à Bordeaux.

Pour répondre à une question que certains d'entre vous pourraient être amenés à se poser, j'ai, en revanche, le regret de vous informer que cette année nous n'avons pas été à même d'organiser une exposition « Chimie dans la ville », car nous n'avons pas bénéficié, pour ce projet, de l'aide industrielle qui nous aurait été indispensable.

\*  
\* \*

J'en arrive maintenant au Compte rendu traditionnel que je me dois de vous faire en ce qui concerne l'activité morale et matérielle de notre Société.

Dans ses grandes lignes, cette activité est demeurée celle que vous connaissez déjà bien.

- Je citerai, en premier lieu, le renouvellement de la manifestation connue sous le nom de « Horizon 80 », dont il va bien falloir très bientôt changer le titre, et qui est destinée, je le rappelle, à donner, à de futurs ingénieurs chimistes, l'occasion d'entendre certains de leurs aînés, responsables de secteurs industriels importants, afin de recueillir auprès d'eux des renseignements essentiels au sujet de la carrière qui les attend.

La réunion était consacrée cette fois principalement aux 2 thèmes suivants :

- « *L'avenir de la chimie dans l'économie moderne* ».

et

- « *Chimistes, saisissez votre chance* ».

Elle était présidée par M. Billon, Vice-Président de la S.C.F. et animée par MM. Ansart, Président des Associations d'anciens élèves des E.N.S. de chimie, Belmas et Maire de la société Rhône-Poulenc, Bignon du groupe Heurtey, Bohy de C.d.F. Chimie et Derome de l'Union des Industries Chimiques, que nous remercions de leur présence et de leur complaisance en cette circonstance. Elle a été suivie de visites au Salon Mesucora et à l'Exposition de physique.

Nous pensons que, grâce à M. Ducret qui l'a organisée, cette manifestation, qui a réuni une centaine de personnes, a répondu pour sa part à notre souci d'être une Société de chimistes autant qu'une Société de chimie.

- Dans le même esprit, nous avons continué à participer aux activités de la Fédération Française de Chimie, sous la Présidence de M. Horeau, et particulièrement à la grande manifestation organisée en décembre 1979, au Centre Georges Pompidou, pour illustrer et défendre notre discipline, manifestation à laquelle les stagiaires du séminaire « Horizon 80 » ont pu assister.

- Sur le Plan international, nous avons maintenu nos excellentes relations avec les Sociétés chimiques des pays voisins du nôtre : l'Espagne, l'Allemagne, la Suisse en particulier et j'ai grand plaisir à saluer ici Messieurs les Présidents de la Deutsche Chemiker Gesellschaft et de la Real Sociedad Espanola de Quimica qui ont bien voulu accepter notre invitation à se joindre à nous. Nos représentants continuent dans le même temps à participer à certaines « Working parties » de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes. Monsieur Pannetier ayant accepté à cet égard de succéder à Monsieur Brocart qui, après de nombreuses années consacrées au service de l'intérêt général, a souhaité prendre véritablement sa retraite, je les remercie l'un et l'autre pour leur précieux concours.

- Notre politique de publications n'a pas changé.

Le « *Journal of Chemical Research* » continue à recevoir beaucoup de contributions scientifiques et aussi beaucoup d'abonnements, même si le nombre des uns et des autres a légèrement diminué. « *L'actualité chimique* » maintient le nombre de ses abonnés à

environ 3 000. Nous avons essayé d'en améliorer encore la présentation en renouvelant son Comité de rédaction et en distinguant en son sein des responsables sectoriels. Ce nouveau Comité, qui se réunit mensuellement, va certainement donner une impulsion supplémentaire à cette revue.

Enfin, notre « *Bulletin* », avec ses deux parties, conserve à peu près le nombre de ses souscripteurs, à savoir plus de 2 200 dont la moitié d'étrangers.

● En ce qui concerne la vie intérieure de notre Société, des efforts importants ont été accomplis cette année pour moderniser ses structures et ses conditions de fonctionnement.

Nous avons tout d'abord poursuivi et mené à son terme la révision des Statuts que j'avais évoquée l'année dernière.

Une Assemblée générale extraordinaire a eu à prendre connaissance du projet définitif qu'elle a approuvé à une écrasante majorité le 29 avril 1980, se rangeant ainsi à l'avis du Conseil d'administration. Je ne reviens pas sur les innovations essentielles qu'apporteront ces statuts, puisque aussi bien je les ai déjà décrites l'an passé. Je me contenterai de dire que, lorsqu'ils auront été définitivement approuvés dans un délai qui devrait être inférieur à une année, ils donneront à notre Société une structure plus moderne conforme au nouveau statut type.

L'Administration de notre siège social a été également profondément modifiée. Les fonctions de Rédacteur en chef demeurant confiées à M. Ducret, celles de Secrétaire exécutif ont été confiées à M. Perreau et celles de Responsable du Service financier ont été dévolues à Mlle Baum. En même temps, la gestion de la Société a été informatisée et les premiers effets de cette mesure devraient se faire sentir dès la fin de cette année.

En un mot, notre Société a donc subi un « *Aggiornamento* » important et est bien préparée à affronter les tâches difficiles auxquelles elle devra faire face sous la conduite de ses futurs Présidents et tout particulièrement sous celle de celui qui me succédera en 1981 et qui reste à élire puisque M. Fréjacques a dû démissionner pour occuper ses nouvelles fonctions de Directeur de la D.G.R.S.T.

Vous le saviez en effet, et vous ne pouvez plus l'ignorer si vous avez parcouru le Rapport sur les Comptes de l'exercice 1979, notre Société est aux prises avec des difficultés financières se traduisant par un déficit important qui réside avant tout l'insuffisance du nombre de nos adhérents.

La chute très préoccupante de nos effectifs a été enrayerée et une stabilisation a été observée grâce, essentiellement, à l'action de la Société Rhône-Poulenc qui, sous l'impulsion de nos amis Paul et Maire, a recommencé à inscrire chez nous un nombre important de ses ingénieurs.

Cette mesure ne prendra cependant tout son sens que si d'autres industriels suivent cet exemple et c'est pour les y inciter que nous étudions actuellement très sérieusement la possibilité de créer une Division de Chimie industrielle. Car, en dehors d'un accroissement substantiel du nombre de nos membres, on ne peut envisager que des palliatifs à notre situation et craindre que notre Société ne soit plus très longtemps capable de financer les activités qui sont sa raison même d'exister.

Quoiqu'il en soit, je vais vous demander de bien vouloir vous prononcer sur ces Comptes tels qu'ils ont été dressés par notre trésorier M. Poirier et commentés dans le rapport établi par notre Commissaire aux Comptes M. Boullé, que je remercie très vivement tous les deux.

Ces comptes ont naturellement été déjà approuvés par notre Commission des Finances et par notre Conseil d'Administration\*.

Pour compléter ce rapport moral, les Présidents de nos Divisions vont maintenant vous indiquer eux-mêmes quelle a été cette année l'activité de celles-ci.

Ils remettront en même temps leurs distinctions aux lauréats de leurs prix respectifs.

\* Les comptes ont été approuvés à l'unanimité par les participants de l'Assemblée annuelle (sauf 2 abstentions).

Avant de leur donner la parole, je vais avoir le plaisir de remettre personnellement les deux prix généraux de notre Société :

● Le prix Le Bel de coloration organique qui a été attribué à M. Biellmann et le Prix Süe de coloration minérale qui a été décerné à M. Périchon.

## Les lauréats 1980 de la S.C.F

Outre les deux prix généraux le Bel et Süe (5 000 F), le Conseil a décerné 5 prix de 2 000 F correspondants aux cinq Divisions de notre Société.

### Prix Le Bel : M. J.-F. Biellmann



M. J.-F. Biellmann a quarante-cinq ans. Il est Directeur de recherche au C.N.R.S. et Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, dont il est, lui-même issu (1957).

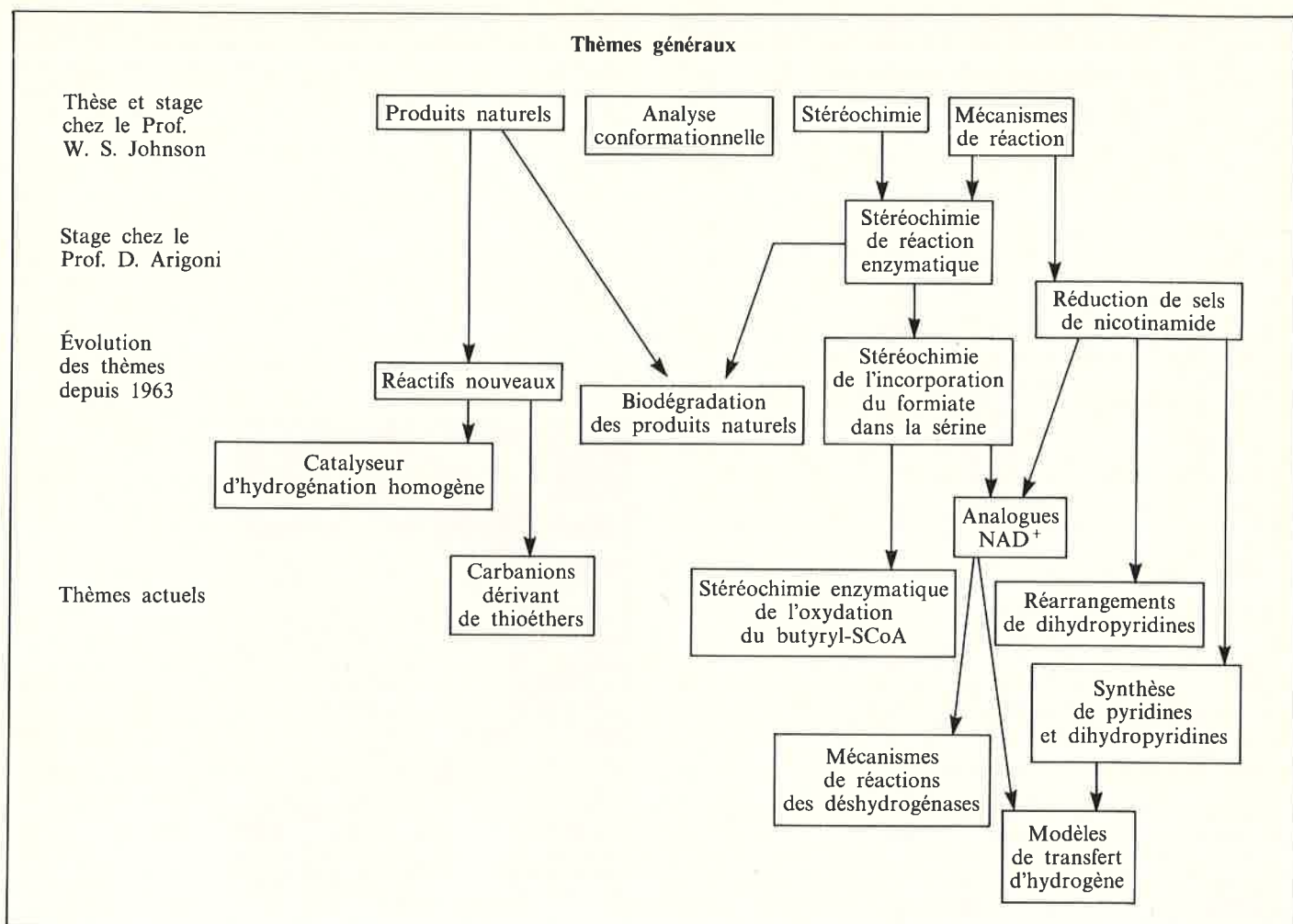
Il était l'un des premiers élèves du Professeur G. Ourisson dans le laboratoire de qui il rentra en 1957. Après une année de stage chez le Prof. W. S. Johnson (1961) et le travail effectué à Strasbourg, il soutint, la même année, une thèse de Doctorat d'État ès-sciences portant sur l'analyse structurale de stéroïdes et de terpènes.

Libéré de ses obligations militaires en 1963, il effectua alors un stage de six mois, à l'École Polytechnique Fédérale de Zürich, chez le Professeur D. Arigoni où il s'initia à la chimie enzymatique. L'œuvre scientifique de J.-F. Biellmann est déjà considérable et d'une fécondité exceptionnelle. En plus de ses travaux d'analyse conformationnelle portant sur des produits naturels complexes, il ajoute des études importantes sur les mécanismes de diverses réactions : par exemple, celle de la réduction de dérivés pyridiniums par le dithionite de sodium, réaction présentant des analogies avec les réactions biologiques faisant intervenir les systèmes NADH, NADPH, etc.

Il est à l'origine de l'utilisation, en synthèse organique, des carbanions formés en  $\alpha$  d'atomes de soufre qui ont permis des synthèses élégantes et efficaces de divers polyènes dont le squalène.

Plus récemment, il s'est attaqué à des problèmes fort complexes de chimie bio-organique liés à l'étude du site actif de systèmes enzymatiques du groupe des acido-déshydrogénases. Ces études difficiles ont conduit J.-F. Biellmann à des applications, en particulier, dans le domaine de la prévention des intoxications par l'absorption ou l'inhalation de méthanol.

Le très bref résumé de travaux qui précède peut être représenté encore par le schéma suivant qui permet de mieux se rendre compte de l'étendue de l'activité scientifique de notre collègue. Cette activité a donné lieu, depuis 1958, à la publication de près de quatre-vingts mémoires dans des revues « dures », sans pratiquement aucune exception. A ces publications, il convient d'ajouter de nombreuses conférences ou communications à des congrès internationaux.



J.-F. Biellmann a, personnellement, dirigé les travaux d'une dizaine de Docteurs d'État ès-sciences, de huit thèses de 3<sup>e</sup> cycle. Une trentaine de collaborateurs se sont succédés dans son laboratoire qui est l'un des joyaux de la couronne strasbourgeoise. Il est rare de trouver, dans une œuvre scientifique, autant de résultats excellents et un éclectisme aussi évident : chimie organique sous tous ses aspects menant à des études rigoureuses de chimie organique biologique.

### Prix Pierre Süe : M. Jacques Périchon



M. Jacques Périchon, âgé de 41 ans, est actuellement Professeur à l'Université Paris-Val-de-Marne. Après ses études à la Faculté des Sciences de Paris, il est devenu, en 1962, sous-chef de travaux à

l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris, dans le service du Professeur Champetier ; sous sa direction et celle de M. Buvet il a préparé sa thèse de Doctorat ès sciences soutenue en 1967. En 1967, également, M. Périchon a été nommé maître-assistant à la Faculté des Sciences de Paris, puis maître de conférences, en 1971, à l'Université Paris-Val-de-Marne, avant d'être titularisé professeur, en 1978.

Outre ses responsabilités d'enseignement à l'Université Paris-Val-de-Marne, M. Périchon y dirige le Laboratoire d'électrochimie organique (10 chercheurs dont 5 Docteurs d'État et 2 techniciens), qui fait partie de l'ERA au CNRS n° 469, conjointement avec le Professeur Buvet.

A partir de 1974, il a orienté les activités de recherche de son laboratoire dans deux directions :

- l'analyse par les méthodes électrochimiques des réactions organiques et minérales dans les solvants organiques (plus particulièrement les éthers).
- l'oxydoréduction électrochimique en milieu aqueux de divers composés organiques.

Ces activités l'ont amené à établir diverses collaborations, tant avec des groupes universitaires qu'avec des groupes industriels (Saft-Leclanché, CdF-Chimie).

Son apport le plus original, du point de vue des résultats de recherche, est incontestablement constitué par l'analyse électrochimique quantitative de la réactivité au sens thermodynamique (c'est-à-dire par la détermination des propriétés basiques, complexantes et rédox) des solutions de réactifs organiques à haut niveau d'énergie : composés organométalliques, acides de Lewis, catalyseurs constitués par des complexes de métaux « zérovalents ». L'aboutissement de ces travaux est une meilleure compréhension de certaines réactions organiques, notamment celles mettant en jeu les dérivés organométalliques, et de tenter de substituer des méthodes électrochimiques aux méthodes chimiques traditionnelles de formation de phases catalytiques.

Les données thermodynamiques ainsi établies, dans le cas de

dérivés organométalliques par exemple, permettent de prévoir de façon quantitative des conditions de métallation et transmétallation par l'un ou l'autre de ces dérivés, de prévoir également des actions secondaires telles que celle du niveau d'activités des halogénures susceptible de déplacer les équilibres du type de l'équilibre de Schlenk.

Des applications analytiques en ont été déduites, mais également des applications préparatives. Il est évident que ces travaux sont d'un intérêt tout à fait spécial pour les chimistes organiciens qui peuvent y trouver un mode de pensée fructueux.

Toujours dans le domaine de l'électrochimie organique, les travaux de Jacques Périchon sont à l'heure actuelle engagés dans la voie très prometteuse de la catalyse électrochimique de réactions de chimie organique, grâce à la génération électrochimique de catalyseurs (complexes du nickel et du palladium « zérovalents » avec des phosphines) en présence du substrat et du réactif.

Dans un objectif très différent, M. Périchon a également effectué, au cours de ces dernières années, un travail considérable et original sur la réduction électrochimique, en milieu non aqueux, de matériaux solides (chromate d'argent, ferri- et ferro-cyanures d'argent, sulfures et oxydes de cuivre...) afin de déterminer leur mode de fonctionnement comme matériaux cathodiques de cellules électrochimiques, de tester leur comportement en tant qu'électrodes de puissance et de comprendre les problèmes posés par la recharge de celles-ci.

M. Périchon se distingue donc par un très grand souci d'originalité, par celui de chercher à faire profiter une discipline des modes de pensée d'une autre. Il n'a pas hésité à se lancer dans des voies très difficiles et y a trouvé le succès. Il a certainement beaucoup contribué au développement de la chimie analytique des solutions dans un domaine où elle était restée jusque-là assez défailante.

### Prix de la Division Chimie analytique et chimie des solutions : M. Patrick Arpino

M. Patrick Arpino est né en 1944.

Il est ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg et Docteur ès-sciences. Il a été attiré par les aspects analytiques de la chimie, dès ses premières activités au Laboratoire de chimie organique des substances naturelles du Pr Ourisson (Université Louis Pasteur, Strasbourg). Il a étudié avec Albrecht et Ourisson les sédiments éocènes d'origine lacustre et, par des moyens analytiques très fins, il a identifié les constituants de ces sédiments, en particulier les constituants lipidiques. C'est d'ailleurs sur ce travail qu'il a soutenu sa thèse d'État en 1973.

Le premier, il a identifié, dans les pétroles bruts, des acides de la série des hopanes, des acides stéraniques non décrits et un nombre considérable de bases azotées.

La mise en évidence de « molécules fossiles » a servi de base à des interprétations qui, s'appuyant sur des notions biochimiques, géologiques, microbiologiques, ont permis d'établir des hypothèses sur l'évolution de la matière organique au cours de son cycle géologique. Ses travaux ont reçu une attention considérable dans les milieux pétroliers.

Il a résolu des problèmes analytiques variés comme l'identification d'hydrocarbures bicycliques et tricycliques de coupes pétrolières, l'analyse des acides contenus dans des asphaltes, l'identification des acides tanniques des encres de parchemins anciens...

L'une des caractéristiques communes de ces travaux étant la nécessité d'opérer sur des traces, il a fait appel aux moyens les plus sensibles et notamment aux méthodes de couplage de la chromatographie et de la spectrométrie de masse.

C'est durant son séjour aux USA (1973-1974), chez le Professeur F. W. McLafferty, à l'Université Cornell, qu'il a contribué, avec ce dernier, au développement de la technique de couplage de la spectrométrie de masse et de la chromatographie liquide par une voie originale. Elle consiste à réaliser l'introduction directe de l'éluant dans la source du spectromètre et de faire fonctionner celle-ci en ionisation chimique.

Ces travaux poursuivis dans le laboratoire du Professeur Guiochon font l'objet de développements très prometteurs chez un constructeur français dont la renommée s'étend en ce domaine jusqu'aux États-Unis.

M. Arpino a signé plus de 40 publications. Il a donné de nombreuses conférences et sa compétence est reconnue au plan international.

### Prix de la Division Chimie de coordination : M. Charles Kappenstein

M. Charles Kappenstein est âgé de 34 ans, agrégé de sciences-physiques, il est Maître-assistant à la Faculté des sciences de Reims.

Son activité de recherches peut être divisée en deux parties : la première correspond à sa thèse et à un certain prolongement, ainsi qu'à quelques travaux qui gravitent autour : cet ensemble est placé sous la responsabilité de M. le Professeur Hugel. La seconde, qui a immédiatement suivi sa soutenance de thèse, est liée au stage post-doctoral qu'il a effectué en Allemagne dans le laboratoire du Professeur E. O. Fischer, Prix Nobel.

Son travail de thèse a été consacré aux composés que forme le cuivre (I) avec les ions cyanurés.

M. Kappenstein a débuté ses recherches en s'intéressant d'abord à l'isolement et à la stabilité des différentes espèces existant en solution aqueuse.

Il a ainsi montré que le plus stable est l'ion  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ . Puis, de proche en proche, il s'est livré à une étude de plus en plus fine et de plus en plus détaillée de tous ces composés. Il a tout d'abord considéré leurs spectres électroniques, puis il a abordé l'étude structurale, d'une part, par l'infrarouge et, d'autre part, par les rayons X. L'infrarouge lui a permis de développer une étude en coordonnées normales des ions  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ , et  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ . L'étude cristallographique, menée dans des conditions matérielles difficiles, a conduit à des résultats nouveaux intéressants sur le plan géométrique.

De retour de son stage en Allemagne, il a repris l'étude du cuivre et mis en évidence deux espèces à valence mixte dont les structures sont résolues. Il a ainsi trouvé un environnement rare, à savoir axial, du cuivre (I) dans le premier composé, et une coordinance 5 en géométrie pyramidale à base carrée pour le second composé.

Le but du stage était de s'initier à la chimie préparative organométallique et a donné lieu à trois études indépendantes.

M. Kappenstein a tout d'abord préparé plusieurs composés de type carbynes.  $\text{X}(\text{CO})_4 \text{M} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$  où X est un halogène et M le chrome ou le tungstène. L'idée était d'en examiner de façon approfondie les vibrations en infrarouge. Le travail, réalisé en laboratoire avec Nguyen Qui Dao, est extrêmement approfondi et détaillé. La conclusion tirée en est l'affaiblissement des liaisons métal-CO, du fait de la présence du groupement carbyne, ce qui explique l'aisance avec laquelle les substitutions peuvent alors se faire.

Il a en outre collaboré à une étude structurale d'un carbodiphosphorane préparé au laboratoire du Professeur Schmidbaur. Ces composés posent des problèmes très surprenants sur le plan structural et l'intervention de M. Kappenstein correspond à une résolution de structure par rayons X. Enfin, il a été associé à la synthèse de dérivés indéniques à partir de complexes carbéniques dans lesquels le carbone carbénique porte un groupe phényle. L'insertion de l'acétylène au niveau du carbène-métal modifie le site complexant. La molécule organique peut alors être décomplexée par action de l'oxyde de carbone. Cette synthèse a été réalisée à partir de diphénylacétylène et du bis-diéthylamino-acétylène. C'est un travail de synthèse organique rendu possible par l'existence du complexe carbénique.

M. Kappenstein s'est trouvé associé à quelques autres travaux de recherche : l'étude cristallographique d'un complexe du nickel et d'une étude infrarouge de l'ion  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$  dont l'analogie avec  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  est clair.

Sur le plan de l'originalité scientifique, M. Kappenstein a apporté des résultats structuraux nouveaux sur le cuivre (I) complexé aux ions cyanurés, résultats qui viennent fort heureusement compléter les connaissances dans ce domaine.

L'ensemble de son activité de recherches s'est traduit par plusieurs publications dans des revues de haut niveau. Pour mener à bien tous ses travaux, il a su nouer des contacts et des collaborations diverses avec des équipes aussi bien au sein de son Université qu'à l'extérieur.

### **Prix de la Division Chimie organique : M. J. Y. Lallemand**

M. Jean-Yves Lallemand s'est toujours intéressé à de nombreux domaines de la chimie organique. Après avoir travaillé à la synthèse de dérivés indoliques, puis à la mise au point de réactions radicalaires en présence de métaux, il est parti faire un stage post-doctoral aux États-Unis chez le Professeur J. D. Roberts, où il s'est consacré à l'étude de produits naturels par résonance magnétique nucléaire (RMN).

De retour en France en 1971, il acquiert une totale indépendance dans ses recherches et mène de front des études aussi bien dans le domaine de la synthèse organique que dans celui des différentes techniques de RMN du proton et du  $^{13}\text{C}$  ou d'autres noyaux appliquées essentiellement à l'élucidation de structures de produits naturels nouveaux et à l'étude de composés organométalliques. Parmi les résultats récents qu'il a obtenus, il faut citer l'étude de cyclisations intramoléculaires sélectives sur des  $\delta$ -époxyimines et de composés voisins conduisant à des systèmes cyclobutaniques, cyclopentaniques ou tétrahydrofuranniques polyfonctionnels. Actuellement, il travaille à la synthèse de composés terpéniques très fragiles (dialdéhydes) qui sont des anti-appétants pour les insectes. Ce type de recherche l'amène à mettre au point des réactions nouvelles : préparation de buténolides, formation régio-sélective de carbanions.

Dans le domaine de la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone  $^{13}\text{C}$ , il a abordé également des sujets extrêmement divers :

- Étude d'antibiotiques ionophores naturels de structure très complexe où il vient de montrer que l'ion métallique « transporté » établissait avec la molécule des liaisons de type plutôt covalent.
- Élucidation de structure de phéromones d'insectes sur de très faibles quantités (< 30  $\mu\text{g}$ ).

- Utilisation de la résonance magnétique nucléaire de noyaux « exotiques » tels que le thallium, le platine, l'étain, le sodium et l'aluminium, pour résoudre des problèmes de chimie organométallique.

- Mise au point de méthodes nouvelles d'acquisition de données permettant en particulier l'enregistrement de spectres de RMN du proton concernant des composés à intérêt biologique en solution très diluée dans  $\text{H}_2\text{O}$  (conformation de dinucléotides) ou  $\text{NH}_3$  liquide (structure de carbanion ou d'intermédiaires réactionnels). Monsieur Lallemand est maintenant bien connu en France comme spécialiste de résonance magnétique nucléaire, et de nombreux laboratoires français et étrangers sont venus le consulter pour des cas « désespérés ». Sa formation de Polytechnicien et ses connaissances en mathématiques, en physique, en électronique et en chimie lui permettent de concevoir, de participer à la conception, et de mener à bien des études originales comme celles récentes sur le mode de fonctionnement de l'hémoglobine, sur la structure de divers carbanions, ou sur la biosynthèse de certains antibiotiques.

### **Prix de la Division Chimie du solide et métallurgie : MM. Sergent et Chevrel**

MM. Sergent et Chevrel sont respectivement Maître de recherches et Chargé de recherches au Laboratoire de chimie et cristallochimie d'éléments de transition de Rennes (L. A. 254, responsable : M. le Professeur Prijent).

M. Sergent est âgé de 42 ans et M. Chevrel de 36 ans. Leurs travaux de recherches sont consacrés à l'étude de matériaux nouveaux à base de clusters métalliques. Ces matériaux, caractérisés par des agrégats métalliques isolés ou reliés dans les matrices inocovalentes, ont des structures et des propriétés physiques très intéressantes. Les travaux de MM. Sergent et Chevrel ont apporté à la connaissance de ces matériaux une contribution très importante, et ceci sur plusieurs points.

Le premier de ces points est constitué par la préparation, la caractérisation, l'étude structurale de plusieurs séries de matériaux clusters. Tout d'abord, les composés à clusters tétraédriques  $\text{Me}_4$  dans des composés  $\text{MMe}_4\text{X}_8$  (Al-Ga-VNbTaMoCr), composés présentant des électrons célibataires sur les clusters (ceci pour la première fois), et dont les propriétés magnétiques peuvent évoluer du ferromagnétisme faible au diamagnétisme, en fonction de la nature des éléments.

L'ensemble le plus important est cependant celui des clusters à octaédres ( $\text{Mo}_6$ ) dont MM. Sergent et Chevrel réalisent plusieurs types, et tout d'abord les chalcogénures  $\text{MMo}_6\text{X}_8$ , appelées « Phases de Chevrel », et d'autres chalcogénures ou halogénures à clusters de molybdène ou de rhénium. Mais cet ensemble est très heureusement complété par plusieurs familles de composés correspondant à l'association monodimensionnelle de clusters, réalisant ainsi des clusters nouveaux, comme  $\text{Mo}_9$  et  $\text{Mo}_{12}$ . Cette condensation pouvant même conduire à des chaînes linéaires infinies de clusters  $\text{Mo}_6$ . Il s'agit donc d'un très beau travail cristallochimique. Cependant, un second aspect qui mérite d'être tout spécialement souligné, est le très grand intérêt des propriétés physiques de la plupart de ces composés. Parmi celles-ci, les propriétés supraconductrices des composés  $\text{MMo}_6\text{X}_8$  ont soulevé un grand intérêt international et ont reçu la consécration d'un « nom ». Ces composés sont en effet caractérisés par une température critique très élevée, mais surtout un champ critique d'une valeur exceptionnellement élevée (50 à 60 tesla à 4,2 K), ce qui est très intéressant sur les plans théoriques et pratiques. Enfin, la structure clusters a permis, pour la première fois, la coexistence dans un même matériau de propriétés supraconductrices et magnétiques. Cet ensemble de propriétés explique que ces phases soient actuellement étudiées dans de nombreux laboratoires.

Bien entendu, ces propriétés remarquables ne sont pas limitées à ce type de composés du molybdène. Plusieurs des composés trouvés par MM. Sergent et Chevrel présentent, en particulier par leur caractère de dimensionnalité restreinte, des caractéristiques très intéressantes.

En leur attribuant cette année son prix, la Division Chimie du solide a voulu honorer une œuvre scientifique très importante.

### **Prix de la Division Enseignement de la chimie : M. et Mme Michou-Saucet et M. Chauchard**

Le Prix de la Division de l'Enseignement a été attribué à M. et Mme Michou-Saucet et à M. Chauchard, Maîtres-Assistants de l'Université de Lyon, pour leurs recherches portant sur l'évaluation de l'enseignement et l'introduction de nouvelles méthodes d'enseignement par objectifs à l'Université.

On peut signaler en particulier les points suivants :

- Mesure des connaissances avant et après enseignement. Ils ont participé à l'élaboration de tests de chimie qui, généralisés à de nombreux établissements, ont permis de connaître, d'une part, le niveau de chaque étudiant dans son groupe et, d'autre part, le niveau moyen d'un groupe par rapport à une référence locale ou nationale. Ils ont été appliqués au moment de l'entrée à l'Université et après un an d'enseignement. Ces tests, dits tests « CLEREC » ont été publiés dans *L'actualité chimique*.

- La connaissance du niveau des étudiants leur a permis d'intervenir :

- en aval : Mise en place d'une période de remise à niveau individualisée grâce à un enseignement et des fascicules rédigés en termes d'objectifs où chaque étudiant, découvrant d'une façon univoque ce que l'on attend de lui, prendra dans le document la partie correspondante à ses lacunes.

- en amont : Travail avec les enseignants du Second degré pour la mise au point d'un enseignement expérimental de chimie dans le premier cycle. Mise en place du FUMA (Formation Universitaire Modulaire pour Adultes) qui conduit l'adulte salarié à obtenir l'équivalence du baccalauréat au moyen de l'E.S.E.U. (Examen Spécial d'Entrée à l'Université). Les objectifs visés en chimie sont, à la fois, conformes aux exigences du niveau terminal D et aux véritables exigences nécessaires pour aborder des études supérieures.

Dans le cadre de la formation continue :

La pédagogie particulière utilisée pour les modules du FUMA a été reprise pour le DEUG par unités capitalisables.

Ce DEUG U.C., dont le fonctionnement a débuté, en octobre 1978, comporte, comme la préparation à l'E.S.E.U., les quatre caractéristiques suivantes :

• une « période d'orientation » de quinze jours durant laquelle l'étudiant acquiert une parfaite connaissance de son niveau. A la fin de cette période et avant toute inscription, chaque étudiant se voit proposé par le jury un cursus tenant compte à la fois de son niveau

et de ses disponibilités. Cette reprise de contact avec « l'école » nécessite un climat psychologique d'accueil ne masquant pas toutefois les exigences de la formation.

• une « pédagogie par objectifs » ce qui entraîne nécessairement un contrôle continu.

• un « enseignement intégré » où la distinction cours travaux dirigés et travaux pratiques a totalement disparu.

• un « suivi » de l'étudiant, tant au cours de notre propre formation (dossiers bilans) qu'au cours des autres formations ou emplois occupés après notre enseignement.

## Communiqués

### Division Chimie de coordination

#### Atelier « Photochimie des complexes de coordination »

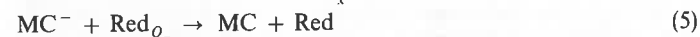
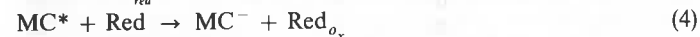
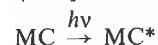
La réunion du 3<sup>e</sup> Atelier « Photochimie des complexes de coordination », organisée par la Division conjointement avec le Groupe « Photochimie » et le Club E.D.F. de la photochimie, s'est tenue à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris), les 19 et 20 juin 1980. Quatre conférences par des personnes invitées et neuf communications ont été présentées.

Le 4<sup>e</sup> Atelier aura lieu à Strasbourg, en juin 1981, et sera organisé par J. P. Sauvage (avec C. Giannotti comme co-organisateur). Pour tous renseignements : s'adresser à M. J. P. Sauvage, Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cedex. Tél. : (88) 61.48.30.

#### Résumés des communications du 3<sup>e</sup> Atelier :

**L'application des réactions photo-induites de transfert d'électrons et d'atomes par les complexes des métaux de transition en utilisant des milieux organisés et des méthodes photoélectrochimiques (R. H. Schmehl, T. K. Foreman, K. Chaudrasekaran, D. G. Whitten).**

L'exposé du travail a mis l'accent sur des applications récentes des réactions de transfert d'électrons réalisés par l'équipe de l'auteur. Le processus de base régissant le transfert d'électron photo-induit suivi par le transfert d'électron en retour, en absence de lumière (dissipation d'énergie) est bien établi (1-5) :



Les travaux récents de l'équipe ont été consacrés aux méthodes de contrôle de ces réactions afin de réaliser des réactions chimiques potentiellement utilisables.

En utilisant des micelles chargées, des vésicules et des polymères fonctionnalisés, l'équipe a pu obtenir dans de nombreux cas une séparation efficace et durable des produits formés par les réactions (2) et (4).

L'utilisation des systèmes catalytiques divers développés dans d'autres laboratoires avec certains systèmes a conduit à des transformations chimiques potentiellement utiles. Dans d'autres études, l'auteur (ou le conférencier) a considéré plus particulièrement des réactions telles que le processus d'abstraction d'hydrogène et les séquences de transfert d'électron et de proton avec divers systèmes qui engendrent, comme produits finaux, deux radicaux ayant des pouvoirs réducteurs puissants mais à courte durée de vie. La capture de ces produits pour obtenir un photocourant et la réduction de l'eau dans une demi-cellule séparée du milieu peut être réalisée, dans plusieurs cas, avec une bonne efficacité.

Des systèmes analogues oxydants ont été passés en revue. Enfin l'utilisation potentielle des mono- et des multi-couches déposées

sur des électrodes semiconductrices ou métalliques dans des systèmes photoélectrochimiques a été discutée.

(Department of Chemistry, University of North Carolina at Chapel Hill, North Carolina, U.S.A.)

#### Études photoélectrochimiques sur des semiconducteurs (A. J. Bard)

On a décrit l'application des électrodes semiconductrices à la conversion de l'énergie lumineuse (solaire, par exemple) en énergie électrique ou chimique. On a insisté sur l'usage de *p*-GaAs pour des cellules photo-électrochimiques. L'échec du modèle habituel (idéal) de l'interface semiconducteur/liquide pour expliquer les résultats obtenus avec de telles cellules a été démontré et le concept de « Fermi level pinning » (développé pour de tels systèmes en collaboration avec M. Wrighton et ses collaborateurs) a été discuté. Plusieurs applications des cellules *p*-GaAs comme dispositifs photovoltaïques pour la production d'hydrogène, le stockage de l'énergie et des dispositifs électrochromiques ont été décrits.

(Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712, U.S.A.)

#### Spectroscopie laser et les phénomènes de relaxation rapides (picoseconde) dans les osmochromes Os(OEP)LL'

Les osmochromes, Os(OEP)LL' (avec OEP = octaéthylporphine et L et L' des ligands monodentates variés) ont été parmi les métalloporphines les plus étudiés ces derniers temps en raison de leur ressemblance isoélectronique et isostérique avec les porphyrines de fer qui sont importants en biologie. Gouterman et ses collaborateurs ont étudié en détail les spectres d'absorption optiques et de luminescence de plusieurs de ces osmochromes et ont analysé, d'une manière rationnelle, les variations de ces spectres en fonction de la nature des ligands axiaux L et L'.

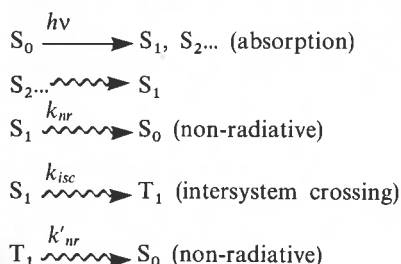
Un autre intérêt de ces métalloporphyrines s'est manifesté lorsqu'on a réalisé que des effets accrus de liaison de retour de l'osmium ont conduit à des synthèses d'osmochromes non usuels. Selon la nature de L et de L', l'importance de la liaison de retour (backbonding) équatorial ( $d\pi$  de l'osmium vers le cycle porphyrinique  $\pi^*$ ) est différente de la liaison de retour axiale ( $d\pi$  de l'osmium vers  $\pi$  de L et L'). Gouterman a montré que ce phénomène a des conséquences importantes sur la nature de l'orbitale de l'état excité le plus bas de ces complexes Os(OEP)LL', qui serait un état  $^3CT(d\pi-\pi^*)$  ou  $^3IL(\pi-\pi^*)$ . Les premiers états sont obscurs (non luminescents), les derniers sont luminescents.

Nous avons utilisé la spectroscopie laser rapide (picoseconde) (verre de Nd, des impulsions à 6 psec., 3 mg, 527 nm) afin d'examiner les phénomènes de relaxation de l'état excité. Notre but était d'explorer la manière dont les trajectoires de relaxation des états excités sont affectées par la nature orbitale de l'état excité le plus bas. En particulier, nous avons porté notre attention sur les complexes Os(OEP)(CO)py, Os(OEP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Os(OEP)O<sub>2</sub>, et Os(OEP)(NO)(OMe); tous sont des émetteurs à l'exception des complexes du triméthylphosphite. Dans ce dernier cas, seule la spectroscopie laser rapide (picoseconde) fournit l'outil photophysique pour explorer les phénomènes cinétiques de l'état excité. L'observation du blanchiment de l'état fondamental (GSB) et de

l'absorption de l'état excité a conduit aux cinétiques de relaxation décrites dans le schéma avec la durée de vie de l'état singulet  $S_1$  et de l'état triplet  $T_1$  et, dans certains cas, le rendement quantique de la formation de  $T_1$ .

Les variations dans les données ont été présentées et discutées en tenant compte de la nature orbitale des états  $S_1$  et  $T_1$ .

Schéma :



Ce travail a été subventionné par Caja de l'Université Concordia, NSERC (Canada), FCAC (Québec) et par la Division des Sciences chimiques du Département de l'énergie des U.S.A. (contrat n° DE-AC02-76CH00016).

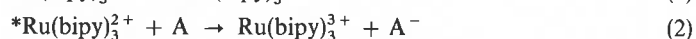
#### Bibliographie

1. Travail réalisé à Brookhaven National Laboratory.
2. N. Serpone, T. L. Netzel et M. Gouterman, à paraître.
3. A. Antipas, J. W. Buchler, M. Gouterman et P. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 198; 1978, **100**, 3015.
4. J. W. Buchler, W. Kokisch et P. D. Smith, *Struct. and Bond.* (Berlin), 1978, **34**, 79.

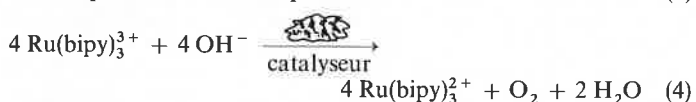
#### Utilisation de métaux et d'oxydes métalliques finement divisés, pour la réduction et l'oxydation photochimique de l'eau (J. M. Lehn, J. P. Sauvage et R. Ziessel)

La dissociation photochimique de la molécule d'eau en hydrogène et en oxygène par la lumière solaire est une réaction qui suscite beaucoup d'intérêt parmi les chercheurs. La formation de  $H_2$  et de  $O_2$  peut être très fortement favorisée par la présence de catalyseurs rédox appropriés. Nous avons en particulier développé des catalyseurs hétérogènes hautement efficaces pour les réactions rédox de l'eau par déposition de métaux nobles ou de leurs oxydes sur des supports minéraux adéquats.

Les catalyseurs de réduction ont été testés dans un système de photoproduction d'hydrogène déjà bien étudié (cf. P. Keller, A. Moradpour, E. Amouyal et H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.*, 1980, **4**, 377 et références citées). Le système consiste en  $Ru(bipy)_3^{2+}$  [bipy = 2,2'-bipyridine] comme photosensibilisateur,  $MV^{2+}$  [méthyl viologène = sel de N,N'-diméthyl 4,4'-bipyridium] ou  $Rh(bipy)_3^+$  comme système relais, un donneur d'électrons (EDTA ou triéthanolamine) et un catalyseur hétérogène. Le titanate de strontium, matériau semi-conducteur, paraît particulièrement bien adapté au dépôt de platine (0) ou de rhodium (0); les catalyseurs obtenus sont exceptionnellement efficaces dans les expériences de production photochimique d'hydrogène à partir de l'eau. L'utilisation de zéolites à haute surface spécifique comme support de métaux réduits ou de polymères solubles dans l'eau comme agents stabilisants de platine colloïdal conduit à des catalyseurs nettement moins actifs que lorsque  $SrTiO_3$  est le matériau support. Par ailleurs nous avons mis au point et étudié une réaction de photooxydation de l'eau en lumière visible basée sur les réactions suivantes :



A : accepteur d'électron (par exemple :  $Co(NH_3)_5Cl.Cl_2$ ).

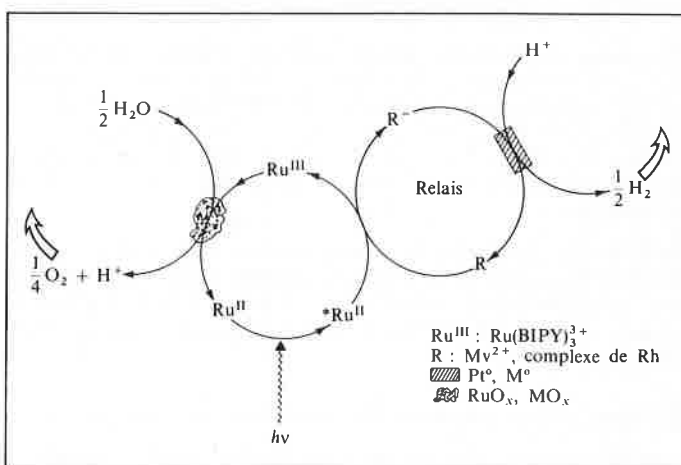


(J. M. Lehn, J. P. Sauvage et R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, 1979, **3**, 423 et 1980, **4**, 355).

La présence de catalyseurs hétérogènes d'oxydation favorisant la réaction (4) est cruciale. Nous avons développé une série de catalyseurs d'oxydation de l'eau en déposant des oxydes métalliques (Co, Mn, Ru, Rh, Ir, etc.) sur zéolite Y à haute surface spécifique ( $> 550 \text{ m}^2/\text{g}$ ). En particulier, les catalyseurs bimétalliques  $IrO_x$ ,  $RuO_x$  supportés sur zéolite se sont avérés exceptionnellement efficaces dans nos expériences de production photochimique d'oxygène.

Une des solutions au problème de la photodissociation de l'eau en lumière visible par l'intermédiaire de composés de coordination du type  $Ru(bipy)_3^{2+}$  passe par la mise au point de catalyseurs rédox hétérogènes hautement efficaces, afin que les réactions de recombinaisons nuisibles entre espèces oxydées et espèces réduites soient (partiellement) évitées. Une telle réaction de dissociation photochimique de l'eau a été publiée récemment (K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, 1979, **18**, 701).

Nous portons nos efforts sur la réalisation d'une photodissociation de l'eau basée sur le schéma suivant :



(Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cedex.)

**Réactions de transfert d'électrons photosensibilisées par des complexes de type « cluster » et des porphyrines, des bis porphyrines, des phthalocyanines et des pyridinoporphyrazines (P. Maillard, S. Gaspard, P. Krauss, G. Mousset, H. Chanaud et C. Giannotti).**  
 Nous avons étudié des réactions de transfert d'électron photo-induites sur des complexes du type « cluster » de métaux carbonylés comme le bis (tricarbonylcyclopentadiényl molybdène),  $[\pi^5C_5H_5(CO)_3Mo]_2$ , le bis (tricarbonylcyclopentadiényl fer),  $[\pi^5C_5H_5(CO)_3Fe]_2$ , le bis (tricarbonylcyclopentadiényl nickel),  $[\pi^5C_5H_5(CO)_3Ni]_2$ , l'octacarbonyl dicobalt  $Co_2(CO)_8$ , le décacarbonyldimanganèse  $Mn_2(CO)_{10}$  et le dodécacarbonyl-tétracobalt  $Co_4(CO)_{12}$ , des « clusters » fer-soufre «  $Fe_4S_4$  » d'intérêt biologique, comme  $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}[N(n-C_3H_7)_4]^+$ ,  $R$  :  $C_3H_7$  ou  $C_6H_4NO_2$ , vis-à-vis du méthyl viologène  $MV^{2+}$  et de certaines quinones.

D'autre part, nous avons aussi étudié des réactions de transfert d'électron sur des tétraphénylporphyrines (TPP), des phthalocyanines (Pc), des tétra-*t*-butyl-phthalocyanines (Pc 4Tt. Bu), des tétracarbonylphthalocyanines (Pc<sub>3</sub> Taza) et leurs dérivés métallés du Pt, Cu, Co et du Ni, de même que des bis tétraphénylporphyrines liées entre elles par une chaîne carbonée en  $C_3$  ( $H_2TPPo.C_3o$ ,  $TPPH_2$ ,  $H_2TPPo.C_3p$ ,  $TPPH_2$ ,  $H_2TPPp.C_3p$ ,  $TPPH_2$ ) et leurs dérivés bis métallés du Co, Zn, Cu et du Pt, vis-à-vis de l'oxygène moléculaire. Les résultats obtenus seront rapportés.

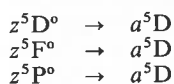
(Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France.)

#### Formation d'atomes de métal excités par photolyse dans l'ultra-violet lointain des métaux carbonylés (L. Hellner, J. Masanet, C. Vermeil).

En excitant  $Fe(CO)_5$ ,  $CoNO(CO)_3$ ,  $Ni(CO)_4$  en phase gazeuse avec des photons de 11,6 et 11,8 eV, on observe l'émission d'atomes de métaux. Dans le cas du fer carbonylé, qui a fait l'objet de l'étude la



plus approfondie jusqu'à maintenant, le spectre d'émission a pu être attribué principalement à trois transitions électroniques :



Les états excités de Fe ont la même configuration électronique  $d^6sp$  et la même multiplicité  $M : 5$ .

Nos résultats nous ont conduits à supposer que le fer excité provient d'un état excité dissociatif de  $Fe(CO)_5$  formé par l'absorption d'un seul photon.

(Équipe de recherche du C.N.R.S., associée à l'E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.)

#### Processus d'activation en photocatalyse hétérogène d'oxydation (J.-M. Herrmann et P. Pichat).

Certains oxydes photoconducteurs ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $WO_3$ ...) sont capables, une fois illuminés par des photons d'énergie  $h\nu \geq E_G$ , de catalyser à température ambiante des réactions d'oxydation ménagée qui ne se produisent d'ordinaire qu'à haute température. Il a été montré que le processus était purement de catalyse hétérogène : absorption des photons par le solide, réaction en phase adsorbée. L'étape fondamentale se situe au niveau de l'activation de l'une des formes ionosorbées de l'oxygène ( $O_2^-$ ,  $O^-$ ). Des considérations cinétiques et photo-électroniques ont conduit à proposer que la forme activée de l'oxygène est atomique. Les alcanes et les alcools sont oxydés en aldéhydes et cétones, les alkyltoluènes en alkylbenzaldéhydes, l'ammoniac en  $N_2 + N_2O$ , le propène en  $CO_2$  et/ou divers produits d'oxydation ménagée,  $X^-$  en  $XO^-$  ( $X^- \neq Cl$ ) ou  $X_2$  en pH acide tandis que  $^{18}O_2$  donne un hétéro-échange photo-assisté avec l'oxygène de la surface du solide. Ces réactions ont lieu aussi bien en phase gazeuse que liquide ou en solution aqueuse. De plus, NO peut être substitué à  $O_2$  comme agent oxydant.

(Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S., Villeurbanne.)

#### Structure électronique de $Co(CN)_5OH^{-3}$ . États fondamental et excités (Annick Goursoot et Édouard Penigault).

L'étude du complexe  $Co(CN)_5OH^{-3}$  par la méthode d'orbitales moléculaires SCF-X $\alpha$  conduit à l'interprétation de son spectre d'absorption UV-visible et à une comparaison de sa structure électronique avec celle du complexe non substitué  $Co(CN)_6^{-3}$ . Deux états excités de  $Co(CN)_5OH^{-3}$ , de type  $d-d$  et transfert de charge ligand-métal sont également étudiés.

Une analyse comparative des populations électroniques autour de chaque ligand permet de suivre les évolutions de répartition électronique qui accompagnent le passage du complexe de l'état fondamental à chacun des deux états excités considérés.

Une corrélation est proposée entre ces évolutions et le comportement photochimique expérimental du complexe.

(Laboratoire de photochimie générale, Équipe de Recherche Associée au C.N.R.S., École Nationale Supérieure de Chimie, 68093 Mulhouse Cedex.)

#### Effet photogalvanique de l'uranyle en milieu organique (G. Folcher et J. Paris).

Le pouvoir oxydant élevé de l'ion  $UO_2^+$  excité peut être utilisé dans l'obtention d'un effet photogalvanique. Cet effet est mis en évidence dans un montage expérimental utilisant une anode de platine située de manière à permettre l'irradiation d'une couche de solution d'épaisseur inférieure au millimètre, une cathode de graphite et une solution de nitrate d'uranyle. Les courbes puissance/potential montrent qu'une tension maximale de 0,7 V peut être atteinte ainsi qu'une puissance maximale de  $100 \mu V/cm^2$ . L'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la puissance montre bien que ce sont les transitions de l'ion  $UO_2^{2+}$  situées autour de 430 nm qui sont actives. La stabilité de l'effet a été mesurée pendant plusieurs dizaines d'heures.

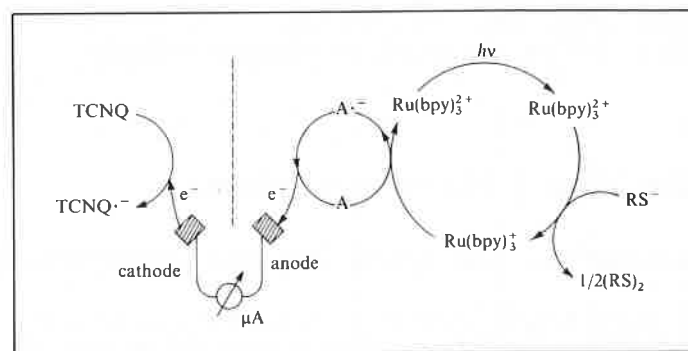
L'étude du mécanisme nécessite la connaissance de la nature des complexes en présence et des espèces intermédiaires. Il a été établi que le complexe actif est un composé moléculaire comportant des groupes nitrates et des molécules d'eau liées à l'uranyle.

On émet l'hypothèse (basée en particulier sur la mesure des

potentiels redox des électrodes) de la présence d' $U^V$  réoxydé au  $U^{VI}$  sur le platine et d'eau oxygénée réduite au  $OH^-$  sur le graphite. (Département de Physico-chimie, C.E.N.-Saclay, Gif-sur-Yvette.)

#### Piles photogalvaniques avec le système $Ru(bpy)_3^{2+}$ (A. Deronzier, W. J. Dressick, T. J. Meyer).

Il est maintenant bien établi que le complexe  $Ru(bpy)_3^{2+}$  absorbe la lumière visible pour donner un état excité  $Ru(bpy)_3^{2+*}$  capable de réagir comme agent de transfert d'électron. Nous avons montré par photolyse éclair que l'inhibition de  $Ru(bpy)_3^{2+*}$  par des dithioanions  $RS^-$  produit l'espèce très réductrice  $Ru(bpy)_3^{\cdot-}$  dans l'acétonitrile. La réaction inverse est très lente car le radical  $RS^\cdot$  résultant de l'oxydation de  $RS^-$  se dimérise très rapidement en disulfure  $(RS)_2$ . Ce système en présence d'un accepteur d'électron A permet l'obtention du radical anion  $A^{\cdot-}$  stable après le flash. Ces résultats sont mis à profit pour réaliser une pile photogalvanique dans l'acétonitrile  $Et_4NClO_4 10^{-1} M$  basé sur le système :



L'irradiation du compartiment anodique produit un photocourant de l'ordre de  $20 \mu A$ , quand A est l'anthraquinone, et de  $100 \mu A$ , quand A est le paraquat.

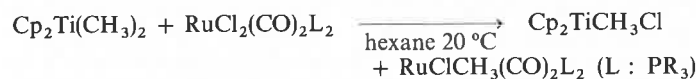
(University of North Carolina at Chapel Hill, U.S.A.)

#### Réactions photoinduites de transfert des groupes alkyles dans les complexes de coordination (M. Pankowski, E. Samuel).

Les réactions de « transalkylation » qui mettent en jeu le transfert d'un groupe alkyle d'un métal à un autre métal électrophile sont des processus importants qui interviennent en catalyse, en chimie de l'environnement et en synthèse des complexes organométalliques (1, 2, 3).

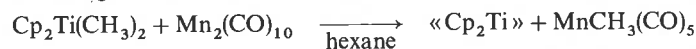
Nous avons étudié les possibilités de transfert des groupes R : Cl,  $CH_3$ ,  $CH_2Ph$  des complexes du titane  $Cp_2TiR_2$  vis-à-vis trois types de complexes « récepteurs » des métaux de transition : a) des complexes à liaison métal-halogène ; b) des complexes carbonyles à liaison métal-métal ; c) des complexes sous-coordinés à bas degré d'oxydation. Toutes les réactions étudiées sont photoinduites. Elles font intervenir les processus suivants :

1. Échange entre un groupement alkyle et un ligand halogène sans changement de degré d'oxydation :

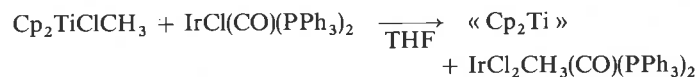


De nombreux complexes récepteurs (Mn, Fe, Ni) ont été examinés. Dans quelques cas, des complexes nouveaux inaccessibles par des voies habituelles ont été mis en évidence.

2. Clivage d'une liaison métal-métal :



3. Addition oxydante :



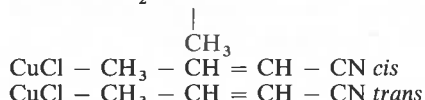
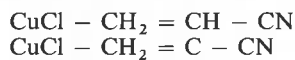
D'autres exemples seront donnés. Des réactions secondaires ont aussi lieu par suite de la présence du CO décoordiné. De tels types de réactions d'addition oxydante sont nouvelles à notre connaissance.

## Bibliographie

1. G. N. Schrauzer, E. L. Moorhead, J. Grate et L. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 4760.
2. P. Abley, E. Dockal et J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3166.
3. M. Witman et J. Weber, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 2513.  
(Laboratoire de chimie organique industrielle de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris.)

## Étude de la photoréactivité des complexes Cuivre (I)-nitriles (M. Bolte et J. Lemaire).

Nous avons réalisé l'étude des systèmes CuCl-nitriles  $\alpha\beta$ -insaturés.



CuCl - CH<sub>3</sub>CN (l'acétonitrile sert d'élément comparatif).

L'existence d'une complexation entre le cuivre monovalent et le ligand, mise en évidence par spectroscopie U.V. et Raman nous a permis de promouvoir une photoréactivité différente de celle observée pour le ligand seul (photo-isomérisation et photodimérisation). Ainsi, pour l'acrylonitrile, la complexation inhibe totalement la polymérisation tandis qu'elle favorise la dimérisation. Le complexe CuCl méthacrylonitrile possède une photoréactivité résultant de la présence simultanée de liaisons  $\text{C} \equiv \text{N} - \text{Cu}^{\text{I}}$  et  $\text{C} - \text{Cu}^{\text{I}}$ .



Le cas des crotonitriles *cis* et *trans* diffère des précédents par la possibilité d'isomérisation du ligand. Cependant nous observons de nouveau une activation de la double liaison qui se traduit par des valeurs de rendements quantiques d'isomérisation beaucoup plus élevées en présence de CuCl.

Enfin, l'ensemble des résultats montre que l'étude de la photoréactivité de l'état initialement produit lors de l'excitation du complexe peut permettre d'identifier la transition correspondante.

(Laboratoire de photochimie, Université de Clermont II, B.P. 45, 63170 Aubière).

## Division Chimie analytique

### Groupe de Thermodynamique expérimentale et des solutions

Le problème de la déconvolution des signaux en calorimétrie à conduction a fait l'objet de plusieurs rencontres au cours des dernières années.

Organisée, en collaboration, par le Groupe de Thermodynamique expérimentale et des solutions (G.T.E.S.) et l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (AFCAT), une conférence de thermocinétique traitait ce thème en mars 1976. L'année suivante, l'Institut de Chimie Physique de l'Académie Polonaise des Sciences et l'AFCAT organisaient une rencontre internationale en Pologne. Une autre conférence (GTES-AFCAT) eut lieu en juin 1978. A la suite de cette réunion, les Journées de calorimétrie et d'analyse thermique de l'AFCAT traitaient encore ce sujet en juin 1980 à Barcelone.

L'évolution des techniques rendait souhaitable une rencontre pluridisciplinaire sur la déconvolution et sur l'analyse de la réponse

instrumentale. Celle-ci, organisée par le Groupe de Thermodynamique expérimentale et des solutions a eu lieu, les 23 et 24 octobre 1980, dans le cadre de la Maison d'hôtes du Centre d'Études Nucléaires de Cadarache.

Les problèmes posés en spectroscopie et en calorimétrie ont fait l'objet d'une quinzaine d'exposés et de communications.

L'intérêt et l'actualité de ce sujet, le bilan particulièrement positif d'une telle rencontre, qui a rassemblé des chercheurs français et étrangers, conduisent le Groupe de Thermodynamique expérimentale à réaliser une brochure qui rassemblera les textes des contributions présentées.

Les collègues intéressés par cette publication (janvier 1981) peuvent en faire la demande à : Henri Tachoire, Laboratoire de thermochimie, Université de Provence, 13331 Marseille Cedex 03.

## Division Enseignement de la chimie

### Prix de la Division

Chaque année la Société Chimique de France attribue un prix de la Division Enseignement (2 000 F) à un lauréat qui s'est distingué par des innovations ou des recherches dans l'enseignement de la chimie, sans distinction des types d'enseignement (secondaire, supérieur, formation permanente, etc.), sur présentation par une personne extérieure.

Les candidatures seront reçues, jusqu'au 1<sup>er</sup> février. La sélection,

faite par un jury de 6 personnes, est soumise au Conseil de la Société. Les noms des candidats sélectionnés sont donnés à titre d'information aux Présidents des Sections du C.S.C.U. Les dossiers doivent être envoyés à : R. Viovy, Président de la Division Enseignement, École Normale Supérieure de Saint-Cloud, Grille d'Honneur-Parc de Saint-Cloud, 92211 Saint-Cloud.