

Les Journées de décembre de la division Chimie de coordination

Paris, 11-12 décembre 1996

Les journées annuelles de la division Chimie de coordination se sont déroulées en 1996, le 11 et 12 décembre dans les locaux de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Ces journées coïncidaient avec la célébration du centenaire de cette École. Elles ont rassemblé plus d'une centaine de participants.

Le programme comportait six conférences - dont celle du lauréat du prix de la division, Jean-Marc Latour - 21 communications « flash » qui ont connu leur succès habituel, et une cinquantaine de posters. Presque tous les laboratoires concernés par la chimie de coordination ont participé. Le directeur de l'ENSCP, Mme D. Olivier a prononcé une allocution d'accueil.

R. H. Crabtree, de l'université de Yale (États-Unis), dans sa conférence d'ouverture « *Un nouveau type de liaison hydrogène* » a parlé de l'existence d'une interaction hydrogène intermoléculaire de type X-H...H-Y entre un H protonique et un H de type hydruure, non décrite jusqu'à présent, qui explique, entre autres, l'état solide inattendu de $\text{BH}_3\cdot\text{NH}_3$ ($F = 104^\circ\text{C}$), alors que son analogue isoélectronique C_2H_6 est un gaz. Cette interaction est faible mais non négligeable (4-6 kcal/mole pour une distance H-H de 1,8 Å). Elle a été mise en évidence par des méthodes spectroscopiques, et par diffraction des RX en particulier. Elle existe aussi dans des complexes de métaux de transition comme ReH-HN ou IrH-HO . Un nouveau type de réactivité pourrait être envisagé autour de ce type de liaison.

J. M. Latour, du Commissariat de l'Énergie Atomique (Grenoble), dans sa conférence « *La catalase à manganèse : propriétés magnétiques et structurales des deux formes actives* », se situe à la frontière de la chimie de coordination et de la biologie. Il étudie des phénomènes physiologiques complexes tels que l'implication des catalases à manganèse dans la dismutation du peroxyde

d'hydrogène par les bactéries. Il a utilisé les techniques d'aimantation à saturation à température et à champ magnétique variables pour étudier la structure des formes actives de cette enzyme dont le site actif comprend une paire d'ions manganèse. L'utilisation des corrélations magnéto-structurales établies avec des composés modèles lui a permis d'identifier les ligands pontants et terminaux. En outre la présence d'une nouvelle forme Mn(III)-Mn(III) inactive en RPE a été mise en évidence.

Jean-Marc Latour, prix 1996 de la division Chimie de coordination

Jean-Marc Latour, né en 1951, est ancien élève de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse (1973). Sa carrière s'est déroulée au sein du département de recherche fondamentale du CENG, devenu maintenant département de recherche fondamentale sur la matière condensée du CEA-Grenoble. Il a obtenu son doctorat en 1980 au Laboratoire d'électrochimie analytique à l'université de Grenoble (Prof. Cauquis) sous la direction de J.C. Marchon. La thèse avait pour sujet l'interaction des porphyrines de titane avec l'oxygène moléculaire en relation avec les propriétés de l'hémoglobine et du cytochrome P450. Il a effectué ensuite un séjour post-doctoral en 1982 à l'université de Southern California à Los Angeles (Prof. C.A. Reed). De 1987 à 1991, il a siégé en tant que membre élu au Comité National de la Recherche Scientifique du CNRS (section 18). Parallèlement à ses activités de recherche, il a enseigné en maîtrise et en DEA, et il dirige actuellement un groupe autonome dont la thématique concerne la structure et l'activité de protéines à fer et à manganèse, qui sont étudiés en associant la modélisation chimique des sites actifs et l'analyse approfondie de propriétés spectroscopiques et magnétiques.



L'ensemble des résultats permet de proposer un schéma réactionnel décrivant les transformations de la protéine.

K. M. Smith, de l'université Davis (Californie), dans sa conférence intitulée « *Some new chemistry of porphyrin and metalloporphyrin systems* » a décrit une chimie fascinante qui concerne la préparation de macrocycles de type porphyrines et l'étude de leur complexation par des métaux de transition tel que le fer ou le nickel. L'auteur a utilisé le ligand tétrapyrrole pour

construire (sur mesure) des monoporphyries complexées par des métaux de transition. L'oxydation de ces espèces permet par couplage radicalaire d'obtenir des dimères tétrapyrrole-porphyrine complexés par du nickel. K. M. Smith a aussi préparé des tétra- et hexamères en utilisant le principe d'oxydation suivi d'un couplage radicalaire $C_{10}-C_{10}$. La chimie de coordination de ces nouvelles porphyrines a été discutée.

C. Sanchez, de l'université P. et M. Curie (Paris), a présenté une conférence intitulée « *Matériaux hybrides organo-minéraux synthétisés par voie sol-gel* ». Ses travaux qui se situent aussi à la frontière de deux disciplines ont pour objectif d'utiliser les composés organo-métalliques comme les alcoxydes $M(OR)_n$ ($M = Si, Ti, Zr, Al, Sn$; $R = C_nH_{2n+1}$) en chimie des matériaux. L'hydrolyse et la polycondensation en milieu organique conduisent à un réseau macromoléculaire de polymétallates. Cette manière de procéder permet l'introduction des molécules organiques dans un réseau inorganique. On accède ainsi à un large éventail de matrices de formes et de structures géométriques variées comme des films, des fibres ou des formes moulées adaptables à toutes sortes d'utilisations. Ainsi les propriétés mécaniques et thermiques des composés inorganiques sont modulées par les polymères organiques qui apportent leurs propriétés propres. Il s'agit d'un véritable système hybride qui ouvre la voie à des matériaux complètement nouveaux.

La conférence de **D. Gatteschi**, de l'université de Florence, avait pour titre « *From coordination chemistry to nanomagnets* ». Si l'étude de propriétés magnétiques des complexes s'est pendant longtemps limitée à l'élucidation

de leurs structures électroniques, l'attention s'est vite déplacée vers les propriétés des paires d'ions en interactions magnétiques en raison de leur intérêt en biologie. Depuis quelques années, on s'intéresse aux propriétés magnétiques des entités polynucléaires ou des clusters dans le but d'accéder à des propriétés magnétiques à l'échelle nanométrique. C'est ce dernier aspect que M. Gatteschi a traité en montrant plusieurs exemples d'ions métalliques. Certains clusters se comportent à basse température comme des aimants monomoléculaires pour lesquels la magnétisation présente une hystérésis semblable à ce qui est observé dans les systèmes ferromagnétiques macroscopiques.

J.F. Harrod, de l'université McGill à Montréal, dans sa conférence intitulée « *Quand un silane rencontre un titano-cène...* », a tracé l'historique de sa collaboration avec E. Samuel au sein de l'équipe G. Jaouen à l'ENSCP (URA-403). A l'origine était la découverte inattendue de l'activité catalytique des complexes métallocènes du groupe 4 et du diméthyltitanocène en particulier dans des réactions de couplage déshydrogénant des silanes, d'hydrosilylation et de disproportionation des alkoxysilanes, propriété complètement inconnue jusqu'alors. Parallèlement à cette activité catalytique remarquable, un nombre important de complexes bien définis comportant des liaisons métal-silyle ont été isolés dans des conditions stoechiométriques. Ces complexes ont permis d'élucider les mécanismes de cette catalyse, dont celui de la métathèse par liaison sigma préconisé par D. Tilley.

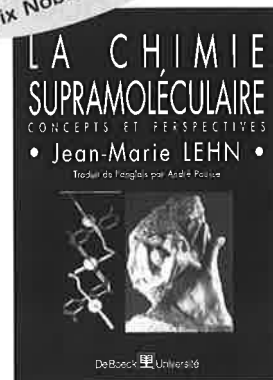
H. Amouri
E. Samuel



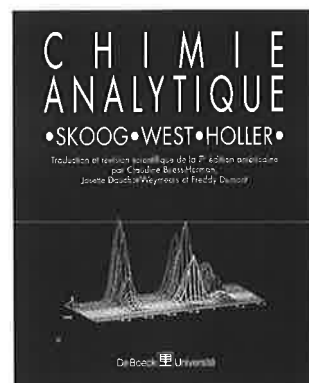
De Boeck
Université

171, Rue de Rennes • F-75006 PARIS
39, Rue des Minimes • B-1000 BRUXELLES

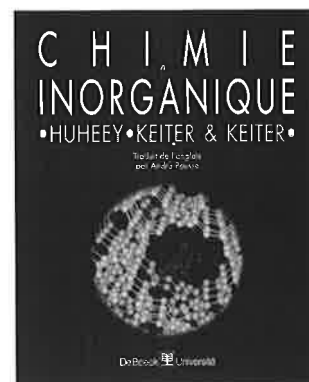
Jean-Marie LEHN
Prix Nobel de Chimie



165 F



350 F



395 F

3 NOUVEAUTÉS

en vente chez votre libraire habituel ou,
à défaut, chez notre distributeur :

ÉDITION BELIN
8, Rue Férou • 75278 Paris Cedex 06
Tél. (0)1 46 34 21 42 • Fax (0)1 43 25 18 29