

Cages, clusters, catalysis and coordination chemistry

Strasbourg, 28 avril 2006

L'année passée encore, un symposium commun fut organisé entre la Royal Society of Chemistry et la Société Française de Chimie à l'occasion des conférences données par les lauréats des deux sociétés. Après l'expérience très réussie de 2003, c'est à nouveau à Strasbourg qu'il s'est tenu, le 28 avril, dans le beau bâtiment de l'ISIS (Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires), avec à nouveau une ouverture à d'autres pays européens.

Après les quelques mots de bienvenue de l'organisateur, Pierre Braunstein, **François Fajula** (Montpellier), lauréat du Prix Le Bel de la SFC, a présenté une conférence intitulée « **Engineering of mesostructured silicas by pseudomorphism: lessons from the mineral world** ». Selon les minéralogistes, une transformation de phase est nommée pseudomorphique quand elle ne modifie pas la forme macroscopique du matériau concerné. Le conférencier a très clairement introduit et développé le concept de transformation pseudomorphique en utilisant des billes, des films ou des monolithes préformés de gel de silice amorphe afin de préparer des structures mésoporeuses organisées, telles que MCM-41 et MCM-48 (figure 1). Cette procédure est hautement adaptable et permet un contrôle et un ajustement de la texture de supports chromatographiques hautement performants ou de réacteurs catalytiques structurés sur une échelle de tailles couvrant plusieurs ordres de grandeur. La réaction conduisant à la réorganisation du réseau silicate se produit au niveau de la porosité intragranulaire des particules du silica-gel parent qui agit comme un nanoréacteur en conditions alcalines, en présence d'un surfactant. Comme la mésophase hybride qui en résulte est métastable dans son milieu de synthèse, le contrôle de la cinétique de chacune des étapes élémentaires – diffusion de l'hydroxyde et du surfactant, dissolution de la silice parente, auto-assemblage, condensation du nouveau réseau de silice – permet d'orienter la synthèse vers des matériaux aux propriétés prédéfinies.

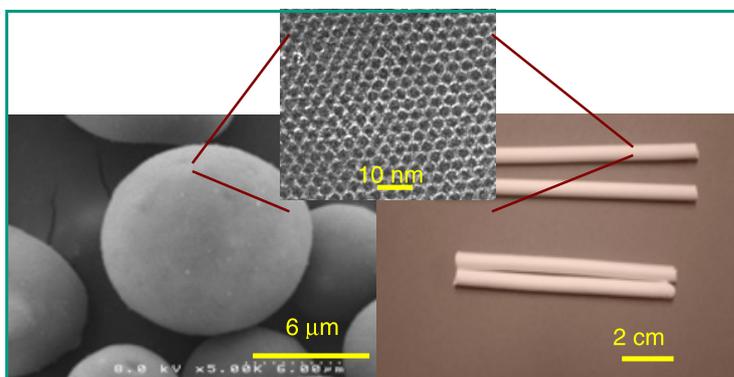


Figure 1 - Silices mésostructurées de type MCM-41 obtenues par pseudomorphisme.

Ce symposium se déroulant le même jour que la conférence John Osborn de l'Institut de Chimie, les participants ont été invités à écouter la remarquable présentation du professeur **Kenneth Raymond** (Université de Californie, Berkeley, E.-U.) sur « **Supramolecular metal clusters as nanoscales chiral flasks** ». En plus de l'esthétique des systèmes présentés, le degré de contrôle tout à fait remarquable de l'assemblage et de la réactivité de ces systèmes a impressionné l'auditoire, auquel s'était joints de nombreux étudiants de master.

La Tilden lecture de la RSC a été donnée par **Paul Beer** (Oxford), pour lequel il s'agissait d'un certain « retour aux sources » puisqu'il a effectué son post-doctorat chez Jean-Marie Lehn. Comme indiqué par le titre : « **Sensing, templation and self-assembly by macrocyclic ligand systems** », sa conférence a porté sur trois domaines différents de ses recherches actuelles. Le premier concernait les derniers développements dans la conception et la préparation de monocouches auto-assemblées de réactifs permettant la détection redox ou optique d'anions. Les systèmes hôtes à base de ferrocène et de porphyrines sont adsorbés sur des électrodes d'or ou sur la surface de nanoparticules. Le deuxième domaine évoqué portait sur une stratégie générale de formation de templates d'anions pour la construction de rotaxanes interpénétrés et de caténanes, qui combine reconnaissance d'anions et association de paires d'ions. La dernière partie de cette très belle conférence traitait de l'application du ligand dithiocarbamate à l'assemblage dirigé par le métal de nouveaux macrocycles polymétalliques, de cryptands, de caténanes, et de systèmes hôtes nanométriques qui forment des interactions fortes avec les fullerènes C_{60} et C_{70} (figure 2).

Le lauréat du Prix Süe de la SFC, **Alain Gorgues** (Angers), a montré le **rôle des tétrathiafulvalènes polyfonctionnels dans la synthèse de nouveaux matériaux moléculaires**. Le TTF et ses analogues sont de bons donneurs π (ils donnent lieu à deux vagues d'oxydation réversibles à un électron). Par électro-oxydation, ils conduisent à des sels solides conducteurs, caractérisés le plus souvent par leur monodimensionalité, et même à des sels superconducteurs lorsque leur dimensionalité est plus élevée. Trois familles de dérivés du TTF (figure 3) ont été étudiées avec l'objectif de former :
- de nouveaux conducteurs de dimensionalité accrue à partir de bis- et tétrakis(1,4-dithiafulvén-6-yl)TTF tels que **A** ;

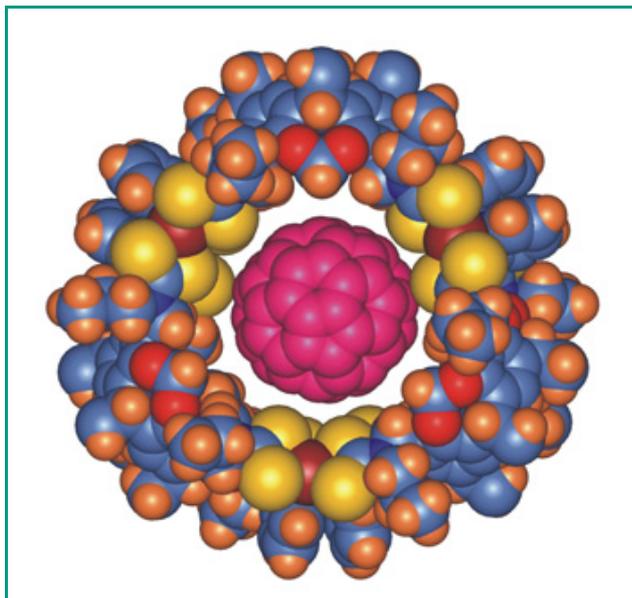


Figure 2 - Vue d'une molécule de C₆₀ à l'intérieur d'un cavitant à base de dithiocarbamate.

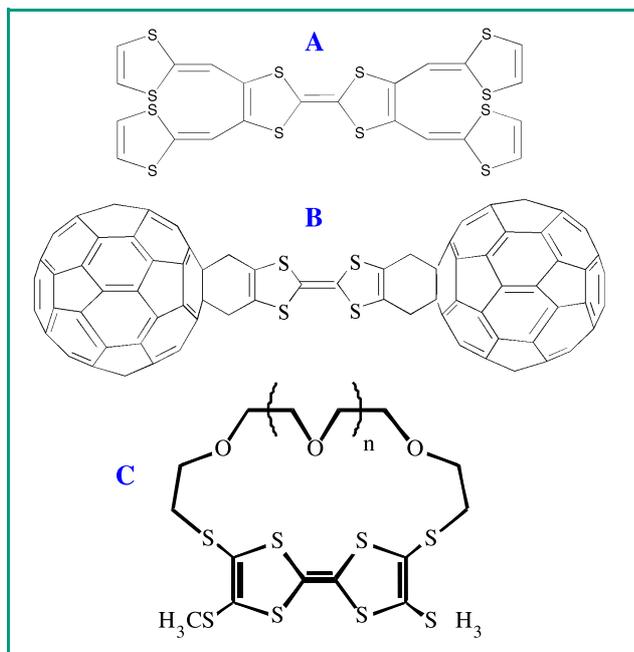


Figure 3 - Trois familles de dérivés du TTF.

- des diades et triades résultant de l'association entre le TTF et une ou deux molécules de fullerène C₆₀ π-acceptrices, comme dans **B**, situation propice à un transfert d'électrons intramoléculaire. De telles molécules sont ainsi dotées de propriétés photophysiques, électriques ou optiques très attrayantes ;
- des molécules en couronne contenant des atomes donneurs N, S ou O et incorporant un site redox TTF (comme dans **C**), capables de complexer des cations métalliques. Cette complexation étant *sélective* en fonction des atomes donneurs (O, N, S) et de la taille (n) de la couronne, et dépendante *électrochimiquement* du potentiel appliqué en raison de la charge électrique sur le site TTF, ces systèmes se comportent comme de véritables éponges à cations contrôlables.

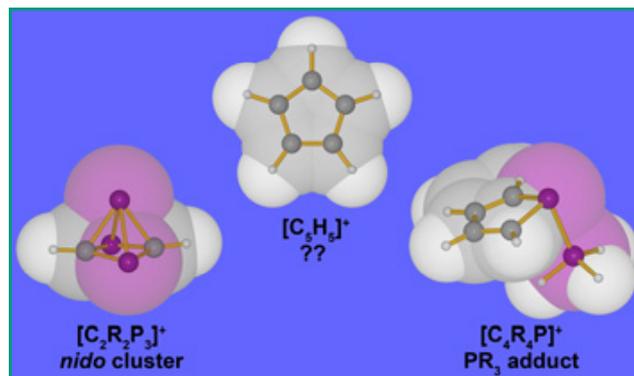


Figure 4 - Divers analogues phosphorés du cation cyclopentadiényle.

La conférence Laurie Vergnano de la RSC, qui récompense un jeune chimiste prometteur, fut attribuée en 2006 à **John Slattery**. Il a présenté **divers analogues phosphorés du cation cyclopentadiényle** [C₅H₅]⁺. Ce cation est souvent considéré comme un prototype de molécule anti-aromatique (4n électrons π). Cependant, malgré diverses tentatives pour le synthétiser, il n'a été observé que de manière fugace et n'a jamais pu être caractérisé structuralement. Le remplacement conceptuel de un ou plusieurs groupes C-H de [C₅H₅]⁺ par un atome de phosphore isolobal devrait permettre l'étude de toute une série de cations analogues (figure 4).

Le conférencier a présenté ses résultats qui combinent synthèse et études théoriques et trouvé que le nombre d'atomes de phosphore dans le cation a une influence profonde sur la structure et la réactivité du système. Dans le cation [C₂Bu[†]₂P₃]⁺ riche en phosphore, la configuration électronique anti-aromatique conduit à la formation d'un cluster de structure *nido* (selon l'approche bien connue de Wade). Ceci est contraire aux résultats des calculs menés sur l'analogue complètement carboné qui suggèrent des structures planes contenant des liaisons C-C multiples pour les isomères de plus basses énergies. Le cation [C₄R₄P]⁺ (R = Et, Me) n'a pas pu être synthétisé à l'état libre et cette espèce hautement électrophile ne peut être obtenue que si elle est stabilisée par coordination d'une phosphine PR₃ (figure 3). Cette chimie délicate a donné l'occasion de montrer la richesse des analogies isolobales en chimie de synthèse et son apport à une meilleure compréhension de la structure des molécules.

« Last but not least », la dernière conférence du symposium fut donnée par **Herbert W. Roesky** (Göttingen), lauréat 2005 du Prix franco-allemand Grignard-Wittig créé par la SFC et la GDCh. Portant sur **la chimie particulièrement délicate de l'aluminium(I)**, elle fut un feu d'artifice de molécules et structures très originales.

La préparation du premier composé monomère de l'aluminium(I) de composition LAI (L = HC(CMeNAr)₂) fut confortée par la détermination de sa structure cristallographique (figure 5). Ce composé se comporte aussi bien comme acide que base de Lewis, ce qui est unique jusqu'ici. Ceci est attesté par la réaction de LAI avec B(C₆F₅)₃. La présence de AIF dans l'espace interstellaire ayant été démontrée spectroscopiquement, la réaction de LAI avec l'acétylène a été étudiée à basses températures afin d'imiter les conditions interstellaires. Effectivement, LAI réagit dès - 80 °C avec l'acétylène pour donner un

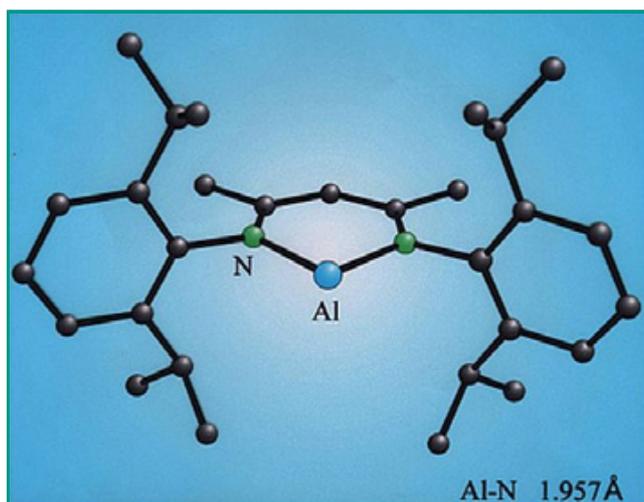


Figure 5 - Vue de la structure du premier composé monomère de l'aluminium(I) stable à température ambiante.

aluminacyclopropène. La réactivité de ce cycle à trois avec un excès d'acétylène et un azoture encombré conduit à un nouveau type de produit d'insertion d'azoture terminal sans élimination d'azote, un bel exemple de réaction économique en atomes.

Bien évidemment, cette très belle journée s'est poursuivie par la remise des prix aux divers lauréats, par le professeur Peter Edwards, président du Conseil de la division Dalton de la RSC d'une part, et par le professeur Jean-Claude Bernier, vice-président de la SFC d'autre part.

En guise de conclusion, Peter Edwards a tenu à dire le plaisir qui avait été le sien de participer à ce symposium conjoint, à nouveau très réussi. En tant que président du Conseil de la division Dalton de la RSC, sa contribution fut de soutenir cette rencontre du point de vue général de la chimie inorganique, bien que l'étendue de la science présentée ait été très large et diversifiée. Il a trouvé particulièrement encourageant de constater dans de telles occasions la



Cérémonie de clôture du symposium.

De gauche à droite : Stanley Langer (RSC), Herbert W. Roesky (Göttingen), Alain Gorgues (Angers), Pierre Braunstein (Strasbourg), Jean-Claude Bernier (SFC), Paul Beer (Oxford), John Slattery (Fribourg en Brisgau), Ken Raymond (UC Berkeley), Peter Edwards (RSC).

grande qualité de la chimie européenne et de pouvoir y rassembler notre communauté est l'un des grands atouts de telles réunions. Nous avons là les bases de futures rencontres communes, que la division Dalton et la RSC continueront à promouvoir et soutenir, tout comme la division Chimie de coordination et la SFC de leur côté. Ces réunions représentent également d'excellentes occasions pour les étudiants et les jeunes chercheurs d'être en contact avec des conférenciers du plus haut niveau. Peter Edwards a très aimablement tenu à remercier la SFC, la RSC et les organisateurs pour leur soutien et leur travail, sans oublier les aspects conviviaux et les découvertes gastronomiques auxquels ils ont donné lieu. Il est clair que de telles réunions se poursuivront, en France comme au Royaume-Uni.

Pierre Braunstein

Membre de l'Académie des sciences

Directeur de recherche CNRS au Laboratoire de chimie de coordination de l'Institut de Chimie de Strasbourg

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

La rubrique de L'Actualité Chimique qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.

