

Chimia 50 (1996) 606-608
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009-4293

La réactivité métallurgique

Philippe Durussel et Pierre Feschotte*

Abstract. Chemistry also includes the possible reaction between two or more metals giving interesting intermetallic compounds. This important part of the solid-state chemistry has been studied in our laboratory from the synthetic point of view of the phase diagrams experimentally established by DTA, X-rays diffraction and calorimetric measurements as well as microanalysis with EMPA.

Conçue comme une science des changements des propriétés de la matière, la chimie moderne ne se préoccupe pas seulement des molécules, des plus simples comme l'eau aux plus compliquées, édifiées par les êtres vivants. Elle s'intéresse aussi aux combinaisons possibles et souvent fort intéressantes du point de vue pratique, des éléments métalliques. Sur les 98 éléments du tableau de Mendéléiev, le carbone sert de squelette à la chimie des molécules, mais il ne faut pas oublier le silicium qui constitue le quart de la croûte terrestre et a été adopté depuis un siècle par la chimie-physique du solide, en raison de ses propriétés tout aussi extraordinaires, comme capteur et transporteur d'énergie lumineuse. SiO₂ est déjà utilisé pour les fibres optiques en télécommunication, le silicium, lui, capte l'énergie solaire.

Les métaux courants donnent des alliages spécialement étudiés dans notre service de métallurgie du fait que l'on ne connaît pas encore de loi permettant de prévoir ce que deux métaux donnés peuvent produire par formation – ou non – de composés intermédiaires souvent fort importants dans la vie pratique.

Il faut donc commencer par l'étude des interactions entre métaux en évitant notamment leur réactivité avec les creusets, avec l'air et surtout avec les instruments de mesure, particulièrement à haute température. Il est connu que diverses vapeurs métalliques sont fatales pour les thermocouples en platine rhodié chargés d'étu-

dier leur comportement thermique (ATD), même protégés par des gaines d'alumine. A partir de 1000° déjà, tout est susceptible de réagir avec tout. C'est dans le cadre de ce genre de préoccupations que nous avons publié depuis 1970, une série de 30 diagrammes de phases binaires nouveaux ou complètement révisés [1][2], sans compter les études partielles de composés intermétalliques mal connus.

Il faut préciser qu'en chimie métallurgique, la loi des proportions définies (Proust) n'est pas toujours suivie et que certains composés apparaissent ou disparaissent selon les températures d'observation. Enfin rappelons que les équilibres

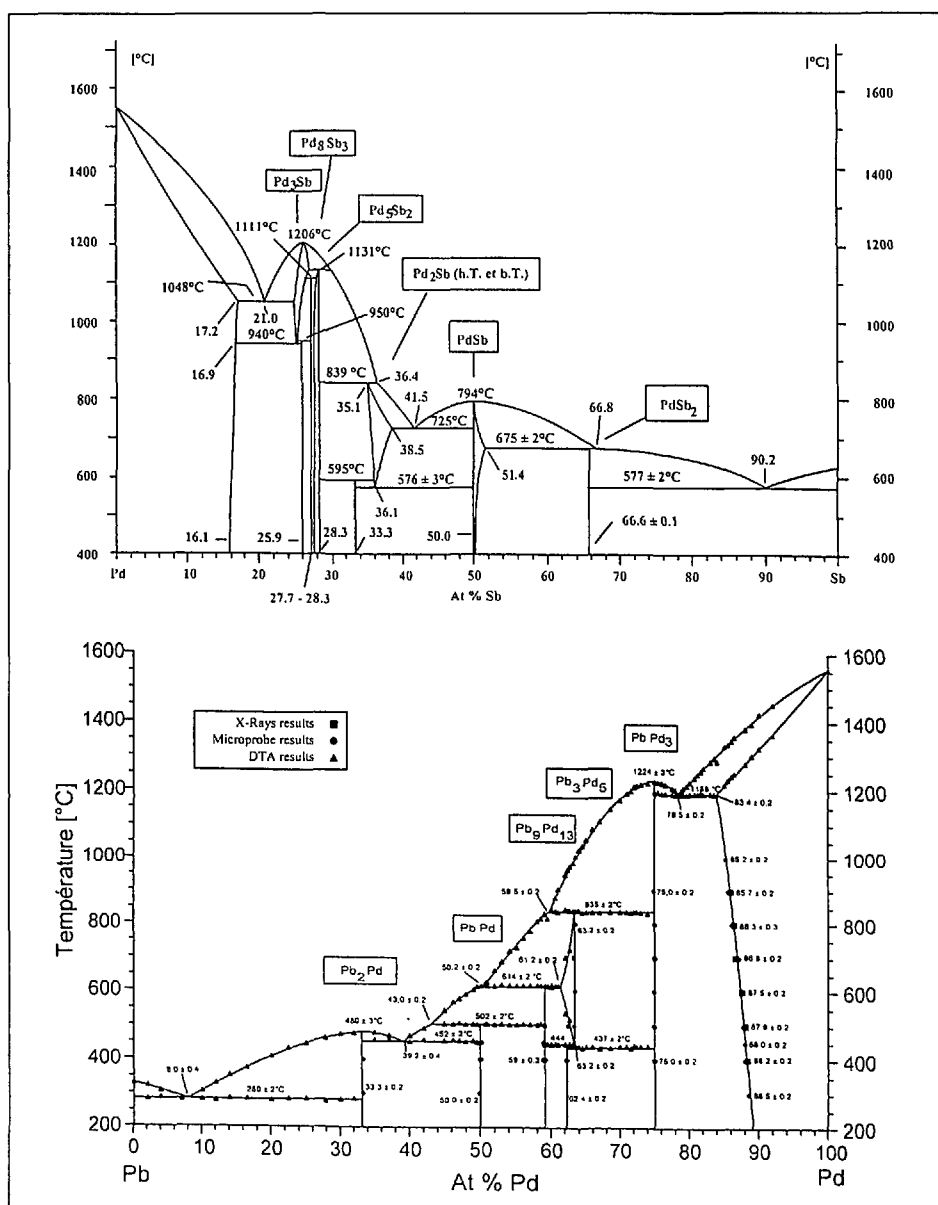


Fig. 1. (Pd-Sb) [1]: Seule une étude détaillée dans la région Pd₃Sb permet de distinguer quatre phases de structures cristallographiques très proches. La solubilité de Sb dans Pd solide est très peu variable en fonction de la température, ce qui est assez rare. (Pd-Pb) [2]: Le système binaire Pd-Pb après notre étude. Ici, sont reportées les mesures ATD lors du 1^{er} chauffage (▲), les résultats obtenus par microsonde (●) et les mesures par rayons X (■). On obtient des phases en général stoechiométriques (sauf pour Pd₃Pb h.T.) et la solubilité du Pb dans le palladium solide varie normalement en fonction de la température: la solubilité de Pb dans le palladium augmente, dans cet exemple avec la température (11.5 at % de Pb à 300° et 16.6 at % à 1188°).

*Correspondance: Prof. P. Feschotte
 Institut de chimie minérale et analytique
 Université de Lausanne
 BCH
 CH-1015 Lausanne-Dorigny

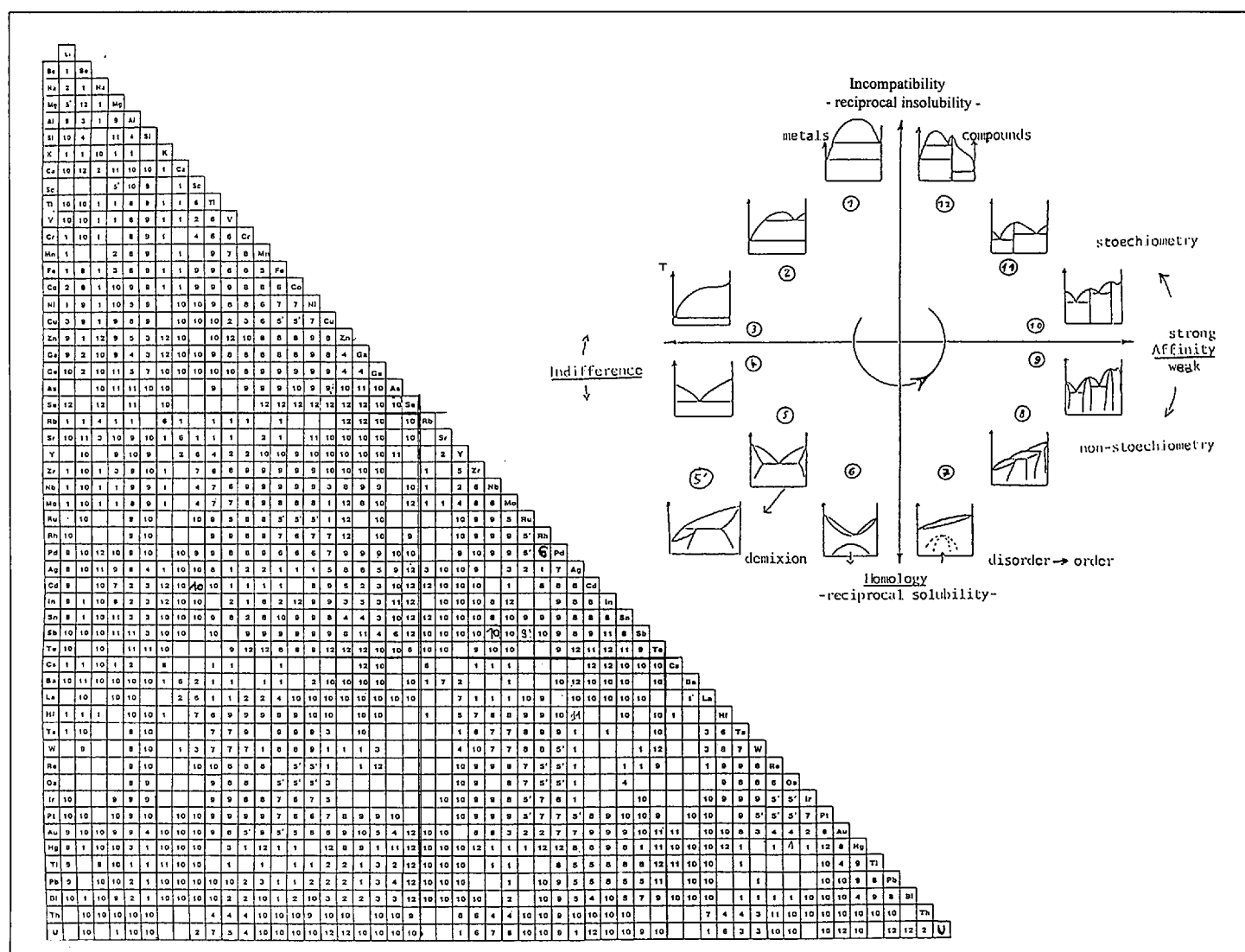


Fig. 2. Tableau résumant le classement des interactions intermétalliques en une douzaine de cas différents

chimiques entre métaux sont parfois très longs à s'établir, souvent après plusieurs mois de recuits isothermes entre 300 et 800° à l'abri de l'air. En voici deux exemples parmi les plus récents étudiés par notre laboratoire (fig. 1).

Derrière ces mesures expérimentales se trouve toujours la préoccupation commune à tous les chimistes: peut-on trouver un modèle de l'atome, prévoir les phénomènes et comparer la réactivité des éléments? Les possibilités de ces interactions intermétalliques ont été classées en une douzaine de cas (fig. 2), qui vont de l'incompatibilité entre métaux, même fondus et refusant de se mélanger, jusqu'à l'affinité forte produisant un seul et unique composé, tel l'arséniure de gallium GaAs, semi-conducteur bien connu. La plupart des diagrammes de phase montrent par contre plusieurs composés intermédiaires, parfois jusqu'à une douzaine avec le mercure ou avec les terres 'rares' (lanthanides), ce qui suggère l'hésitation énergétiquement justifiable de certains métaux à produire l'un ou l'autre composé, plus ou

moins stable et défini, selon la composition globale.

Enfin la comparaison des diagrammes fournis par un métal donné avec les autres métaux conduit à la constatation surprenante, mais certaine: le système de classification des éléments de Mendéléiev ne rend pas compte de la réactivité entre métaux, au sein desquels il faut distinguer les métaux 'vrais', que les chimistes nomment métaux de transition et les 'faux' métaux (alcalins, alcalino-terreux et lanthanides) donnant des composés définis, très oxydables s'ils ne sont pas 'protégés' au sein d'un édifice cristallin plus compliqué, tel les fameux supraconducteurs ou les aimants permanents modernes, contenant trois éléments ou plus.

Les 'périodes' courtes du tableau de Mendéléiev comportent à ce propos des métaux tels que le lithium, le béryllium, le magnésium et l'aluminium, dont le comportement métallurgique en fait à la fois des métaux 'terreux' et des métaux 'de transition', selon le partenaire. Nous avons à propos des métaux des périodes courtes

développé le nouveau concept chimique, connu seulement en biologie, de la différenciation des propriétés tant chimiques que physiques, lorsque l'on passe des éléments légers aux éléments correspondants des périodes plus longues (18 éléments). Ainsi, l'hydrogène se comporte comme un métal avec les métaux de transition capables de le dissoudre en solution ou de réagir avec lui pour donner des hydrures instables, sources de l'énergie de l'avenir et objets de nombreuses recherches. La notion d'indifférenciation fait de cet hydrogène l'embryon de la chimie: deux degrés d'oxydation opposés (H⁻ dans NaH et H⁺ dans HF) le placent d'ailleurs à l'origine des potentiels rédox en solution (convention: E⁰ = 0 V), oxydant faible avec le sodium, réducteur faible avec l'autre extrême le fluor, métal avec certains métaux 'd', et enfin élément formant une liaison covalente importante avec le carbone de la chimie dite 'organique'. L'hydrogène peut tout faire en matière de liaison: ionique, métallique et covalente. Il appartient logiquement à la colonne du

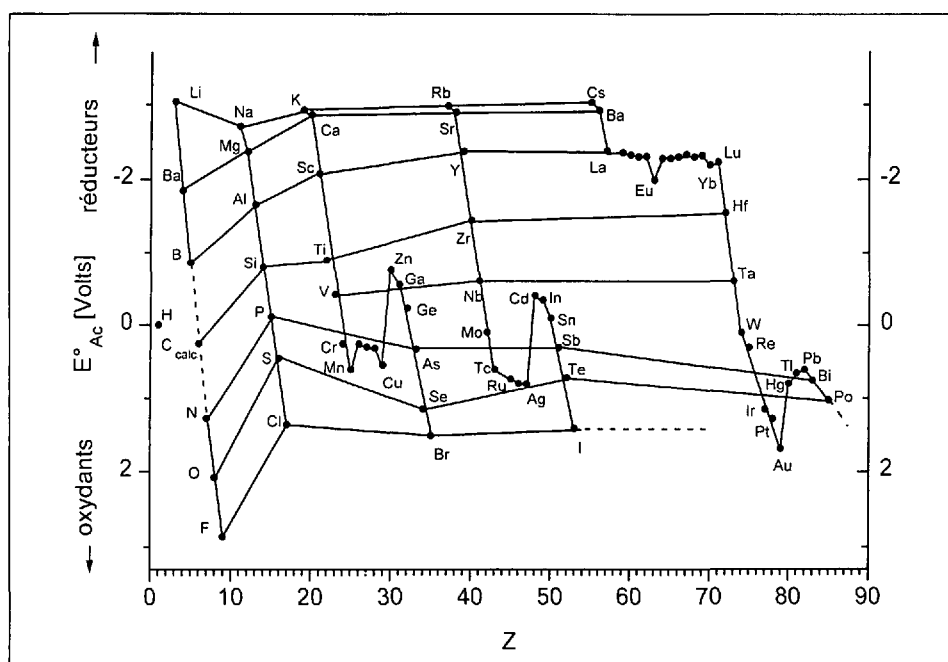


Fig. 3. Classement des éléments selon leurs potentiel rédox en milieu acide, d'après Sanderson [3]

carbone et non aux colonnes extrêmes (fig. 3).

La classification des éléments n'est pas périodique, mais bien évolutive. La meilleure représentation du fameux ta-

bleau est sans doute celle de Bohr [4]. Cet éminent physicien a compris ce que nous devrions vérifier tous les jours en chimie: la réactivité des éléments se différencie, se spécialise d'une période à l'autre en s'ap-

pauvrissant. Comme l'hydrogène, le carbone est très riche en possibilités de réactions, le silicium beaucoup moins et le plomb assez pauvre. Les terres lanthanidiques sont connues pour leur ressemblance entre elles.

De telles considérations font aussi l'objet du cours de chimie générale, à l'intention des futurs biologistes et médecins, dont nous avons la responsabilité à la faculté des Sciences de l'Université de Lausanne.

Reçu le 7 octobre 1996

- [1] P. Durussel, P. Feschotte, 'Les systèmes binaires Pd-Sb et Pt-Sb', *J. Alloys and Compounds* **1991**, 176, 73.
- [2] P. Durussel, P. Feschotte, 'The binary system Pb-Pd', *J. Alloys and Compounds* **1996**, 236, 195.
- [3] D'après R.T. Sanderson, 'Chemical Periodicity', Rheinhold Phys. and Inorg. Chemistry Textbook Series, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1966.
- [4] H. Remy, 'Lehrbuch der Anorganischen Chemie', Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig, 1970, Band 1, p. 14.

Chimia 50 (1996) 608-611
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009-4293

The Discovery and Future Prospects of Artificial Porphyrins: Molecular Batteries Functioning with the Reversible Formation and Cleavage of Cyclopropane Units

Carlo Floriani*

Abstract. The absence of the *meso*-hydrogen atoms in *meso*-octaalkylporphyrinogens enable the generation of novel forms of the oxidized porphyrinogen, 'artificial porphyrins'. A stepwise four-electron oxidation of *meso*-octaalkylporphyrinogen transition-metal complexes led to an unusual aromatization of the porphyrinogen with the loss of four hydrogen atoms and the introduction of one, followed by two cyclopropane units into the porphyrinogen frame. Such oxidized forms of porphyrinogen function as two-electron shuttles *via* the formation and cleavage of the cyclopropane unit. Furthermore, the appropriate site opening of the cyclopropane may lead to important modifications of the porphyrinogen frame.

1. Introduction

Porphyrin is an ubiquitous molecular framework which may be obtained naturally or synthetically [1]. In both cases this framework originates from a porphyrinogen precursor (compound 1), *via* a six-electron oxidation involving the removal of four H-atoms from the *meso*-positions to give a compound of type 2. Although this is a well-known transformation, neither its chemical nor biochemical mechanism has been fully elucidated. The absence of the *meso*-H-atoms in *meso*-octaalkylporphyrinogens may provide information on the mechanism of aromatization of porphyrinogens to porphyrins and simultaneously enable the generation of novel forms of the oxidized porphyrinogen, 'artificial porphyrins'. We discovered that a stepwise four-electron oxidation of *meso*-octaalkylporphyrinogen transition-metal complexes led to an unusual

*Correspondence: Prof. Dr. C. Floriani
Institut de chimie minérale et analytique
Université de Lausanne
BCH 3307
CH-1015 Lausanne