



Professor Robert Corriu's colleagues, coworkers and friends were delighted that Elsevier Science decided to publish a special issue of this journal in his honour on the occasion of the holding in Montpellier of the XIth International Symposium on Organosilicon Chemistry, of which he is the President.

Robert Corriu was born in Port-Vendres, France, in 1934, and in 1961 was awarded the degree of *Docteur ès Sciences Physiques* by the the University of Montpellier. He then became a *Maître Assistant* (Assistant

Professor) at the latter university, but moved in 1963 to the Collège Scientifique Universitaire of Perpignan. In the following year he was appointed a *Maître de Conférence* (Associate Professor) at the University of Poitiers, and became a Professor there in 1968. In 1969 he returned to the University of Montpellier, as *Professeur Titulaire* (Full Professor). His career was crowned by his appointment, in 1990, as a Professor at the newly created Institut Universitaire de France.

He has received awards and honours from the Société

Française de Chimie (Prix Sue in 1969, Prix Lebel in 1985), the Centre National de la Recherche Scientifique (Silver Medal, in 1982), and the American Chemical Society (Kipping Award, in 1984), and in 1992 he received the Alexander von Humboldt Award and the Max Planck Research Award. He became a Correspondent Member of the Académie des Sciences as early as 1983, and was elected to membership of the Institut de France in 1991.

Robert Corriu's research has been characterized throughout by his untiring curiosity and creativity, as witnessed by his more than 460 papers, reviews, and patents. The impressive activity and high quality of his research group reflect his inspiring leadership. All who come into contact with him are impressed by his energy, drive and enthusiasm, and by his insistence on rigor in research, his interest in the views of others, and his willingness to listen. He is always ready to offer to his colleagues help, wisdom and sympathy, and the friendship of a warm human being.

It is impossible to mention even briefly all aspects of his work, and only a few examples of his distinguished achievements during his thirty years of research can be noted below.

Although Robert Corriu has carried out most of his research work at the University of Montpellier, his interest in silicon chemistry started very early on when he took up his post at the University of Poitiers, where, after some initial work on carbonium ion species in electrophilic aromatic substitution, he took up silicon chemistry, perceiving its richness even at that early stage. It was with the enquiring mind of the true academic research worker that he approached this element, which although close to carbon in the Periodic Table seemed to obey different rules. The year 1964 marked the beginning of his mechanistic studies, in which his elegant use of stereochemical and kinetic approaches enabled him to establish the nature of the intermediates in nucleophilic substitutions, and to develop a refined understanding of the mechanisms of such reactions. From the outset he took account of the possible participation of silicenium ions, elusive species that have been the focus of so much debate in recent years.

Throughout his career he has appreciated the wide scope that silicon chemistry offers to the dedicated investigator. At the same time as seeking basic knowledge in order to establish guiding rules, he became interested in the part that transition elements could play in silicon chemistry, looking particularly at the coordination behaviour of the silyl ligand, three-centre bonding in silyl-manganese complexes, and homogeneous catalysis of organosilicon reactions by transition metals. Fundamental silicon chemistry remained his major concern, but as an open-minded scientist he did not neglect

possible applications, and looked particularly at reduction and coupling catalysed by nickel and titanium complexes. He also quickly realized that application of silicon chemistry had great potential in organic synthesis, and the understanding he gained of reaction mechanisms enabled him to devise new organic synthetic procedures, especially for reduction and condensation facilitated by nucleophilic activation of Si-H, Si-O, and Si-N bonds.

His studies of reaction mechanisms also led him to uncover and explore the novel chemistry of hypervalent molecules in which silicon is five- or six-coordinate. His work on the structural characteristics, dynamic stereochemistry and reactivity of these species constitutes one of his major contributions. It included, to mention only a few aspects, his demonstration of the nature of the isomerization of pentacoordinate compounds, the isolation and characterization of new species, such as those with seven or eight coordination at silicon, and of siliconium ions and compounds stabilized in low-valent states by intramolecular coordination. His interest in hypervalent silicon compounds is not confined to their structural characteristics; certainly they represent remarkable examples of dynamic behaviour but they also show unique reactivity, one example of which is the nucleophilic activation of tetracoordinate compounds that forms the basis of many applications in synthesis. He also made use of the unexpected reactivity of anionic hypervalent species towards nucleophiles in the direct synthesis of organosilicon compounds from silica in two steps under mild conditions.

One of his outstanding contributions to chemistry began when, in cooperation with Rhône-Poulenc, he diverted part of his research effort to the development of new materials. He realized very early on that the powerful synthetic tools generated by the molecular scientist, allied with the potential of molecular chemistry for building complex structures, made it possible to aim at long-term objectives, such as the controlled development of useful materials from molecular compounds. As long ago as 1984, as the director of a research group funded jointly by the Centre National de la Recherche Scientifique, Rhône-Poulenc, and the University of Montpellier, he brought together molecular chemistry, macromolecular chemistry and materials science. Important results were not long in coming; in particular, the preparation of new precursors of silicon carbide and carbon nitride from a single monomer, of silicon suboxide via a sol-gel route, of oxynitrides by nitridation of gels, and of new heteroatomic polymers, and the discovery of a new non-hydrolytic sol-gel process. In this field the accumulated knowledge and basic concepts developed by the academic research worker have great creative potential. The success of Robert Corriu's approach is brilliantly illustrated by his

production of hybrid organic–inorganic materials and his procedures for controlled elaboration of the solids.

Robert Corriu is one of those chemists who builds knowledge, take decisive steps, open new routes, and advance frontiers. He has employed his creativity in silicon chemistry to bring together organic and inorganic chemistry, synthesis, polymers and materials, al-

ways aiming higher and continually widening his field of study. This issue is dedicated to him by the contributors as a testimony of their appreciation and gratitude.

Joël Moreau

*Laboratoire de Chimie Organométallique
Ecole Nationale Supérieure Chimie*

Préface

Les collègues, collaborateurs et amis du Professeur Robert Corriu, sont particulièrement heureux qu'Elsevier Science ait décidé de publier un numéro spécial du Journal of Organometallic Chemistry en son honneur, au moment où le Professeur Robert Corriu a accepté de présider et d'accueillir à Montpellier le XIth International Symposium on Organosilicon Chemistry.

Robert Corriu est né à Port-Vendres, France, en 1934 et a obtenu le titre de docteur ès Sciences Physiques en 1961 à l'Université de Montpellier. Il est devenu alors Maître Assistant à l'Université de Montpellier puis au Collège Scientifique Universitaire de Perpignan en 1963. Nommé l'année suivante Maître de Conférence à l'Université de Poitiers, il y devient Professeur en 1968, pour être nommé aussitôt Professeur Titulaire en 1969 à l'Université de Montpellier. Sa carrière est couronnée en 1990 par son élection comme Professeur à l'Institut Universitaire de France tout nouvellement créé.

Il a reçu de nombreux prix et distinctions, de la société Française de Chimie (Prix Sue en 1969, Prix Lebel en 1985), du Centre National de la Recherche Scientifique (Médaille d'Argent 1982), de l'American Chemical Society (Kipping Award 1984), et obtenu l'Alexander von Humboldt Award et le Max Planck Research Award en 1992. Membre correspondant de l'Académie des Sciences dès 1983, il a été élu Membre de l'Institut en 1991.

Son oeuvre qui se poursuit est assurément marquée par la curiosité inlassable et la créativité du chercheur qu'il est. Plus de 460 articles, mémoires, revues ou brevets en témoignent. L'activité et la qualité du groupe de recherche qu'il a créé et qu'il anime lui est largement redevable. Tous ceux qui approchent Robert Corriu sont marqués par le dynamisme, l'enthousiasme, l'exigence de qualité du chercheur, l'intérêt et l'écoute attentive du collègue prompt à apporter son aide et sa clairvoyance, la simplicité, la chaleur et la cordialité de l'homme.

Il n'est pas possible ici d'évoquer, même brièvement, l'ensemble de ses travaux, l'on peut seulement évoquer quelques traits exemplaires de la démarche de trente années d'un chercheur.

Bien que le Professeur Robert Corriu ait effectué la plus grande part de ses travaux de recherches à l'Université de Montpellier, son intérêt pour la chimie du silicium s'est manifesté très tôt, dès son séjour à l'Uni-

versité de Poitiers. En effet, après des travaux initiaux sur les réactions électrophiles en série aromatique, il s'est orienté vers la chimie du silicium percevant très vite la richesse de la chimie de cet élément. C'est au départ avec l'esprit du chercheur académique qu'il aborde cet élément qui, bien que voisin du carbone dans la classification périodique est le siège de réactions qui paraissent obéir à des règles opposées. C'est le début des études de mécanismes en 1964, menées de façon élégante sur des bases stéréochimiques et cinétiques, qui lui ont permis ensuite, de préciser la nature des intermédiaires, de comprendre et rationaliser les réactions des nucléophiles. Notons qu'il s'interroge, dès le début, sur l'ion silicénium et son rôle. Cette espèce évasive n'était-elle pas au coeur de nos débats scientifiques ces dernières années?

Il perçoit en même temps, très vite, le champ vaste qui s'offre à l'investigateur curieux dans cette chimie du silicium. Parallèlement aux connaissances de base dont il bâtit les règles, il s'intéresse à la chimie des éléments de transition qui va venir enrichir celle du silicium: chimie de coordination du ligand silyle, la liaison à trois centres dans les complexes manganèse silane, la catalyse homogène par les métaux de transition. Le silicium est au centre des préoccupations, mais en chercheur attentif, il ne néglige pas quelques applications: réduction et couplage catalysés par les complexes de nickel et titane. La chimie du silicium recèle aussi de larges potentialités pour la synthèse organique. Bien sûr, les connaissances acquises des mécanismes réactionnels vont lui permettre de proposer de nouvelles méthodes pour la synthèse organique: réduction et condensation en utilisant l'activation nucléophile des liaisons Si-H, Si-O, Si-N...

La connaissance des mécanismes réactionnels le mène aussi à mettre en évidence et à explorer une nouvelle chimie des molécules hypervalentes où le silicium atteint des coordinances cinq et six. Les travaux qui touchent aux propriétés structurales, à la stéréochimie dynamique et à la réactivité de ces espèces constituent une de ses contributions majeures. Ce sont la mise en évidence des processus d'isomérisation des espèces pentacoordinées, l'isolement et la caractérisation d'espèces originales: coordinance sept, huit, cation silicinium, la stabilisation d'espèces à basse valence par

coordination intramoléculaire, pour ne citer que quelques exemples. L'intérêt des composés hypervalents n'est pas seulement lié à leur propriétés structurales. Certes, ils constituent de remarquables modèles au comportement dynamique mais ils possèdent aussi une réactivité unique. L'activation nucléophile des composés tétracoordonnés qui est à la base de bien des applications en synthèse organique, en est l'illustration. Cette réactivité inattendue des espèces hypervalentes anioniques vis-à-vis des nucléophiles a été judicieusement exploitée pour une méthode directe et douce de préparation d'organosilanes en deux étapes à partir de la silice.

Un des moments importants de sa démarche de chercheur est certainement lorsqu'en collaboration avec la société Rhône-Poulenc, il oriente une partie de ses recherches vers l'élaboration de matériaux. Il lui apparaît très tôt que la puissance de l'outil synthétique dont s'est doté le moléculiste, ainsi que le potentiel de la chimie moléculaire pour bâtir des édifices complexes, rendent envisageable un objectif à long terme tel que l'élaboration contrôlée des matériaux à partir d'éléments moléculaires. Dès 1984, dans le cadre de l'unité mixte CNRS/Rhône-Poulenc/Université de Montpellier qu'il dirige, il associe chimie moléculaire, chimie macromoléculaire et science des matériaux. Les réalisations

ne tardent pas: nouveaux précurseurs de carbure, carboritrure de silicium à partir d'un monomère unique, sous-oxydes Si_2O_3 par voie sol-gel dans des conditions douces, oxynitrides par nitruration de gels, procédé sol-gel non hydrolytique, nouveaux polymères polyhétéroatomiques... , il n'est pas possible ici de les citer toutes. Les acquis et concepts de bases développés par le chercheur, présentent, dans ce domaine, un potentiel de création immense. La valeur de sa démarche trouve actuellement une très belle illustration avec les matériaux hybrides organo-minéraux et son approche pour une élaboration contrôlée du solide.

Robert Corriu est un des acteurs de la chimie qui bâtit la connaissance, fait faire des pas décisifs, ouvre des voies et repousse toujours plus loin les frontières. Il a exercé sa créativité autour de cet élément silicium, alliant chimie organique, la synthèse, les polymères et les matériaux se fixant un objectif toujours plus élevé, élargissant sans cesse le champ d'investigation. Qu'il veuille bien accepter que ce numéro lui soit dédié, en témoignage d'appréciation et de gratitude.

Joël Moreau

*Laboratoire de Chimie Organométallique
Ecole Nationale Supérieure Chimie*