

**Résumé de l'oeuvre scientifique**  
**de**  
**RAYMOND CALAS**

Le présent volume rassemble divers mémoires dédiés au Doyen R. Calas à l'occasion de son soixante dixième anniversaire. Ses élèves, ses collaborateurs, ses collègues français et étrangers ont tenu à lui manifester leur reconnaissance, leur admiration et leur estime pour sa carrière scientifique variée et féconde. Pour diverses raisons, scientifiques et amicales, j'ai suivi de près cette carrière et c'est pour moi une vraie joie d'en donner ici, ne serait-ce qu'un aperçu.

R. Calas est né le 8 Avril 1914 à Montpellier. Dans cette ville il suit simultanément les cours des trois Facultés: Sciences, Pharmacie et Médecine. A la Faculté des Sciences il obtient la Licence ès Sciences en 1934 et, la même année, le diplôme d'Ingénieur Chimiste de l'Institut de Chimie. Il y soutient sa Thèse de Doctorat ès Sciences en 1939. A la Faculté de Pharmacie il acquiert, en 1939, le diplôme de Pharmacien et, en 1943, le Doctorat d'Etat de Pharmacie. En 1944, la Faculté de Médecine lui confère le Doctorat en Médecine.

Attaché à son Midi natal, sa carrière d'Universitaire et de Chercheur va s'y dérouler entièrement. En 1941 il est nommé Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Marseille et, en 1947, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Toulouse. L'accès à une chaire est déjà difficile à cette époque!

1949 marque le grand tournant de sa carrière, il devient Professeur Titulaire de la chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Il ne quittera plus cette ville, ni pour Montpellier, sa ville natale où, entre temps, une chaire devient vacante, ni pour Paris qui le sollicite. Il apprécie sans doute la vie paisible de la Province, mais il a trouvé à Bordeaux de bons moyens de travail qu'il devine perfectibles et un excellent noyau de chercheurs. Son équipe deviendra rapidement importante.

Le Laboratoire des dérivés organiques du Silicium et de l'Etain qu'il dirige deviendra Laboratoire associé au C.N.R.S. en 1969. En 1974, R. Calas devient responsable de la Fédération des Laboratoires des Organométalliques du Sud (Bordeaux, Marseille, Montpellier, Toulouse).

Pendant six ans, de 1963 à 1969, il est doyen de la Faculté des Sciences. Malgré de lourdes charges administratives, il n'abandonne pas ses recherches personnelles, ni l'animation de son équipe. Il réussit même à donner un développement important à la Faculté des Sciences: construction de nouveaux locaux pour les Sciences de la Nature et les Sciences de la Terre, construction de l'Institut du Pin, installation d'un accélérateur de particules et d'un ordinateur de grande puissance.

L'oeuvre scientifique de R. Calas est considérable: près de 250 publications et une dizaine de Brevets d'invention. Elle peut se diviser en deux parties: chimie organique et chimie organométallique.

### Chimie organique

Sous la direction du Professeur M. Godechot et avec G. Cauquil les premières recherches concernent la série cyclanique et, plus particulièrement, des études de stéréoisomérisation dans les composés cyclopentaniques: méthylcyclopentanol, dihydrocamphorols, dihydrocamphorones *cis* et *trans*, méthylcyclohexylamines, etc.

Les structures sont établies par voie purement chimique, la seule à peu près possible à l'époque; elles seront confirmées plus tard par les méthodes modernes de la physico-chimie.

R. Calas aborde ensuite des recherches en série anthracénique avec de nombreux collaborateurs: Deschamps, Mauret, Rivière, Faugère, et surtout R. Lalande et H. Bouas-Laurent.

Il a été constaté que les organomagnésiens mixtes réagissent de façon anormale sur le cyano-9 anthracène, résultat explicable par un mécanisme radicalaire. Cette observation conduira à une étude systématique de la photodimérisation des dérivés anthracéniques mono- et disubstitués en position *méso* par des groupes divers (CHO, COR, vinyle, deutérium...).

Ces études ont permis de prévoir la stabilité des photodimères, de connaître leur réactivité et d'établir leurs structures en faisant largement appel aux méthodes physico-chimiques.

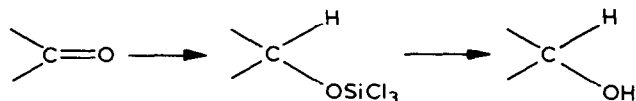
### Chimie organosilicique

En 1953, R. Calas et N. Duffaut réalisent l'addition des hydrogénéosilanes sur l' $\omega$ -undécénoate de méthyle. Ce genre de réaction est connu depuis 1947, mais ce travail sera le point de départ de la chimie organosilicique qui sera développée à Bordeaux pendant plus de 30 années avec de nombreux chercheurs dont N. Duffaut, E. Frainnet, J. Valade, B. Martel, P. Bourgeois et J. Dunoguès, etc.

Les réactifs siliciés les plus usités sont les hydrogéné- et les chlorosilanes. Les hydrogénéosilanes sont de préparation et de manipulation aisées. Ils sont stables mais se montrent très réactifs en présence de certains catalyseurs.

Il est établi, pour la première fois (en 1957), que les hydrogénéosilanes  $\text{HSi}\Sigma_3$  s'additionnent le groupe  $\text{C}=\text{O}$  des aldéhydes et cétones, si  $\Sigma$  est un atome ou un groupe négatif ( $\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) par catalyse photochimique et selon une réaction radicalaire. Si  $\Sigma$  représente un groupe aliphatique, il faut utiliser un catalyseur polaire (chlorure de zinc ou chlorure de gallium, ce dernier est particulièrement efficace); les réactions sont alors de nature ionique.

Avec  $\text{HSiCl}_3$  notamment, la réaction est très aisée, elle constitue une excellente méthode indirecte de réduction du CO en CHO.



La stéréochimie de ces réductions a été bien étudiée.

Avec les nitriles on observe une addition au groupe CN et une attaque en  $\alpha$ , conduisant à des énamines siliciées.

Les hydrogénéosilanes réagissent encore sur les acétals (en présence de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ ), les iminoéthères, les imines, les lactones, les lactames, etc. Ils réduisent le chlorure de

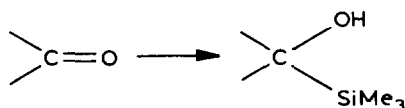
nickel en donnant un nickel silicié pyrophorique qui constitue un catalyseur d'hydrogénation des plus efficaces.

Il a été aussi observé que  $\text{HSiEt}_3$  réagit sur les hydrocarbures acétyléniques monosubstitués en présence de Na ou de HNa et de HMPT en formant ainsi la liaison carbone-silicium.

#### *Création de la liaison carbone-silicium*

La création de cette liaison fait appel cette fois aux chlorosilanes  $\text{ClSiR}_3$  qui réagissent sur le magnésium dans un solvant polaire, le HMPT. Cette réaction découverte en 1968 par R. Calas et J. Dunoguès s'est montrée d'une grande efficacité. Elle a donné lieu à un développement considérable.

Le système  $\text{ClSiMe}_3 + \text{Mg} + \text{HMPT}$  se comporte formellement comme le ferait un Grignard " $\text{Me}_3\text{SiMgCl}$ "



La réaction a été appliquée aux aldéhydes, cétones aromatiques, aldéhydes et cétones  $\alpha$ -éthyléniques, esters aromatiques, esters  $\alpha$ -éthyléniques, nitriles aromatiques, nitriles  $\alpha$ -éthyléniques, amides, etc. Le même système permet de di- ou de polysilyler divers hydrocarbures (ex. introduction de six groupes  $\text{SiMe}_3$  dans le naphthalène); il permet encore, par silylation réductrice, le remplacement par  $\text{SiMe}_3$  de fonctions en position allylique et benzylique et la substitution d'un hydrogène allylique, voir vinylique.

Un autre procédé de silylation utilise le système  $\text{R}_3\text{SiCl/Li/THF}$ ; il a permis une extension des réactions précédentes.

Outre les hydrogénosilanes et les chlorosilanes, R. Calas a utilisé divers réactifs siliciés: les dichlorosilanes  $\text{Cl}_2\text{SiR}_2$  qui réagissent sur les glycols pour donner des hétérocycles monomères ou dimères; le chlorosulfonate de triméthylsilyle, agent doux et très efficace de sulfonation des molécules siliciées diverses. Il a conduit à des acides sulfoniques  $\alpha$ -acétyléniques, alléniques ou  $\alpha$ -cyclopropaniques; de nombreux synthons siliciés: vinyl-, cyclopropyl-, éthylnyl-, allyl-, propargyl- et aryl-silanes, le diméthylallyl triméthylsilane (agent de prénylation) etc. qui sont tous de précieux agents de synthèse en chimie organique.

La synthèse doit se terminer par la rupture de la liaison C-Si. Diverses méthodes sont utilisables, entre autres l'élimination du groupe  $\text{SiMe}_3$  en position allylique ou benzylique par action de l'acide acétique.

Comme exemples de telles synthèses bornons-nous à citer les suivantes:

le paramenthène  $\Delta$ -1,7 à partir du  $\beta$ -pinène,

le cyclohexadiène-1,4 à partir du benzène,

l'artémisia cétone à partir du chlorure de sénécioyle et du chlorhydrate d'isoprène,

les dicétones- $\epsilon$  (ou diesters) à partir des cétones (ou esters)  $\alpha$ -éthyléniques,

les cyclopropylcétones, etc...

Ainsi, trente années de recherches en chimie organosilicique, effectuées par une équipe bien structurée, ont conduit à une moisson très riche en résultats et dont nous n'avons pu faire qu'une analyse imparfaite.

Nous devons encore rappeler que R. Calas a initié de nombreuses recherches en chimie organostannique avec J. Valade, recherches brillamment poursuivies par J.C.

Pommier et M. Pereyre et que, faute de place, nous regrettons de ne pouvoir analyser. R. Calas et son Ecole laissent ainsi une oeuvre remarquable par sa diversité et sa densité; cette oeuvre place notre Pays en excellente position dans la chimie organosilicique mondiale. Son auteur peut, à juste titre, en être fier au moment où il se retire de la vie active.

Nous lui adressons nos vives félicitations et nos voeux affectueux pour une retraite heureuse. Mais connaissant sa passion pour la recherche et son sens de la gestion, il est probable qu'il ne restera pas indifférent aux travaux du Laboratoire qu'il a gardé et dirigé pendant près de 50 ans, ni au développement de la Faculté des Sciences de Bordeaux dont il fut le Doyen durant six années.

HENRI NORMANT

“En raison de leur impossibilité de participer à ce numéro spécial à cause de leur nombre beaucoup trop important, les anciens élèves et collaborateurs directs du Doyen Calas ont choisi de lui manifester autrement leur profonde admiration et leur respectueuses gratitude. Ils tiennent toutefois à s'associer pleinement à l'hommage international qui lui est ici rendu.”

“Because of their numbers it would be impossible for the former students and co-workers of Professor Calas to contribute an article to this special issue, so they have decided to demonstrate their profound admiration, respect and gratitude in a different way. They do, nevertheless participate totally in the international homage which is being rendered here in his honour.”

“Da es, ihrer grossen Zahl wegen, nicht möglich ist, dass alle ehemaligen Studenten und Mitarbeiter von Professor Calas zu dieser Spezialnummer einem Artikel beitragen, haben sie beschlossen ihm ihre tiefe Bewunderung, ihren Respekt und ihren Dank auf andere Art und Weise zu bezeugen. Trotzdem nehmen sie zutiefst teil an der internationalen Ehrung, die ihm hier entgegengebracht wird.”