



CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE  
ET CATALYSE  
AVEC EXERCICES CORRIGÉS

## **Grenoble Sciences**

Grenoble Sciences est un centre de conseil, expertise et labellisation de l'enseignement supérieur français. Il expertise les projets scientifiques des auteurs dans une démarche à plusieurs niveaux (référés anonymes, comité de lecture interactif) qui permet la labellisation des meilleurs projets après leur optimisation. Les ouvrages labellisés dans une collection de Grenoble Sciences ou portant la mention *Sélectionné par Grenoble Sciences (Selected by Grenoble Sciences)* correspondent à :

- des projets clairement définis sans contrainte de mode ou de programme,
- des qualités scientifiques et pédagogiques certifiées par le mode de sélection (les membres du comité de lecture interactif sont cités au début de l'ouvrage),
- une qualité de réalisation assurée par le centre technique de Grenoble Sciences.

### **Directeur scientifique de Grenoble Sciences**

Jean BORNAREL, professeur émérite à l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

On peut mieux connaître Grenoble Sciences en visitant le site web :

<https://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr>

On peut également contacter directement Grenoble Sciences :

Tél (33) 4 76 51 46 95, e-mail : [grenoble.sciences@ujf-grenoble.fr](mailto:grenoble.sciences@ujf-grenoble.fr)

### **Livres et pap-ebooks**

Grenoble Sciences labellise des livres papier (en langue française et en langue anglaise) mais également des ouvrages utilisant d'autres supports. Dans ce contexte, situons le concept de **pap-ebook** qui se compose de deux éléments :

- un **livre papier** qui demeure l'objet central avec toutes les qualités que l'on connaît au livre papier
- un **site web compagnon** qui propose :
  - des éléments permettant de combler les lacunes du lecteur qui ne posséderait pas les prérequis nécessaires à une utilisation optimale de l'ouvrage,
  - des exercices pour s'entraîner,
  - des compléments pour approfondir un thème, trouver des liens sur internet...

Le livre du pap-ebook est autosuffisant et certains lecteurs n'utiliseront pas le site web compagnon. D'autres l'utiliseront et ce, chacun à sa manière. Un livre qui fait partie d'un pap-ebook porte en première de couverture un logo caractéristique et le lecteur trouvera des sites compagnons à l'adresse internet suivante :

<https://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr/pap-ebooks>

Grenoble Sciences reçoit le soutien du **Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche** et de la **Région Rhône-Alpes**.

Grenoble Sciences est rattaché à l'**Université Joseph Fourier de Grenoble**.

**ISBN 978 2 7598 0830 4**

© EDP Sciences, 2013

# CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE ET CATALYSE

## AVEC EXERCICES CORRIGÉS

**Didier ASTRUC**

ISM - UMR CNRS 5255 - Université Bordeaux



**edp sciences**

17, avenue du Hoggar  
Parc d'Activité de Courtabœuf, BP 112  
91944 Les Ulis Cedex A, France

## *Chimie organométallique et Catalyse*

Cet ouvrage, labellisé par Grenoble Sciences, est un des titres du secteur *Sciences de la Matière* de la *Collection Grenoble Sciences* (EDP Sciences), qui regroupe des projets originaux et de qualité. Cette collection est dirigée par Jean BORNAREL, professeur émérite à l'université Joseph Fourier, Grenoble 1.

### *Comité de lecture de l'ouvrage*

- ◆ Jean-Marie **BASSET**, directeur de recherches honoraire au CNRS, directeur de l'Institut de Catalyse, King Abdulah University of Science and Technology, Arabie Saoudite, membre de l'Académie des Sciences, membre de l'Académie Européenne des Sciences
- ◆ Yves **CHAUVIN**, directeur de recherches honoraire à l'Institut Français du Pétrole (IFP)
- ◆ Jean-René **HAMON**, directeur de recherches au CNRS, université de Rennes 1
- ◆ Henri **KAGAN**, professeur émérite à l'université Paris Sud, Orsay, membre de l'Académie des sciences et de l'Institut Universitaire de France
- ◆ Paul **KNOCHEL**, professeur à la Ludwig Maximilians Universität, München, membre de l'Académie des sciences
- ◆ Jean-Yves **SAILLARD**, professeur à l'université de Rennes 1, membre de l'Institut Universitaire de France
- ◆ Jean-Pierre **SAUVAGE**, directeur de recherches émérite au CNRS, université Louis Pasteur de Strasbourg, membre de l'Académie des sciences

Ont également fait partie du comité de lecture de la première édition *Chimie organométallique* : Robert **CORRIU** (professeur émérite à l'université de Montpellier 2), Bernard **MEUNIER** (directeur de recherches émérite au CNRS), Jean-François **NORMAND** (professeur émérite à l'université Paris 6) et Bernard **WÆGELL** (professeur émérite à l'université d'Aix-Marseille).

Cet ouvrage a été suivi par Laura **CAPOLO** pour la partie scientifique et par Sylvie **BORDAGE** pour sa réalisation pratique avec la contribution de Patrick **DESSENNE** et Farzad **HOSSEINI**. L'illustration de couverture est l'œuvre d'Alice **GIRAUD**, d'après des éléments fournis par l'auteur (dendrimère, mécanisme de métathèse des oléfines d'Yves **CHAUVIN** et catalyseurs de métathèse d'oléfines régiosélective Z de Robert H. **GRUBBS** et Richard R. **SCHROCK**).

### *Autres ouvrages labellisés sur des thèmes proches (chez le même éditeur) :*

Méthodes et techniques de la chimie organique (*D. Astruc et al.*) • Electrochimie (*C. Lefrou, P. Fabry & J.C. Poignet*) • Electrochimie des solides (*C. Deportes et al.*) • Electrochimie des solides, exercices corrigés avec rappels de cours (*A. Hammou & S. Georges*) • Chimie, le minimum à savoir (*J. Le Coarer*) • De l'atome à la réaction chimique (*R. Barlet et al.*) • Thermodynamique chimique (*M. Ali Oturan & M. Robert*) • Thermodynamique chimique, CD ROM (*J.P. Damon & M. Vincens*) • Chémogénomique (*E. Maréchal, L. Lafanechère & S. Roy*) • Radiopharmaceutiques, chimie des radiotraceurs et applications biologiques (*M. Comet & M. Vidal*) • Abrégé de biochimie appliquée (*A. Marouf & G. Tremblin*) • Glossaire de biochimie environnementale (*J. Pelmont*) • Description de la symétrie (*J. Sivardière*) • Symétrie et propriétés physiques (*J. Sivardière*) • Spectroscopie infra-rouge et Raman (*R. Poilblanc & F. Crasnier*) • Physique des diélectriques (*J.C. Peuzin & D. Gignoux*) • Supraconductivité (*P. Mangin & R. Kahn*) • Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (*P. Bertrand*) • La mécanique quantique, tomes 1 & 2 (*V.M. Galitski et al.*) • Introduction à la mécanique statistique (*E. Belorisky & W. Gorecki*) • En physique, pour comprendre (*L. Viennot*) • Naissance de la physique (*M. Soutif*) • L'air et l'eau (*R. Moreau*) • Magnétisme, tomes 1 & 2 (*E. du Trémolet de la Lacheisserie*) • Méthodes numériques appliquées pour le scientifique et l'ingénieur (*J.P. Grivet*) • Analyse statistique des données expérimentales (*K. Protassov*)

A la mémoire de  
**Bianca TCHOUBAR** (organicienne, 1910-1990),  
**Olivier KAHN** (inorganicien, 1942-1999),  
**John OSBORN** (organométallicien, 1940-2000),  
trois personnalités exceptionnelles  
qui ont marqué la chimie française dans la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle

Aux étudiants et chercheurs de notre groupe de recherche (fin 2012-2013) :  
Amalia Rapakousiou, Na Li, Yanlan Wang, Christoph Deraedt, Dong Wang,  
Pengxiang Zhao (thésards), Martin D'Halluin (master 2),  
Virgine Pénicaud (licence), Magdalena Olesinska (Erasmus),  
Sylvain Gatard (CR CNRS), Haibin Gu (prof. sabbatique)  
et Jaime Ruiz (ingénieur)

A tous les lecteurs de cet ouvrage

**Vj k'r ci g'kpvqpcmf 'igh'dnc pm**

# AVANT-PROPOS

La chimie organométallique est la chimie des composés et entités à liaison métal-carbone et sa principale application est la catalyse. Cette discipline est large, depuis la compréhension de la structure et des propriétés des composés à liaison métal-carbone et de leur réactions jusqu'aux implications en biochimie (bioinorganique et bioorganométallique), en synthèse organique (applications stœchiométriques et catalytiques des complexes métalliques) et dans les procédés industriels (catalyse homogène, hétérogène et enzymatique).

Consécutivement à l'ouvrage intitulé *Chimie Organométallique* paru en 2000 et épuisé, ce nouvel ouvrage d'enseignement comprend les multiples aspects de la chimie organométallique et de la catalyse. Il constitue d'une part une version révisée de l'ouvrage initial avec l'addition de nouveaux chapitres de catalyse déjà inclus dans l'édition anglaise parue en 2007 et d'autre part la mise à jour du texte avec des éléments de littérature récents jusqu'à mi-2013.

L'ouvrage est destiné aux étudiants de licence, master, grandes écoles, CAPES et agrégation. Sa vocation est d'introduire les bases des connaissances et les progrès récents de la discipline dans un contexte pédagogique. Il sera aussi utile aux enseignants, chercheurs et autres chimistes du monde académique et industriel. Chacun des 21 chapitres est suivi d'un résumé et d'une série d'exercices dont les réponses sont rassemblées en fin d'ouvrage de même que les références essentielles (avec leur titre) relatives à chaque chapitre.

Je tiens à remercier chaleureusement le professeur Henri Kagan (université de Paris Sud à Orsay) et le docteur Jean-René Hamon (université de Rennes) qui ont relu et corrigé avec beaucoup de soin l'ensemble de l'ouvrage ainsi que le docteur Yves Chauvin (IFP) et les professeurs Jean-Marie Basset (KAUST, Arabie Saoudite), Paul Knochel (université de Munich), Jean-Yves Saillard (université de Rennes) et Jean-Pierre Sauvage (université de Strasbourg et Northwestern, Chicago) pour leurs précieux conseils et remarques concernant divers aspects du manuscrit.

Je suis aussi reconnaissant aux collègues, thésards et autres étudiants de notre groupe présents pendant la mise au point de l'ouvrage pour leur aide et l'ambiance enthousiaste qu'ils ont contribué à créer au laboratoire et, pour leur soutien, à l'UFR de chimie, à l'université Bordeaux 1, au CNRS et à l'IUF.

Enfin, je tiens à saluer Grenoble Sciences pour l'œuvre remarquable d'édition constamment réalisée, en particulier son charismatique directeur Jean Bornarel, ses sympathiques et efficaces médiatrices scientifiques successives Nicole Sauval et Laura Capolo et l'admirable travail de réalisation de Sylvie Bordage avec la contribution de Patrick Dessenne et Farzad Hosseini et, pour l'illustration de couverture, d'Alice Giraud.

Didier ASTRUC  
Talence, août 2013

**Vj ku' r ci g' k p v g p v k q p c m ( ' i g h ' d r e p m**

# SOMMAIRE

<b>Introduction</b>	1
<b>Historique de la chimie organométallique</b>	5

## *Première partie : Structures des complexes*

Chapitre 1 - Les complexes monométalliques	23
Chapitre 2 - Les complexes bimétalliques et agrégats polymétalliques	49

## *Deuxième partie : Réactions stœchiométriques des complexes*

Chapitre 3 - Réactions rédox, addition oxydante et métathèse de liaisons $\sigma$	85
Chapitre 4 - Réactions des nucléophiles et des électrophiles avec les complexes	113
Chapitre 5 - Réactions d'échange de ligands	125
Chapitre 6 - Réactions d'insertion et d'extrusion. Application à la polymérisation des oléfines	141

## *Troisième partie : Principales familles de complexes organométalliques*

Chapitre 7 - Les métaux-carbonyles et les complexes de ligand L monohapto	157
Chapitre 8 - Les métaux-alkyles et -hydrures et les complexes de ligands X monohapto	181
Chapitre 9 - Les métaux-carbènes et -carbynes et les liaisons multiples avec les métaux de transition	203
Chapitre 10 - Les complexes $\pi$ de mono- et polyène et -ényle	231
Chapitre 11 - Les métallocènes et les complexes sandwichs	257
Chapitre 12 - Liaisons métal-carbone ioniques et polaires : complexes des métaux alcalins, alcalino-terreux, lanthanides et actinides	297
Chapitre 13 - Chimie covalente des organoéléments des groupes frontaliers (11, 12) et principaux (13-16)	321

## *Quatrième partie : Catalyse*

Introduction à la catalyse	359
Chapitre 14 - Hydrogénation et hydroélémentation des oléfines	365
Chapitre 15 - Transformations des alcènes et des alcynes	375
Chapitre 16 - Oxydation des oléfines	405
Chapitre 17 - Activation C-H et fonctionnalisation des alcanes et des arènes	419
Chapitre 18 - Réactions de carbonylation et carboxylation	443
Chapitre 19 - Chimie bio-organométallique : catalyse enzymatique	453
Chapitre 20 - Catalyse hétérogène	471

## *Cinquième partie : Applications en synthèse organique*

Chapitre 21 - Exemples d'applications des métaux en synthèse organique	511
<b>Réponses aux exercices</b>	563
<b>Références</b>	581
<b>Abréviations</b>	637
<b>Index</b>	641
<b>Table des matières</b>	655

Vj ku' r ci g' k p v g p v k p p c m { ' i g h v ' d i e p m

# *INTRODUCTION*

## *1. ORGANISATION DU TEXTE*

La chimie organométallique se définit comme la chimie des composés à liaisons métal-carbone. Plus généralement, elle concerne les transformations des composés organiques à l'aide des métaux, que ceux-ci appartiennent aux groupes principaux, de transition, ou même des lanthanides et actinides, bien que plus rarement pour ces deux dernières catégories.

En premier lieu, il est indispensable de comprendre la structure stéréoélectronique des complexes et les principaux modes de liaisons entre les métaux et les ligands courants. Ce sera l'objet de la première partie. Les deux chapitres qui constituent cette partie sont particulièrement développés au plan pédagogique de façon à permettre à l'étudiant de bien assurer ses connaissances de base.

Puis, une fois leur structure assimilée, nous mettrons les complexes en action en examinant, dans la seconde partie, les réactions stoechiométriques. La modification des propriétés d'un substrat par coordination temporaire sur un métal, y compris les implications stéréochimiques, donnent lieu, en effet, à de nombreuses applications en synthèse organique. Un second groupe de réactions stoechiométriques essentielles est constitué par les étapes élémentaires des cycles catalytiques.

Nous effectuerons ensuite, dans la troisième partie, un tour d'horizon des grandes familles de complexes organométalliques du point de vue structural et réactionnel. Ainsi, les complexes des métaux de transition seront examinés par type de ligand alors que les autres métaux (alcalins, alcalino-terreux, lanthanides, actinides, éléments des groupes frontaliers) seront examinés par groupe de métaux.

La quatrième partie sera consacrée à la catalyse. La fonction des métaux dans les réactions des composés organiques peut en effet être soit stoechiométrique, soit catalytique. L'étudiant aura pris soin de comprendre cette distinction essentielle. Le chimiste, et surtout l'industriel, cherchera à développer des processus de transformation utilisant les métaux en quantités catalytiques, c'est-à-dire très faibles (très inférieures à la stoechiométrie) par rapport aux substrats organiques en jeu, pour des raisons évidentes de coût, mais aussi de toxicité, et parfois de corrosion. Les procédés catalytiques, les plus nobles de la chimie, utilisent beaucoup les métaux de transition, ce qui confère à ces éléments une importance primordiale. Il existe naturellement d'innombrables réactions catalytiques tant au laboratoire et dans l'industrie qu'en biochimie. Nous étudierons les plus importantes d'entre elles en

focalisant plus particulièrement sur les processus de catalyse homogène qui sont les mieux connus sur le plan mécanistique. Nous consacrerons, dans cette partie, un chapitre à la chimie bio-organométallique, c'est à dire à quelques exemples de catalyse enzymatique faisant intervenir les métaux de transition.

Enfin, le dernier chapitre constituera à lui seul la cinquième partie et sera consacré aux exemples d'applications des métaux en synthèse organique utilisant tous les concepts précédemment étudiés. Nous rassemblerons aussi dans ce chapitre à la fois les fonctionnements spécifiques et les applications relatifs à la catalyse au palladium (réactions de Tsuji-Trost, Heck, Sonogashira, Stille, Suzuki) et aux réactions de cyclocondensation des alcynes (trimérisation de Vollhardt et réaction de Pauson-Khand) afin d'éviter la dispersion.

Les corrections des exercices sont situées à la fin du livre avant les références.

## ***2. FRONTIÈRES DE LA CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE***

La définition de la chimie organométallique limitant la discipline aux composés à liaison métal-carbone est un peu contraignante. Nous préférons adopter un champ d'action permettant de traiter d'une façon générale les transformations organiques à l'aide des métaux. Habituellement, les composés en jeu ont effectivement au moins une, et même plusieurs liaisons métal-carbone, mais ce n'est pas systématique. Certaines entités jouent des rôles-clefs dans les transformations organiques utilisant des métaux avec des liaisons métal-hydrogène (hydrures), métal-oxygène (oxo) et métal-azote (imido). Il s'agit ici de démontrer toutes les potentialités de la chimie organométallique au sens large. La chimie organométallique fait partie de la chimie de coordination qui comprend aussi la chimie inorganique, cette dernière impliquant des composés comportant des liaisons entre un métal et des éléments autres que le carbone. Cependant, les centres d'intérêt de la chimie inorganique sont différents de ceux de la synthèse organique. Enfin, il est possible d'avoir, dans un même complexe, à la fois des coordinats (ligands) organiques et inorganiques. La présentation des ligands, bien qu'insistant sur les ligands carbonés, sera donc aussi très large.

## ***3. SITUATION DE L'OUVRAGE PAR RAPPORT À L'ENSEIGNEMENT***

Le texte présenté ici est destiné à servir de support au cours de chimie organométallique enseigné à l'Université Bordeaux I en maîtrise de chimie et en licence de chimie physique et au cours de catalyse en Master. Il correspond donc surtout à un premier niveau. La rédaction va bien au-delà du cours de façon à donner aux étudiants la possibilité de disposer d'un document à la fois adapté au cours et

complémentaire à celui-ci. Il doit permettre à l'étudiant de mieux en appréhender le contenu et de lui donner matière à réflexion supplémentaire sur de nouveaux développements, exemples et exercices corrigés. En un mot, l'étudiant trouvera ici le moyen de forger et d'enrichir sa culture dans une discipline de base de la chimie. La rédaction de ce manuel fait suite, de la part de l'auteur, à de nombreuses années d'enseignement de cette matière en licence, maîtrise, DEA et Master, et à une longue expérience de chercheur dans la discipline depuis la thèse jusqu'à la rédaction de ce manuel. Cet ouvrage a véritablement été construit dans un souci pédagogique pour les étudiants en introduisant un formalisme propre à la chimie organométallique mais élémentaire, et en développant les concepts de façon progressive.

Les commentaires, suggestions, critiques et questions sont les bienvenus.

(d.astruc@ism.u-bordeaux1.fr)

## ***4. OUVRAGES DE RÉFÉRENCE***

Il existe une trentaine de livres de chimie organométallique dont la presque totalité est en anglais. Le programme en est souvent très copieux, les conventions adoptées variables et nos étudiants peuvent donc estimer que leur abord est compliqué, surtout au début. Nous ne saurions cependant qu'encourager les étudiants à en consulter certains en cours d'année et dans la suite de leur carrière. A cet effet, les livres importants dans ce domaine et dans les domaines connexes sont mentionnés au début des références groupées à la fin du livre. Pour celles-ci, dont le nombre est limité à environ 400, la facilité d'accès et les revues ont été privilégiées et les titres indiqués.

**Vj ku' r ci g'kpvgpvkqpcmf 'ighv'dnc pm**

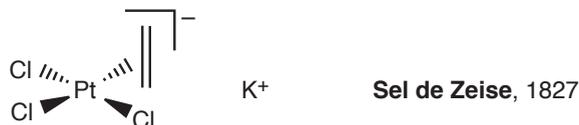
# HISTORIQUE DE LA CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE

## 1760-1900 : LES PREMIERS COMPLEXES

L'essor de la chimie organométallique, au 3<sup>e</sup> quart du xx<sup>e</sup> siècle à la suite de la découverte du ferrocène, s'est essentiellement produit dans les pays anglo-saxons. C'est pourtant dans une pharmacie militaire parisienne qu'est née cette discipline en 1760. Cadet, qui y travaillait sur des encres contenant du cobalt, utilisait pour leur préparation des sels de cobalt contenant de l'arsenic. C'est ainsi qu'il découvrit, en réalisant la réaction suivante, le liquide fumant et malodorant de Cadet contenant l'oxyde de cacodyle avec la tétraméthylarsine :



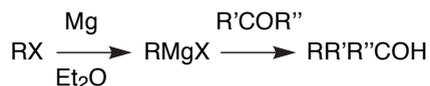
Le XIX<sup>e</sup> siècle est marqué par la découverte en 1827 du premier complexe  $\pi$  : le sel de Zeise,  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  puis par les travaux de Frankland qui synthétise plusieurs complexes métal-alkyle très sensibles à l'air :  $\text{ZnEt}_2$  (1849),  $\text{HgMe}_2$  (1852),  $\text{SnEt}_4$  et  $\text{BMe}_3$  (1860), les dérivés du mercure et du zinc étant tout de suite utilisés pour la synthèse de nombreux autres composés organométalliques des groupes principaux.



Par exemple, Friedel et Crafts préparent les organochlorosilanes  $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$  à partir de  $\text{SiCl}_4$  et de  $\text{ZnR}_2$  (1863). Peu après, P. Schützenberger, un alsacien, synthétise les premiers complexes métal-carbonyle :  $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  et  $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$  (1868-1870). Vingt ans plus tard, les métaux-carbonyles binaires apparaissent :  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  (Mond, 1890) et  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (Mond et Berthelot, 1891). A partir de 1893 et pendant les vingt années suivantes, Werner développe les idées modernes de la chimie inorganique en proposant que l'ion métallique tel que  $\text{Co}^{3+}$  est entouré de six ligands dans un complexe octaédrique. Ce faisant, il va à l'encontre des idées proposées par les ténors de l'époque, en particulier Jorgensen, selon lesquels les ligands étaient alignés en chaîne et seuls les bouts des chaînes devaient être liés au métal.

## 1900-1950 : GRIGNARD, SABATIER, ET LA CATALYSE EN ALLEMAGNE

C'est au tournant du  $xx^e$  siècle que la contribution française majeure allait arriver avec les travaux de Barbier, et surtout de son étudiant Victor Grignard dont le nom allait rester gravé dans l'histoire de la chimie pour la réaction du magnésium sur les halogénures organiques RX conduisant, par addition oxydante, au réactif de Grignard  $RMgX$  capable d'alkyler les dérivés carbonyles.



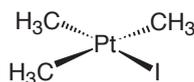
Cette découverte allait avoir son impact principal en synthèse organique, mais une certaine importance également en chimie organométallique des métaux de transition. Par exemple, en 1919, Hein synthétise ce qu'il croit être un polyphénylchrome  $[(\text{Cr}(\sigma\text{-Ph})_n)]$  :



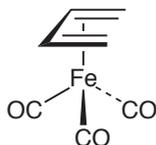
mais le produit s'avérera 36 ans plus tard être en fait un complexe sandwich  $\pi$ .

La première moitié du  $xx^e$  siècle est surtout marquée par l'émergence de la catalyse. C'est un toulousain, Paul Sabatier, qui fait, le premier, la distinction des deux types de catalyse : homogène et hétérogène. Ses travaux avec Jean-Baptiste Senderens au tout début du siècle (depuis 1897) sur la catalyse hétérogène de l'hydrogénation des oléfines et alcynes en hydrocarbures saturés à l'aide de nickel réduit lui vaudront de partager avec Victor Grignard le prix Nobel en 1912. C'est surtout d'Allemagne que viennent ensuite les découvertes : le procédé Haber-Bosch pour la fabrication de l'ammoniac à partir de l'azote atmosphérique en 1913 ; le procédé Fischer-Tropsch permettant de convertir le gaz à l'eau ( $\text{CO}/\text{H}_2$ , issu du charbon) en mélange d'hydrocarbures est développé en 1925 ; puis le procédé "oxo" conduisant à l'hydroformylation d'une oléfine par réaction avec  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  catalysée par  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  est découvert par Roelen en 1938 ; à partir de 1939, Reppe travaille sur les transformations catalytiques des alcynes (tétramérisation en cyclo-octatétraène, 1948).

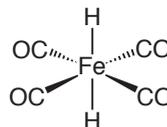
Curieusement, pendant toute cette époque, on note peu d'avancées dans la synthèse de nouveaux complexes en dehors de la synthèse de l'iodotriméthylplatine  $[\text{PtMe}_3\text{I}]$  par Pope au début du  $xx^e$  siècle, de  $[\text{Fe}(\eta^4\text{-butadiène})(\text{CO})_3]$  par Reilhen en 1930 et des travaux de Hieber sur les métaux-carbonyles à partir de 1928 (synthèse de  $[\text{Fe}(\text{H})_2(\text{CO})_4]$ , 1931).



**1<sup>er</sup> composé à liaison  $\sigma$   
alkyle-métal de transition**  
Pope, 1909



**1<sup>er</sup> complexe  $\pi$**   
Reilhen, 1930



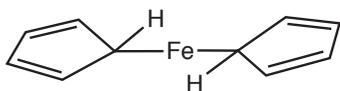
**1<sup>er</sup> complexe métal-hydrure**  
Hieber, 1931

## ***1950-1960 : LA DÉCOUVERTE DU FERROCÈNE ET L'EXPLOSION***

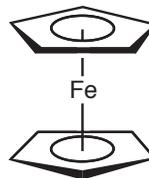
Ce sont les années cinquante qui vont connaître l'explosion de la chimie inorganique et organométallique, en particulier aux Etats-Unis. Henry Taube classe les complexes inorganiques en inertes ou labiles vis-à-vis des réaction de substitutions de ligands en fonction de leur degré d'oxydation (1951), ce qui constitue la base de l'ingénierie moléculaire qui lui permet ensuite de conduire plusieurs expériences : la réalisation des réactions d'échange de ligand catalysées par transfert d'électron ou d'atome en chaîne et la distinction entre un transfert d'électron par sphère externe de celui, extraordinairement plus rapide, procédant par sphère interne (1953).

La chimie bio-organométallique structurale connaît ses débuts avec l'anglaise Dorothy Crowfoot-Hodgkin qui, à l'aide d'un ordinateur primitif, établit la structure par diffraction des rayons X de la vitamine B<sub>12</sub>, une co-enzyme, entre 1953 et 1961, ce qui lui vaudra le prix Nobel en 1964. Consécutivement, Woodward, à Harvard, en réalisera la synthèse totale de 1961 à 1972 en 70 étapes avec l'aide de 99 chercheurs.

En Angleterre aussi, plusieurs chimistes avaient remarqué, au tournant des années 50 et même avant, cette poudre orangée très stable qui se formait quand on faisait circuler le cyclopentadiène dans des tuyaux en fer ; certains en avaient même rempli des pots dans leur laboratoire. Keally, Pauson et Miller publient la préparation du produit en 1951. Dans un article au journal *Nature*, Pauson reporte la structure  $[\text{Fe}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ . Ce faisant, il commet à peu près la même erreur que Hein avec le polyphénylchrome, 32 ans plus tôt. Mais, entre temps, son compatriote Sidgwick a publié la règle des 18 électrons pour les complexes des métaux de transition dans son ouvrage *The Electronic Theory of Valency* (Cornell University, Ithaca, 1927). La structure du bis-cyclopentadiényl-fer de Pauson ne comporte que 10 électrons de valence sur le fer : elle ne fera pas long feu. A Harvard, Wilkinson et Woodward ne semblent pas ignorer la règle de Sidgwick et ont tout de suite compris que cette formulation n'était pas la bonne. Quelques mois plus tard, ils publient, peu avant Fischer à Munich, la première structure sandwich : le di-cyclopentadiényl-fer est en fait le ferrocène, un complexe à 18 électrons dans lequel les deux cycles sont parfaitement parallèles,  $\pi$ -liés au fer et possèdent des propriétés aromatiques (1952).



**FeCp<sub>2</sub> : structure  $\sigma$  erronée**  
Pauson, 1951



**Structure  $\pi$  sandwich du ferrocène**  
Wilkinson et Fischer, 1952

## Robert B. Woodward et le ferrocène

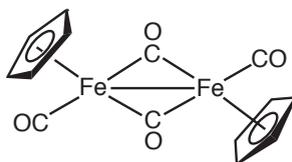
Robert Burns Woodward (1917-1979), qui était un génie et avait été un enfant prodige, ayant obtenu son Ph. D. au MIT à 20 ans, a joué un rôle clef dans la découverte de la structure sandwich du ferrocène. Ernst Otto Fischer (1918-2007) et Geoffrey Wilkinson (1921-1997) ont reçu le Prix Nobel de chimie en 1973 pour leur travaux de pionniers dans la chimie des complexes organométalliques sandwichs. Bien qu'il ait été reconnu que cette récompense était pleinement justifiée, le fait que Woodward n'y ait pas été associé a suscité des interrogations. Woodward, professeur titulaire au département de chimie à Harvard et Wilkinson, jeune professeur assistant en première année dans le même département, joignirent leurs efforts au début de 1952 après avoir lu l'article de Peter Pauson dans *Nature* (publié en Angleterre le 15 décembre 1951 et parvenu aux Etats-Unis un mois plus tard) pour entreprendre une série d'expériences avec Myron Rosenblum, un thésard, et Mark C. Whiting, un post-doc, ayant pour objectif de démontrer la structure sandwich. Ceci conduisit peu après, courant 1952, à une communication au *JACS*. La preuve de la structure sandwich était apportée par la valeur nulle du moment dipolaire et l'unicité de la bande C-H dans le spectre infrarouge. Ce fut cependant Woodward qui se rendit compte que le ferrocène avait un comportement typiquement aromatique, et Wilkinson reconnut ultérieurement qu'il n'avait pas considéré cette possibilité. C'est effectivement plus tard dans l'année 1952, dans une autre communication au *JACS* de Woodward, Rosenblum et Whiting, que furent confirmées les propriétés aromatiques du bis-cyclopentadiényl-fer et proposé le nom de ferrocène.

Le 26 octobre 1973, deux jours après l'annonce du Prix Nobel, Woodward envoya de Londres une lettre au comité Nobel dans laquelle il écrivait: "*The notice in the Times (October 24, p. 5) of the award of this year's Nobel Prize in Chemistry leaves me no choice but to let you know, most respectfully, that you have- inadvertently I am sure- committed a grave injustice... Indeed, when I, as a gesture to a friend and junior colleague interested in organometallic chemistry, invited Professor Wilkinson to join me and my colleagues in the simple experiments which verified my structural proposal, his reaction to my views was close to derision... But in the event, he had second thought about this initial scoffing view to my structural proposal and its consequences, and altogether we published the initial seminal communication that was written by me*". Pourtant, d'après Wilkinson, ce fut quand il lut l'article de Pauson qu'il pensa: "*Jesus-Christ, it can't be that. It's a sandwich!*"

En fait, il y avait la place pour un troisième lauréat pour ce Prix Nobel, mais il est possible que le fait que Woodward avait déjà obtenu un Prix Nobel, en 1965 pour ses remarquables accomplissements dans l'art de la synthèse organique, ait joué en sa défaveur. En septembre 1951, William Doering à Columbia avait aussi suggéré la structure sandwich à Peter Pauson dont l'article avec la structure erronée avait été envoyé à *Nature* le 7 août 1951. Un autre article avec la même structure erronée avait été soumis à *J. Chem. Soc.* par Miller, Tebboth et Tremaine de la *British Oxygen Company* le 11 juillet 1951 et publié en Angleterre le 24 mars 1952. Indépendamment, Pfab et Fischer publièrent la première résolution de la structure du ferrocène par diffraction des rayons X au début de 1952.

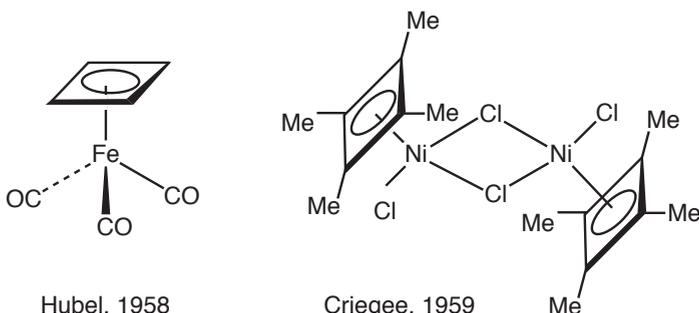
Pour un article détaillant cette histoire, voir T. Zydowsky, *The Chemical Intelligencer*, Springer-Verlag, New York, 2000. Merci à Helmut Werner, l'un des pionniers de la chimie organométallique, pour avoir signalé cet article.

Wilkinson ne sera pas titularisé à Harvard et se rapatriera à Londres à Impérial College, ce qui fera le bonheur de la chimie inorganique anglaise. Cette structure vaudra à Wilkinson et Fischer le prix Nobel en 1973. Le cobalticinium, isoélectronique du ferrocène, est aussi synthétisé en 1952. Les complexes sandwichs avec d'autres métaux suivront rapidement, ouvrant la voie à une chimie organométallique des ligands  $\pi$  (polyhapto) avec tous les métaux de transition développée en particulier à Oxford par un brillant élève de Wilkinson, Malcolm L.H. Green. Certains de ces complexes tels que  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$  possèdent une liaison métal-métal et une structure non-rigide, les carbonyles "sautant" rapidement d'un métal à l'autre : ce sont les composés fluxionnels (Cotton et Wilkinson, 1955). Longuet-Higgins et Orgel prédisent en 1956 que l'on peut même isoler les complexes à 18 électrons du cyclobutadiène, un anti-aromatique hautement instable à l'état libre. Leur prévision est réalisée seulement deux ans plus tard avec la synthèse de plusieurs de ces complexes avec différents métaux.



Cotton et Wilkinson, 1955

#### Molécule fluxionnelle



Hubel, 1958

Criegee, 1959

#### Stabilisation du cyclobutadiène

En 1955, c'est une autre découverte très importante : l'initiation de la polymérisation des oléfines par Ziegler et Natta par des dérivés solubles de titane et d'aluminium qui sera couronnée par le Prix Nobel en 1963. La polymérisation stéréospécifique (iso- et syndiotactique) du propylène, découverte par la même occasion, est attribuée à l'effet de la surface de l'initiateur hétérogène. Ziegler a mis au point aussi l'hydroalumination des oléfines conduisant aux trialkylaluminium à partir de l'aluminium, un procédé de grande importance industrielle. C'est à cette époque que G. Wittig découvre la réaction qui porte son nom (1953) et que H.C. Brown découvre les réactions d'hydroboration des oléfines (1956). Ils obtiendront conjointement le prix Nobel en 1979. La décennie se termine par la publication de la première réaction d'addition oxydante par Shaw et Chatt en 1959.