

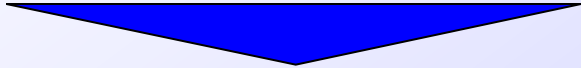
LA DÉCOUVERTE DES ORGANOMÉTALLIQUES

École Normale Supérieure
Département de Chimie - Master I

Julien DUMOND, Camille El MAATAOUI, Marion PONCET, Héloïse TISSOT

Plan

1760-1960



La découverte et l'établissement de la
structure du ferrocène



1960-1980



Applications et perspectives

La découverte des premiers complexes

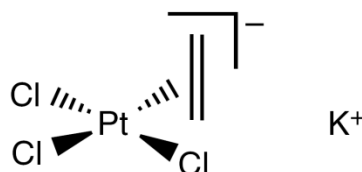
1760

- 1760 : Découverte de la « liqueur fumante de Cadet (🇫🇷) »

$$As_2O_3 + 4MeCO_2K \rightarrow [(AsMe_2)_2O] + [Me_2As-AsMe_2] + \dots$$

1900

- 1827 : Découverte du « sel de Zeise (🇩🇪) », le premier complexe oléfines/platine $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]$



1950

1960

1970

1981

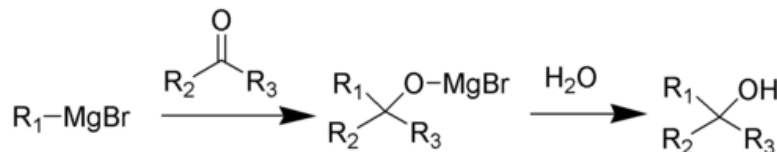
1985

- 1863 : Friedel (🇫🇷) et Crafts (🇺🇸) préparent un organochlorosilane R_nSiCl_{4-n}
- 1890 : Mond (🇩🇪) découvre le premier métal-carbonyle $[Ni(CO)_4]$

L'œuvre de Grignard et de Sabatier

1760

- 1899 : Introduction de la réaction de Grignard (🇫🇷🇩🇪)



1900

- 1900 : Sabatier (🇫🇷🇩🇪) étudie l'hydrogénation des composés organiques avec des catalyseurs métalliques
→ *applications dans l'industrie alimentaire*

1950

- 1912 : Prix Nobel pour Grignard et Sabatier

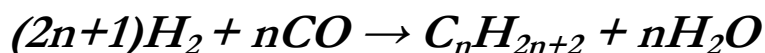
1960

- 1910~40 : Émergence des procédés catalytiques, notamment en avec le procédé Fischer-Tropsch (🇩🇪)

1970

1981

1985



L'essor de la chimie organométallique

1760

- 1951 : Découverte du ferrocène, et publication dans Nature par Pauson (🇬🇧) de la structure $[\text{Fe}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$
- Entre temps, Sidgwick (🇺🇸) publie sa règle des 18 électrons → remise en cause de la structure de Pauson
- 1952 : Wilkinson (🇬🇧) et Woodward (🇺🇸) infirment la proposition de Pauson et publient une nouvelle structure: $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ dite « sandwich- π »

1900

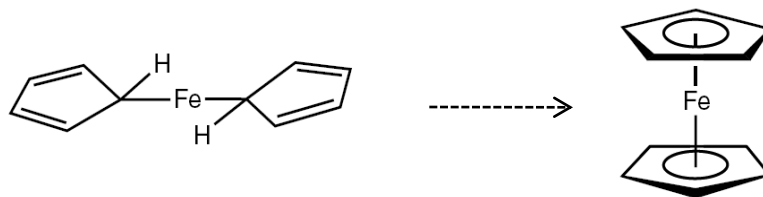
1950

1960

1970

1981

1985



- 1955 : Découverte par Ziegler (🇩🇪) et Natta (🇮🇹) de la catalyse de la polymérisation des oléfines par des composés solubles de titane et d'aluminium

Plan

1760-1960



La découverte et l'établissement de la
structure du ferrocène



1960-1980

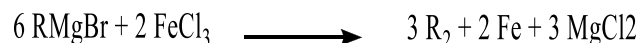


Applications et perspectives

La « découverte » du ferrocène

✓ Circulation de cyclopentadiène dans des turbines en fer : Observation d'une poudre jaune

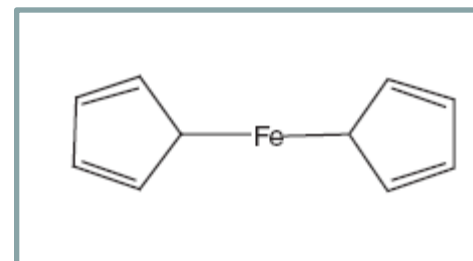
✓ Mise en évidence par Pauson d'un intermédiaire R_2M stable lors de la réaction :



R = cyclopentadiène

T.J. Kealy, P.L. Pauson,
Nature, 1951, 168, 1039

Miller S.A., Tebboth J.A.,
Tremaine J.F., *J. Chem. Soc.*,
1952, 633

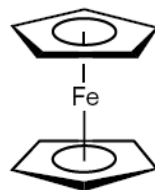


? Règle des 18 électrons ?
Stabilité hors norme ?

L'établissement de la structure du ferrocène

Equipe de Wilkinson Harvard

1. Mode de liaison conventionnel inadapté
2. Composé diamagnétique
3. Une seule C-H en IR
4. Moment dipolaire nul



Equipe de Fischer Munich

1. Analogie avec des complexes octaédriques de bas spin de Fe II
2. Possibilité d'oxydation du ferrocène en $[(C_2H_5)_2Fe]^+$
3. Préparation de $[(C_2H_5)_2Co]^+$
4. Incompatibilité de la maille structurale avec la forme dialkyle

Etablissement des concepts fondamentaux de la chimie des métallocènes

Un Nobel contesté

Prix Nobel 1973 : Fischer et Wilkinson

« Un travail pionnier réalisé de façon indépendante sur la chimie organométallique des composés dits “sandwich” »

La réaction de Woodward :

« The notice in The Times 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 ... his [Professor Wilkinson] reaction to my views was close to derision ... the initial seminal communication was written by me. »

L'interprétation de Wilkinson :

« Jesus-Christ it can't be that. It's a sandwich ! »

Le point de vue de F. Albert Cotton :

Woodward a contribué à la découverte du caractère aromatique du ferrocène et de son absence de barrière de rotation

Conclusion

F. Albert Cotton :

Cette découverte illustre : « *la poursuite intelligente d'une découverte accidentelle* » qui à conduit à un changement de paradigme.



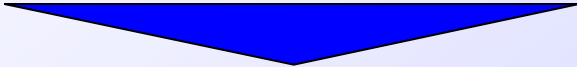
Geoffrey Wilkinson 1921-1996



Ernest Otto Fischer 1918-

Plan

1760-1960



La découverte et l'établissement de la
structure du ferrocène



1960-1980

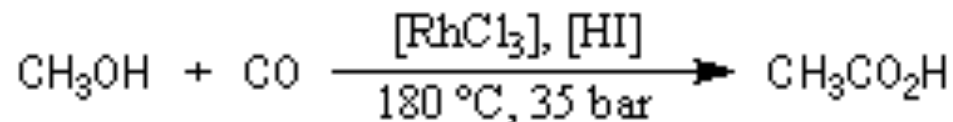


Applications et perspectives

Des années 60 aux années 90

1760

- 1970: procédé Monsanto: carbonylation du méthanol catalysée par le Rhodium

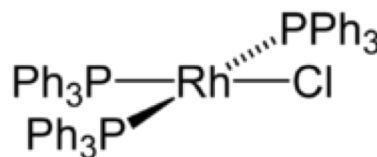


1900

- 1971: Catalyseurs au Rhodium de Wilkinson pour les réactions d'hydrogénation.

1950

1960



1970

- 1973: Prix Nobel avec O. Fischer pour les travaux sur les « composés sandwich »

1980

Des années 60 aux années 90

1760

Métathèse

- 1964: découverte de la réaction de métathèse par Banks et Bailey
- 1971: Mécanisme de Chauvin
- Travaux de Schrock et Grubbs sur les complexes catalyseurs métal alkyldiène

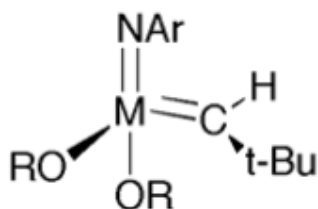
1900

1950

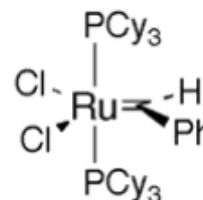
1960

1970

1980



General formula of the family of Schrock's metathesis catalysts (M= Mo or W; R and Ar are bulky substituents)



Grubbs, 1995
1st generation Grubbs
commercially available

Des années 60 aux années 90

1760

Réaction catalysées par des complexes de Pd:

- 1972: Couplage de Mizoroki-Heck
- 1973: Réaction de Tsuji-Trost
- 1975: Réaction de Sonogashira

1900

1950

Activation des liaisons C-H:

- Années 70: activation C-H de groupes alkyl tel que la β -H élimination (Wilkinson), α -H élimination (Schrock)
- 1979: activation C-H du toluène par Malcom L.H. Green et Didier Asturc

...

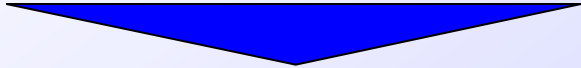
1960

1970

1980

Plan

1760-1960



La découverte et l'établissement de la
structure du ferrocène



1960-1980



Applications et perspectives

Aujourd'hui...

1760

Industrie pharmaceutique

- Synthèse asymétrique
- Equivalent inorganique d'anticancer (Cp_2TiCl pour $\text{cis-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$)
- ...

1900

Green Chemistry

- Catalyse
- Complexe à 14 ou 16 électrons
- Palladium
- Ruthénium

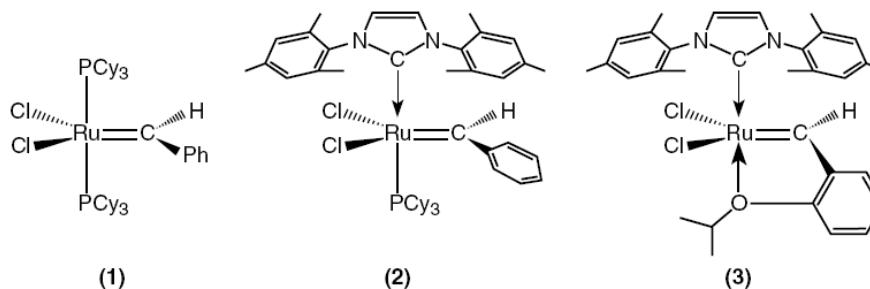
1950

1960

1970

1981

1985



Air-stable Grubbs' type alkene metathesis catalysts

(1) Grubbs, 1st generation, 1995 - (2) Grubbs, Nolan, Herrmann, 2nd generation, 1999 - (3) Hoveyda, 2001. Hoveyda's first catalyst with PCy_3 instead of the diaminocarbene (1999).

...Demain

1760

Bio- inorganique

- Vitamine B12
- Activation enzymatique
- ...

Nanosciences

- construction
- Fonctionnalisation
- Métaux ultra-purs
- ...

1900

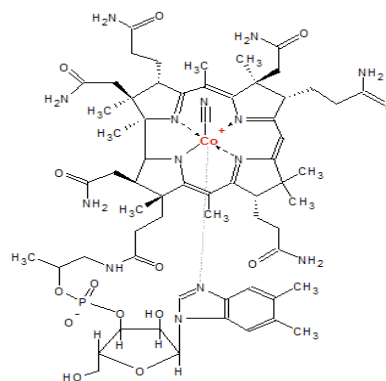
1950

1960

1970

1980

1985



Merci de votre attention

Des questions ?

École Normale Supérieure
Département de Chimie - Master I

Julien DUMOND, Camille El MAATAOUI, Marion PONCET, Héloïse TISSOT