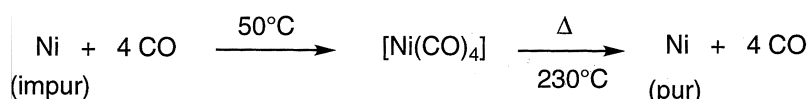


# Chapitre 1

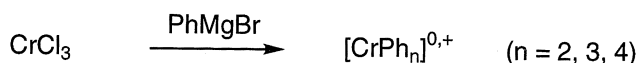
## Brève histoire de la chimie organométallique

Même si son essor est nettement postérieur à la seconde guerre mondiale, l'histoire de la liaison carbone-métal de transition est ancienne. En effet, le premier complexe de l'éthylène avec un métal de transition  $K[PtCl_3(C_2H_4)]$  fut découvert par le pharmacien danois Zeise dès 1827<sup>[1]</sup>. Il fallut cependant attendre un siècle pour que la signification de cette découverte soit pleinement comprise. Le premier impact industriel de cette chimie remonte, quant à lui, à 1888 avec la découverte du nickel-tétracarbonyle par Langer et Mond<sup>[2]</sup>. Le nickel brut a longtemps été raffiné par carbonylation (procédé Mond) :



Paradoxalement, cette découverte précoce de  $[Ni(CO)_4]$  freina plutôt le développement ultérieur de la chimie moléculaire des métaux de transition. En effet,  $[Ni(CO)_4]$  est un liquide à la fois très volatil, très inflammable et très toxique dont la manipulation est délicate et quelquefois dangereuse. Aussi, bon nombre de chimistes organiciens furent conduits à se méfier des métaux carbonylés, et par extension, de l'ensemble de cette nouvelle chimie moléculaire.

Le second métal carbonyle connu,  $[Fe(CO)_5]$ , fut découvert dès 1891<sup>[3]</sup> mais il fallut ensuite attendre une trentaine d'années pour qu'un nouvel événement se produisit. En 1919, Hein fit réagir le trichlorure de chrome avec  $PhMgBr$  et obtint ainsi ce qu'il appela des polyphényl-chromes<sup>[4]</sup> :



Là encore, ce ne fût que 35 ans plus tard que la nature réelle de la liaison entre le chrome et le cycle benzénique fut reconnue.

L'étape suivante fut la découverte du procédé Fischer-Tropsch en 1925<sup>[5]</sup>. Ce procédé permet de convertir le gaz de synthèse (CO/H<sub>2</sub>), lui-même obtenu à partir du charbon, en un mélange d'hydrocarbures. Ce procédé de fabrication d'essence synthétique fut utilisé par l'Allemagne durant la dernière guerre mondiale. Il utilise des catalyseurs hétérogènes généralement à base de fer ou de cobalt. Le mécanisme de cette catalyse fait intervenir des espèces transitoires à liaisons M – C ou M = C et a été l'objet de nombreuses recherches récentes.

Après la découverte des complexes d'alcènes en 1827, puis d'arènes en 1919, c'est en 1930 que fut découvert par l'Allemand Reihlen le butadiène-fer-tricarbonyle, premier complexe connu d'un diène avec un métal de transition<sup>[6]</sup>. Puis, on assista, toujours en Allemagne, à la naissance du procédé « oxo » qui transforme les oléfines en aldéhydes par addition de CO + H<sub>2</sub> sur la double liaison. Ce procédé « oxo », découvert par Roelen en 1938<sup>[7]</sup>, permet aujourd'hui de produire dans le monde environ six millions de tonnes par an d'aldéhydes et de produits dérivés.

La deuxième guerre mondiale ralentit évidemment les recherches sur la chimie organométallique des métaux de transition. Cependant, durant le laps de temps correspondant, l'Allemand Reppe mit au point plusieurs nouvelles réactions catalytiques dont la tétramérisation de l'acétylène en cyclooctatétraène catalysée par le cyanure de nickel<sup>[8]</sup>.

Jusqu'à la deuxième guerre mondiale, la chimie moléculaire des métaux de transition était dominée par les chimistes allemands. Les Anglais, puis les Américains se joignirent aux Allemands dans les années cinquante. Le premier grand choc de l'après-guerre eut lieu en 1951. Dans un article célèbre de Kealy et Pauson publié par la revue *Nature*, apparaissait pour la première fois le bis-(cyclopentadiényl)fer ou ferrocène<sup>[9]</sup>. Toutefois, la structure proposée était celle d'un complexe  $\sigma$  (Formule A : fer lié à un seul carbone de chaque cycle), alors que la formule correcte de complexe  $\pi$  (Formule B : fer lié aux cinq carbones de chaque cycle) ne fut établie que l'année suivante par Wilkinson et Woodward<sup>[10]</sup>.

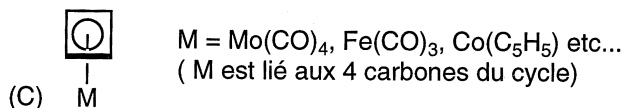


Il est amusant de constater ici que les chimistes industriels avaient remarqué depuis déjà longtemps que la vapeur de cyclopentadiène circulant dans des canalisations en fer provoquait l'apparition d'un dépôt orange dont apparemment personne n'avait cure ! La découverte du ferrocène stimula formidablement le développement de la chimie moléculaire des métaux de transition car, pour la première fois, il devenait évident que ces métaux pouvaient donner des types de liaisons totalement inconnus en chimie organique classique. La simple idée de prendre en sandwich un métal de transition entre deux tranches de molécules organiques aromatiques était en elle-même tout à fait neuve.

Le choc suivant fut administré par Ziegler et Natta en 1955. Ces chercheurs découvrirent qu'il était possible de polymériser des oléfines en utilisant des catalyseurs

solubles à base de titane et d'aluminium<sup>[11]</sup>. On imagine sans peine l'impact industriel du premier procédé fiable de préparation du polyéthylène !

Dans un tout autre registre, c'est en 1956 que les théoriciens Longuet-Higgins et Orgel prédirent qu'il devait être possible de stabiliser un cycle antiaromatique tel que le cyclobutadiène par complexation avec un métal de transition<sup>[12]</sup>. C'est ce qui fut fait deux ans plus tard par Criegee et Hubel<sup>[13]</sup> (Formule C) :



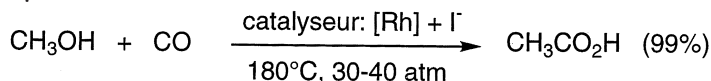
Ensuite, les découvertes s'accéléraient jusqu'à se succéder en un flot quasi-continu. La liste suivante n'est ni exhaustive ni totalement objective !

En 1964, Fischer découvrait les complexes de carbènes avec une double liaison métal-carbone<sup>[14]</sup> puis, en 1973, les complexes de carbynes avec une triple liaison métal-carbone<sup>[15]</sup>. En 1964 toujours, Banks découvrait la métathèse des oléfines<sup>[16]</sup>, une réaction de redistribution totalement inconnue en chimie organique classique qui obéissait à un schéma du type suivant :

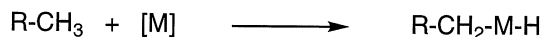


Ces découvertes paraissaient totalement déconnectées mais on s'aperçut plus tard que les complexes carbéniques de Fischer étaient les véritables intermédiaires catalytiques de la réaction de métathèse.

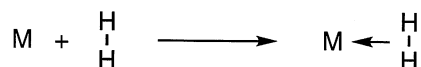
En 1965, Wilkinson proposait son fameux catalyseur d'hydrogénation  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , efficace à basse température et à basse pression<sup>[17]</sup>. Puis en 1971, Monsanto présentait un nouveau procédé industriel de fabrication de l'acide acétique par carbonylation du méthanol<sup>[18]</sup> :



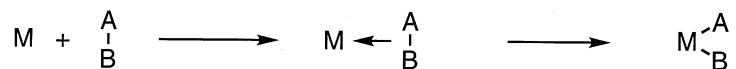
À partir de 1982, plusieurs groupes indépendants autour de Bergman<sup>[19]</sup>, Crabtree, Felkin, Graham, Watson etc... décrivaient l'activation des liaisons C-H d'hydrocarbures saturés par les métaux de transition :



En 1984, était démontré pour la première fois par Kubas que la molécule d'hydrogène pouvait se coordonner en tant que telle à un métal de transition<sup>[20]</sup> :



Même si ce résultat ne concerne pas au sens strict l'histoire de la liaison métal-carbone, néanmoins il est clair que cette complexation d'une liaison  $\sigma$  est la première matérialisation de l'étape intermédiaire qui doit intervenir dans certaines réactions d'addition oxydante :



Enfin, si l'on mesure l'importance d'une découverte par l'ampleur des travaux et des espoirs qu'elle a suscités, la palme revient sans conteste aux travaux de Kaminsky et Sinn<sup>[21]</sup> qui ont montré les premiers que les systèmes du type  $[\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2] + [\text{MeAlO}]_n$  étaient d'excellents catalyseurs de polymérisation des oléfines, produisant des polymères avec des distributions de masses moléculaires beaucoup plus pointues que les catalyseurs classiques grâce à des sites catalytiques bien définis et de types uniques.

Comme on le voit, l'histoire de la chimie moléculaire des métaux de transition associe étroitement la découverte de nouveaux types de liaisons, de structures et de réactions à de nouveaux procédés industriels. Sa richesse saute aux yeux à la vue de cette simple énumération. Le lecteur intéressé par une description plus détaillée de la naissance de la chimie de coordination peut consulter la ref. [22].

# Références

- [1] W.C.ZEISE, *Pogg. Ann. Phys. Chem.*, 1827, **9**, 632.
- [2] L. MOND, C. LANGER et F. QUINCKE, *J. Chem. Soc.*, 1890, 749.
- [3] L. MOND et C. LANGER, *J. Chem. Soc.*, 1891, 1090 ; M. BERTHELOT, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1891, 1343.
- [4] F. HEIN, *Chem. Ber.*, 1919, **52**, 195.
- [5] F. FISCHER et H. TROPSCH, brevets allemands 411416, 1922 et 484337, 1925.
- [6] H. REIHLEN, A. GRUHL, G. von HESSLING et O. PFRENGLE, *Liebigs Ann. Chem.*, 1930, **482**, 161.
- [7] O. ROELEN, brevet allemand 849548, 1938.
- [8] W. REPPE, O. SCHLICHTUNG, K. KLÄGER et T. TOEPEL, *Liebigs Ann. Chem.*, **1948**, 560, 104.
- [9] T.J. KEALY et P.L. PAUSON, *Nature*, 1951, **168**, 1039.
- [10] G. WILKINSON, M. ROSENBLUM, M.C. WHITING et R.B. WOODWARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2125.
- [11] Voir : K. ZIEGLER, *Adv. Organomet. Chem.*, 1968, **6**, 1.
- [12] H.C. LONGUET-HIGGINS et L.E. ORGEL, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1969.
- [13] W. HÜBEL et E.H. BRAYE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **10**, 250 ; R. CRIEGEE et G. SCHRODER, *Liebigs Ann. Chem.*, 1959, **623**, 1.
- [14] E.O. FISCHER et A. MAASBOL, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1964, **3**, 580.
- [15] E.O. FISCHER, G. KREIS, C.G. KREITER, J. MULLER, G. HUTTNER et H. LORENZ, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1973, **12**, 564.
- [16] R.L. BANKS et G.C. BAILEY, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1964, **3**, 170.
- [17] J.F. YOUNG, J.A. OSBORN, F.H. JARDINE et G. WILKINSON, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1965, 131.
- [18] J.F. ROTH, J.H. CRADDOCK, A. HERSHMAN et F.E. PAULIK, *Chem. Tech.*, 1971, **1**, 600.
- [19] A.H. JANOWICZ et R.G. BERGMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 352.
- [20] G.J. KUBAS, R.R. RYAN, B.I. SWANSON, P.J. VERGAMINI et H.J. WASSERMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 451.
- [21] H. SINN et W. KAMINSKY, *Adv. Organomet. Chem.*, 1980, **18**, 99.

- 
- [22] G.B. KAUFFMAN; dans « Comprehensive Coordination Chemistry », eds. G. Wilkinson, R.D. Gillard et J.A. Mc. Cleverty, Pergamon, Oxford, 1987, vol 1, pp 1-20. Pour une traduction anglaise des papiers anciens, voir : G.B. Kauffman, « Classics in Coordination Chemistry, Part II : Selected papers (1798-1899) », Dover, New York, 1976.