

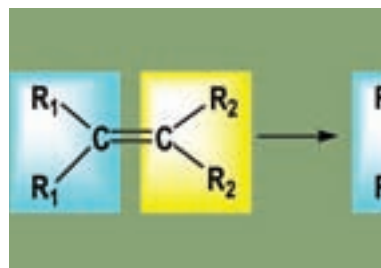
> Yves Chauvin, 75 ans, est un ancien élève de l'École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon (promotion 1954). Directeur de Recherche à l'Institut Français du Pétrole, il fait preuve d'une créativité scientifique remarquable dans le domaine de la catalyse homogène. Il est à l'heure actuelle Directeur de Recherche Émérite à l'UMR 9986 à Lyon (France). Richard R. Schrock, 60 ans, obtient son PhD à Harvard (États-Unis) en 1971 sous la direction de J.A. Osborn. Après un séjour post-doctoral avec Jack Lewis à Cambridge et un début de carrière chez duPont de Nemours, il est nommé professeur au *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) à Cambridge (États-Unis) en 1980. Robert H. Grubbs, 63 ans, obtient son PhD à l'Université de Columbia (New York, États-Unis). Après un séjour postdoctoral à Stanford (California, États-Unis) sous la direction de Jim Collman, il rejoint en 1978 le *California Institute of Technology* (Caltech, Pasadena, États-Unis) où il est à l'heure actuelle professeur de chimie. <

## Prix Nobel de Chimie 2005

Yves Chauvin, Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock

# Métathèse et catalyse à l'honneur

Daniel Mansuy



D. Mansuy :

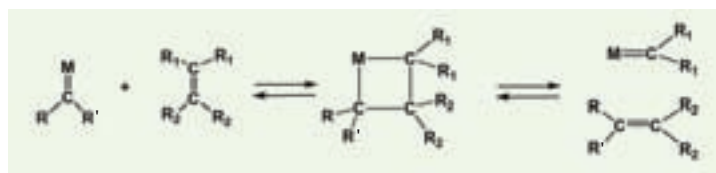
lités fantastiques pour, entre autres, la fabrication des médicaments. La métathèse est une réaction entre deux

UMR 8601, Université Paris 5, 45, rue des Saints-Pères, 75270 Paris Cedex 06, France. [daniel.mansuy@univ-paris5.fr](mailto:daniel.mansuy@univ-paris5.fr)

molécules possédant une liaison carbone-carbone multiple (double dans les alcènes, triple dans les alcynes) au cours de laquelle il y a échange des motifs carbonés (Figure 1). C'est dans les années 1950-60 que des chercheurs de l'industrie pétrolière montrent que la réaction existe et a lieu par exemple sur le propène en présence d'un mélange complexe contenant des sels de molybdène ou de tungstène, avec formation d'éthylène et de butène. Le mécanisme de cette réaction tout à fait fascinante, puisqu'elle fait intervenir la cassure d'une liaison carbone-carbone très stable et la reformation d'une telle liaison entre entités carbonées, est resté incompris

Le prix Nobel de Chimie 2005 vient d'être attribué à Yves Chauvin (Directeur de Recherche Émérite à l'UMR 9986 CNRS/École Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon), Robert H. Grubbs (Professeur au *California Institute of Technology*, Pasadena, États-Unis) et Richard R. Schrock (MIT, Boston, États-Unis), pour leurs travaux sur les réactions de métathèse. Comme le souligne l'Académie royale suédoise des sciences, ils ont réussi à développer la métathèse pour en faire l'une des réactions les plus utiles en chimie organique, en ouvrant des possibi-

Figure 2.



pendant de nombreuses années. C'est Yves Chauvin et ses collaborateurs qui vont dissiper le mystère en proposant, en 1971, un mécanisme faisant intervenir un acteur clé du processus catalytique, un métallo-carbène, c'est-à-dire un complexe du métal de transition, utilisé comme catalyseur, lié à un atome de carbone ne portant que deux substituants (Figure 2).

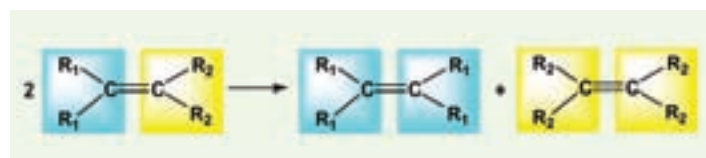


Figure 1.

C'est donc le métal de transition qui est capable de lier et de stabiliser de façon transitoire des carbènes CRR' et qui permet, de façon catalytique, la cassure et la reformation de liaisons carbone-carbone multiples. Ce « mécanisme de Chauvin » va servir de guide et de source d'inspiration pour un très grand nombre de chercheurs ; il ouvre la voie à 30 ans de recherche qui vont faire de la métathèse une des réactions majeures en synthèse organique et en chimie des polymères.

Presque à la même époque, en fait en 1974, Richard Schrock réussit à préparer le premier complexe métallocarbénique du type de ceux proposés par Y. Chauvin comme acteurs majeurs de la métathèse. Toutefois, ce complexe qui comportait une liaison Ta=CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, et tous ses successeurs décrits par R. Schrock entre 1974 et 1979 ne se révèlent pas capables de catalyser la métathèse des alcènes. Ce n'est qu'en 1980 que Schrock *et al.* publient la synthèse d'un complexe carbénique du tantale actif comme catalyseur de métathèse, en apportant ainsi une des premières preuves claires en faveur du mécanisme de Chauvin. Entre 1980 et 1990, l'équipe de Schrock obtient une série impressionnante de complexes carbéniques du molybdène et du tungstène, dont certains sont, même à l'heure actuelle, les meilleurs catalyseurs de métathèse des alcènes.

Un autre chercheur américain, Robert Grubbs, va faire progresser considérablement le domaine, dans le début des années 90, en montrant que certains complexes carbéniques du ruthénium sont d'excellents catalyseurs pour les réactions de métathèse faisant intervenir des alcènes porteurs de groupes fonctionnels très divers. Cette dernière propriété, ainsi que la grande stabilité à l'air de ces complexes du ruthénium, ouvraient très largement la porte à l'utilisation de la métathèse en synthèse organique, et un très grand nombre d'équipes ont mis en évidence, au cours de ces quinze dernières années, les applications multiples de la réaction de métathèse dans des domaines très divers.

Historiquement, les premières applications concernent les domaines de la pétrochimie, avec la mise au point de nombreux procédés de production d'alcènes, et des matériaux de type polymères. Plus récemment, la réaction de métathèse a été très largement utilisée pour la synthèse

de molécules complexes comme les médicaments ou les composés utilisés en agrochimie. La réaction de cyclisation de diènes par métathèse est ainsi devenue la méthode de choix pour l'accès aux grands cycles que l'on trouve dans beaucoup de substances naturelles comme les antibiotiques macrolides, les alcaloïdes ou certaines neurotoxines d'origine marine. L'équation ci-dessous montre un exemple, l'élaboration du macrocycle complexe et polyfonctionnel de l'épothilone B, un composé antitumoral, qui a pu être réalisée en une étape grâce à une réaction de métathèse (Figure 3). De façon plus générale, il est clair que cette possibilité de déplacer des motifs carbonés CRR' grâce à une liaison transitoire avec un métal de transition utilisé comme catalyseur ouvre des possibilités fantastiques non seulement dans les divers domaines de la chimie indiqués ci-dessus, mais aussi en biochimie (cyclisation de polypeptides, pontages sélectifs de peptides par exemple) et dans l'utilisation de la biomasse comme source d'intermédiaires pour la chimie fine et la chimie industrielle. ♦

### Metathesis and catalysis awarded

### RÉFÉRENCES

1. Hérisson JL, Chauvin Y. *Makromol Chem* 1971 ; 141 : 161-7.
2. Schrock RR, Hoveyda AH. *Angew Chem Int Ed* 2003 ; 42 : 4592-633.
3. Trnka TM, Grubbs RH. *Acc Chem Res* 2001 ; 34 : 18-29.

### TIRÉS À PART

D. Mansuy

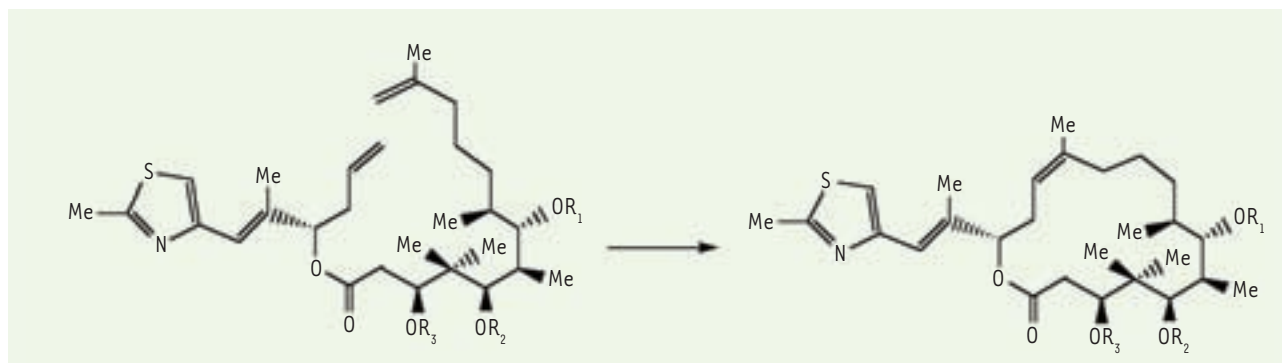


Figure 3.



## médecine/sciences a reçu le 2<sup>e</sup> Prix du meilleur Éditorial



Le Dr Gérard Kouchner,  
Président du SNPM,  
et Mr Xavier Bertrand,  
Ministre de la Santé



Le Dr François Flori,  
Directeur d'édition de *m/s*  
depuis 1987, représentant  
le Professeur Axel Kahn



Le Pr Bernard Devulder, Rédacteur  
en chef de *La Revue de Médecine  
Interne* et le Dr François Mignon,  
Président du Jury, entourant  
le Pr Loïc Capron, lauréat  
du Grand Prix Éditorial 2005

Le SNPM a décerné au Professeur Axel Kahn, le 11 octobre dernier à l'EASA du Val de Grâce, en présence de Monsieur Xavier Bertrand, Ministre de la Santé et des Solidarités, le 2<sup>e</sup> Prix du meilleur Éditorial pour son article « Télomères, maladies et vieillissement », paru dans le numéro de mai 2005 de *médecine/sciences*.

Pour cette sixième édition du Grand Prix Éditorial, 14 catégories de Prix ont été décernées. *médecine/sciences* a été sélectionné dans une catégorie (Prix du meilleur article sur la vie professionnelle

et l'économie de la santé) pour l'article du Dr Patrick Zylberman « Eugénie à la scandinave, le débat des historiens », paru dans le numéro d'octobre 2005 de *médecine/sciences* et a été lauréat du 2<sup>e</sup> Prix du meilleur Éditorial. Le jury était composé de médecins, de professionnels de santé et de journalistes.

Le Grand Prix Éditorial a été décerné au Professeur Loïc Capron pour son article « Faut-il mettre une statine dans le biberon des nourrissons », paru dans le n°1 de *La Revue de Médecine Interne* de janvier 2005.



**Article**  
Télomères, maladies et vieillissement

**Auteur**  
Axel Kahn

**Revue**  
*médecine/sciences*  
N°5 – volume 21 – Mai 2005

**Directeur de la publication**  
Martine Krief-Fajnzylberg

**Rédacteur en chef**  
Gérard Friedlander

**Éditeur**  
Éditions EDK

[www.medecinesciences.org](http://www.medecinesciences.org)



Tarifs d'abonnement pour M/S - 2005

Abonnez-vous  
à Médecine/Sciences

Je souhaite m'abonner à M/S :

Nom : ..... Prénom : .....  
Adresse : .....  
Code postal ..... Ville : .....  
Pays : .....  
É-mail obligatoire : .....

Je choisis l'abonnement :

|             | Particuliers                   |                                | Institutions                   |                                |                                | Étudiants*                     |                               | Enseignants*                   |                               |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
|             | Papier + Électronique          | Électronique seul              | Papier + Électronique          | Électronique seul              | Papier                         | Papier + Électronique          | Électronique seul             | Papier + Électronique          | Électronique seul             |
| France      | <input type="checkbox"/> 150 € | <input type="checkbox"/> 110 € | <input type="checkbox"/> 330 € | <input type="checkbox"/> 220 € | <input type="checkbox"/> 320 € | <input type="checkbox"/> 70 €  | <input type="checkbox"/> 57 € | <input type="checkbox"/> 180 € | <input type="checkbox"/> 80 € |
| UE + autres | <input type="checkbox"/> 198 € | <input type="checkbox"/> 110 € | <input type="checkbox"/> 398 € | <input type="checkbox"/> 220 € | <input type="checkbox"/> 380 € | <input type="checkbox"/> 100 € | <input type="checkbox"/> 57 € | <input type="checkbox"/> 150 € | <input type="checkbox"/> 80 € |

\* Joindre un justificatif

Mon règlement :

Par mail [edk@edk.fr](mailto:edk@edk.fr)

Uniquement pour les paiements par carte bancaire

Par fax en envoyant ce bulletin au 05 61 37 16 01

Uniquement pour les paiements par carte bancaire

N°

Date d'expiration     Signature :

Par chèque à l'ordre de Médecine/Sciences, en envoyant ce bulletin à :

Interconnexion-Éditions EDK

BP 78

31151 Fenouillet Cedex, France

Pour recevoir une facture, cochez cette case

Tarifs Canada-USA-Mexique :

Contactez  
Médecine/Sciences  
500, rue Sherbrooke Ouest,  
bureau 800, Montréal, Québec H3A 3C6, Canada  
[medecine.sciences@sympatico.ca](mailto:medecine.sciences@sympatico.ca)