

# George A. Olah, prix Nobel de chimie 1994

## Des ions carbéniums à la chimie des hydrocarbures grâce aux superacides

Jean Sommer\* *professeur*

L'Académie Royale des Sciences de Suède a attribué le prix Nobel au professeur G.A. Olah, de l'université de Californie du Sud (États-Unis), pour ses contributions à la chimie des carbocations.

Les carbocations, c'est-à-dire, des molécules comportant un atome de carbone positivement chargé, sont les intermédiaires réactionnels les plus courants en chimie organique. Dès 1922, Meerwein avait suggéré leur existence en tant qu'intermédiaires réactionnels à courtes durées de vie et ce sont principalement les travaux de Hugues et Ingold qui ont montré le rôle des carbocations dans les réactions les plus importantes de la chimie organique : les substitutions nucléophiles et les éliminations. Leurs études cinétiques et stéréochimiques ont posé les bases de la chimie organique moderne.

Étant donné la grande réactivité que leur confère leur déficience électronique, les carbocations (donc électrophiles) vont réagir très rapidement avec un nucléophile pour donner soit une réaction d'élimination (perte d'un proton et formation d'alcène), soit une réaction de substitution nucléophile. La durée de vie des carbocations dépend donc essentiellement de deux facteurs :

- la possibilité de l'ion à délocaliser (diluer) la charge positive dans sa propre structure (effets mésomères ou inducteurs),



George A. Olah, prix Nobel de chimie.

- la nucléophilie du milieu dans lequel il est formé.

C'est grâce au premier facteur que des ions tels que le cation triphénylméthyle ou des ions diényliques avaient pu être observés très tôt dans des solvants peu nucléophiles bien avant 1960. Mais c'est le deuxième facteur qui a été déterminant dans les travaux d'Olah qui a su, le premier, reconnaître les propriétés extraordinaires des milieux «superacides» [1], en particulier leur absence de nucléophilie.

Les superacides, qui avaient été décrits initialement par R.J. Gillespie à la fin des années cinquante sont des milieux à base de pentafluorure d'antimoine ( $\text{SbF}_5$ ) et d'acide fluorhydrique HF ou fluorosulfonique  $\text{HSO}_3\text{F}$  atteignant des acidités plusieurs milliards de fois plus élevées que l'acide sulfurique concentré. Olah remarqua, dès 1964, que, dans ces milieux même, les cations

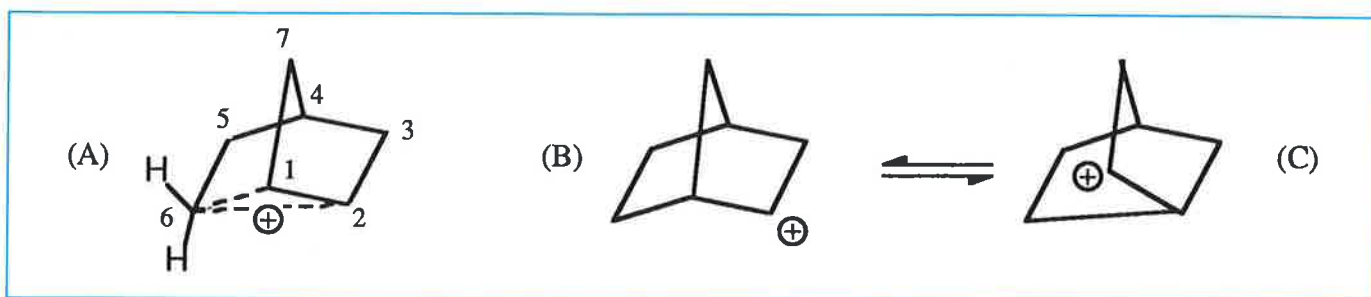
aliphatiques pouvaient être préparés et conservés à basse température pendant des durées suffisantes pour permettre toutes les études spectroscopiques utiles. Le développement de ce domaine de recherches a été favorisé par le développement simultané de la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  à transformée de Fourier particulièrement adaptée à ce type d'étude structurale.

En effet, la charge positive du cation induit un champ électrique qui influence le blindage des noyaux environnants dans le champ magnétique. Cela a pour conséquence un très fort déblindage du carbone portant la charge. Dans le monde entier, de nombreuses équipes ont alors utilisé cette technique pour les études structurales des nombreux carbocations qui avaient été postulés depuis le début du siècle sur la base d'études de solvolyses.

Olah réalisa alors rapidement que les carbocations ne se limitaient pas à la catégorie des cations trivalents classiques (le  $\text{CH}_3^+$  étant le plus simple) mais pouvaient exister aussi sous la forme de cations hypercoordinés dans lesquels le carbone est lié simultanément à 5 ligands ( $\text{CH}_5^+$  étant le représentant le plus simple). Dans un article clé [2], dès 1972, Olah a proposé de différencier les ions carbéniums (carbone protoné) des ions carboniums (sur le mode oxonium, ammonium), dans lesquels l'une des liaisons est une liaison à deux électrons sur trois centres.

Le cation qui a fait l'objet de la plus longue controverse en chimie organique est le cation 2-norbornyle dont la structure de type carbonium (A) avait été suggérée dès 1950 par S. Winstein alors que H.C. Brown (prix Nobel 1979),

\* Laboratoire de physico-chimie des hydrocarbures, Faculté de chimie, Université Louis Pasteur, 67008 Strasbourg. Tél. et Fax : 88.41.68.71.



proposait, au contraire, l'existence d'un équilibre rapide entre les deux ions carboniums **B** et **C** (voir *schéma*).

L'utilisation de la RMN à très basse température pour l'étude de ce cation en milieu superacide a permis de démontrer, en 1980, qu'il s'agissait effectivement d'un ion carbonium dans lequel le carbone 6 était pentacoordiné (avec 2 atomes d'H et les carbones C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>).

Le prototype de l'ion carbonium (CH<sub>5</sub><sup>+</sup>) est en fait un alcane protoné, ce qui a conduit Olah à proposer le concept de  $\sigma$ -basicité [1] qui est rapidement devenu la clé de voûte de la chimie des hydrocarbures en catalyse acide. Cette notion, maintes fois démontrée au cours des travaux d'Olah, lui a permis d'intégrer la chimie des alcanes dans la chimie organique en montrant que, contrairement à l'idée généralement répandue de l'inertie chimique des hydrocarbures saturés (les paraffines), les liaisons simples C-H, et C-C de ces composés pouvaient être le siège de toutes les attaques électrophiles que l'on croyait jusque là réservées aux systèmes insaturés (doubles ou triples liaisons ou systèmes aromatiques). Les conséquences sont nombreuses dans la chimie du pétrole et, actuellement, les recherches vers des superacides solides font l'objet d'efforts intensifs.

Par ailleurs, on peut noter qu'Olah est un des auteurs les plus cités dans la

série des réactifs en chimie organique de Fieser car, parallèlement aux études des cations et de la réactivité des hydrocarbures, il a développé un grand nombre de nouveaux réactifs inorganiques en élaborant des méthodes originales de synthèse en chimie organique, principalement dans le domaine des réactions de type Friedel et Crafts. L'utilisation des superacides en chimie fine a été particulièrement bien illustrée en France par l'équipe du professeur Jacquesy (Poitiers), médaille d'argent du CNRS 1977.

En résumé, les travaux originaux d'Olah transcendent les frontières de la chimie organique et inorganique. Les méthodes qu'il a développées et ses principales découvertes figurent déjà dans les livres de base de la chimie organique et inorganique. Sa contribution essentielle reste, cependant, l'application de la chimie des superacides pour l'étude des intermédiaires réactionnels et le développement de la chimie électrophile concernant les liaisons simples dans les hydrocarbures.

Auteur de plus de 1 000 publications, d'une vingtaine de livres et titulaire de plus d'une centaine de brevets, Olah se situe parmi les dix auteurs scientifiques les plus cités (Science Citation Index). Membre de l'Académie Nationale des États-Unis depuis 1976, ses travaux ont été récompensés

par plus d'une vingtaine de prix parmi lesquels les plus prestigieux : ACS Award for Petroleum Chemistry, ACS Award for Creativity in Organic Synthesis, ACS Roger Adams Award, etc.

George Olah maîtrise parfaitement la langue française, compte de nombreux amis, collègues et anciens postdocs dans la communauté des chimistes français qui se réjouissent de la distinction qu'il vient d'obtenir.

### Références

- [1] Olah G.A., Prakash S.K., Sommer J., *Superacids*, Wiley, New-York, **1985**.  
 [2] Olah G.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1973**, 12, p. 173.

### Biographie

George A. Olah est né le 22 mai 1927 à Budapest,

PhD 1949 à l'Université technique de Budapest, directeur du département de chimie organique en 1954, puis au Canada en 1957 chez Dow Chemical Company.

En 1965, professeur à la Case Western Reserve Cleveland (Ohio), jusqu'en 1977 où il s'établit à Los Angeles. Professeur à l'université de la Californie du Sud où il dirige depuis le Locker Hydrocarbon Research Institut.