

## ¿FUE MERECIDO EL PREMIO NOBLE DE 1912 A VICTOR GRIGNARD?

María J. Lavorante<sup>1,\*</sup>, Lydia Galagovsky<sup>2</sup>, Miguel Katz<sup>3</sup>

- 1- *Departamento de Investigación y Desarrollo de Energías Renovables (CITEDEF-EST), San Juan Bautista de La Salle 4397, B1603ALO Provincia de Buenos Aires, Argentina*
- 2- *Centro de Formación e Investigación en Educación de las Ciencias, FCEyN, UBA, Argentina.*
- 3- *Instituto Superior del Profesorado "Dr. Joaquín V. González"*  
E-mail: mjfavorante@gmail.com

### Texto para difusión

Este trabajo aspira a que el lector juzgue si Victor Grignard fue merecedor del premio Nobel de Química 1912. La llamada "reacción de Grignard" estaba basada sobre un trabajo preliminar realizado por Philippe Barbier, su director en la carrera de doctorado. Se expondrán entonces, hechos y argumentos para la búsqueda de una respuesta a la pregunta: Grignard ¿fue, realmente, merecedor de este prestigioso galardón de la ciencia o debería haberlo compartido?

Palabras claves: premio Nobel; Victor Grignard; Philippe Barbier

### 1. Introducción

Este trabajo pretende permitir al lector, sacar sus propias conclusiones con respecto al premio Nobel de Química entregado en 1912 a François Auguste Victor Grignard. Su otorgamiento fue muy criticado en su época por gran parte de la comunidad científica. El descubrimiento empleaba como base el trabajo preliminar realizado por Philippe Barbier, su director en la carrera de doctorado. Se expondrán entonces, hechos y argumentos que responderán a la pregunta: ¿fue, realmente, Grignard merecedor de este prestigioso galardón?

### 2. Acerca del reactivo

El llamado "reactivo de Grignard" es uno de los reactivos más útiles y versátiles para la síntesis orgánica. Está constituido por un radical alquilo, un metal alcalinotérreo (el magnesio) y un halógeno. Su método de obtención consiste en poner en contacto una solución de halogenuro de alquilo, éter etílico seco y virutas de magnesio metálico.

El reactivo de Grignard reacciona con la mayoría de los compuestos orgánicos y numerosas sustancias inorgánicas. En muchos casos proporciona la mejor vía de síntesis para obtener un determinado compuesto.

### 3. Descripción de los hechos

¿Cómo se obtuvo el reactivo organometálico?

De alguna manera, todo comienza, luego de que Victor Grignard (Figura 1) obtuvo su diploma de Licenciado en Ciencias Matemáticas, en 1894 y tuvo que elegir una profesión con la cual ganarse la vida. Su formación indicaba que lo más adecuado sería trabajar como profesor de matemática pero uno de sus compañeros de la Escuela Normal Superior de Cluny lo convenció de aceptar un cargo como "preparador adjunto" en la Facultad de Ciencias de Lyons. Su compañero, Louis Rousset, quien había sido asistente de química por dos años, convenció a Grignard de que debía superar la

aversión por la química, asegurándole que su punto de vista cambiaría radicalmente en cuanto realizara trabajo experimental [1-2].



Figura 1. Victor Grignard. [1]

El cargo de "preparador adjunto" le permitió trabajar con Louis Bouveault quien lo inició en las técnicas de laboratorio y a través de su ejemplo personal, provocó gran influencia borrándole completamente el prejuicio que él tenía. Fue tal el cambio que, unas semanas después, se había convertido en un entusiasta de la ciencia que previamente había desdeñado. Promovido a "preparador", comenzó a trabajar bajo las órdenes de Philippe Barbier.

Barbier (Figura 2) era un trabajador infatigable, que se encontraba siempre inmerso en temas de química. Constantemente aparecía con nuevas ideas, cuyas investigaciones hubieran consumido el tiempo y la energía de una docena de asistentes. Como carecía de esa cantidad, él tenía el hábito de pasar a un tema nuevo antes de haber clarificado enteramente o agotado, el previo.



Figura 2. Philippe Antoine Barbier. [2]

En 1898, una vez recibido en la Licenciatura en Ciencias Físicas acepta el cargo de Jefe de Trabajos Prácticos y ese mismo año publica su primer trabajo - en colaboración con Barbier, - sobre un problema de estereoquímica.

Ese mismo año, Barbier trataba, sin conseguirlo, de convertir metilheptanona en dimetilheptanol, mediante el método de Saytzeff, que empleaba yoduro de metilo y cinc. Frente a esta dificultad tuvo la gran idea de utilizar magnesio en lugar de cinc y este hecho introdujo el uso de este metal dentro



inflamaba espontáneamente al aire y se podía manipular directamente. Rápidamente se convenció de que la reacción tenía lugar espontáneamente en éter anhidro a temperatura ambiente, presión atmosférica y que no era necesario un calentamiento previo del magnesio con el halogenuro de alquilo [1,2,4].

El primer comunicado realizado por Grignard acerca de su descubrimiento fue un artículo corto e independiente, titulado: "Sobre algunos compuestos organometálicos del magnesio y sus aplicaciones a la síntesis de alcoholes e hidrocarburos". Este trabajo fue presentado por Henri Moissan en París en mayo de 1900, en la Academia de Ciencias. En este trabajo Grignard partió de la comunicación realizada por Barbier y expuso que en el estudio sobre las eventuales ventajas de su método, había descubierto un número de compuestos organomagnesianos, que le permitirían modificar de forma considerable el método de Saytzeff para beneficiar a la velocidad y la regularidad de operación y en general, el rendimiento obtenido. La figura 4 muestra las ecuaciones químicas presentadas por Grignard.

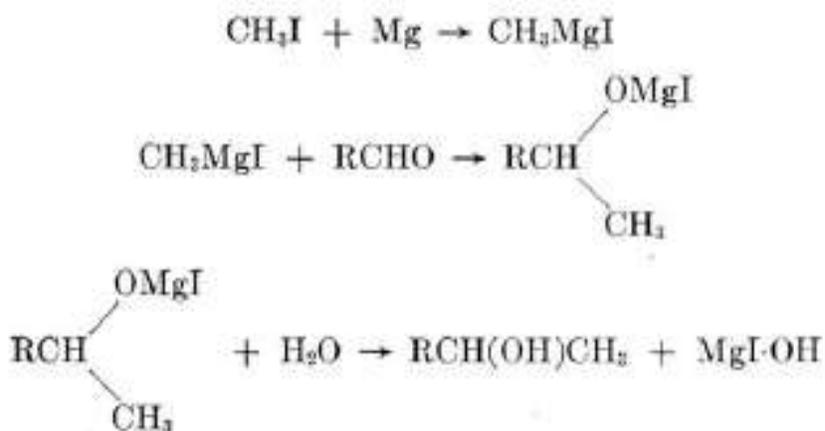


Figura 4. Ecuaciones química del método de Grignard. [2]

Después del primer artículo Henri Moissan instó al joven químico a presentar su tesis en París, pero Grignard prefirió hacerlo en la universidad donde su descubrimiento había sido realizado [2,4]. Su tesis de doctorado: "Sobre combinaciones organomagnesianas mixtas sus aplicaciones a las síntesis de ácidos, alcoholes e hidrocarburos" (ver figura 5), obtuvo "Mención honorable".

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M. VICTOR GRIGNARD**

Chercheur titulaire de chimie générale  
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — SUR LES COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES, MIXTES ET  
LEUR APPLICATION A DES SYNTHÈSES D'ACIDES, D'ALCOOLS  
ET D'HYDROCARBURES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 juillet 1901, devant la Commission d'examen

MM. BARBIER . . . . . *Président,*  
GOUY . . . . . *Examinateurs,*  
VIGNON . . . . .

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1901

Figura 5. Portada de la tesis de Victor Grignard. [2]

A los 41 años, Grignard fue galardonado con la mayor distinción en el foro científico, el premio Nobel de Química. Lo compartió con Paul Sabatier. El mérito fue el reactivo que llevaba su nombre y el de Sabatier, fue la hidrogenación de compuestos orgánicos en presencia de metales finamente divididos.

### 3.1. Hechos, cartas y frases de los involucrados.

En el año 1910 Philippe Barbier publicó en el Bulletin de la Société Chimique una nota donde reclamó la paternidad del ya conocido “reactivo de Grignard” aunque reconoció los méritos personales de Grignard para su desarrollo [5]. Solicitó que ambos nombres (Por ejemplo, Grignard-Barbier) fueran asociados para designar tal reacción.

Poco después Grignard, publicó una nota en donde recordó que siempre insistió sobre el rol de su “venerado maestro” en la introducción del magnesio en la química orgánica. Su primer trabajo sobre el tema nombra a Barbier en la primera frase [6]:

*“A raíz de la síntesis del dimetilheptanol por el Sr. Barbier, para la cual este sabio había aplicado el método de Saytzeff reemplazando el cinc por el magnesio...”*

Barbier al poco tiempo envió una carta a Grignard. En ella lo felicitó por su nombramiento en Nancy y le mencionó que la nota publicada no había sido dirigida contra él, sino que pretendía recordar la parte que él tuvo en la instauración del método [7].

El mismo día en que se hizo público el anuncio del premio Nobel, en respuesta a la felicitación de uno de sus amigos Grignard le respondió: "...para decir la verdad entre nosotros, yo hubiera preferido, incluso esperar un poco, que Sabatier y Senderens compartieran el premio y luego compartirlo yo mismo con Barbier... Usted será muy amable de darme alguna información, tan pronto como sea posible, sobre el estado de salud y de ánimo de Barbier. Me pregunto cómo se lo tomará él. Pero si él se considera frustrado, yo no creo que me tenga que considerar responsable." En respuesta el colaborador de Barbier escribió: "poco a poco Barbier ha tomado las cosas del buen lado... me ha encargado de decirle que por ninguna razón él pensaba que Ud. era parte de su eliminación..." [7].

En el discurso del premio Nobel Grignard expuso [3,8]:

"...estos compuestos parecían destinados a caer en el olvido, cuando en 1898 mi ilustre jefe Profesor Philippe Barbier de Lyons, se le ocurrió la idea de probar con magnesio el método que Saytzeff (...) El Profesor Barbier, de este modo, tuvo éxito causando una reacción entre la cetona... con el yoduro de metilo... De esta manera se puso al descubierto que el magnesio posee propiedades especiales y un estudio sobre esto fue realizado en el laboratorio aunque, los resultados obtenidos eran tan erráticos que el Profesor Barbier se confinó a sí mismo a publicar la reacción precedente (...) Casi dos años después mi jefe me aconsejó resumir este estudio en orden de perfeccionar su reacción..."

Para enero de 1913 y en respuesta a una nota de fin de año enviada por Grignard a Barbier, éste último responde: "Yo he sido víctima de ciertas maniobras deshonestas de las cuales yo conozco el autor" [9].

Algunos autores como Heinrich Rheinboldt, remarcan que Grignard tenía un innato sentido de justicia, que reconocía y declaraba públicamente el papel de Barbier en su descubrimiento, pero que también sabía cómo defender su propia contribución [2].

Otros autores como Gautier hacen mención a que en el momento en que Barbier pidió que su nombre fuera asociado al de Grignard se suscitó una verdadera polémica al respecto. Para algunos científicos de la época, el hecho de que Barbier haya dejado publicar a Grignard como único autor su primer artículo con respecto al tema, demostraba un gran desinterés. Otros en cambio se preguntaban, el por qué reclamar su participación después de 10 años. Gautier sin embargo, defendió a Barbier indicando el hecho de que en los tiempos de Barbier, los informes presentados a la Academia de Ciencias no hacían mención a sus co-autores, por eso no podía adjudicársele desinterés por el trabajo de Grignard [10].

#### 4. Conclusiones

Grignard mereció el premio Nobel ya que formuló una hipótesis, estudió la información que se tenía con respecto al tema y con ella, dilucidó los pasos a seguir, para que ésta se desarrolle y lo haga de forma rápida, fácil y con excelente rendimientos. Apreció también, la versatilidad de los halogenuros de alquilmagnesio y obtuvo compuestos que no habían sido descubiertos hasta el momento. Su logro más importante fue conseguir formular un método de síntesis general.

Barbier, por su parte, realizó un aporte muy importante al instaurar el uso del magnesio y aunque su reacción no le hubiese parecido lo suficientemente fiable por los resultados: incierta, irregular y con malos rendimientos, le propuso a Grignard su estudio. Tal vez le faltó a Barbier visión de futuro, las implicancias que podía tener si el método pudiera perfeccionarse, hecho que Moissan parece haber advertido al proponerle a Grignard que presentara su tesis en París, aún cuando no estaba terminada.

Si Grignard usó la reacción de Barbier, aún con algunas modificaciones, tendría que haber pedido que la llamen "de Grignard-Barbier". Quizás la decisión del Comité Nobel hubiese sido otra. O quizás, no. Pero, realmente, Grignard no tendría nada que reprocharse.

Si el reactivo se conociera hoy como de Barbier-Grignard, habría sido por un relato diferente entre las personalidades involucradas, más allá de la “vida” del propio reactivo, que ha desplegado durante más de 100 años una intensa historia de aplicaciones en laboratorios e industrias.

## 5. Agradecimientos

Uno de los autores (MJL) quiere agradecer al Dr. J.I. Franco y al Lic. A.R. Sanguinetti.

## 6. Referencias bibliográficas

- [1] V. Grignard. *Notice sur les titres et travaux scientifiques*. Editor J Marlhens, Lyon, **1926**.
- [2] H. Rheinboldt. *Fifty years of the Grignard Reaction*, Journal of Chemical Education, **1950**, 27, 476-488.
- [3] A.J. Ihde. *The development of modern chemistry*. Counter Dover Publications, **1970**, pág. 335-336.
- [4] M.J. Nye, Nobel Laureates in Chemistry 1901-1992. *History of Modern Chemical Science, American Chemical Society & The Chemical Heritage Foundation*, L.K. James Editor, USA, **1993**, pág. 83-87.
- [5] P. Barbier. *Sur l'origine de l'introduction organométalliques du magnésium dans la synthèse organique*. Bulletin de la Société Chimique, **1910**, 7, pág. 206-208.
- [6] V. Grignard. *Sur quelques nouvelles organométalliques du magnésium et leur application à des synthèses d'alcools et d'hydrocarbures*. Comptes-Rendus de la Academia de Ciencias de Paris, **1900**, 130, pág. 1322.
- [7] R. Grignard. *Centenaire de la naissance de Victor Grignard 1871-1971*. Lyon, Audin, **1972**.
- [8] V. Grignard. *The use of organomagnesium compounds in preparative organic chemistry*. Nobel lecture 1912. Victor Grignard - Facts. *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Web. 1 Dec **2014**. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1912/grignard-facts.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1912/grignard-facts.html)
- [9] G. Bram, E. Peralez, J.C. Négrel, M. Chanon. *Victor Grignard et la naissance de son réactif*. Comptes-Rendus de la Academia de Ciencias de Paris, **1997**, t. 325, Serie II, pág. 235-240.
- [10] J.A. Gautier. *Victor Grignard et ses magnésien. Un triomphe assorti de péripéties*. Rev. Hist. Pharm., **1871**, 20, pág. 521-529.