

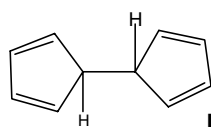
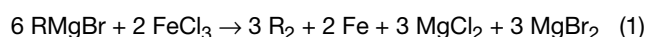
Au temps de l'établissement de la structure du ferrocène

Témoignage sur cette aventure

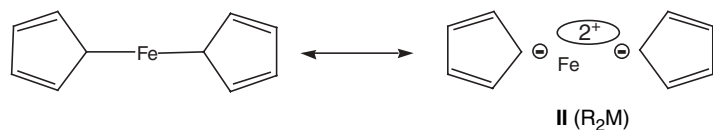
F. Albert Cotton

Il était une croyance largement partagée jusqu'à la fin de 1951. C'était celle-ci : les composés organométalliques des métaux de transition ne pouvaient exister à température ambiante. C'est alors qu'apparut en décembre 1951 dans *Nature* un article qui, d'un souffle, a balayé ce dogme pour toujours [1].

P.L. Pauson et son étudiant T.J. Kealy travaillaient sur une réaction du type de celle figurant ci-après (1) qui avait été réalisée de nombreuses fois auparavant avec nombre de groupes R et des métaux M variés. Leur objectif était de faire du dihydrofulvalène I et dès lors, ils ont utilisé un réactif de Grignard de cyclopentadiényle et du chlorure de fer.



A leur grande surprise, l'intermédiaire R_2M , dont ils attendaient une décomposition immédiate, s'est avéré parfaitement stable à température ambiante et même, comme ce fut montré plus tard, quelques centaines de degrés au-dessus. Ils attribuèrent cette stabilité insolite de $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ à la tendance du groupe cyclopentadiényle à se doter d'un caractère « aromatique » par acquisition d'une charge négative résultant de la forme de résonance II et de formes intermédiaires.

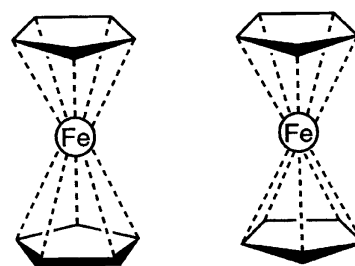


Pauson est le plus souvent cité comme le découvreur du ferrocène. En réalité, cette distinction devrait appartenir à trois chercheurs industriels de la British Oxygen Co. dont la publication n'est parue que plusieurs mois après, mais fut soumise presque un mois avant celle de Pauson [2].

En fait, un de ces scientifiques a confié à Wilkinson qu'ils avaient obtenu le composé dès 1948 mais que cela ne les avait pas impressionnés outre mesure. De ce fait, ils avaient attendu trois ans avant de le publier. Cet exemple d'erreur d'appréciation relative à la portée d'une découverte importante pourrait bien être unique dans l'histoire de la science moderne. Quoi qu'il en soit, ces chercheurs, à l'instar de Pauson, furent incapables de reconnaître qu'une structure conventionnelle de type dialcyle, même assortie de formes ioniques de résonance, était incapable de rendre

compte de la stabilité hors des normes classiques de cette nouvelle substance.

Les premières personnes à publier l'explication correcte de la stabilité de $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ furent quatre chimistes à l'université d'Harvard dont il convient de citer les noms : Wilkinson, Rosenblum, Whiting et Woodward. Il y a de cela juste 50 ans [3].



Ils étayèrent leur proposition d'une structure « sandwich » par 4 séries d'arguments :

1. les modes de liaison conventionnels déjà proposés sont, sans équivoque, incapables de rendre compte de la stabilité de ce composé,
2. ce composé est diamagnétique,
3. le spectre infrarouge dans la région des vibrations d'élongation des C-H ne contient qu'une seule bande fine,
4. le moment dipolaire est nul.

Aucun de ces différents points n'est réellement déterminant et la structure proposée apparaît davantage comme un triomphe de l'inspiration créatrice que comme un exercice de raison pure.

Un peu plus tard, mais de façon tout à fait indépendante, E.O. Fischer à Munich atteignit la même proposition structurale [4] en s'appuyant sur :

1. une analogie avec des complexes octaédriques à bas spins de Fe II (ex. : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$),
2. la possibilité d'une oxydation du ferrocène en $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$ juste comme celle de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$,
3. la préparation de $[\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$, analogue du ferrocène et aussi de $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$,
4. l'incompatibilité de la forme de la maille unitaire cristalline de $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ avec la forme allongée de la structure dialcyle, mais tout à fait compatible avec la structure proposée que Fischer appela plus tard structure « doppelkegel » (en double cône).

R.B. Woodward n'apporta plus par la suite sa contribution qu'à deux articles concernant les composés sandwich, tous les deux relatifs au ferrocène [5]. Un de ceux-ci, signé avec Rosenblum et Whiting, avança l'idée que $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ possédait un caractère aromatique et le prouva en le

soumettant à des acétylations de type Friedel-Crafts. Le second, encore en collaboration avec Rosenblum, traitait de l'absence d'une barrière de rotation dans le ferrocène.

A partir de là, le groupe de Wilkinson à Harvard et celui de Fischer à Munich surent qu'ils étaient entrés en compétition frontale dans l'exploration des conséquences de cette remarquable particularité structurale révélée par une découverte purement accidentelle. Les deux groupes œuvrèrent avec vigueur et imagination, si bien qu'en l'espace de seulement quelques années, on vit l'établissement de presque tous les concepts fondamentaux de la chimie des métallocènes.

Il convient de mentionner ici que la structure originale avancée tant par les groupes de Harvard que de Munich fut bientôt confirmée par détermination structurale aux rayons X et publiée fin 1952 par Eiland et Pepinsky, et début 1953 par Dunitz et Orgel [6]. Bien plus, ces derniers auteurs furent aussi les premiers à proposer une explication de la liaison basée sur les propriétés de symétrie π du cycle et des orbitales d du métal. Notons incidemment que Dunitz et Orgel furent aussi les premiers à utiliser le terme « sandwich moléculaire ». Dans le même ordre d'idée, ce fut Mark Whiting qui suggéra le nom « ferrocène » à la suite de l'observation qu'il fit, avec Rosenblum et Woodward, concernant le caractère aromatique de $(C_5H_5)_2Fe$. Ce vocable fut rapidement étendu aux vanadocène, chromocène, manganocène, cobaltocène, nickelocène et ruthénocène, construits sur le même modèle. Comme terme général, nous avons métallocène.

Tant Wilkinson que Fischer firent des merveilles avec des équipes de collaborateurs réduites en nombre. Par exemple, dans le groupe de Wilkinson, il n'y avait que 3 contributeurs principaux : John Birmingham, F. Albert Cotton et T. Stan Piper. Ils furent les coauteurs de 25 papiers sur un total d'environ 35 représentant la contribution du laboratoire de Wilkinson à Harvard [7].

A Munich, Fischer eut comme étudiants les plus productifs : Miss D. Seus, Walter Hafner et Reinhard Jira. Hafner, par la suite, se distingua comme chef de développement du procédé Wacker qui convertit industriellement l'éthylène en acétaldéhyde.

Je terminerais par une brève rétrospective du travail réalisé à Harvard et à Munich dans la période clé 1952-1955 et ceci, pour l'essentiel, en évitant de m'enfermer dans la notion d'ordre de priorité (d'autant plus que plusieurs découvertes furent faites à peu près simultanément aux deux endroits) :

1. l'extension de la classe de molécules $(C_5H_5)_2M$ au cas de métaux tels que $M = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ru$,
2. la découverte des composés mixtes cyclopentadiényl-carbonyl tels $(C_5H_5)V(CO)_4$, $(C_5H_5)Mn(CO)_3$, $(C_5H_5)Co(CO)_2$, $(C_5H_5)Ni(NO)$, $(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_6$, $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)$, $(C_5H_5)_2M_2(CO)_6$ ($M=Cr, Mo, W$), $(C_5H_5)_2MCl_2$ ($M=Ti, Zr, V, Nb$),
On notera ici que plusieurs de ces composés sont de fait les précurseurs des remarquables catalyseurs à un « seul site » utilisés pour la polymérisation de l'éthène et du propène et qui ont révolutionné la pratique industrielle de la polymérisation de type Ziegler-Natta.
3. la préparation selon Fischer de $(C_6H_6)_2Cr$ qui impulsa le développement du domaine des complexes arène-métaux,
4. l'identification par Wilkinson et Birmingham de la molécule $(C_5H_5)_2ReH$, qui s'avère être le premier exemple où la preuve d'un composé à liaison métal hydrogène fut établie.

Conclusion

Ce qui se passait dans les laboratoires de Wilkinson et Fischer dans la période 1952-1956, c'était de la science, la plus excitante, innovante et à son meilleur niveau. Tout d'abord, ces deux jeunes chimistes, à l'aube de leur carrière, reconnurent d'emblée qu'avec l'annonce de l'existence du composé très stable $(C_5H_5)_2Fe$, quelque chose de remarquable avait été observé. De plus, ils possédaient tous deux l'imagination et le savoir-faire expérimental pour s'engouffrer avec une fougue métissée de raison dans la brèche ouverte par sérendipité (ou par un hasard heureux). Il existe bien sûr d'autres voies pour mener d'importantes recherches, mais ce paradigme, à savoir la poursuite intelligente des implications d'une découverte accidentelle, s'est avéré non seulement productif mais passionnant à vivre. Je considère comme un immense privilège d'avoir initié ma propre carrière en participant à cette aventure dès son tout début. Les conséquences à ce jour ne sont sans doute pas encore toutes retombées.

Le travail pour lequel Fischer et Wilkinson reçurent le Prix Nobel en 1973 est décrit dans la citation Nobel comme « *un travail de pionnier, réalisé de façon indépendante, sur la chimie organométallique des composés dits sandwich* ». Il s'agit d'un bel exemple de ce que Thomas Kuhn a appelé dans son ouvrage intitulé *The Structure of Scientific Revolutions* : un changement de paradigme. Ce travail a déplacé de façon fondamentale les perspectives et les objectifs de tout le domaine de la chimie organométallique, avec des implications profondes tant en technologie (i.e. en chimie industrielle) qu'en science fondamentale. Il me paraît tout à fait approprié que pour le 50^e anniversaire de ces découvertes du ferrocène, l'importance de l'événement puisse être remise en perspective [8].

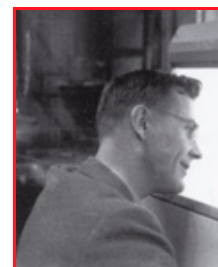
Références

- [1] T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature*, **1951**, *168*, p. 1039.
- [2] Miller S.A., Tebboth J.A., Tremaine J.F., *J. Chem. Soc.*, **1952**, p. 633.
- [3] Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M.C., Woodward R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *75*, p. 2125.
- [4] a) Fischer E.O., Pfab W., *Z. Naturforsch.*, **1952**, *76*, p. 377 ; b) Fischer E.O., Hafner W., *Z. Naturforsch.*, **1954**, *10b*, p. 140 ; c) Fischer E.O., Jin R., *Z. Naturforsch.*, **1954**, *9b*, p. 618.
- [5] a) Woodward R.B., Rosenblum M., Whiting M.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, p. 3488 ; b) Rosenblum M., Woodward R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, p. 5443.
- [6] a) Eiland P.F., Pepinsky R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, p. 4971 ; b) Dunitz J.D., Orgel L.E., *Nature*, **1953**, *171*, p. 121.
- [7] Pour plus de détails sur ces aspects, voir Cotton F.A., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *18*, p. 637.
- [8] Pour se rendre compte de la vigueur actuelle de la chimie du ferrocène, voir le numéro spécial de *J. Organomet. Chem.*, R.D. Adams éd., **2001**, p. 637.

F. Albert Cotton

est professeur et directeur du Laboratory for Molecular Structure and Bonding*.

* Texas A. & M. University, Department of Chemistry, PO Box 30012, College Station, TX 77842-3012, États-Unis.
Fax : +1 (979) 845 9351.
E-mail : cotton@tamu.edu



Geoffrey Wilkinson
(1921-1996)



Ernest Otto Fischer
(1918-)

