

SANDWICH TYPE  
ORGANOMETALLIC  
COMPOUNDS.  
FERROCENE

D. A. LEMENOVSKII

*Brief overview of the amazing class of metal-containing compounds, sandwich-like organometallic complexes is presented. The history of the issue starts from the discovery of ferrocene. Main details of the structure, properties and applications of ferrocene-containing compounds are given.*

**В статье даются базовые представления об удивительном классе соединений металлов – органических сэндвичевых комплексах. Родоначальником этого класса является ферроцен. Рассказывается об истории открытия, строении, свойствах и применении ферроцена.**

## САНДВИЧЕВЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ФЕРРОЦЕН

Д. А. ЛЕМЕНОВСКИЙ

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

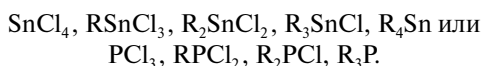
Наука, которую называют фундаментальной естественной наукой, обычно решает важнейшую задачу – накопив и осмыслив предыдущие сведения, создает нечто принципиально новое. Таковы, например, новые материалы в химии, новые элементарные частицы в физике, новые теоремы в математике и т.д.

В данной статье мы представим читателю один специфический и уже безгранично обширный класс органических металлокомплексных соединений, который был рожден экспериментальным опытом человека в химической колбе. Речь пойдет о сэндвичевых металлоценовых соединениях и их родоначальнике – ферроцене.

Ферроцен – это железоорганическое соединение, в молекуле которого атом железа связан сразу со всеми атомами углерода. Официальной датой рождения ферроцена считается 1950 год, а родителями являются ученые Т. Кили и П. Посон, опубликовавшие сообщение в журнале “Nature”. Однако, прежде чем рассказать, какой эксперимент и с какой целью они проводили, сделаем небольшое отступление и дадим краткую справку о том, что было известно человечеству о свойствах металлоорганических соединений в то время, когда неожиданно был открыт ферроцен.

К тому времени основная масса сведений относилась к органическим соединениям непереходных элементов. Конечно, эти сведения не были даже отдаленно исчерпывающими. Но все же их было много, и все базовые представления об их строении были достаточно надежными. Главный совокупный вывод для химика-органика, который уместно привести здесь, состоял в том, что, по-видимому, для всех непереходных металлов и неметаллов можно было получить органические аналоги их простейших неорганических производных, например аналоги галогенидов этих металлов и неметаллов. Например, для NaCl – это NaR, для MgCl<sub>2</sub> – R<sub>2</sub>Mg, для HgCl<sub>2</sub> – R<sub>2</sub>Hg, для AlCl<sub>3</sub> – R<sub>3</sub>Al, для BCl<sub>3</sub> – R<sub>3</sub>B, для SiCl<sub>4</sub> – R<sub>4</sub>Si, для SnCl<sub>4</sub> – R<sub>4</sub>Sn, для PCl<sub>3</sub> – R<sub>3</sub>P, для PCl<sub>5</sub> – R<sub>5</sub>P, для TiCl<sub>3</sub> – R<sub>3</sub>Ti, для TiCl – RTi и т.д., где R, как правило, алкил или арил. Сейчас неважно, какие конкретно химические реакции следует применять, чтобы получить эти соединения. Главное, что эти соединения можно получить, что их ряд

обширен и он легко может быть продолжен. Важно также то, что для всех многовалентных (двух-, трех-, четырех- и пятивалентных) металлов и неметаллов оказалось возможным иметь и все промежуточные структурные варианты металлоорганических соединений, например:



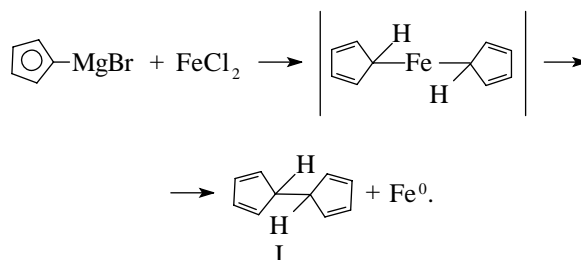
Несмотря на то что обнаружилось множество особенностей и трудностей при экспериментальной работе с каждым из этих соединений, очень скоро было выявлено достаточно много данных, позволяющих считать молекулы, входящие в такие ряды валентными аналогами друг друга. Все согласились также с тем, что простейшие валентные модели с ординарными связями элемент–углерод удовлетворительно отражают в первом приближении структурное и электронное строение молекул органических соединений непереходных металлов и неметаллов. Следующие схематические формулы достаточно хорошо воспроизводят как пространственное строение этих соединений, так и некоторые их валентно-электронные особенности



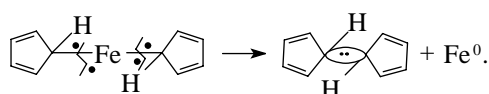
Каждая черточка, соединяющая атом центрального элемента и органический радикал R, отражает наличие одной обособленной пары электронов. Эта пара электронов осуществляет  $\sigma$ -связь между атомом элемента и одним – первым атомом углерода органического радикала.

Ситуация с переходными металлами была в то время совершенно иной. Во-первых, не было известно никаких аналогичных рядов простейших по составу органических соединений. Во-вторых, попытки синтеза подобных структурно простых соединений почему-то всегда оканчивались неудачей. И в-третьих, в ходе разных попыток синтеза металлоорганических соединений переходных металлов металл часто выделялся из реакционной среды в индивидуальном нуль-валентном состоянии. А это означало, что  $\sigma$ -связи если и образовывались, то легко гомолизировались. Все это вместе взятое привело к формированию базового тезиса: “Органические соединения переходных металлов неустойчивы”. Однако это оказалось заблуждением. Просто искали очень простые по типу соединения, аналогичные известным для непереходных элементов, а нужно было искать нечто другое.

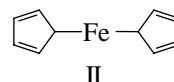
В 1950 году Т. Кили и П. Посон очень изобретательно попытались использовать вывод о неустойчивости  $\sigma$ -органических соединений переходных металлов в целях органического синтеза. Идея авторов заключалась в том, чтобы в одном реакционном сосуде осуществить следующую схему превращений:



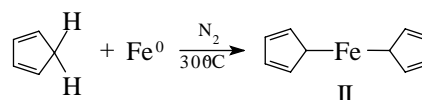
Целью эксперимента был синтез нового углеводорода – дициклопентадиенила I. При этом авторы рассчитывали на легкое протекание процесса гомолиза двух  $\sigma$ -связей Fe–C и образование двумя органическими радикалами новой C–C-связи



По своим свойствам этот углеводород обещал быть чрезвычайно необычным. Однако вопреки ожиданиям авторам не удалось получить желаемое вещество I. Результат реакции оказался ошеломляющим. Получилось совершенно новое, исключительно устойчивое желто-оранжевое кристаллическое соединение, содержащее железо. Никакие теории ничего подобного не предсказывали. И единственная опубликованная в первой статье структурная формула дициклопентадиенилжелеза (II) с самого начала выглядела как нереальная



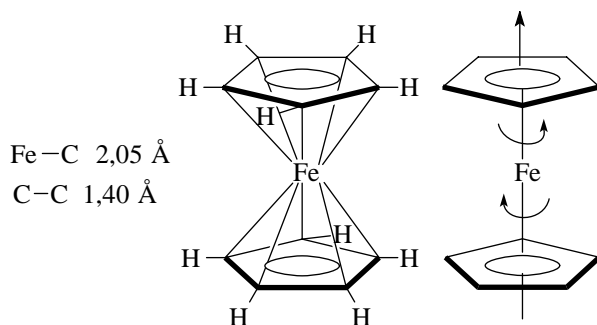
Тем более что и совокупность всех полученных в тот момент физических и химических характеристик также никак не могла соответствовать формуле (II). Вслед за первой публикацией практически мгновенно появилась вторая, в которой другие авторы и совершенно по другой схеме также получили соединение II. Целью их синтеза было вовсе не дициклопентадиенилжелезо. Авторы исследовали процессы переноса водорода на поверхности восстановленного железа, в частности в синтезе аммиака. Но при нагревании циклопентадиена с восстановленным железом в атмосфере азота при 300°C они получили желтое кристаллическое вещество, которому приписали ту же формулу II:



Причем сам по себе этот второй метод прекрасно продемонстрировал, что дициклопентадиенилжелезо является исключительно устойчивой молекулой.

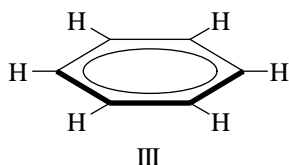
Потребовалось около года, чтобы понять, как построено это соединение. Выяснилось, что атом железа “запечатан” между двумя высокосимметричными пятичленными кольцами, причем так, что все

расстояния Fe–C, то есть химические связи Fe–C (а их 10 в этой молекуле), оказались одинаковыми



И кроме того, оказалось, что кольца свободно вращаются в молекуле относительно друг друга вокруг оси, соединяющей центры колец и пронизывающей атом железа насквозь. Соединение было названо ферроценом, а подобный структурный тип – сандвичевым. Сандвичевая структура ферроцена была установлена Р. Вудвортом в 1952 году и независимо от него Э. Фишером на основании магнитных, спектральных и рентгеноструктурных данных.

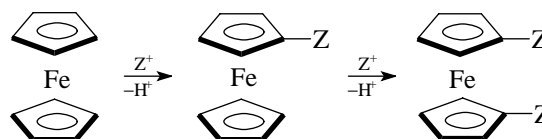
О стабильности ферроцена следует сказать несколько конкретных слов. В вакууме, то есть при отсутствии других, в том числе и агрессивных, реагентов, соединение выдерживает, не разрушаясь, нагревание до температуры выше 500°C. И даже в присутствии воздуха, в котором содержится агрессивный для ферроцена кислород, ферроцен оказывается стабильным при нагревании до 400°C. Наиболее близкая аналогия, которая напрашивается при этом, – это бензол (III)



Известно, что в бензоле легко протекают многие реакции замещения водородных атомов на различные группировки. Сам же углеродный цикл и система углерод-углеродных связей не затрагиваются. Таким образом, скелет бензола отличается повышенной устойчивостью или, если это сформулировать более точно, энергетической выгодностью. Совокупность физических и химических свойств, вызванных этой выгодностью, в свое время была названа ароматичностью. Во многих отношениях ферроцен продемонстрировал удивительное химическое сходство с бензолом.

Многими исследователями было показано, что по общему характеру реакционной способности ферроцен напоминает бензол. Это привело к тому, что очень скоро после его открытия ферроцен был назван небензойной ароматической системой. Водород C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-колец в мягких условиях замещается

на различные группы Z (см. схему ниже). Осуществлены ацилирование (замещение водорода на RC(O)-группу), формилирование (замещение на HC(O)-группу), алкилирование (замещение на Alk), сульфирование (замещение на HSO<sub>3</sub>-группу) и т.д. Эти реакции идут легче, чем с бензолом, причем при электрофильном замещении замещается сначала один водородный атом, а затем второй, но уже в другом C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-кольце

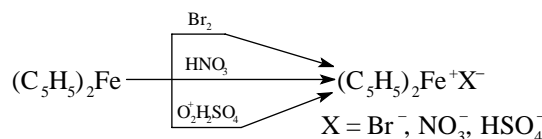


где Z<sup>+</sup> – электрофильная частица.

Для перечисленных выше электрофильных реакций найдены условия, при которых с высокими выходами получаются моно- или дизамещенные ферроцены, в которых заместители находятся в разных кольцах. Дизамещенные производные Z<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> обычно образуются в очень малых количествах (это чаще всего продукты алкилирования). Добавим, что ярко выраженных правил ориентации при вступлении второго заместителя в пятичленное кольцо для ферроценов не было обнаружено.

Разнообразные производные ферроцена получают как путем прямой замены водорода, так и при последующих превращениях заместителей. Эти превращения в основном аналогичны реакциям соединений бензольного ряда. Наиболее синтетически ценные реакции ферроцена мы приводим на схеме 1.

Но не все химические свойства у этих двух сложных систем оказались совпадающими. В отличие от бензола ферроцен не удалось прогалогенировать и пронитровать, так как галогенирующими и нитрующими реагентами он окислялся. Кислородом воздуха в кислой среде ферроцен также окисляется. В этом отношении он напоминает обычные неорганические соли железа



Интересно, что, после того как основные свойства ферроцена были описаны, выяснилось, что с ним уже сталкивались химики-синтики намного раньше, и притом неоднократно. Так образование оранжевого кристаллического вещества наблюдали немецкие химики в 1930 году, когда решали проблему синтетического бензина и исследовали крекинг углеводородов в железных трубах, а потом в 1948 году при исследовании реакций олефинов с азотом над металлическими катализаторами. Однако соединение и в том и в другом случае не было идентифицировано,

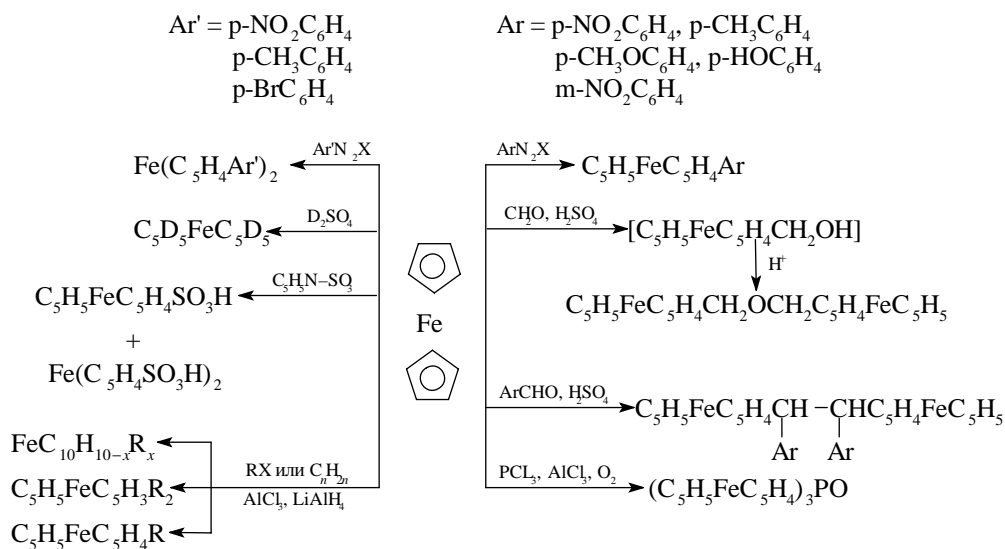


Схема 1

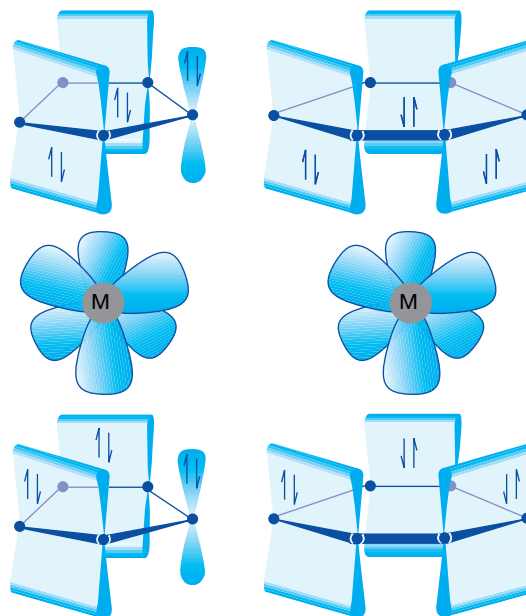
и лишь позже стало ясно, что это был ферроцен. Синтез ферроцена тогда не привлек внимания, как часто не привлекают внимания открытия, значительно опередившие современный им уровень развития науки. И лишь после 1950 года, когда ученые поняли, насколько нетривиальна молекула ферроцена, начался взрывоподобный расцвет химии металлоорганических соединений переходных металлов.

Почему же получившееся железоорганическое соединение оказалось столь неожиданно высокостабильным в отличие от других органических соединений переходных металлов, которые пытались синтезировать до этого момента? Ответ на этот вопрос достаточно прост. Потому что впервые случайно сложилось точное соответствие валентных и электронных требований и возможностей атома переходного металла (в данном случае железа) и лигандов. Довольно быстро химики пришли к выводу, что для стабилизации металлоорганических соединений переходных металлов требуется обязательное и одновременное заполнение лигандами всех координационных и электронных вакансий атома металла. И кроме того, существенным положительным слагаемым является также многосвязанность лиганда с металлом. Подобные структуры великолепно реализуются при использовании в качестве лигандов полиненасыщенных органических циклов. В этом отношении хорош оказался и бензол. А наиболее известным соединением, где бензол связан с металлом, является дибензолхром (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Cr.

При реакциях замещения атомов водорода в циклопентадиенильных кольцах и последующих превращениях заместителей не происходит разрыва связей железа с атомами углерода кольца. Не существует другого металлоорганического соединения,

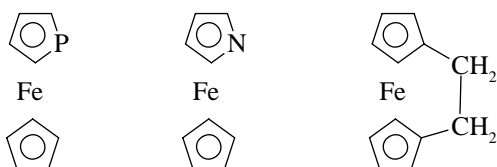
для которого были бы осуществлены столь многочисленные превращения без разрыва или изменения природы связи углерода с металлом, в которых металлоцинильный радикал переходил бы без изменения из соединения в соединение.

Следующий рисунок иллюстрирует природу валентного взаимодействия атомных орбиталей металла и наиболее подходящих орбиталей (электронных облаков) лиганда, то есть по сути дает представление о природе химических связей в сэндвичевом металлокомплексном соединении.



Таким образом, сугубо экспериментально было найдено, что циклические углеводороды с сопряженной системой  $\pi$ -электронов (то есть с чередующимися двойными и одинарными связями) являются мощным эффективным лигандом для переходных металлов, причем присоединяются они прежде всего за счет своих  $\pi$ -электронов. Исходя из такой природы лигандов, комплексы, которые при этом получаются, носят название  $\pi$ -комплексов в противоположность  $\sigma$ -органическим соединениям, типичным для непереходных металлов и элементов. Современная органическая химия переходных металлов – это более чем наполовину химия  $\pi$ -органических комплексов.

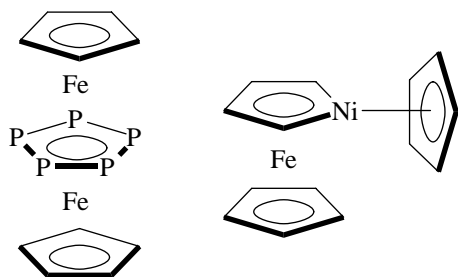
Вслед за ферроценом на основе железа были получены другие типы сандвичевых молекул



Фосфаферроцен Азаферроцен анса-Ферроцен

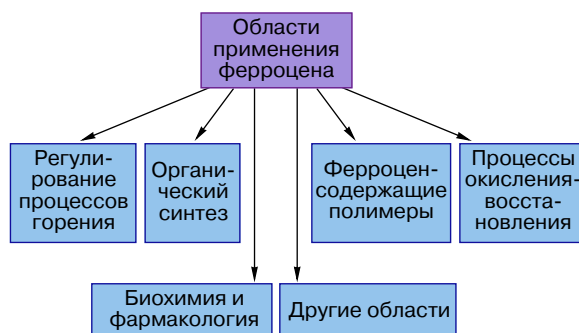
В последнем случае кольца в ферроценовом фрагменте оказываются непараллельными в силу стерического воздействия короткого углеродного мостика.

И наконец, уместно привести рисунки уже совершенно экзотических сандвичевых молекул



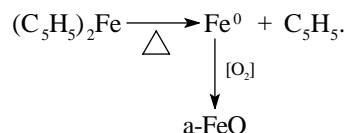
В настоящее время ферроцен в больших количествах производится в промышленности. Его себестоимость составляет приблизительно 0,1 доллара за 1 грамм, а цена химически чистого препарата в розничной торговле – приблизительно 1 доллар за 1 грамм. Это весьма низкие цены и означает, что исходные соединения достаточно доступны да и сама технология синтеза также не представляет особых сложностей.

Перечислим реальные направления промышленного использования ферроцена (о промышленном использовании ферроцена опубликовано более 2000 работ). Такой диапазон исследований прикладных свойств ферроцена обусловлен особенностями его физических и химических свойств: необычайно высокой для металлоорганического соединения термической стабильностью, высоким давлением пара,



низкой токсичностью, хорошей растворимостью в органических растворителях и, главное, богатством химических превращений.

1. Регулирование процессов горения соединениями ферроцена основано на образовании каталитически активных частиц в результате разложения сандвичевой системы ферроцена. Этими частицами являются мельчайшие частицы нуль-валентного железа, частицы  $\alpha$ -оксида железа и органические радикалы

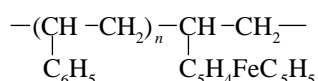


Подобные частицы способствуют:

- дополнительному разветвлению цепных реакций;
- более эффективному переносу кислорода к окисляемым молекулам вследствие перевода кислорода в активное атомарное состояние.

2. Полимеры на основе ферроцена отличаются многими ценными характеристиками. Из них важнейшими являются: а) возможность получать высокотермостабильные полимеры и б) иметь полимеры, обладающие интересными электро- и магнитофизическими характеристиками. Последнее свойство основано на том, что ферроцен при переходе в ферроцен (то есть в окисленное состояние) приобретает электрический заряд, а также (вследствие появления неспаренного электрона) магнитный момент и начинает проявлять себя как элементарный магнит. Полимеры со смешанным состоянием окисления железа обладают полупроводниковыми свойствами.

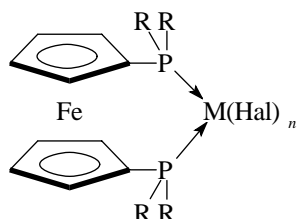
Вернемся, однако, к термостабильным полимерам. В основном их получают сейчас на основе винилферроцена  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_4\text{-CH=CH}_2)$  и ферроценилацетилена  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CR})$ . Первый полимеризуют в основном со стиролом, а второй – с изопреном. Молекула сополимера со стиролом выглядит следующим образом:



Содержание ферроцена в указанных выше сополимерах составляет приблизительно 10–15 мол. %. Этого достаточно, чтобы повысить термостабильность исходного гомополимера примерно на 50–100°C.

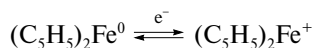
3. За многие годы изучения ферроцена предложений по использованию его производных в тонком органическом синтезе было очень много. Однако, как правило, на каждое полезное предложение находилось другое, но уже без применения ферроцена, которое решало аналогичную органическую синтетическую задачу более дешевым и эффективным способом.

Но одно синтетическое приложение нашло действительное применение – это производные ферроцена, содержащие фосфиновые группировки, используемые в качестве лигандов для синтеза новых металлокомплексных соединений. Эти комплексы, как правило, имеют каталитическую активность в различных полимеризационных и других промышленно важных процессах. Ферроцен здесь служит прочной и специфической матрицей, жестко закрепляющей атомы фосфора в нужных позициях:



Использование того или иного скелета в качестве матрицы для надлежащего пространственного расположения функциональных групп является, по-видимому, самой важной стратегией синтеза новых молекул, а значит, и реализации новых свойств.

4. Использование электрохимических свойств ферроцена основано на легкости и обратимости протекания процессов одноэлектронного окисления или восстановления (редокс-процесс).



Система ферроцен–катион ферроцена является одной из наиболее высокообратимых среди всех известных человечеству окислительно-восстановительных систем. Весьма успешным оказалось использование этого свойства на практике. Во-пер-

вых, в качестве обратимых электродов в химических аналитических целях (только этому направлению посвящено не менее 150 работ) и, во-вторых, в качестве эффективного переносчика электрона в различных системах и прежде всего в биохимических исследованиях.

5. Продолжая биохимическую тему, отметим, что сегодня сложные ферроценосодержащие соединения находят разнообразное применение в биохимических и гистологических исследованиях. Ферроцен и его окисленная форма – ферроцений обладают низкой токсичностью и одновременно являются прекрасной цветовой и редокс-активной меткой, легко присоединяемой ко многим биологически важным молекулам.

Были предложены и прямые лекарства на основе ферроцена, например ферроцерон (ferrocenonum)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{-орто-COONa}]$  для лечения заболеваний, вызванных дефицитом железа в организме.

6. Из других областей применения ферроцена укажем на получение светочувствительных материалов, красителей и пигментов, а также антистатиков, стабилизаторов мономеров и жидких кристаллов.

В заключение статьи хочется обратить внимание читателя на то, какое удивительно красивое и полезное химическое создание было рождено гением человека. Развитие этой области потребовало неимоверного труда, глубочайших знаний и созидательной, творческой фантазии. Читателю остается поверить на слово, что за 45 прошедших лет в этой области трудились целая плеяда выдающихся химиков мира.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kealy T.J., Pauson P.L. // Nature. 1951. Vol. 168. P. 1039.
2. Посон П. Химия металлоорганических соединений. М.: Мир, 1970.
3. Первалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. Ферроцен. М.: Наука, 1983.
4. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987.
5. Грин М. Металлоорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972.

\* \* \*

Дмитрий Анатольевич Леменовский, доктор химических наук, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Работает в области металлоорганической химии переходных металлов. Автор более 125 публикаций.