

Д. Ф. Рахимова

## ФЕРРОЦЕНЫ: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ (КРАТКИЙ ОБЗОР ЗАРУБЕЖНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ)

*Ключевые слова: ферроцен, элементоорганический синтез, сэндвич-структуры, редокс-модификаторы.*

*В данном сообщении приведен краткий обзор зарубежных публикаций о разнообразном применении ферроценов в элементоорганическом синтезе.*

*Key words: ferrocene, hetero-organic synthesis, sandwich complexes, redox modifiers.*

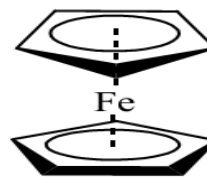
*The report shows a brief summary of foreign publications describing a variety of ferrocene applications in hetero-organic synthesis.*

Со времени своего открытия ферроцены привлекают значительное внимание исследователей благодаря своей уникальной электронной структуре и геометрии. Замечено, что введение в структуру ферроценильных фрагментов увеличивает стабильность молекул, что иногда используется для стабилизации функциональных групп. Например, было отмечено увеличение стабильности первичных фосфинов после введения в структуру метилферроценильного фрагмента. Представляет интерес увеличение стойкости к окислению воздухом таких широко используемых лигандов, как дитиофосфоновые кислоты и вторичные фосфины. Стабильные комплексы на основе данных соединений могут проявлять высокую антибиологическую активность, свойства антифрикционных смазок и т.д. Исследования в данном направлении, на стыке элементоорганической химии и химии металлоценов актуальны тем, что могут привести к синтезу новых, интересных в практическом отношении соединений. Поэтому, целью данной работы является краткий обзор зарубежных публикаций, посвященных использованию ферроценов в качестве структурных блоков в элементоорганическом синтезе.

Открытие ферроценов произошло в 1951 году. Еще через год, независимо друг от друга, Р. Вудворт, Дж. Уилкинсон и Э. Фишер объяснили структуру полученных соединений. Они были охарактеризованы как уникальные сэндвич-структуры. Впоследствии, такие структуры были найдены для многих переходных металлов [1, 2]. Это событие открыло новое направление в элементоорганической химии - химию металлоценов.

Дициклопентадиенил железа (II) (ферроцен) и его производные интенсивно изучались почти шесть десятилетий [3], что в большой степени стимулировало их успешное применение в катализе, материаловедении и биометаллорганической химии. Производные ферроценов используются как доступный материал для получения новых органометаллических комплексов, эффективных компонентов катализаторов, редокс-модификаторов для биомолекул.

В координационной химии, благодаря своим специфичным и уникальным свойствам, ферроцены могут играть роль основы или заместителей [12, 13]. Среди особенностей ферроценов выделяют уникальную геометрию, окислительно-восстановительные свойства, посредством которых появляется возможность контролировать реакцию способность в координационном центре. Имели широкое применение лиганды, полученные при помощи замещения ферроценов различными донорными гетероатомами [4, 5]. Ферроцены обладают стабильной 18-ти электронной конфигурацией с заполненными орбиталями  $e_{2g}$  и  $a_{1g}$  [3]. Ферроцены в большей степени используются для изучения взаимодействия акцепторов с ионами металлов и другими субстратами, используя электрохимические свойства окислительно-восстановительной пары Fe(II)/Fe(III) [6]. Уникальные свойства ферроценов в совокупности с легкостью синтеза их моно- и дизамещенных производных с широким спектром органических заместителей, которые содержат атомы O, N, S, P и т.д., делают ферроцены идеальными строительными блоками во многих синтезах.



**Рис. 1 – Схематическое изображение ферроцена**

Ферроцены могут иметь необычное применение в качестве катализаторов мономерного и дендримерного типа в асимметрическом синтезе, оптически активных дендримерах и полимерах с окислительно-восстановительным потенциалом. Структура ферроценов также демонстрирует множество различных жидкокристаллических форм, которые находят различное применение, где требуются монотропные или энантиотропные свойства, и существенно отличаются от кристаллов, не содержащих ферроцен и обладающих мезоморфными свойствами [7].

Ферроцены часто включают в супрамолекулярные координационные системы, так как они придают комплексам конформационную гибкость и различные координационные числа координационного центра. Новые типы модифицированных олигонуклеотидов, содержащих ферроцены на каждом конце цепи, могут использоваться как зонды для электронного определения нуклеиновых кислот [8]. Измененные нуклеотиды являются не только полезными терапевтическими агентами, но также играют значительную роль в изучении важных процессов в клеточном метаболизме. Различные ферроцены благодаря большому количеству их производных, стабильности и легкости окислительно-восстановительных переходов часто используются в качестве электрохимически активных меток. Интересно, что при введении ферроценов в хлорохин получается новое лекарство. Феррохлорохин – известное противомалярийное средство, более эффективно в сравнении с обычными лекарствами (хлорохин, хинин, амодиахин и примахин), используемыми против штаммов малярии, из которых до 95% устойчивы к хлорохину.

Добавление 3,5,5-триметилгеанола (ТМН) к ферроценам приводит к образованию продуктов, которые проявляют высокую эффективность доставки железа к гепатоцитам крыс [8]. Замечено наличие эффекта подавления роста опухоли у грызунов, обладающих заметными метастазами меланомы В-16 в области легких. Таким образом, противоопухолевая активность была отнесена к иммуностимулирующим свойствам ферроценов.

Достаточно интересным представляется введение ферроценильных заместителей в дитиофосфоновые кислоты для повышения их стабильности и уменьшения неприятного запаха.

Питерс и соавторы [9] ввели ферроценильный фрагмент в дитиофосфоновые кислоты через промежуточное соединение – реагент Лоуссона. Реакция между ферроценильным гомологом реагента Лоуссона и спиртами и приводит к получению дитиофосфоновых кислот.

Используя данную реакцию, на основе различных природных субстратов Питерс и соавторы [9] синтезировали следующие соединения:

1) Дитиофосфоновые кислоты – важный класс веществ, применяемых в качестве стабилизаторов масел, ингибиторов коррозии для мягких сталей, инсектицидов и гербицидов. Полученные кислоты обладали более слабым запахом по сравнению с производными на основе классического реагента Лоуссона и спиртов. Впоследствии кислоты реагировали со слабыми основаниями с образованием соответствующих солей. Эти соли были окислены йодом с получением S-S мостиковых соединений, которые могут использоваться, как сенсоры диоксида серы. Некоторые соли также реагировали с разными солями золота (I) и палладия (II) с образованием интересных комплексов.

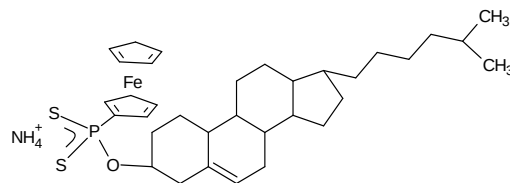


Рис. 2 – Производное на основе холестерина

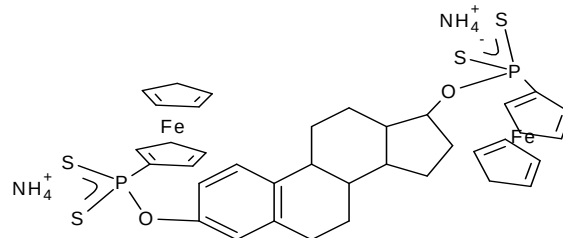


Рис. 3 – Производное на основе эстрогена

Таким образом, Питерс и соавторы [9] продемонстрировали использование ферроценов в качестве объемных заместителей для дитиофосфоновых кислот и синтез комплексов на их основе.

2) Алкилфосфины – лиганды, часто используемые для переходных металлов в металлорганической химии и катализе, но их легкая окисляемость и неприятный запах ограничивают их постоянное использование. Пэт и соавторы [10] получали стабильные на воздухе алкилфосфины, замещенные ферроценами  $[\text{FcCH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2]$ , которые интересны в качестве лигандов. Несмотря на то, что эти соединения легко синтезируются из недорогих, коммерчески доступных солей фосфония, их потенциал как лигандов и строительных фрагментов в синтезах фосфинов остался мало изученным [10].

Калио и соавторы [11] также работали над увеличением стабильности фосфинов путем введения ферроценильных заместителей. Они показали, что вторичные и первичные фосфины более стабильны по сравнению с незамещенными фосфинами. Также они продемонстрировали возможные пути синтеза третичных фосфинов с ферроценильными заместителями и их солей с кислотами переходных металлов.

Подводя итог, можно сказать, что модификация ферроценами различных соединений достаточно проста и, достаточно часто приводит к появлению у продуктов необычных свойств. Кроме того, следует отметить, что модификация ферроценильными заместителями нестабильных дитиофосфоновых кислот и фосфинов приводит к образованию устойчивых к окислению воздухом продуктов, благодаря чему возможен синтез более стабильных комплексов, которые могут обладать практически применимыми свойствами. Таким образом, ферроцены – это перспективные металлорганические соединения, которые благодаря своим необычным свойствам, безусловно, перспективны для исследований в будущем.

## Литература

1. *Togni, A., Haltermann, R.L.* Metallocenes / A. Togni, R.L. Haltermann. – Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998. – 540 p.
2. *Long, N.J.* Metallocenes: An Introduction to Sandwich Complexes / N.J. Long. – UK: Blackwell Science, Oxford, 1998. – 334 p.
3. *Cable, E.E., Isom, H.C.* Drug metabolism and disposition / E.E. Cable, H.C. Isom. – UK: Blackwell Science, Oxford, 1999. – 255 p.
4. *Togni, A.* Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis / A. Togni. – Germany: T VCH, Weinheim, 1995. – 123 p.
5. *Siemeling, U., Auch, T.-C.* Chemistry / U. Siemeling, T.-C. Auch. – Germany: Weinheim, 2005. – p. 584-594.
6. *Scully, C.C.G., Jensen, P., Rutledge, P.J.J.* Organometallic Chemistry / C.C.G. Scully, P. Jensen, P.J.J. Rutledge. – UK: Blackwell Science, Oxford, 2008. – 2869 p.
7. *Legg, K.D., Ellis, A.B., Bolts, J.M., Wrington, M.S.* Chemical Reactions / K.D. Legg, A.B. Ellis, J.M. Bolts, M.S. Wrington. – USA: Proc. Natl. Acad. Science, 1977. – 4116 p.
8. *Navarro, A., Spinelli, N., Chaix, C., Moustrou, C., Mandrand, B., Brisset, H.* Bioorganic Medical Chemistry / A. Navarro, N. Spinelli, C. Chaix, C. Moustrou, B. Mandrand, H. Brisset. – USA: Lett. Science, 2004. – 2439 p.
9. *Pieterse, H., Zyl, W.E.* Ferrocene-derivatized dithiophosphonate salts and their gold (I) and Palladium (II) complexes / H. Pieterse, W.E. Zyl. – Johannesburg: University of Johannesburg, 2009. – 250 p.
10. Synthesis and structure of ferrocenylmethylphosphines, their borane adducts, and some related derivatives: journal of organometallic chemistry / – USA.: Lett. Science, 2009, № 1-2.
11. New ferrocenylmethylphosphines – preparation, characterization and coordination chemistry: journal of organometallic chemistry / – USA.: Lett. Science, 2009, № 4.
12. Муртазина, Э.М., Лефтерова, О.И. Основные вехи в развитии нанотехнологии (обзор зарубежных публикаций) / Э.М. Муртазина, О.И. Лефтерова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. - № 10. С. 45-50.
13. Нуреева, Д.Н. Нанотехнологии: возникновение и развитие / Д.Н. Нуреева // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 6. С. 30-33.

---

© Д. Ф. Рахимова – асс. каф. иностранных языков в профессиональной коммуникации КНИТУ, romanova\_rg@mail.ru.