

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. Дидипентациклен 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 реакционную 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 противомаларийное 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 металлоорганической 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 металлоорганические соединения, которые благодаря своим необычным свойствам, безусловно, перспективны для исследований в будущем.