# ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ ЕЛЕМЕНТІВ ІНШИХ ГРУП ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

Історія синтезу першого железоорганічеського з'єднання відноситься до 1951-1952 рр. В цей період три групи дослідників практично одночасні і незалежно один від одного одержали органічну сполуку заліза.Англійський студентхимік Т. Кили з своїм науковим керівником П. Посоном досліджували отримання діциклопентадієніла по реакції взаємодії двох молекул галогенопроїзводного магнійорганічеського з'єднання у присутності хлориду заліза (III). Механізм реакції утворення діциклопентадієніла за їх уявленням повинен бути наступним:



Замість вуглеводня діциклопентадієніла Т. Кили і П. Посон несподівано одержали абсолютно інше з'єднання.

Інша група англійських учених у складі Міллера, Теббота і Треймена вивчала хімічні реакції у присутності железосодержащих каталізаторів. Як початковий реагент цих реакцій був циклопентадієн



Обидві групи дослідників одержали нєїзве стноє кристалічну речовину оранжевого кольору. Ретельний аналіз показав присутність вуглецю, водню і заліза. Третя група дослідників - Вудворд із співробітниками - синтезувала і описала з'єднання аналогічного складу.

Ретельніші аналізи, окрім складу цього з'єднання, виявили і його структуру - два циклопентадієнільних залишки

і залізо.

Якими ж властивостями володіло нове з'єднання? Його характеризувала незвичайна термічна стійкість - речовина витримувала температуру до 470 °С. Проявлялась і незвичайна хімічна стійкість: речовина не руйнувалася при нагріванні з соляною кислотою і лугами. Поставило учених в безвихідь і «дивну» поведінку подвійного зв'язку в циклопентадієнільних кільцях - вона не проявляла властивий їй ненасичений характер. Реакція приєднання по місцю подвійного зв'язку - одна з найхарактерніших для ненасичених з'єднань. По подвійному зв'язку відбувається приєднання різних з'єднань до атомів вуглецю по місцю кратних зв'язків (наприклад, води, азоту і т. д.). Гидрірованіє (приєднання водню), легко здійснюване біля ненасичених з'єднань, для нового з'єднання було труднодоступним. Спроби гидрірованія у присутності платини, а також нікелю і ренію при тиску 15 10е Па і температурі 150 °З були безрезультатні. Отже, реакція приєднання для синтезованої речовини була нехарактерна. Але в той же час спостерігалася реакція заміщення, властива ароматичним з'єднанням.

Щоб остаточно з'ясувати структуру речовини, потрібно рентгеноструктурниє і спектроскопічні дослідження. Результат був досить несподіваним. Виявилося, що атом заліза пов'язаний з атомами вуглецю не прямої огсвязью, а зі всіма десятьма вуглецевими атомами в двох кольцахпятіугольниках. Раніше пропонована формула



не відповідала дійсності. Правильна структурна формула з'єднання

:



У кінці 1952 р. новій речовині за пропозицією Вудворда була привласнена назва «ферроцен».

Зверніть увагу, біля молекули ферроцена обидва пентадієнільних кільця є правильними плоскими п'ятикутниками. Всі зв'язки вуглець - вуглець в п'ятикутних кільцях рівноцінні. Пентадієнільниє кільця знаходяться в антиположенні, тобто кути п'ятикутників не співпадають при накладенні. Углеродуглеродниє зв'язки в п'ятикутних кільцях мають дещо велику довжину в порівнянні із зв'язками вуглець - вуглець в ароматичному кільці бензолу (відповідно 0,140 і 0,139 нм.).

Незвичайний зв'язок металу одночасно з багатьма атомами вуглецю одержав назву цінового зв'язку. Невже залізо у ферроцене десятівалентно? Класичні схеми безсилі дати відповідь на це питання. Та і з позицій квантової хімії ще не все ясне в природі подібних структур з ціновим зв'язком. З'ясування цього явища - задача майбутнього.

Відкриття і опис властивостей першого железоорганічеського з'єднання довгий час було сенсацією. Численні додавальні і гіперболічні порівняння супроводжують його «ім'я»: «чудовещество», «залізний бутерброд», «органічна молекула із залізним серцем» і тому подібні заголовки пістрявлять на сторінках газет і журналів.

У Англії і США бутерброди, в яких між двома складеними разом скибами хліба знаходиться масло і сир, називають сендвічамі (Sandwich). Залізо у ферроцене теж як би затиснено між двома площинами п'ятикутників. Це схожість і привело до тому, що незвичайні для хімії структури з'єднань такого типу одержали

назва сендвічевих. Ця назва прийнята і в хімічній літературі. Скорочене зображення ферроцена:



Атоми і органічні групи, пов'язані з металом, називають лігандамі. Циклопентадієнільная група С5Н5 є найпоширенішим п'ятиелектронним лігандом, циклобутадієновая група С4Н4 - чотирьох електронним лігандом.

Фізичні і хімічні властивості железоорганічеськіх з'єднань

Вище указувалося, що виявлені фізікохимічеськіє властивості ферроцена абсолютно не узгоджуються із запропонованою П. Л. Посоном структурою. Ферроцен стійкий на повітрі і в парах. Навіть при нагріванні до 470 °З він не розкладається. Переганяється при 100 °З і перегониться з водяною парою. При 174 °З плавиться без розкладання. Ферроцен розчинимо в більшості органічних розчинників. Надзвичайна для металоорганічних сполук стійкість ферроцена. Кип'ячення з водою, з 10%ным розчином їдкого натра, з концентрованою соляною кислотою не руйнує ферроцен. Але ферроцен легко окислюється до ферріцинійкатіона [(С6Н6)2 Fe]+. Розчини солей з катіоном ферріцинія забарвлені в синій колір. Легкість окислення вважається однією з причин того, що ферроцен не піддається галоїдірованію і нітрації, оскільки швидкість реакції окислення у багато разів більше швидкості цих реакцій.

Раніше указувалося на трудність гидрірованія ферроцена. Все ж таки в жорстких умовах каталітичного гидрірованія це здійсненно. У присутності нікелю Ренея при 28 • 106 Па і 300-350 °З ферроцен гидріруєтся до щгклопентана:



Железоорганічеськіє з'єднання проявляють багато властивостей, характерних для з'єднань ароматичного ряду. Наприклад, при дії галогенангидрідов і хлориду алюмінію відбувається реакція ацилірованія:



У присутності хлориду алюмінію можливо і алкилірованіє ферроцена. При цьому виходить суміш моно, дії .полиалкилферроценов. Заміщення атомів водню біля ферроцена на арільниє радикалів приводить до моної діарілферроценам, а заміщення на алкиларільниє групи - до змішаних алкиларільним з'єднань.

Відомі численні карбонільні з'єднання ферроценового ряду: альдегіди, кетон, прості і складні ефіри і т.д. той, що Сульфує приводить до сірчистих похідного ферроцена - моно і дісульфокислотам

(XC5H5FeC5H4S03 и (C5H4S03H)2Fe), сульфидам (C6H5FeC5H4—S—S—C5H4FeC5H5)

і іншим з'єднанням. Слід зазначити, що сульфогруппа в сульфокислотах ферроцена не піддається звичній для ароматичних з'єднань реакції заміщення.

Отримання галоїдопроїзводних ферроцена безпосереднім галоїдірованієм неможливо ізза легкості окислення ферроцена. З цієї ж причини не вдається і нітрація ферроцена. Сульфогруппе не властиві реакції заміщення. Здавалося б, відпадають звичні шляхи синтезу численних похідних ферроцена. На допомогу прийшла реакція металлірованія - введення металу замість атома водню у ферроцене. Металлірованієм здійснено введення ртуті (меркурірованіє) —(C5H5FeC5H4)2Hg. Одержані лужні металеві похідні ферроцена – літію C6H5FeC5H4Li и натрия C5H5FeC5H4Na. Многочисленные галоидные соединения ферроцена синтезированы обходным путем - through ртутные производные ферроцена:



З дінатрій і ділітійферроцена легко виходять карбонові кислоти ферроцена:

З карбонових кислот ферроцена взаємодією з CH2N2 одержують складні ефіри:



З амінопроїзводних слід зазначити азоферроцен - речовина з інтенсивним фіолетовим кольором. Азоферроцен виходить взаємодією літійферроцена з оксидом азоту N20:



Відновленням азоферроцена на платиновому каталізаторі можна одержати аналог аніліну - аміноферроцен, це підстава в 20 разів сильніше, ніж анілін:



Всі реакції ферроцена властиві і його гомологам.

### Отримання і вживання органічних сполук заліза

Існує декілька методів отримання ферроцена і його похідних. Їх можна одержати дією галогенових солей металів на галогенциклопентадієнілмагній. Реакція здійснюється в середовищі ефіру, бензолу або їх суміші:



Саме по цій реакції Т. Кили і П. Посон в 1951 р. вперше синтезували ферроцен. Спосіб не втратив значения і до наших днів. Він є одним з головних методів отримання ферроцена і сендвічевих з'єднань.

Замість галогенциклопентадієнілмагнія можливе вживання циклопентадієніллітія або циклопентадієнілнатрія:



Цими способами одержані не тільки діциклопентадієнільниє железоорганічеськіє з'єднання, але і органічні сполуки кобальту, титана, цирконію, ванадію, цинку, нікелю, марганцю, молібдену і інших металів.

Ферроцен може утворитися і при взаємодії циклопентадієна із залізом. Цим способом ферроцен виділили англійські учені Міллер, Теббот і Треймен. Зараз замість заліза застосовують оксид заліза (III) або карбоніли заліза:



Можливе вживання і галогенових солей заліза в середовищі аміна для скріплення галогену:



Як відомо, бензол є родоначальником обширного ароматичного ряду органічних сполук. Сендвічевиє з'єднання багато в чому схожі з бензолом. Можливо, і сендвічевиє органічні сполуки виявляться так же численними? Зараз важко відповісти на це питання, це справа майбутнього.

Сендвічевиє з'єднання внесли свій внесок у розвиток теоретичної хімії. Діциклопентадієнільниє похідні заліза і інших металів знову поставили питання про межі застосовності класичного уявлення про валентність.

Одержані різноманітні складніші сендвічевиє структури, відмінні від циклопентадієнільних, що наприклад містять шестичленні ароматичні кільця сендвічеобразнопостроєнниє комплекси із залізом (діарени):



Виділені железоорганічеськіє з'єднання, що поєднують п'яти і шестичленні ароматичні кільця індена:



У саме останнім часом одержані замещения:результаты по синтезу железоорганічеськіх заміщення:



Цей метод отримання железоорганічеськіх полімерів носить назву реакції полірекомбінациі. В реакцію полірекомбінациі можуть вступати і алкилферроцени. При цьому виходять поліалкилферроцени.

Поліферроцен володіє магнітними і електричними властивостями, характерними для напівпровідників.

Полімеризацією вінілферроцена у присутності ініціаторів одержаний железоорганічеській полімер з порівняно високою температурою плавлення - близько 290°С:



Синтезований полімер із зв'язаними подвійними зв'язками - поліферроценілонітріл:



Це напівпровідник з температурою плавлення близько 420 °С.

Кількість відомих железоорганічеськіх полімерів швидко збільшується, а різноманітні області їх перспективного вживання розширяються. Похідні ферроцена і сендвічевиє з'єднання, окрім теоретичного, мають і практичне значення. Вони застосовуються в препаратівной органічній і неорганічній хімії, в хімії фарбників, лікарських препаратів і т.д. З їх відкриттям знайдена заміна отруйному антідетонатору - тетраетілсвінцу (С2Н6)4РЬ, наприклад сендвічевоє з'єднання марганцю - циклопентадієнілмарганецтрікарбінол - новий антідетонатор моторного палива, набагато менш токсичний, ніж тетраетілсвінец:

Розповідь про захоплюючу і має велике практичне і наукове значення область - хімії елементоорганічеськіх з'єднань - завершений. Розглянуті історія отримання органічних сполук різних елементів, їх фізікохимічеськіє властивості, лабораторні і промислові способи отримання, області практичного вживання. Наскільки дозволяв об'єм книги, ми зупинялися на елементоорганічеськіх з'єднаннях, що представляють найбільший теоретичний і практичний інтерес.

Нові технічні проблеми, підвищені вимоги до властивостей матеріалів і виробів значною мірою можуть бути задоволені створенням нових елементоорганічеськіх з'єднань і розширенням областей вживання органічних сполук елементів, що мають обмежене вживання.

У даний час органічні сполуки відомі для більшості елементів, аж до каліфорнію, - елементу № 98. Хіміки безперервно відкривають нові класи елементоорганічеськіх з'єднань, удосконалюють методи дослідження і спеціальну техніку роботи з дуже малими кількостями початкових з'єднань, що дозволила одержати, наприклад, органічні похідні актиноїдів.

Успіхи сучасної хімії елементоорганічеськіх з'єднань величезні і ще більші успіхи очікуються в найближчому майбутньому.

