

HISTORIE OBJEVU FERROCENU

PETR ŠTĚPNIČKA*

Univerzita Karlova v Praze, Fakulta přírodovědecká, Katedra anorganické chemie, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2
stepnic@natur.cuni.cz

Došlo 22.10.07, přijato 7.2.08.

Klíčová slova: ferrocen; cyklopentadienylové komplexy; historie

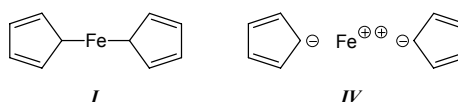
Od objevu ferrocenu v roce 2007 uplynulo půlkulatých pětadesát let. Za tu dobu ferrocen resp. jeho deriváty zdomácněly v mnoha oblastech chemie a staly se známými široké chemické veřejnosti. Za připomenutí stojí však i raná historie ferrocenu. Je totiž poučným příkladem badatelského entuziasmu, invence a soutěživosti, připravenosti vypořádat se s novými a nečekanými jevy, ale také přehlídkou promarněných příležitostí¹.

Ferrocen byl objeven náhodou a navíc nezávisle dvěma badatelskými týmy. Prvenství lze připisat Samuelu A. Millerovi, Johnovi A. Tebbothovi a Johnovi F. Tremainovi z firmy British Oxygen Company Ltd., kteří se zabývali vývojem katalyzátorů pro výrobu amoniaku a pokoušeli se na nich připravovat organické aminy přímou reakcí dusíku s uhlovodíky. Při jednom svém experimentu vedli směs par cyklopentadienu a dusíku přes vyhříváný heterogenní katalyzátor obsahující železo a případně také molybden. Katalyzátor připravili srážením roztoku dusičnanu železitého a hlinitého (případně molybdenanu amonného) roztokem hydroxidu draselného. Vzniklou sraženinu oddělili, vysušili, kalcinovali a nakonec deponované oxidy redukovali na kovy vodíkem při 450 °C. Místo žádaných aminů však s takto připraveným katalyzátorem získali oranžovou krystalickou látku se složením C₁₀H₁₀Fe.

Při dalším studiu uvedení autoři zjistili, že vzniklá látka taje bez rozkladu při 172,5–173 °C, ochotně sublimuje a těžká s parami rozpouštědel; že se rozpouští v organických rozpouštědlech, ale nikoli ve vodě. S roztokem bromu dávala nově připravená sloučenina zelenou sraženinu, ve styku s kyselinou sírovou uhelnatěla a odbarvovala roztok manganistanu draselného.

Miller, Tebboth a Tremaine si zcela určitě uvědomili zásadní novost svého objevu. Byl však pro ně jen badatelskou epizodou bez dalšího pokračování, jelikož se významně odchyloval od jejich výzkumných cílů. Pro novou látku navrhli jednoduchou lineární strukturu I, ve které se dva

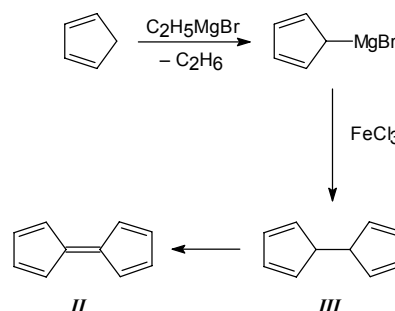
jednovazné cyklopentadienylové zbytky váží na atom železa. Svá pozorování shrnuli poměrně krátkým článkem v *J. Chem. Soc.* nazvaném lakonicky „Dicyclopentadienyliiron“. Redakce jejich rukopis obdržela 11. července 1951; tiskem článek vyšel až 24. března roku 1952 (cit.²). Později uvedení autoři tvrdili, že novou sloučeninu připravili již kolem roku 1948 (a firemní zprávy to údajně dokládají).



Obr. 1. Původně navržené struktury ferrocenu

Nezávisle objevili a přibližně ve stejné době publikovali přípravu stejné látky také Peter L. Pauson a Thomas J. Kealy. Pauson vystudoval chemii na univerzitě v Glasgow a doktorát získal ve Sheffieldu pod vedením R. D. Hawortha za práci na tropolonových derivátech, které v té době přitahovaly pozornost jako potenciální nebenzenové aromatické látky. Po ukončení svého studia našel zaměstnání na inzerát jako asistent na Duquesne University v USA. Jeho zájem o nebenzenové aromatické látky jej zavedl až ke snaze připravit fulvalen II. Fulvalen chtěl získat postupem používaným k přípravě biarylů z Grignardových sloučenin, přesněji spojovací reakcí cyklopentadienylmagnesiumbromidu (C₅H₅MgBr) v přítomnosti halogenidů přechodných kovů. Projekt přidělil studentu magisterského studia Kealymu.

Jako kovovou komponentu pro reakci zvolili Pauson a Kealy chlorid železitý, jenž se jim jevil výhodnějším, neboť je dostupný v bezvodé formě a rozpouští se



Obr. 2. Zamýšlená příprava fulvalenu z cyklopentadienu

* Autor je nositelem Ceny Alfreda Badera za organickou chemii za rok 2006.

v diethyletheru. Doufali také, že oxidační vlastnosti Fe^{III} by mohly vést k přímé dehydrogenaci přechodně vzniklého dihydrofulvalenu *III* a tak umožnit přípravu fulvalenu *II* v jednom kroku (obr. 2). V červnu 1951 tedy připravili $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ reakcí ethylmagnesiumbromidu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$) s cyklopentadienem a následně přidali FeCl_3 . Namísto fulvalenu však po obvyklém (vodném) zpracování reakční směsi získali oranžovou krystalickou látku, kterou zevrubně charakterizovali.

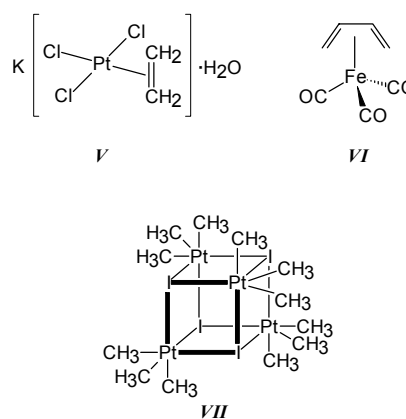
Na základě elementární analýzy a kryoskopických měření sloučeninu správně formulovali vzorcem $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$. I oni si všimli, že nová látka snadno sublimuje, taje bez rozkladu při 173–174 °C a ochotně se rozpouští v organických rozpouštědlech. Zarazila je i její neobvyklá stabilita: látka odolávala působení vody, 10% vodného hydroxidu sodného a koncentrovaného roztoku HCl . Změny pozorovali až při působení zředěné kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny sírové.

Pauson jasně postřehl unikátnost svého objevu a získané výsledky shrnul krátkým sdělením do časopisu *Nature* nazvaném „A New Type of Organo-Iron Compound“. Ve svém příspěvku pro novou látku navrhli dvě alternativní struktury (*I* a *IV* v obr. 1) a její neočekávaně vysokou stálost („remarkable stability ... in sharp contrast to the failures of earlier workers to prepare similar compounds“) přisoudili rezonanční stabilizaci forem *I* a *IV*.

Díky odlišnému charakteru a rychlosti redakční práce spatřil Kealyho a Pausonův článek v *Nature* světlo světa dříve než článek Millera a spol. zmiňovaný výše (přijato redakcí 7. srpna 1951, otištěno 15. prosince 1951)³. Pauson obratem předal krystalický vzorek ferrocenu také krystalografovi Johnu M. Robertsonovi, průkopníkovi rentgenostrukturních metod působícímu na glasgowské univerzitě. Ten se mu však včas nevěnoval.

Obě původní sdělení působila na mnohé jako blesk z čistého nebe. Chemie organoprvkových sloučenin se v té době teprve rozvíjela a zvolna se vynořovala z období nahodilých objevů. Měla sice za sebou objev organoarsenitých sloučenin (Louis-Claude Cadet de Gassicourt zhruba v roce 1757, následně zpracováno Robertem W. Bunsem)⁴ a zvládla již i přípravu sloučenin organozinečnatých (Edward Frankland v roce 1848)⁵ a organohořečnatých (Victor Grignard kolem roku 1900)⁶, které otevřely cestu k syntéze celé řady dalších sloučenin. Známé byly i některé „organické deriváty“ přechodných kovů. Dánský lékárník William C. Zeisse popsal po něm později nazvanou sůl, $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (*V*) již kolem roku 1825 (sic!); její struktura však zůstávala tajemstvím⁷. V roce 1930 Hans Reihlen publikoval přípravu prvního karbonylového komplexu s π -koordinovaným dienem, $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ (*VI*) (cit.⁸), zatímco Němec Franz Hein v té době houževnatě leč stále marně zápolil s charakterizací organochromitých produktů vznikajících při reakcích chloridu chromitého s fenylmagnesiumbromidem⁹.

Dlouho objeven byl také platičitý heterokuban *VII*, který je dnes považován za první definovanou sloučeninu se σ -vazbou kov-uhlík (Pozn. komplex *VII* byl

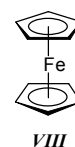


Obr. 3. Struktury některých organokovů známých v době objevu ferrocenu

v době objevu ferrocenu stále formulován jako monomer $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ (cit.¹⁰). Navíc je třeba si uvědomit, že rentgenostrukturní analýza byla v plenkách a mnohé dnes hojně používané spektrální metody, včetně NMR, teprve čekaly na svá objevení nebo alespoň zavedení do běžné praxe.

Původní články popisující organoželeznatou sloučeninu $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ neunikly pozornosti Roberta Burnse Woodwarda a Geoffrey Wilkinsona působících na Harvardské univerzitě. Woodward (1917–1979) byl v té době profesorem a uznávaným organickým chemikem. Doktorát získal na MIT již ve dvaceti letech a v době kolem objevu ferrocenu začal publikovat své zásadní práce, které později vedly k udělení Nobelovy ceny¹¹. O málo mladší Wilkinson (1921–1997) byl na Harvardu nováčkem. Chemii vystudoval na Imperial College v Londýně, odkud odešel do USA na University of California v Berkley a dále na MIT. V září 1951 opustil MIT, aby se stal odborným asistentem na Harvardské univerzitě Massachusetts (USA), kde měl zavést radiochemii do studijních programů. V té době se však ve svých zájmech přesunoval k anorganické a koordinační chemii. V době objevu „ $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ “ se Wilkinson připravoval na přednášku z anorganické chemie a s tím související praktika a zařizoval svou laboratoř^{1b}.

Woodward články o objevu ferrocenu^{2,3} znal a upozornil na ně i Wilkinsona, který se s nimi pravděpodobně seznámil nezávisle. Oba zarázela naprosto nezvyklá stabilita nové sloučeniny, se kterou původně navržené struktury zásadně nekorespondovaly. Woodward pouhou intuící navrhl pro novou látku správnou sendvičovou strukturu *VIII* (obr. 4) a dokonce odhadl její aromatické vlastnosti.



Obr. 4. Správná struktura ferrocenu

S Wilkinsonem, který došel ke stejné struktuře nezávisle, se po dohodě společně pustili do práce na potvrzení svých hypotéz. Myron Rosenblum^{1e}, Woodwardův doktorand, který původně pracoval na syntéze fulvalenu, způsobem popsaným v literatuře³ připravil krystalický ferrocen. Následně se do týmu přidal i Mark C. Whiting^{1f}. Ten u Woodwarda pracoval jen krátce; ferrocen však pojmenoval¹².

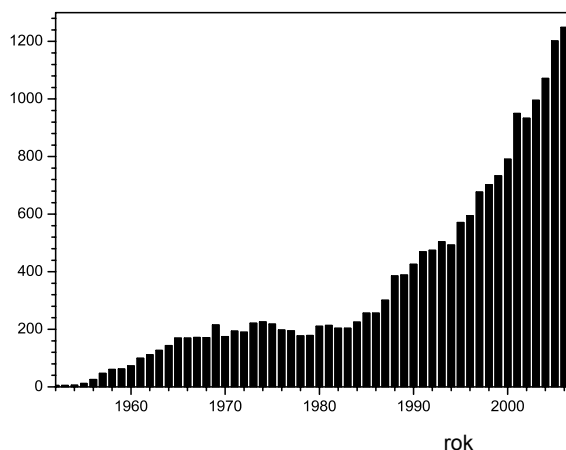
Woodward s Rosenblumem změřili spektra v UV-VIS a infračervené oblasti a stanovili dipólový moment ($0,05 \pm 0,1$ D). Wilkinson přispěl stanovením magnetické susceptibilitu a studiem redoxních vlastností. Z produktů oxidačních reakcí izoloval tetrachlorogalitan kationtu $[C_{10}H_{10}Fe]^+$ a stanovil magnetickou susceptibilitu připravené soli. Těmito výsledky pak ve svém společném článku, který vyšel v *Journal of the American Chemical Society* již 20. dubna 1952, podložili alternativní formulaci strukturou VIII (obr. 4, cit.¹³).

Woodward se svými spolupracovníky k ferrocenu přistupovali spíše „po organicku“. Zjistili, že jej nelze katalyticky hydrogenovat, ale že velmi ochotně reaguje za podmínek Friedelovy-Craftsovy reakce, čímž potvrdili jeho aromatický charakter¹². Po krátké době však Woodward pole ferrocenové chemie vyklidil a věnoval se syntetické a teoretické organické chemii.

Na rozdíl od Woodwarda se Wilkinson ferrocenu a látkám příbuzným věnoval intenzivně dál. Jistě v této oblasti cítil úžasné badatelské možnosti a také jedinečnou příležitost k založení nezávislé kariéry. Brzy rozšířil řadu cyklopentadienylových komplexů nejen o další metaloceny¹⁴, ale také o smíšené komplexy. Přispěli k tomu jistě svou prací i F. A. Cotton^{1g} a P. Pauson^{1c}, kteří harvardský tým posílili záhy po objevu ferrocenu.

Jak je pro časně ferrocenové období typické, správnou strukturu pro ferrocen navrhl téměř současně i jiný tým. Vedl jej Ernst Otto Fischer, který vystudoval chemii na Technische Hochschule v Mnichově a v době objevu ferrocenu tamtéž dokončoval svůj doktorát na Ústavu anorganické chemie pod vedením profesora Waltera Hiebera. Na sloučeninu „ $C_{10}H_{10}Fe$ “ narazil poprvé v *Nature*³ a ihned jej zaujala. S pozhnáním svého školitele objednal dicyklopentadien od firmy BASF a spolu se studentem Reinhardem Jirou ferrocen podle vzoru Kealyho a Pausona připravili^{1a,d}.

Při dalším studiu Fischer mimo jiné zjistil, že nová sloučenina nereaguje s oxidem uhelnatým (ani při tlaku při cca 150 atm) a *o*-fenanthrolinem a je tedy nejen stálá, ale také koordinačně vysycená. Určil rovněž, že neutrální $C_{10}H_{10}Fe$ je sice diamagnetický, ale může být snadno zoxidován na modrozelený paramagnetický kation, který izoloval jako krystalický reineckát, $[Fe^{III}(\eta^5-C_5H_5)_2][Cr^{III}(SCN)_4(NH_3)_2]$. Pro novou látku navrhl sendvičovou strukturu VII („Doppelkegel“), ve které je po 6π elektronech z rovnoběžných cyklopentadienylových aniontů donováno iontu železnatému, čímž doplňují jeho konfiguraci na stabilních 18 valenčních elektronů. Spolu s Wolfgangem Pfabem, který také pracoval na svém doktorátu, navrženou strukturu potvrdili jednoduchou krystalografickou studií. Svě výsledky a závěry



Obr. 5. Vývoj počtu publikací týkajících se ferrocenu (podle Chemical Abstracts)

Fischer a Pfab publikovali v *Zeitschrift fuer Naturforschung*¹⁵. Další nezávislá stanovení struktury ferrocenu v krystalu pomocí difrakčních rentgenových metod na kvalitativně různé úrovni poměrně rychle následovala¹⁶.

Ani pro Fischera neskončila práce na cyklopentadienylových komplexech návrhem správné struktury ferrocenu. Následovaly kobaltociniové soli, nikelocen, kobaltocen, magnesocen aj., indenylová analoga metalocenových sloučenin a smíšené komplexy typu $[(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_n]$ a i jiné sloučeniny^{1a,d}. S Walterem Hafnerem koncept rozšířili také na klasické 6π -elektronové aromatické systémy¹⁷ a připravili $[Cr(\eta^6-C_6H_6)_2]$ (cit.¹⁸), čímž přispěli k rozluštění celoživotního Heinova mysteria „fenylochromitých“ sloučenin⁹.

Chemie ferrocenu a sloučenin s cyklopentadienylovými ligandy se dále rozvíjela rychlým tempem. Objev ferrocenu poskytl nové a netušené možnosti chemii koordinačních sloučenin v podobě π -ligandů. Jistě tím přispěl i k etablování organoprvkové chemie jako svébytné chemické disciplíny. Udělení Nobelovy ceny¹⁹ Wilkinsonovi a Fischerovi v roce 1973 za přínos k rozvoji chemie cyklopentadienylových komplexů proto bylo nepochybně adekvátním uznáním. Woodward, spoluobjevitel správné struktury ferrocenu, oceněn nebyl, což těžce nesl²⁰.

Po období pionýrského objevování neznáma se celkem přirozeně přidružily i snahy o praktické využití ferrocenu a jeho derivátů. Zájem o ferrocenové sloučeniny neustal dodnes, což jasně dokládá stále rostoucí počet prací věnovaných přípravě a aplikacím ferrocenových sloučenin (obr. 5). Sotva lze dnes nalézt chemický a chemii příbuzný obor, do kterého by chemie ferrocenu nevstoupila. Snad neúspěšnějšími oblastmi ferrocenové chemie jsou příprava ferrocenových ligandů cílená na jejich využití v kovem zprostředkovaných organických reakcích, příprava nových materiálů a biomedicínské aplikace²¹.

LITERATURA

- Osobní vzpomínky aktivních účastníků byly mnohokrát publikovány. (a) Fischer E. O.: *Angew. Chem.* 67, 475 (1955). (b) Wilkinson G.: *J. Organomet. Chem.* 100, 273 (1975). (c) Pauson P. L.: *J. Organomet. Chem.* 637–639, 3 (2001). (d) Fischer E. O., Jira R.: *J. Organomet. Chem.* 637–639, 7 (2001). (e) Rosenblum M.: *J. Organomet. Chem.* 637–639, 13 (2001). (f) Whiting M. C.: *J. Organomet. Chem.* 637–639, 16 (2001). (g) Cotton F. A.: *J. Organomet. Chem.* 637–639, 18 (2001).
- Miller S. A., Tebboth J. A., Tremaine J. F.: *J. Chem. Soc.* 1952, 632.
- Kealy T. J., Pauson P. L.: *Nature* 168, 1039 (1951).
- Seyferth D.: *Organometallics* 20, 1488 (2001).
- Seyferth D.: *Organometallics* 20, 2940 (2001).
- (a) Grignard V.: *Compt. Rend.* 130, 1322 (1990). (b) Francois Auguste Victor Grignard získal za svůj objev v roce 1912 Nobelovu cenu (spolu s Paulem Sabatierem).
- Seyferth D.: *Organometallics* 20, 2 (2001).
- Seyferth D.: *Organometallics* 22, 2 (2003).
- (a) Seyferth D.: *Organometallics* 21, 1520 (2002). (b) Seyferth D.: *Organometallics* 21, 2800 (2002).
- (a) Pope W. J., Peachey S. J.: *Proc. Roy. Soc.* 23, 86 (1907). (b) Pope W. J., Peachey S. J.: *J. Chem. Soc.* 95, 571 (1909).
- V roce 1965 “for his outstanding achievements in the art of organic synthesis”.
- Woodward R. B., Rosenblum M., Whiting M. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3458 (1952).
- Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M. C., Woodward R. B.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2125 (1952).
- Články popisující přípravu ruthenocenu $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ a kobaltociniových solí $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{X}$ následovaly ještě v téže roce: (a) Wilkinson G.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 6146 (1952). (b) Wilkinson G.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 6148 (1952).
- Fischer E. O., Pfab W.: *Z. Naturforsch.* 7b, 377 (1952).
- (a) Eiland P. F., Pepinsky R.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4971 (1952). (b) Dunitz J. D., Orgel L. E.: *Nature* 171, 121 (1953).
- Cyklopentadienidový anion $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ je aromatický a vyhovuje Hückelovu pravidlu (je rovinný a má šest konjugovaných π elektronů). Soli $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ s kationty alkalických kovů prvně připravil Johannes Thiele v roce 1900: (a) Thiele J.: *Ber. Deutsch. Chem. Gess.* 33, 666 (1900). (b) Thiele J.: *Ber. Deutsch. Chem. Gess.* 34, 68 (1901). O přípravě dalších organoalkalických sloučenin lze nalézt více v historickém ohlednutí D. Seyfertha: (c) Seyferth D.: *Organometallics* 25, 2 (2006).
- Fischer E. O., Hafner W.: *Z. Naturforsch.* 10b, 665 (1955).
- Cena udělena za „their pioneering work, performed independently, on the chemistry of the organometallic, so-called sandwich compounds“.
- (a) Zydowski T. M.: *Chem. Intelligencer* 2000, 29. (b) Laszlo P., Hoffmann R.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 123 (2000).
- (a) Togni A., Hayashi T. (Eds.): *Ferrocenes. Homogeneous Catalysis. Organic Synthesis. Materials Science.* VCH, Weinheim 1995. (b) Štěpnička P. (ed.): *Ferrocenes – Ligands, Materials and Biomolecules.* Wiley, Chichester 2008.

P. Štěpnička (*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **History of Ferrocene Discovery**

The discovery of ferrocene about 50 years ago stirred up a vigorous interest in the chemistry of organometallic compounds and brought new stimuli into coordination chemistry. Although the discovery of this archetypal metallocene has been later overshadowed by the exceedingly rich developments in ferrocene chemistry, it remains one of the most fascinating stories of chemical research. This article attempts to provide a brief summary of the early days of ferrocene chemistry, covering the narrow period from the preparation of ferrocene to the determination of its structure and early studies into its reactivity.