УДК 546: 54-386; 621.762

Е.А. Абдулазимова, А.Т. Мамедов, Г.З. Сулейманов
Институт Химических Проблем НАНА, АзТУ, г. Баку, Азербайджан
E-mail: ***ariff-1947@mail.ru***

СИНТЕЗ НОВОГО МЕТАЛЛКАРБОНИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО ДЛЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье осуществлен синтез ранее неизвестного димедь (I) железотетракарбонильного комплекса $Cu_2Fe(CO)_4{\cdot}(ТГФ)_2$, изучено его строение, термические и другие физико-химические свойства. Показана возможность использования этого комплекса в качестве эффективного легирующего компонента для получения порошковых материалов.

***Ключевые слова**: димедь (I) железотетракарбонильного комплекса, порошковый материал, синтез, легирующий компонент, кластерное соединение, ферроцен.*

Введение

За последние 20–30 лет существенно возрос интерес к карбонильным соединениям переходных металлов. При этом основные успехи были достигнуты в понимании природы этих соединений не только в наиболее освоенных областях, таких как координационная, неорганическая и металлоорганическая химия [1], но и в менее известных – получение по карбонильному методу различных антикоррозионных металлических покрытий для химических и пленочных материалов, используемых в электронной промышленности [2], а также в качестве компонентов для порошковой шихты [3] и т.д.

Карбонилы металлов и их производные обладают гаммой положительных свойств – устойчивостью к окислению, низкой температурой разложения на металл и CO, хорошей совместимостью с различными сплавами и системами [3].

Добавки карбонилов металлов к различным порошковым материалам вызывают существенные улучшения их физико-механических свойств. Поэтому использование карбонилов металлов и их производных в качестве наиболее эффективных легирующих компонентов при изготовлении порошковых материалов представляет актуальную задачу для химии твердого тела.

Основное содержание и результаты работы

Все операции синтеза $Cu_2Fe(CO)_4{\cdot}(ТГФ)_2$ проведены в атмосфере N_2 или CO_2. Для эксперимента использованы абсолютированные растворители. ИК-спектры были сняты на приборе «Perkin-Elmer-580», спектры ЭПР – на радиоспектрометре SE/X-2547 фирмы «Radiopan». Магнитную восприимчивость измеряли на установке Фарадея, эталон – $Hg[Co,(SCN)_4]$.

Элементный состав определен в лаборатории микроанализа ГНИИХИТЭС МХП России. Рентгенофазовый анализ проведен на приборе DRON-2 в ИХП НАНА.

Технологии синтеза металлкарбонильного комплекса и приготовления шихты, изготовления порошковых изделий состоят из следующих этапов:

1. Получение димедь(I)железотетракарбонил-*бис*-тетрагидрофуранатного комплек-са $Cu_2Fe(CO)_4{\cdot}(ТГФ)_2$.

В автоклав гидраторного типа объемом 0.5 л после продувки сухим CO_2 загружали 1.74 г (0.1 моля) ферроцена, 50 мл свежеприготовленного тетрагидрофурана и 2.54 г (0.4 моля) порошкообразной меди в виде 5%-ной амальгамы. После перемешивания в течение 0.25 ч в автоклав подавали CO под давлением 25–30 атм. В течение 1 ч внутреннюю температуру автоклава поднимали до 120^0C, при этой температуре P_{CO} составляет 46–56 атм. После 3–5-часового перемешивания наблюдалось резкое падение давления CO до P_{CO} = 5–10 атм. Перемешивание останавливали. Реактор охлаждали до комнатной температуры. Остаток CO направляли на сжигание. Раствор декантацией вливали в круглодонную колбу емкостью 250 мл для перегонки растворителя. Цвет раствора – бледно-синеватый. Растворитель упаривали досуха, а остаток экстрагировали толуолом (3×5 мл). После упаривания толуола получали 1.4 г (выход по ферроцену 88%) бледно синеватого цвета комплекс $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$ с $T_{разл}$ >120^0C. ИК-спектр – ν_{CO} (вазелиновое масло): 1970, 2048 $см^{-1}$ [4].

2. Получение без тетрагидрофурана димедь(I)железотетракарбонильного комплекса $Cu_2Fe(CO)_4$.

В 25 мл C_6H_6 растворяли 0.4 г (0.01 моля) комплекса $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$ и кипятили в течение нескольких часов с обратным холодильником в присутствии кислорода. Реакционная смесь мутнела, раствор обесцвечивался, образовывалась зеленоватая муть. Для полного осаждения мути раствору давали отстояться. По данным РФА в остатке находятся оксиды железа и меди. ИК-спектр показывает присутствие CO-групп. В отсутствие кислорода при нагревании $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$ в температурном интервале 50–80^0C молекулы ТГФ полностью удаляются.

3. Получение кластерного соединения – димедь(II)октакарбонилжелеза(III).

Реакцию проводили аналогично методике, описанной в пункте 2. Однако кипячение проводили в атмосфере N_2 или CO_2. После 5-часового кипячения с обратным холодильником, исходя из 0.4 г комплекса $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$, получили с выходом 64% кластер $Cu_2Fe_2(CO)_9$ с $T_{разл}$>140^0C. По данным ИК-спектра более интенсивные полосы находятся в области ν_{CO} 1750–1800 $см^{-1}$.

4. Приготовление порошка на основе железа, легированного комплексом $Cu_2Fe(CO)_4$.

Для получения медненной порошковой композиции сначала чистый железный порошок в виде опилок в количестве 0.745 г (90%) пропитывали комплексом $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$, растворенным в 10 мл бензола. Количество комплекса составляло 10% (0.255 г). Такое содержание комплекса в порошковой шихте наиболее эффективно для легирования порошка медью. В других случаях качество шихты ухудшается, что отрицательно сказывается на механических свойствах.

Далее композиционную шихту спрессовывали под давлением 400–1000 МПа, и заготовки подвергали спеканию в интервале температур 1000–1150^0C в среде эндотермического газа.

Полученный порошковый материал сравнивали с материалом, приготовленным из 90% Fe, 10% $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$ на коррозионную стойкость в 3%-ном растворе NaCl.

По электрохимическим показателям образец, приготовленный с $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$, оказался более коррозионностойким [5].

Известно, что для получения порошковых материалов со специальными свойствами применяют самые разные легирующие добавки, в том числе медь, кокс, меднённый кокс и т.д. [3].

Однако их механическое смешивание приводит к неравномерному распределению компонентов, а после спекания прессовок – к формированию гетерогенной структуры с вытекающими отсюда последствиями.

Нами впервые предприняты попытки использования медь- и железосодержащего карбонильного производного $Cu_2Fe(CO)_4\cdot(ТГФ)_2$ в качестве легирующего компонента порошковой шихты.

Выбор $Cu_2Fe(CO)_4\cdot(ТГФ)_2$ в качестве легирующего компонента связан со следующими обстоятельствами:

Во-первых, за счет высокой растворимости $Cu_2Fe(CO)_4\cdot(ТГФ)_2$ в алифатических и ароматических углеводородах, ацетоне и других растворителях путем пропитки можно обеспечить равномерное распределение легиратора в объеме порошкового материала.

Во-вторых, молекула $Cu_2Fe(CO)_4\cdot(ТГФ)_2$ содержит одновременно химически связанные между собой соединения – медь–железо–оксид углерода, обеспечивающие активное взаимодействие с окружающими атомами.

В-третьих, меднённое железо в этой молекуле обеспечивает, с одной стороны, совместимость с порошковым сырьём, а с другой, оксид углерода играет роль высокоактивного восстановителя.

В связи с этим комплекс $Cu_2Fe(CO)_4\cdot(ТГФ)_2$ может служить эффективным легирующим агентом при получении порошковых изделий высоких качеств.

Благодаря высокой реакционной способности карбонил железа $Fe(CO)_5$ при взаимодействии с металлическим натрием в виде 5%-ной амальгамы в растворе тетрагидрофурана образует соль $Na_2^+Fe(CO)_4^-$, которая, вступая в реакцию с однохлористой медью(I) CuCl, приводит к образованию димедь(I)железотетракарбонил-*бис*-тетрагидрафуранатного комплекса $Cu_2Fe(CO)_4\cdot(ТГФ)_2$ (I):

$$Fe(CO)_5 + 2Na/Hg \xrightarrow[-CO]{ТГФ} Na_2Fe(CO)_4 + 2CuCl \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-2NaCl]{} \underset{I}{Cu_2Fe(CO)_4\cdot(ТГФ)_2} \xrightarrow[-2ТГФ]{\Delta} \underset{II}{Cu_2Fe(CO)_4} . \qquad (1)$$

Однако реакция (1) с препаративной точки зрения оказалась менее эффективной, так как получение $Fe(CO)_5$ осуществляется при P_{CO} > 200 атм и t=150–200^{0}C, для реализации которых требуются большие технико-экономические ресурсы.

В связи с этим нами разработан более удобный и одностадийный метод получения $Cu_2Fe(CO)_4\cdot(ТГФ)_2$ по реакции (2). Комплекс I образуется с выходом 88% в течение нескольких часов путем карбонилирования ферроцена в более мягких условиях (P_{CO}=25–30 атм, t=110–120^{0}C) в присутствии амальгамированной меди в растворе ТГФ. Для полноты реакции

$$(C_5H_5)_2Fe + 4Cu/Hg \xrightarrow[t=110-120^0C]{P_{CO}=25-30атм,\ ТГФ} Cu_2Fe(CO)_4\cdot(ТГФ)_2 + (C_5H_5)_2 + 2Cu/Hg, \qquad (2)$$

как правило, используют 2-кратный избыток 5%-ной амальгамированной меди.

Завершение реакции (2) контролировали по резкому падению давления CO до 5–10 атм.

С другой стороны, встречным синтезом комплекс I может быть получен по реакции (3) между меркурированным железокарбонильным производным $HgFe(CO)_4$ и опилковидной Cu^0 в кипящем ТГФ:

$$HgFe(CO)_4 + 3Cu^0 \xrightarrow{\Delta_1 ТГФ} Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2 + Cu/Hg. \quad (3)$$

I

Выход I по реакции (3) соответствует количественному. Светло-синего цвета комплекс I по данным ИК-спектра содержит две полосы валентных колебаний CO-групп в области ν_{CO} 1970, 2048 $см^{-1}$ и две полосы поглощения $\nu_{C-O\ (ТГФ)}$ при 1050, 880 $см^{-1}$, соответствующие слабо координированной с атомом Cu(I) молекуле ТГФ.

Обнаружено, что при нагревании I в вакууме (10^{-1} мм рт.ст.) при 50–80^{0}C молекулы ТГФ полностью удаляются:

$$Cu_2Fe(CO)_4(ТГФ) \xrightarrow{\Delta} Cu_2Fe(CO)_4 + 2ТГФ\ . \quad (4)$$

II

При этом характер ИК-спектра комплекса II сильно изменяется, и в области ν_{CO} наблюдается появление трех групп сигналов.

К первой группе сигналов ν_{CO} относятся полосы в области 1680–1690 $см^{-1}$, ко второй – 1778–1785 $см^{-1}$, а к третьей – 2050–2060 $см^{-1}$, соответствующие согласно мостиковым, полумостиковым и концевым CO-группам.

Термограммы комплексов I и II, снятые в температурном интервале 20–400^{0}C показывают, что процесс разложения обоих комплексов протекает в три этапа: t_1 – 20–85^{0}C (первый этап), t_2 – 85–108^{0}C (второй этап), t_3 – 109–120^{0}C (третий этап).

На основании полученных данных следует считать, что t_1 соответствует теплоте десольватации ТГФ, t_2 – теплоте внутримолекулярной миграции CO-группы, t_3 – теплоте полного декарбонилирования комплексов I и II.

Установлено, что при проведении реакции декарбонилирования II в присутствии O_2 (5) происходит полное окисление комплекса, а в растворе бензола (6) – образование медьсодержащего железокарбонильного кластерного соединения $Cu_2Fe_2(CO)_9$ с выбросом Cu и Fe:

$$Cu_2Fe(CO)_4 \xrightarrow{\Delta} \begin{cases} \xrightarrow{O_2} CuO,\ Cu_2O+Fe_2O_3,\ FeO+CO_2 & (5) \\ \xrightarrow{C_6H_6} Cu_2Fe_2(CO)_9 + Cu+Fe & (6) \end{cases}$$

III

Состав комплекса установлен методом микроанализа. За счет высокой растворимости III в C_6H_6 и других углеводородах удалось выделить его в индивидуальном виде и провести для него рентгенофазовый, ИК-, КР-спектральные анализы. Методом ЭПР установлен диамагнетизм ($\mu_{эфф}$=0) комплекса.

В дальнейшем несольватный комплекс $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$ был нами использован в качестве легирующего компонента для получения порошковых материалов. С этой целью была изготовлена композиция, состоящая из 90% порошка Fe и 10% $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$ Композицию готовили путем пропитки бензольным раствором комплекса $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$ с последующим удалением бензола и проведением декарбонилирования в температурном интервале 80–150^{0}C.

Полученную шихту прессовали односторонним прессованием под давлением 400-1000 МПа на гидравлическом прессе в закрветой стальной пресс-форме, имеющую «плавающию» матрицу.

Полученную таким прессовку образец спекали в муфельной печи в температурном интервале 1000–1150^{0}C.

Физико-химические, механические, электрохимические и рентгенофазовый анализы показали, что образец, полученный этим методом, – порошковый материал высокого качества [6].

Предполагается, что улучшение вышеуказанных показателей с использованием комплекса $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$ связано, с одной стороны, с обеспечением однородности нанесения не только по поверхности легиратора $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$, но и по объему, а также с использованием CO как сильного восстановителя и химически связанных Fe–Cu, приводящих в результате к образованию различных карбидов железа, а также различных интерметаллидов меди, которые придают образцу более высокие физико-механические свойства. Предполагается также, что увеличение дисперности меди приводит к увеличению микротвердости до 296 МПа, а это, в свою очередь, увеличивает плотность порошкового материала.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлены некоторые термические и структурные особенности модельного комплекса $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$.

Показана возможность использования этого комплекса как эффективного легирующего компонента при получении порошковых материалов с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами.

Список литературы:

1. Губин С.П. Химия комплексов со связями металл–углерод / С.П. Губин, Г.Б. Шульпин. – Новосибирск: Наука, 1984. – 236 с.

2. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов / Под ред. Разуваева Г.А. – М.: Наука, 1986. – 256 с.

3. Кипарисов С.С. Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов, Г.А.Либенсон. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.

4**.** Димедь (I) железотетракарбонильное бис-тетрагидрофуранат и способ его получения: патент Азерб. Республики I 2007 0096 / Абдулазимова Е.А.

5. Шихта для получения порошковой композиции на основе железа: патент Азерб. Республики I 2007 0223 / Мамедов А.Т., Абдулазимова Е.А.

6. Абдулазимова Е.А. Поршковые материалы с металлокарбонильными соединениями: монография / Е.А. Абдулазимова, А.Т. Мамедов, Г.З. Сулейманов. – Баку: «Элм», 2010. – 184 с.

Надійшла до редколегії 20.02.2012.

Е.А. Абдулазімова, А.Т. Мамедов, Г.З. Сулейманов

СИНТЕЗ НОВОГО МЕТАЛЛКАРБОНІЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ І ЗАСТОСУВАННЯ ЙОГО ДЛЯ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

У статті здійснено синтез раніше невідомого дімед (I) залізотетракарбонільного комплексу $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$, вивчено його будову, термічні та інші фізико-хімічні властивості. Показана можливість використання комплексу як ефективного легуючого компонента для одержання порошкових матеріалів.

Ключові слова: дімед (I) залізотетракарбонільного комплексу, порошковий матеріал, синтез, легуючий компонент, кластерне з'єднання, фероцен.

Y.A. Abdulazimova, A.T. Mammadov, G.Z. Suleymanov

SYNTHESIS OF A NEW COMPLEX AND USE METALLKARBONILNOGO ITS FOR POWDER MATERIALS

The thermal, structure and other physico-chemical properties of the complex have been investigated by synthesizing and studying dicopper(I)irontertracarbonil, which had been unknown before complex $Cu_2Fe(CO)_4 \cdot (ТГФ)_2$. It is shown that the utilization of the complex as more effective alligage component should be possible on the obtaining of powder materials.

Keywords: dicopper(I)irontertracarbonil, powdered material, the synthesis of the alloying component, the cluster compound ferrocene.