

УДК 546.05

СИНТЕЗ КАРБониЛА ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННОЙ ПОТОКОВОЙ ЛЕВИТАЦИИ

© 2025 г. А. В. Воротынцев^{1, *}, А. Н. Марков¹, Е. С. Докин¹,
А. А. Капинос¹, А. В. Емельянов¹, П. П. Грачев¹,
В. А. Медов¹, А. Н. Петухов¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, корп. 2, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: an.vorotyntsev@gmail.com

Поступила в редакцию 02.11.2024 г.

После доработки 02.03.2025 г.

Принята к публикации 02.03.2025 г.

В работе изучен новый подход к получению карбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, предлагающий более устойчивую и менее энергоемкую альтернативу традиционным методам получения карбониллов металлов — индукционную потоковую левитацию (ИПЛ). Технология ИПЛ позволяет проводить процесс при относительно низком давлении (~5 бар) для этого процесса. Для оптимизации получения карбониллов металлов реакционная установка модернизирована с использованием криоловушки, представляющей собой кварцевую ампулу, погруженную в сосуд Дьюара, с поддерживаемой температурой на уровне -40°C при помощи термостата. В ходе экспериментов состав образующейся газовой смеси анализировался методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии, что позволило проводить высокоточную идентификацию и мониторинг синтезируемого продукта непосредственно в процессе реакции.

Ключевые слова: пентакарбонил железа, индукционная потоковая левитация, зеленая химия, *in situ* масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0002337X25030067, **EDN:** LBLXDB

ВВЕДЕНИЕ

Карбонилы металлов представляют собой ключевой класс соединений в химической науке и промышленности, что обусловлено их уникальными химическими и физическими характеристиками, включая высокую реакционную способность [1]. Железосодержащие комплексы, в частности, находят широкое применение в качестве магнетизируемых частиц в магнито-реологических суспензиях, демонстрируя интересные магнитные свойства при воздействии внешних магнитных полей [2]. Эти свойства позволяют варьировать реологические параметры таких суспензий, регулируя их вязкость в зависимости от интенсивности приложенного магнитного поля. Применение магнито-реологических жидкостей особенно актуально в инженерных системах, требующих адаптивного управления вибрацией и амортизацией, таких как амортизаторы транспортных средств и прецизионные системы поглощения ударных нагрузок, из-за возможности обеспечить повышенную эффективность и надежность за счет способности быстро адаптироваться к переменным эксплуата-

ционным условиям [3]. Пентакарбонил железа является важным катализатором в органическом синтезе, который способствует протеканию реакций за счет высокой реакционной способности и селективности [4, 5]. Кроме того, пентакарбонил железа служит важным исходным материалом для синтеза металлоорганических комплексов и железосодержащих наночастиц, что значительно расширяет его роль в материаловедении [6]. Благодаря уникальным физикохимическим свойствам частицы порошка карбонильного железа и их поверхностно-модифицированные продукты часто используются в качестве поглотителей радиолокационных сигналов [7]. Пентакарбонил железа представляет собой светло-желтую диамагнитную жидкость, не смешивается с холодной водой, растворяется в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле, уксусной кислоте.

Современные исследования направлены на разработку новых применений, изучение механизмов реакции, но, несмотря на значительные достижения, актуальными остаются вопросы повышения безопасности и уменьшения затрат на производство карбонила железа [8, 9].

Промышленное производство пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ осуществляется через реакцию металлического железа с угарным газом (СО) под высоким давлением. Этот метод синтеза был разработан на основе более ранних исследований, когда в конце XIX века обнаружили, что железо реагирует с угарным газом, образуя летучие комплексы металла и СО. В этих экспериментах использовалось тонкодисперсное железо, которое подвергали воздействию угарного газа для получения углеродного комплекса [10]. Современный процесс синтеза обычно проходит при температурах от 150 до 200°C и давлениях от 5 до 30 МПа, но даже при высоких температуре и давлении железо медленно реагирует с оксидом углерода, поэтому в качестве исходного материала часто используется губчатое железо с большой площадью поверхности. Используется железо, закаленное и гранулированное из расплава, содержащее 2–4% серы [11]. Сера добавляется как катализатор для повышения выхода конечного продукта, что позволяет ускорить процесс взаимодействия [12].

Вместе с этим важным соединением в химической промышленности является гексакарбонил вольфрама, который используется как катализатор в реакциях диспропорционирования олефинов [13], в качестве прекурсора при лазерном осаждении вольфрама из газовой фазы (LCVD) [14], а также для получения тонких пленок оксидов вольфрама, имеющих многочисленные применения [15].

Синтез гексакарбонила вольфрама обычно осуществляется методом химического или электрохимического восстановления солей или оксидов этих металлов в подходящем растворителе при наличии угарного газа (СО) под высоким давлением (200 бар) [16]. Получение гексакарбонилвольфрама в 1 стадию без катализатора в литературе не описано.

Стандартные методы синтеза требуют высоких давлений и применения агрессивных реакционных условий. В данной работе предлагается новая технология получения карбонил металлов методом индукционной потоковой левитации. За счет использования равномерного и быстрого индукционного нагрева и высоких температур планируется получить высокий выход карбонил металлов, что позволит реализовать процесс при относительно низких давлениях (~5 бар). Кроме того, метод предполагает высокую чистоту продукта за счет бесконтактной технологии синтеза. Стабильный и однородный поток наночастиц в реакционной зоне за счет высокой поверхностной активности наночастиц способствует более эффективному взаимодействию металлов с СО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы. В качестве исходных материалов использовались железная проволока диаметром 0.5 мм (99.9999%, Sigma-Aldrich, Германия), вольфрамовая проволока 0.4 мм (99.99%, Sigma-Aldrich, Германия), монооксид углерода газообразный (99.0%, ООО “СГАЗ”, Россия), аргон (99.9995%, ООО “Мониторинг”, Россия), гелий (99.99%, ООО “Мониторинг”, Россия).

Методика синтеза. В работе для получения карбонил металлов и вольфрама использовалась модернизированная под задачи получения продуктов в жидкой фазе установка индукционной потоковой левитации (ИПЛ). На первом этапе проводили эксперименты по получению пентакарбонила железа. Для этого установка оснащалась криоловушкой для сбора продукта синтеза при повышенном давлении, которая представляла собой кварцевую ампулу с кранами на входе и выходе. Криоловушка погружалась в сосуд Дьюара, температура в котором поддерживалась на уровне –40°C при использовании термостата. В ходе проведения эксперимента состав газовой смеси анализировался на газовом хроматографе (ГХ) “Хромос ГХ-1000” и *in situ* на масс-спектрометре (МС) Pfeiffer PrizmaPro 1–300 а.е.м. Все линии до МС и ГХ термостатировались с целью предотвращения конденсации карбонил металлов. На рис. 1 представлена схема установки для синтеза $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Предварительно подвешивался образец из железа, и установка откачивалась на вакуум для удаления влаги и воздуха. После этого систему наполняли аргоном и поддерживали давление на уровне 5 бар (повышение более 6 бар приводило к разгерметизации КФ-фитингов). Скорость подпитки металлической проволокой составляла 1 г/ч, расход аргона — 10 л/мин. Провели несколько экспериментов с разной концентрацией СО в газовой смеси с аргоном. Предварительно качественно определяли наличие пентакарбонила железа *in situ* подключенным до криоловушки МС Pfeiffer PrizmaPro 1–300 а.е.м., сопряженным с турбомолекулярным насосом Pfeiffer HiCUBE. Из-за низких концентраций, а также с целью получения быстрого отклика сигнал МС идентифицировали в режиме Total Ion Current (TIC). Были выбраны молекулярные ионы для СО (m/z 28), Аг (m/z 40), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (m/z 56, 84, 112, 140, 168, 196). Во всех экспериментах отбор пробы в МС производился при одинаковых потоке и давлении при помощи крана тонкой регулировки Pfeiffer, таким образом можно было приблизительно определить количественное изменение содержания получаемого продукта во всех экспериментах. Изменение концентрации определяли по m/z 84.

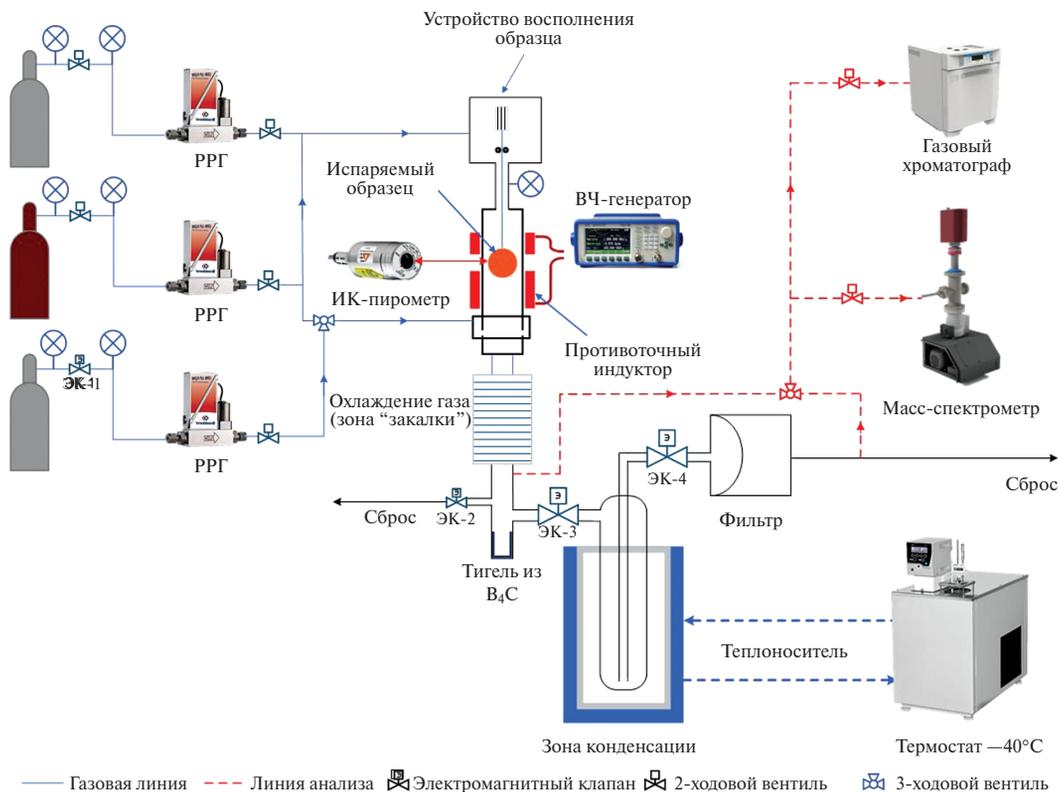


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (РРГ — регулятор расхода газа).

Физико-химическая характеристика полученных образцов (GCMS, FTIR, GC-PHID). На рис. 2 представлен типичный МС, полученный во время эксперимента в режиме ТИС, на котором видны все фрагменты.

Также во время экспериментов после выхода на плато m/z 84 газовую пробу анализировали на ГХ “Хромос GX-1000” с детектором PDD (детектор пульсирующего разряда). Условия проведения ГХ-анализа были следующими: колонки насадочные СаА 80/100 меш, $2 \times 3 \times 2$ мм; температура колонок — 50°C в изотермическом режиме; температура крана-дозатора — 60°C , газ-носитель — гелий (20 мл/мин), кран-дозатор — в режиме с обратной продувкой колонки первичного разделения; детектор PDD: темпера-

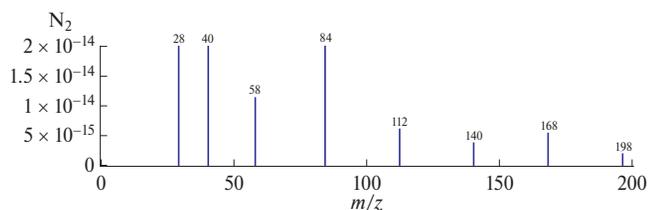


Рис. 2. Масс-спектр газовой фазы смеси $\text{Ar} + \text{CO} + \text{Fe}(\text{CO})_5$ при условиях: 10 л/мин Ar , 3.5 л/мин CO (эксперимент 2).

тура 120°C , метод расчета — абсолютная градуировка по площади пиков.

Полученная хроматограмма для условий 10 л/мин Ar , 3.5 л/мин CO представлена на рис. 3. На хроматограмме присутствуют 5 пиков: исходная газовая смесь Ar/CO , примеси в виде водорода и азота из технического CO , а также пик

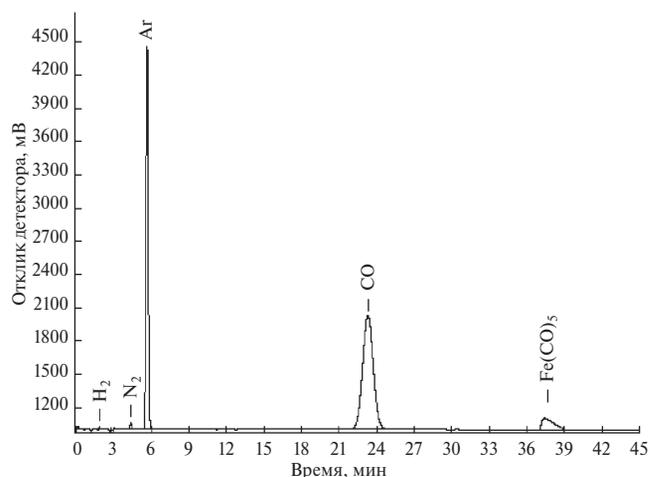


Рис. 3. Хроматограмма газовой фазы, полученная до криолоушки, при условиях: 10 л/мин Ar , 3.5 л/мин CO (эксперимент 2).

пентакарбонила железа. Концентрации газовых смесей для трех экспериментов представлены в табл. 1. Из полученных результатов можно сделать вывод, что в 1-м эксперименте не произошло образования $\text{Fe}(\text{CO})_5$, увеличение концентраций компонентов и скорости потока привело к образованию 3% $\text{Fe}(\text{CO})_5$, дальнейшее увеличение CO в газовой смеси не приводило к уве-

личению концентрации пентакарбонила железа. Максимальная концентрация $\text{Fe}(\text{CO})_5$ составила 3% при 5 бар.

После определения оптимальных условий для получения пентакарбонила железа эксперимент приводили еще в течение 2 ч для сбора необходимого объема. Визуально полученный продукт содержал наночастицы чистого железа. После этого продукт помещали в центрифугу для отделения твердой фазы и декантировали. Чистый продукт исследовали на ИК-Фурье-спектрометре с приставкой АТР.

Таблица 1. Концентрации полученных компонентов на ГХ при трех вариантах синтеза пентакарбонила железа

Время, мин	Концентрация, %	Компонент
Эксперимент 1: 300 мл/мин Ar , 500 мл/мин CO		
1.848	0.111	H_2
4.333	1.224	N_2
5.529	70.503	Ar
23.755	28.162	CO
Эксперимент 2: 10 л/мин Ar , 3.5 л/мин CO		
1.848	0.194	H_2
4.333	1.216	N_2
5.529	70.307	Ar
23.755	25.162	CO
37.424	3.121	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
Эксперимент 3: 10 л/мин Ar , 7 л/мин CO		
1.848	0.174	H_2
4.333	1.221	N_2
5.529	70.159	Ar
23.755	25.101	CO
37.424	3.345	$\text{Fe}(\text{CO})_5$

В спектре проявляются характеристичные колебания связи $\text{C}-\text{O}$ карбониллов: полоса при 1989 и 2030 cm^{-1} , отвечающая валентным асимметричным колебаниям связей $\text{C}-\text{O}$; пики в районе 650 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связей металл-карбонил ($\text{Fe}-(\text{CO})$).

Для получения карбонила вольфрама проводили аналогичные эксперименты, однако следов образования карбонила на МС и ГХ не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен новый подход к получению карбониллов металлов с использованием метода ИПЛ. По результатам исследования получен пентакарбонил железа с максимальной концентрацией 3% при давлении 5 бар (0.5 МПа).

Полученные результаты показывают перспективы метода в получении карбониллов металлов при низком давлении. Благодаря поверхностной энергии наночастиц в потоке реакционного газа, в отличие от других методов, где минимальное давление составляет 5 МПа, с использованием метода ИПЛ возможно получение пентакарбонила железа в одну стадию. Кроме того, бесконтактный нагрев и отсутствие дополнительных реагентов в данном методе позволяют получать пентакарбонил железа необходимой чистоты.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-79-10097 “Физико-химические основы управляемого синтеза наночастиц, нанокластеров и летучих гидридов методом левитации в индукционном потоке”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

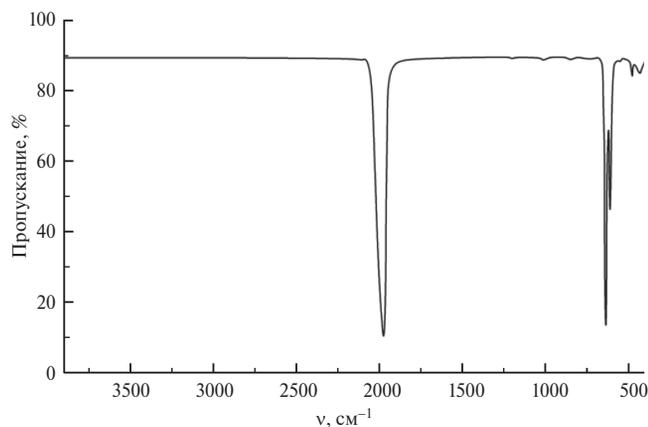


Рис. 4. ИК-спектр пентакарбонила железа (ATR-приставка).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dewar J.* The Physical and Chemical Properties of Iron Carbonyl // *Proc. R. Soc. L.* 1905. V. 76. № 513. P.558–577.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1905.0063>
2. *Gorodkin S.R., James R.O., Kordonski W.I.* Magnetic Properties of Carbonyl Iron Particles in Magnetorheological Fluids // *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. V. 149. 012051.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/149/1/012051>
3. *Milecki A., Hauke M.* Application of Magnetorheological Fluid in Industrial Shock Absorbers // *Mech. Syst. Signal Process.* 2012. V. 28. P.528–541.
<https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2011.11.008>
4. *Wei D., Darcel C.* Iron Catalysis in Reduction and Hydrometalation Reactions // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 4. P.2550–2610.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00372>
5. *Gao S., Liu Y., Shao Y., Jiang D., Duan Q.* Iron Carbonyl Compounds with Aromatic Dithiolate Bridges as Organometallic Mimics of [FeFe] Hydrogenases // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 402. 213081.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213081>
6. *Watt J., Bleier G.C., Austin M.J., Ivanov S.A., Huber D.L.* Non-volatile Iron Carbonyls as Versatile Precursors for the Synthesis of Iron-Containing Nanoparticles // *Nanoscale.* 2017. V. 9. № 20. P.6632–6637.
<https://doi.org/10.1039/c7nr01028a>
7. *Yan H., Song X., Wang Y.* Study on Wave Absorption Properties of Carbonyl Iron and SiO₂ Coated Carbonyl Iron Particles // *AIP Adv.* 2018. V. 8. № 6. 065322.
<https://doi.org/10.1063/1.5034496>
8. *Chen D., Zhuang D., Zhao Y., Xie Q., Zhu J.* Reaction Mechanisms of Iron(III) Catalyzed Carbonyl-Olefin Metatheses in 2,5- and 3,5-Hexadienals: Significant Substituent and Aromaticity Effects // *Org. Chem. Front.* 2019. V. 6. № 24. P.3917–3924.
<https://doi.org/10.1039/c9qo01008d>
9. *Mohamad N., Mazlan S.A., Choi S.B., Imaduddin F., Abdul Aziz S.A.* The Field-Dependent Viscoelastic and Transient Responses of Plate-Like Carbonyl Iron Particle Based Magnetorheological Greases // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2019. V. 30. № 5. P.788–797.
<https://doi.org/10.1177/1045389X19828504>
10. *Mond L., Langer C.* XCIII.— On Iron Carbonyls // *J. Chem. Soc.* 1891. V. 59. P.1090–1093.
<https://doi.org/10.1039/CT8915901090>
11. *Wildermuth E., Stark H., Friedrich G., Ebenhoch F.L., Kuhborth B., Silver J., Rituper R.* Iron Compounds // *UEIC.* 2000. V. 20. P.41–59.
https://doi.org/10.1002/14356007.a14_591
12. *Hieber W., Geisenberger O.* Über Metallcarbonyle. XLVII. Über den Einfluß von Chalkogenen auf die Entstehung von Eisenpentacarbonyl aus den Komponenten // *Z. Anorg. Chem.* 1950. V. 262. № 1–5. P.332–336.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19502620104>
13. *Banks R.L., Bailey G.C.* Olefin Disproportionation. A New Catalytic Process // *I&EC Prod. Res. Dev.* 1964. V. 3. № 3. P.170–173.
<https://doi.org/10.1021/i360011a002>
14. *Tang M., Zhang H., Her T.H.* Self-Assembly of Tunable and Highly Uniform Tungsten Nanogratings Induced by a Femtosecond Laser with Nanojoule Energy // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. № 48. 485304.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/48/485304>
15. *Xiao C., Liu B., He X.* Photolytic Deposition of Tungsten Hexacarbonyl: CVD of W-based Films with the Assistant of UV Beam in Ultra-High Vacuum Condition // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. № 8. 086453.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab24fc>
16. *Bruno S.M., Valente A.A., Gonçalves I.S., Pillinger M.* Group 6 Carbonyl Complexes of N, O, P-ligands as Precursors of High-Valent Metal-Oxo Catalysts for Olefin Epoxidation // *Coord. Chem. Rev.* 2023. V. 478. 214983.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214983>