

УДК 541.49

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/115/01>

КАРБОСИЛАТНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ

©**Махмудов Ш. М.**, ORCID: 0009-0000-8063-6807, SPIN-код: 3684-5737,

канд. хим. наук, Нахчыванский государственный университет,

г. Нахчыван, Азербайджан, shemilmahmudov@ndu.edu.az

©**Сеидов М. А.**, ORCID: 0009-0000-0187-4453, канд. хим. наук, Нахчыванский государственный университет, г. Нахчыван, Азербайджан, mirnazimseyidov@ndu.edu.az

CARBOSYLATE METHOD FOR THE SYNTHESIS OF METAL CARBONYLS

©**Makhmudov Sh.**, ORCID: 0009-0000-8063-6807, SPIN-code: 3684-5737, Ph.D., Nakhchivan State University, Nakhchivan, Azerbaijan, shemilmahmudov@ndu.edu.az

©**Seyidov M.**, ORCID: 0009-0000-0187-4453, Ph.D., Nakhchivan State University, Nakhchivan, Azerbaijan, mirnazimseyidov@ndu.edu.az

Аннотация. Представлены результаты получения карбониллов металлов. Карбонилы железа и никеля получают карбонилированием металлических порошков. Для получения карбониллов металлов необходим восстановитель. В зависимости от природы металла или типа его соединения требуются различные типы восстановителей. При нагревании бис(трифторацетата) никеля до 200°C в атмосфере высокого давления окиси углерода (200–300 атм или 20–30 МПа) наблюдается образование тетракарбонила никеля с высоким выходом. Вероятно, вначале образуется бис(перфторметил) никель, который в условиях процесса быстро карбонилируется. В аналогичных никелю условиях имеет место термическое декарбоксилирование трифторацетата железа (температура 200–210°C и давление 250–300 атм или 25–30 МПа) с образованием пентакарбонила железа с высоким выходом.

Abstract. The results of obtaining metal carbonyls are presented. Iron and nickel carbonyls are obtained by carbonylation of metal powders. A reducing agent is required to obtain metal carbonyls. Depending on the nature of the metal or the type of its compound, different types of reducing agents are required. When nickel bis(trifluoroacetate) is heated to 200°C in a high-pressure carbon monoxide atmosphere (200–300 atm or 20–30 MPa), nickel tetracarbonyl is formed in high yield. Probably, bis(perfluoromethyl) nickel is formed initially, which is rapidly carbonylated under the process conditions. Under conditions similar to nickel, thermal decarboxylation of iron trifluoroacetate (temperature 200–210°C and pressure 250–300 atm or 25–30 MPa) occurs with the formation of iron pentacarbonyl in high yield.

Ключевые слова: карбонилирование, карбонилы металлов, восстановитель, окиси углерода, диоксан, ароматические углеводороды, пиридин.

Keywords: carbonylation, metal carbonyls, reducing agent, carbon monoxide, dioxane, aromatic hydrocarbons, pyridine.

Существующие методы синтеза карбониллов металлов различаются в зависимости от природы металла условиями процесса карбонилирования и типами восстановительных

реактивов. Только карбонилы железа и никеля получают прямым карбонилированием порошка металла [1–5].

Остальные карбонилы металлов выделяют карбонилированием производных металлов: окислов, сульфидов, хлоридов и карбоксилатов. В исходных соединениях металл находится в высокой степени окисления (от +2 и выше), в то время как в нейтральных карбонилах металлы обладают степенью окисления, близкой к нульвалентной [6, 7].

Чтобы из указанных выше соединений получить карбонилы металлов необходим восстановитель. Следует отметить, что в зависимости от природы металла или типа его соединения требуются различные типы восстановителей. Окись углерода является также восстановителем и при карбонилировании легкоплавких и летучих окислов осмия, рения и технеция: под давлением одной окиси углерода с высокими выходами образуются соответствующие карбонилы металлов [4, 5].

Окись углерода в процессе восстановления этих окислов превращается в двуокись углерода. Однако этот метод не пригоден для прочих карбониллов металлов. Большинство карбониллов металлов синтезировано карбонилированием солей металлов, чаще всего галогенидов, в присутствии восстановителя и акцептора галогенов. Первые синтезы карбониллов хрома и вольфрама $M(CO)_6$ при барботировании окиси углерода через смесь хлоридов хрома и вольфрама с реактивом Гриньяра — фенил-магнийбромидом послужили основанием для вывода, что карбонилирование протекает через промежуточное образование металлоорганических соединений [6].

К.А. Кочетков, А.Н. Несмеянов, М.М. Надь и др. показали, что в этих синтезах роль реактива Гриньяра сводится к восстановительной функции и применив вместо реактива Гриньяра порошок цинка, получили указанные карбонилы металлов [8]. На основании этих данных разработан метод синтеза карбониллов молибдена и вольфрама, который, после некоторых изменений, является в настоящее время основным методом синтеза этих соединений [9].

Применение восстановителей цинка, меди, водорода, магния с иодом и других, а также проведение карбонилирования хлоридов металлов в условиях высокого давления СО в растворах эфиров, спиртов, кетонов и углеводов обеспечивают синтезы большинства карбониллов металлов с высокими стабильными выходами [4, 5].

Только карбонилы марганца и ванадия не удалось получить в этих условиях. Синтезы карбониллов марганца и ванадия были осуществлены при применении сильно электроположительных металлов и алюмоорганических соединений. Металл, обычно натрий, применяется либо в виде суспензии в эфирах, либо в сочетании с соединениями, образующими с натрием анион-радикалы. Анион-радикалы, возможно, способствуют переносу электронов к переходному металлу. Карбонилирование соединений металлов VI группы в присутствии алюмоорганических соединений впервые описано Л.И. Захаркиным, В.В. Гавриленко, О.Ю. Охлобыстиным [10].

Затем применили этот метод для получения карбонила марганца $Mn_2(CO)_{10}$ [11].

Если для большинства металлов достаточно применения обычных восстановителей и растворителей, то гексакарбонил ванадия удалось синтезировать при использовании смеси порошков магния и цинка, суспендированных в пиридине [12].

Из изложенного материала ясно, что роль восстановителя сводится к понижению степени окисления переходного металла через перенос электронов от восстановителя к металлу. Несомненно, что восстановители действуют на соли металлов ступенчато, параллельно идет карбонилирование продуктов восстановления солей. В этих параллельных процессах участвуют молекулы растворителей, имеющих свободные пары электронов:

эфир, ТГФ, диоксан, ароматические углеводороды, пиридин и т.д. Эти растворители, координируясь, стабилизируют соединения металлов в промежуточных степенях окисления, получающиеся в результате действия восстановителей. Как показано в работах ряда авторов, восстановление соединений металла до порошка металла значительно снижает выход, так как большинство порошков металлов не карбонируется [9, 13].

В этой связи роль высокого давления СО и растворителя сводится к обеспечению ступенчатого карбонирования восстановленных форм солей переходных металлов и подавлению этим побочной реакции получения восстановленного металла.

Как видно, только методы синтеза карбонилосов рения, осмия, никеля, железа из соответствующих окислов (Re_2O_7 и OsO_4) или металлов (Ni и Fe) являются удовлетворительными с точки зрения технологичности процесса карбонирования: применение только одной окиси углерода и минимальное количество отходов. Для большинства остальных методов синтеза, особенно где используются галогениды металлов, например, WCl_6 , MoCl_5 , CrCl_3 , VC_{14} и восстановитель применяется в большом избытке, например, в синтезе $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ — десятикратный избыток триалкилалюминия, количество отходов достигает недопустимой цифры, так как во много раз превышает количество карбонила металла (более 10 единиц отходов на единицу карбонила металла). Для этих процессов приходится разрабатывать сложные и дорогостоящие методы утилизации отходов и в конечном итоге, большую часть отходов приходится уничтожать. Таким образом, существующие методы синтеза этих карбонилосов металлов не выдерживают никакой критики с точки зрения защиты окружающей среды.

В связи с этим актуальной является разработка принципиально новых методов синтеза карбонилосов металлов, которые были бы малоотходными или, в крайнем случае, с полностью утилизируемыми отходами. В поисках решения этой проблемы мы обратились к реакции, достаточно известной в органической химии — реакции получения металлоорганических соединений декарбоксилированием карбоксилатов металлов [14]. Эта реакция хорошо изучена для карбоксилатов ртути, но имеются несколько примеров и для других металлов, однако из переходных металлов только для карбоксилатов никеля.

Выдающийся вклад в изучение реакции декарбоксилирования ртути внесли Г.А. Разуваев, Ю.А. Ольдекоп, Н.А. Майер и др. В частности, открыта реакция инициированного декарбоксилирования на примерах ацетата и пропионата ртути [14, 15].

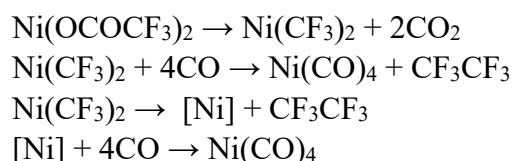
В качестве инициатора была применена перекись ацетила и в результате реакции получены производные метил или этилртути с выходами, превышающими 90%.

Собран большой экспериментальный материал по получению ртутьорганических соединений термическим декарбоксилированием и декарбоксилированием под действием инициаторов — перекисей, УФ облучения и т.д. Во всех случаях наблюдается выделение углекислого газа и продуктов сдвигания образующихся в процессе радикалов. Общей закономерностью реакции является то, что реакция лучше всего протекает с солями ртути, содержащими электроотрицательные заместители в карбокси-группе, например трифторметильную группу [14, 16].

Для переходных металлов было известно только инициированное декарбоксилирование солей никеля: полифторароилатов, бис (п-метокситетрабензоато) бипиридилникельгидрата и других подобных солей [17].

В синтезах карбонилосов металлов активными интермедиатами являются нестабильные металлоорганические соединения. Поэтому реакция декарбоксилирования карбоксилатов переходных металлов могла бы быть использована для получения карбонилосов металлов [17].

При нагревании бис (трифторацетата) никеля до 200°C в атмосфере высокого давления окиси углерода (200–300 атм или 20–30 МПа) наблюдается образование тетракарбонила никеля с высоким выходом. Вероятно, вначале образуется бис (перфторметил) никель, который в условиях процесса быстро карбонируется:

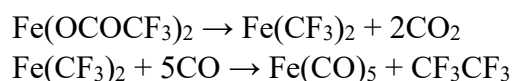


Как видно из схемы процесса, нельзя полностью исключать и синтез карбонила никеля через термораспад никельорганического соединения с образованием активной формы никеля, которая также легко карбонируется до тетракарбонила никеля [1].

В результате реакции выделены лишь карбонил никеля и смесь газов, которая содержит углекислый газ в количестве, соответствующем стехиометрии написанного выше уравнения (показано реакцией газов с известковой водой) и перфторуглеродов, получающихся в результате рекомбинации трифторметильного радикала. Продуктов карбонилирования фторуглеродов в продуктах реакции не обнаружено. Таким образом, впервые на примере бис(перфторацетата) никеля была показана принципиальная возможность применения реакции декарбоксилирования для синтеза карбониллов металлов. Прежде чем перейти к более сложным объектам, нами был изучен еще один пример — синтез карбонила железа декарбоксилированием солей железа.

В автоклав загрузили 22,8 г $\text{Ni}(\text{OCOCF}_3)_2$ и создали давление СО 220 атм (22 МПа). Соль нагревали при 200°C в течение 5 часов. Рабочее давление в автоклаве достигало 300 атм (30 МПа). Затем автоклав охладили до комнатной температуры и вылили бесцветную жидкость (все операции под аргоном). Выделили 16 г тетракарбонила никеля. Выход 94%. ИК спектр полученного вещества идентичен спектру стандартного образца (жидкая пленка): $\nu(\text{CO})$ 2055 с. см⁻¹ [18].

Следующий пример металла, для которого также удалось применить карбоксилатный метод получения карбониллов металлов, было железо. В аналогичных никелю условиях имеет место термическое декарбоксилирование трифторацетата железа (температура 200–210°C и давление 250–300 атм или 25–30 МПа) с образованием пентакарбонила железа с высоким выходом:



В продуктах реакции обнаружены только пентакарбонил железа, следы исходной соли, углекислый газ и перфторуглероды.

Эти примеры карбоксилатного синтеза карбониллов никеля и железа имели на этой стадии только теоретическое значение, так как существующие методы синтеза никеля и железа из порошков металлов более технологичны, чем карбоксилатный метод. Однако этот метод синтеза карбониллов металлов, открытый на примерах солей никеля и железа, потенциально представлял и исключительное практическое значение для тех металлов, карбонилы которых, как было показано выше, получают совершенно неудовлетворительными методами.

В автоклав загрузили 22,5 г $\text{Fe}(\text{OCOCF}_3)_2$ и создали давление СО 220 атм (22 МПа). Соль нагревали при 200° С в течение 5 часов. Рабочее давление достигало 260 атм. Затем

автоклав охладили и вылили красноватую жидкость. Выделили 16,5 г пентакарбонилжелеза. Выход 84%. Найдено %: С 30,01; 30,25. C_5FeO_5 . Вычислено %: С 30,61. ИК спектр образца идентичен ИК спектру $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (жидкая пленка): $\nu(\text{CO})$ 2030 с., 1995 с. см^{-1} [18].

Список литературы:

1. Mond L., Langer C., Quincke F. L. Action of carbon monoxide on nickel // Journal of the Chemical Society, Transactions. 1890. V. 57. P. 749-753. <https://doi.org/10.1039/CT8905700749>
2. Mond L., Quincke F. LV.—Note on a volatile compound of iron with carbonic oxide // Journal of the Chemical Society, Transactions. 1891. V. 59. P. 604-607. <https://doi.org/10.1039/CT8915900604>
3. Berthelot M. C. R. Sur une combinaison volatile de fer et d'oxyde de carbone, le fer carbonyl, et sur le nickel-carbonyle // Compt. Rend. Acad. Sci. 1891. V. 112. P. 1343-1348.
4. Кальдераццо Ф., Эрколи Р., Натта Д. Карбонилы металлов, их получение, структура и свойства // Органические синтезы через карбонилы металлов. М.: Мир, 1970. С. 11-211.
5. Хилеман Д. Карбонилы металлов // Синтезы неорганических соединений. М.: Мир. 1964. Т. I. С. 88-133.
6. Nefedov V. I. A comparison of results of an ESCA study of nonconducting solids using spectrometers of different constructions // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1982. V. 25. №1. P. 29-47. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(77\)85010-X](https://doi.org/10.1016/0368-2048(77)85010-X)
7. Клименко Н. М. Квантовохимические расчеты комплексных соединений переходных металлов. М.: ВИНТИ, 1978. 146 с.
8. Кочешков К. А., Несмеянов А. Н., Надь М. М., Россинская И. М., Борисова Л. М. Получение карбониллов металлов VI группы периодической системы элементов. I. 1940.
9. Михеев Е. П., Елисеева Л. Е., Наумова З. Г., Василенок Е. М., Сыркин В. Г., Волков В. Л., Брыкова З. Г. Получение карбониллов вольфрама и молибдена в среде растворителей // Химическая промышленность. 1970. №7. С. 53-56.
10. Захаркин Л. И., Гавриленко В. В., Охлобыстин О. Ю. Действие триэтилалюминия и диизобутилалюминийгидрида на хлориды металлов VI группы в присутствии окиси углерода. Синтез карбониллов хрома, молибдена и вольфрама // Известия АН СССР. 1958. №1. С. 100-102.
11. Podall H. E., Dunn J. H., Shapiro H. Reductive Carbonylation Synthesis of Metal Carbonyls. II. Synthesis of Manganese Carbonyl and Group VI-B Metal Carbonyls by the Alkylaluminum Method // Journal of the American Chemical Society. 1960. V. 82. №6. P. 1325-1330. <https://doi.org/10.1021/ja01491a013>
12. Ercoli R., Calderazzo F., Alberola A. Synthesis of vanadium hexacarbonyl // Journal of the American Chemical Society. 1960. V. 82. №11. P. 2966-2967. <https://doi.org/10.1021/ja01496a073>
13. Цейсс Г. Аренные комплексы переходных металлов // Химия металлоорганических соединений. М.: Мир, 1965. С. 480-485.
14. Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А. Синтез металлоорганических соединений декарбоксилированием ацилатов металлов. Минск: Наука и техника, 1976.
15. Майер Н. А. Иницированное декарбоксилирование ртутных солей органических кислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1960. 13 с.
16. Махмудов Ш. М., Мамедова Ф. С., Мехдиев И. С. Синтез гриньяроподобных цимантренильных производных двухвалентного самария и иттербия и их реакции с альдегидами и кетонами // Бюллетень науки и практики. 2024. Т. 10. №12. С. 38-42. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/109/04>

17. Махмудов Ш. М., Каримова С. Ш. Исследование реакции карбонила молибдена с бисциклопентадиенильным комплексом иттербия // *Universum: химия и биология*. 2024. Т. 2. №12 (126). С. 41-44.

18. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганические и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 241-250.

References:

1. Mond, L., Langer, C., & Quincke, F. (1890). L. — Action of carbon monoxide on nickel. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 57, 749-753. <https://doi.org/10.1039/CT8905700749>

2. Mond, L., & Quincke, F. (1891). LV.—Note on a volatile compound of iron with carbonic oxide. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 59, 604-607. <https://doi.org/10.1039/CT8915900604>

3. Berthelot, M. C. R. (1891). Sur une combinaison volatile de fer et d'oxyde de carbone, le fer carbonyl, et sur le nickel-carbonyle. *Compt. Rend. Acad. Sci*, 112, 1343-1348.

4. Calderazzo, F., Ercoli, R., Natta, D. Metal carbonyls, their preparation, structure and properties. In *the book: Organic syntheses via metal carbonyls. / Translated from English. edited by A.N.Nesmeyanov*. Moscow, 11-211.

5. Hileman, J. (1964). Metal carbonyls. In *the book: Syntheses of inorganic compounds. In Translated from English. edited by I.V.Tananaev, Moscow*, 88-133.

6. Nefedov, V. I. (1982). A comparison of results of an ESCA study of nonconducting solids using spectrometers of different constructions. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 25(1), 29-47. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(77\)85010-X](https://doi.org/10.1016/0368-2048(77)85010-X)

7. Klimenko, N. M. (1978). Quantum-chemical calculations of complex compounds of transition molecules. In *Results of science and technology. Structure of molecules and chemical bonds, Moscow*, 6, 130-137. (in Russian).

8. Kocheshkov, K. A., Nesmeyanov, A. N., Nad', M. M., Rossinskaya, I. M., & Borisova, L. M. (1940). *Poluchenie karbonilov metallov VI gruppy periodicheskoi sistemy elementov*. I. (in Russian).

9. Mikheev, E. P., Eliseeva, L. E., Naumova, Z. G., Vasilenok, E. M., Syrkin, V. G., Volkov, V. L., & Brykova, Z. G. (1970), Obtaining tungsten and molybdenum carbonyls in solvent media. *Khim. Prom.*, 7, 53-56. (in Russian).

10. Zakharkin, L. I., Gavrilenko, V. V., & Okhlobystin, O. Yu. (1958), Action of triethylaluminum and diisobutylaluminum hydride on chlorides of group VI metals in the presence of carbon monoxide. Synthesis of chromium, molybdenum, and tungsten carbonyls. *Izvestiya AN SSSR, OKhN*, 1, 100-102. (in Russian).

11. Podall, H. E., Dunn, J. H., & Shapiro, H. (1960). Reductive Carbonylation Synthesis of Metal Carbonyls. II. Synthesis of Manganese Carbonyl and Group VI-B Metal Carbonyls by the Alkylaluminum Method1. *Journal of the American Chemical Society*, 82(6), 1325-1330. <https://doi.org/10.1021/ja01491a013>

12. Ercoli, R., Calderazzo, F., & Alberola, A. (1960). Synthesis of vanadium hexacarbonyl. *Journal of the American Chemical Society*, 82(11), 2966-2967. <https://doi.org/10.1021/ja01496a073>

13. Zeiss G. (1965). Arene complexes of transition metals. In *the book: Chemistry of organometallic compounds. Moscow*, 480-485. (in Russian).

14. Oldekop, Yu. A., & Mayer, N. A. (1976), Synthesis of organometallic compounds by decarboxylation of metal acylates. Minsk. (in Russian).

15. Razuvaev, G. A., Oldekop, Yu. A., & Mayer, N. A. (1954). Free radical-induced decomposition of mercury salts of organic acids. *Dokl. AN SSSR*, 98(4), 613-616. (in Russian).

16. Makhmudov, Sh., Mamedova, F. & Mehdiyev, I. (2024). Synthesis of Grignard-like Cymantrenyl Derivatives of Divalent Samarium and Ytterbium and their Reactions with Aldehyde and Ketones. *Bulletin of Science and Practice*, 10(12), 38-42. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/109/04>

17. Makhmudov, Sh. M., & Karimova, S. Sh. (2024). Issledovanie reaktsii karbonila molibdena s bistsiklopentadienil'nyim kompleksom itterbiya. *Universum: khimiya i biologiya*, 2(12 (126)), 41-44. (in Russian).

18. Nakamoto, K. (1966). *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. Moscow, 241-250. (in Russian).

Работа поступила
в редакцию 12.04.2025 г.

Принята к публикации
17.04.2025 г.

Ссылка для цитирования:

Махмудов Ш. М., Сеидов М. А. Карбосилатный метод синтеза карбонилов металлов // Бюллетень науки и практики. 2025. Т. 11. №6. С. 14-20. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/115/01>

Cite as (APA):

Makhmudov, Sh., & Seyidov, M. (2025). Carbosylate Method for the Synthesis of Metal carbonyls. *Bulletin of Science and Practice*, 11(6), 14-20. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/115/01>