

УДК 541.49+546.722

П.В. Фабинский\*, Е.Е. Сергеев\*, О.А. Баюков\*\*, В.А. Фёдоров\*

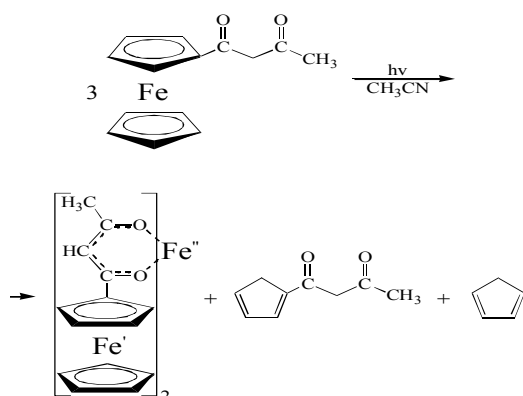
**ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ бис-ФЕРРОЦЕНОИЛАЦЕТОНАТА ЖЕЛЕЗА(II)**

(\*Сибирский государственный технологический университет,  
 \*\*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН)  
 e-mail: [chem@sibstu.kts.ru](mailto:chem@sibstu.kts.ru)

*Фотолизом ферроценоилацетона в координирующем растворителе получен бис-ферроценоилацетонат железа(II). Установлен состав и строение комплекса методами элементного анализа, ИК-, электронной и Мессбауэровской <sup>57</sup>Fe спектроскопии.*

**Ключевые слова:** фотолиз, комплекс, элементный состав, ИК- и электронный спектр, эффект Мессбауэра

Внутрикомплексные соединения железа(II) с лигандами на базе β-дикетонов ферроцена являются наиболее эффективными компонентами катализаторов горения твердых ракетных топлив и инициаторов полимеризации олефиновых мономеров [1, 2]. Главной задачей на пути к исследованию свойств хелатов является их синтез. Стандартным способом получения ферроценоилацетонатов железа является взаимодействие раствора лиганда и соли металла [3, 4]. Предлагаемый нами метод основывается на облучении лиганда УФ излучением в координирующем растворителе. Механизм фотолиза ферроценоилацетона [5] приведен в работе [6].



В кварцевом реакторе раствор 2 г ферроценоилацетона (FcacH) в 150 мл ацетонитрила под атмосферой аргона освещали светом ртутной лампы (ДРЛ-125) при температуре 10°C в течение 3 ч. Выделившийся в ходе синтеза осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством растворителя, после высушивали и перекристаллизо-

вывали из бензола с выделением 0.5 г (35% от теорет.) порошка темно-красного цвета.

Для комплекса, брутто-формула которого C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Fe, элементный анализ на содержание углерода и водорода был выполнен на СНН-анализаторе Vario EL III (Elementar), а на содержание Fe рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре Axios Advanced (Panalytical). Результаты (найденно/вычислено, %: С 56.48/56.56; Н 4.36/4.38; Fe 28.19/28.28) соответствовали химическому составу хелата – (Fcac)<sub>2</sub>Fe.

Образование комплекса подтверждается четкими аналитическими признаками ИК спектроскопии. ИК спектр поглощения получен на ИК-Фурье спектрометре Vector 22 (Bruker) в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> (в матрице KBr), рис. 1. Обработка спектральной информации выполнена по программе OPUS. 3 (версия 2.2).

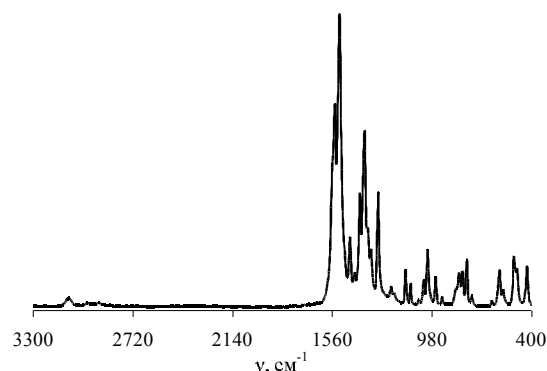


Рис. 1. ИК спектр поглощения комплекса  
 Fig. 1. IR absorption spectrum of complex

Спектральные картины ферроценоилацетонатов железа (II и III) очень схожи [4]. В ИК спектре комплекса присутствуют полосы поглощения (п.п.), характерные для ферроценовой структуры в составе соединения,  $3092\text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{C-H, Sr-кольца})$ ,  $821\text{ см}^{-1}$   $\pi(\text{C-H, Sr-кольца})$ ,  $502\text{ см}^{-1}$   $\rho_{as}(\text{Fe-Sr-кольцо})$  и  $484\text{ см}^{-1}$   $\nu_{as}(\text{Fe-Sr-кольцо})$  [7]. П.п.  $1105\text{ см}^{-1}$   $\delta_{as}(\text{Sr-кольца})$  и  $1005\text{ см}^{-1}$   $\delta(\text{C-H, Sr-кольца})$  служат доказательством наличия свободного Sr-кольца [8]. В области частот  $1600\text{--}1370\text{ см}^{-1}$  присутствуют п.п. при  $1545$  и  $1400\text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 145$ );  $1518$  и  $1373\text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 145$ ), относящиеся к  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$ -колебаниям координированных с железом обеих  $\text{C}\equiv\text{O}$ -групп. Сдвиг  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  в низкочастотную область при комплексообразовании составляет  $\sim 72\text{ см}^{-1}$ . П.п. при  $2920\text{ см}^{-1}$  относится к  $\nu(\text{CH}_3)$ , а при  $1134\text{ см}^{-1}$  к смешанному колебанию  $\text{COCH}_3$ -группы, что доказывает наличие метильной группы в составе соединения. Частота средней интенсивности  $426\text{ см}^{-1}$  соответствует  $\nu(\text{Fe-O})$ .

Электронный спектр поглощения комплекса в видимой и УФ-области регистрировали на спектрофотометре Evolution 300 (Thermo Electron) в диапазоне длин волн от  $190$  до  $800\text{ нм}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ , рис. 2.

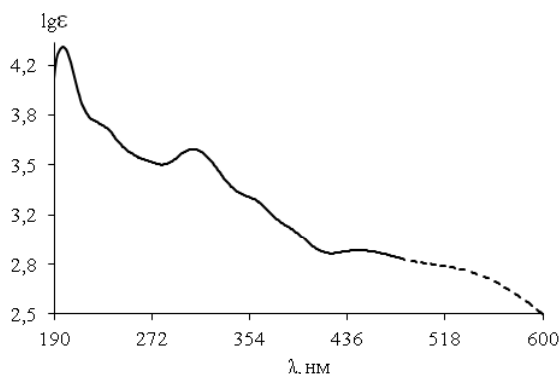


Рис. 2. Электронный спектр поглощения комплекса  
Fig. 2. Electronic absorption spectrum for complex

Электронные спектры поглощения ферроценоилацетонатов железа (II и III) также схожи [4]. Во всем диапазоне спектра интенсивность п.п. комплекса меньше чем у лиганда [9]. В УФ-области спектра комплекс имеет п.п.  $198$ ,  $232$  (плечо) и  $306\text{ нм}$ , не изменяющие свое положение относительно лиганда. В видимой части спектра присутствует п.п. при  $446\text{ нм}$ , претерпевающая гипсохромной сдвиг по сравнению с лигандом. На фоне интенсивных п.п. ферроценового фрагмента регистрируются слабые  $d-d$  переходы хелатированного железа (плечо) при  $550\text{ нм}$ .

Исследование комплекса в области атомов железа сэндвичевого фрагмента ( $\text{Fe}'$ ) и хелатного

цикла ( $\text{Fe}''$ ) проведено спектроскопией Мессбауэра. Мессбауэровский  $^{57}\text{Fe}$ -спектр поглощения комплекса (рис. 3) получен на спектрометре MC1104Ем с источником  $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ , из которого вычислены основные Мессбауэровские параметры атомов железа, представленные в таблице ( $W$  – ширина линии поглощения).

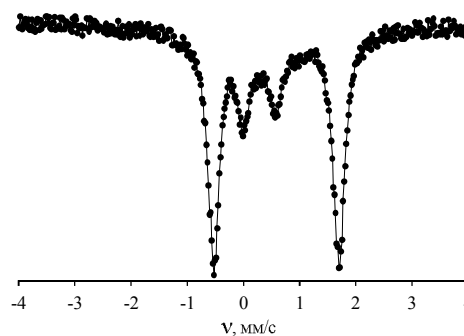


Рис. 3. Мессбауэровский  $^{57}\text{Fe}$ -спектр поглощения комплекса  
Fig. 3.  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer absorption spectrum of complex

Таблица  
Мессбауэровские параметры атомов железа  
в комплексе

Table. Mössbauer parameters of iron atoms in complex

Позиция	$\text{Fe}'$	$\text{Fe}''$
A(3)	0.69	0.31
IS(5), мм/с	0.431	0.144
QS(2), мм/с	2.23	0.57
W(2), мм/с	0.25	0.35

Спектр представляет собой сумму двух квадрупольных дублетов. Изомерные химические сдвиги (IS), определенные относительно металлического  $\alpha\text{-Fe}$  и интенсивности дублетов различаются, свидетельствуя о наличии двух неэквивалентных атомов железа в комплексе с различной долевой заселенностью (A) и электронным состоянием. По величине IS атом  $\text{Fe}'$  близок к лигандному [9], его большое квадрупольное расщепление (QS) указывает на то, что определяющий вклад в градиент электрического поля на ядре вносит шестой электрон в  $3d$ -оболочке. По своему электронному состоянию атом  $\text{Fe}'$  имеет сильно искаженную октаэдрическую конфигурацию, очень схожую с конфигурацией в лиганде. IS атома  $\text{Fe}''$ , как и его QS (обусловленное только решеточным вкладом в градиент электрического поля) имеют значительно меньшие значения, близкие к Мессбауэровским данным атома железа в комплексе – *бис*-ацетилацетонат железа (II) [10]. Атом  $\text{Fe}''$  и хелатный узел имеет сильно искаженную тетраэдрическую конфигурацию, подобную тому, как и в *бис*-ферроценоилацетонате цинка [11].

На основании спектроскопических исследований в сочетании с результатами элементного анализа комплексу следует приписать хелатное строение, изображенное на схеме.

Авторы выражают благодарность сотруднику ИХ и ХТ СО РАН О.В. Чудину за помощь в проведении фотосинтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Боболев В.К.** // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7. № 3. С. 366-375;  
**Bobolev V.K.** // *Physika Gopreniya I Vzryva*. 1971. V. 7. N 3. P. 366-375 (in Russian).
2. **Вишнякова Т.П.** // Высокомолекул. соед. 1968. Т. 10. Сер. Б. С. 452-454;  
**Vishnyakova T.P.** // *Vysokomolekularnye Soed.* 1968. V. 10. Ser. B. P. 452-454 (in Russian).
3. **Паушкин Я.М.** // Журн. общ. химии. 1969. Т. 39. № 11. С. 2379-2382;
4. **Imai H., Yaehashi Y.** // *Nippon Kagaku Zasshi*. 1970. V. 91. N 5. P. 452-457.
5. **Bell W.** // *J. Organomet. Chem.* 1992. V. 434. P. 115-121.
6. **De-Ji Che.** // *J. Organomet. Chem.* 1998. V. 568. P. 165-169.
7. **Орлик Ю.Г.** // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 7. С. 1601-1607;  
**Orlik Yu.G.** // *Zhurn. Obshch. Khimii*. 1978. V. 48. N 7. P. 1601-1607 (in Russian).
8. **Несмеянов А.Н.** // Докл. АН СССР. 1957. Т. 117. № 3. С. 433-436;  
**Nesmeyanov A.N.** // *Dokl. AN USSR*. 1957. V. 117. N 3. P. 433-436 (in Russian).
9. **Васильев А.Д.** // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 1. С. 120-125;  
**Vasiliev A.D.** // *Zhurn. Strukt. Khimii*. 2010. V. 51. N 1. P. 120-125 (in Russian).
10. **Epstein L.M.** // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. N 10. P. 2731-2737.
11. **Jin'an Zhao.** // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 4196-4198.

УДК 678. 747.

А.Д. Бадикова, А.М. Мусина, Ф.Х. Кудашева, Р.Н. Хайруллина, Р.Н. Гимаев

### РЕГУЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОЛИГОЭФИРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

(Башкирский государственный университет)

e-mail: [alsumusina1090@rambler.ru](mailto:alsumusina1090@rambler.ru), [badikova\\_albina@mail.ru](mailto:badikova_albina@mail.ru)

*Определены оптимальные условия и параметры процесса получения олигоэфиров с различными физико-химическими характеристиками с применением ИК спектроскопии.*

**Ключевые слова:** кислота техническая терефталевая обводненная, ИК спектроскопия, олигоэфиры

В процессе получения терефталевой кислоты образуется полупродукт – кислота техническая терефталевая обводненная (ТТФК) с содержанием ТФК до 92% масс., что не удовлетворяет требованиям ТУ на ТФК для производства полиэтилентерефталата. На сегодняшний день данный продукт не находит рационального применения для создания коммерческой продукции. Авторами [1] предложен способ синтеза олигоэфиров продуктов на основе ТТФК, который заключается в проведении реакции поликонденсации между ТТФК и многоатомными спиртами при различных соотношениях ТТФК : многоатомные спирты – 1:1–1:5 и варьировании температуры в интервале 160-220°C и времени протекания процесса 5-30 часов.

Полученные продукты могут использоваться в различных областях промышленности, таких как производство стеклопластиков, пласт-

массовых изделий, полиуретанов, для изготовления прессовочных и изоляционных композиций, а также высококачественных лаков и эмалей [2]. Специфическое целевое назначение каждого конкретного вида олигоэфира определяет требование к его структуре и свойствам, что обуславливает, в свою очередь, выбор рецептуры и технологии производства.

В связи с этим, целью исследования явилось изучение влияния исходных компонентов и условий реакции на физико-химические свойства полученных олигоэфиров на основе обводненной технической терефталевой кислоты.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась кислота техническая терефталевая обводненная (ТТФК), представляющая собой порошок от белого до серого цвета, с кислотным числом 630 мг КОН/г, обладающая специфическим запахом, и трудно рас-