

بررسی فرایند سنتز و شناسایی کمپلکسهای تریس سیکلوپنتادی انیل با استفاده از فلزات خاکهای کمیاب: نئودمیم (Nd)، ساماریم (Sm)، گادولینیم (Gd) و ایتربیم (Yt)

مرجان قره گزلی*

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد واحد تهران شمال

دکتر اکبر رئیس شبری

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد واحد تهران شمال

فیروزه دوبحری

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد واحد تهران شمال

چکیده:

در این کار پژوهشی، مطالعه و بررسی فرایند سنتز کمپلکسهای تریس سیکلوپنتادی انیل لانتانیدی (Ln) شامل برخی از عناصر خاکهای کمیاب شامل نئودمیم (Nd)، ساماریم (Sm)، گادولینیم (Gd) و ایتربیم (Yb) انجام شد. کمپلکسهای تریس سیکلوپنتادی انیل با فلزات نئودمیم (Nd)، ساماریم (Sm)، گادولینیم (Gd) و ایتربیم (Yb) از طریق انجام واکنش سدیم سیکلوپنتادی انیلید (C_5H_5Na) با کلریدهای فلزهای یادشده بدون آب در حضور تتراهیدروفوران (THF) در طی سه مرحله سنتز گردید. عمل خالص سازی بوسیله روش تصعید در خلاء و در دمای ($200-250^\circ C$) انجام گرفت.

ممان مغناطیسی کمپلکسهای سنتز شده بوسیله دستگاه گوی ($Gouy$) اندازه گیری و با نتایج بدست آمده از روش تئوری مقایسه گردید. مقدار ممان مغناطیسی محاسبه شده کمپلکسهای تریس سیکلوپنتادی انیل لانتانیدهای (Nd)، (Sm)، (Gd) و (Yb) به ترتیب برابر $3/61$ ، $7/0.93/82$ ، $4/52$ و $7/0.93/82$ (مگنتون بوهر) و مقدار ممان مغناطیسی اندازه گیری شده به ترتیب برابر $3/62$ ، $1/54$ ، $7/98$ و $4/00$ (مگنتون بوهر) بدست آمد. تفاوت چشمگیر در مقدار ممان مغناطیسی محاسبه شده و اندازه گیری شده برای عنصر ساماریم (Sm) را می توان مربوط به افزایش خصلت پارامغناطیسی کمپلکس (پارامغناطیس اصلی و پارامغناطیس مستقل از دما «TIP») نسبت داد. جهت شناسایی کمپلکسهای فوق از طیف سنجی ($FT-IR$) و تجزیه عنصری استفاده شد.

واژه های کلیدی: کمپلکسهای آلی لانتانیدی، کمپلکس تریس سیکلوپنتادی انیل لانتانیدی، سدیم سیکلوپنتادی انیلید، تاثیر پذیری مغناطیسی و ممان مغناطیسی

مقدمه

شیمی آلی فلزی در دو قرن گذشته گسترش داشته است. قدیمی ترین ترکیب آلی فلزی نمک زایس نام دارد، که توسط زایس یک داروساز دانمارکی در سال (۱۸۲۷) سنتز شد^[1]. پس از آن سنتز اتفاقی فروسن توسط ویلکینسون در سال (۱۹۵۱) و کشف فرایند زیگلر در سال (۱۹۵۳) نشان داد که زمینه شیمی آلی فلزی، فلزهای واسطه اهمیت زیادی داشته و قابلیت توسعه و پیشرفت آن فراوان می باشد. یکی از شاخه های شیمی آلی فلزی، شیمی آلی لانتانیدی است. شیمی ترکیب‌های آلی لانتانیدی گستره تازه ای را به خود اختصاص داده و به سرعت در حال توسعه و پیشرفت می‌باشد. بررسی سیستماتیک رفتار شیمیایی ترکیبات آلی لانتانیدی هنوز امکان پذیر نیست، زیرا سنتز مشتقات آنها با مشکلاتی همراه است^[2]. یکی از ترکیب‌های آلی که در نقش لیگاند می تواند کمپلکس‌های پایداری را با فلزهای واسطه و واسطه داخلی از جمله لانتانیدها بوجود آورد، مشتقات سیکلو پنتا دی ان است. رادیکال ($C_5H_5^\circ$) به آسانی یک الکترون می پذیرد و آنیون ($C_5H_5^-$) را تولید می کند که در آن شش الکترون (π) یک سیستم نامستقر آروماتیکی، نظیر حلقه بنزنی را بوجود می آورند که از خصلت یونی بالایی برخوردارند^[3,4]. با توجه به اینکه کمپلکس‌های آلی فلزهای واسطه امروزه کاربرد گسترده‌ایی به عنوان واکنشگرها جهت سنتز برخی از ترکیب‌های آلی کسب کرده‌اند، همچنین این کمپلکس‌ها بعنوان واسطه در اغلب فرایندهای کاتالیتیکی^[5,6,7] مشارکت دارند از این رو نقش با ارزشی در صنعت بر عهده دارند و مورد توجه خاص قرار می گیرند^[8].

در این کار پژوهشی به منظور توسعه و پیشرفت هر چه بیشتر این گونه ترکیب‌ها، سنتز ترکیب‌های متالوسن لانتانیدی مورد توجه قرار گرفت، بنابراین از لیگاند سیکلو پنتا دی انیل برای سنتز کمپلکس‌های تریس سیکلوپنتادی انیل لانتانیدی‌های (Nd)، (Sm)، (Gd) و (Yb) استفاده شد.

۲- مواد شیمیایی

۱-۲- سدیم سیکلو پنتا دی انیلید (2 M) محلول در THF

۲-۲- کلرید ساماریم هگزا هیدرات، کلرید گادولینیم هگزا هیدرات، کلرید ایتربیم هگزا هیدرات، کلرید نئودیم هگزا هیدرات.

۳-۲- کلرید آمونیوم [W= 53.49, 99.99%], NH₄Cl

۴-۲- حلال مورد استفاده تتراهیدروفوران (THF)

۵-۲- گاز آرگون

۳- دستگاه‌های استفاده شده

دستگاه تجزیه عنصری (CHN- O-Rapid heraeous)، طیف سنجی FT- IR ، (Perkin Elmer FT-IR System)، دستگاه ترازوی گوی مدل واریان (V 2901).

۴- روش کار

فرایند آزمایشگاهی انجام شده جهت سنتز کمپلکس $(C_5H_5)_3M$ ، $(M = Nd, Sm, Gd, Yb)$ شامل سه مرحله بود:

الف: آب زدایی از کلریدهای لانتانیدی هیدراته

ب: شامل واکنش بین کلرید لانتانیدی بدون آب و سدیم سیکوپنتادی انیلید محلول در تتراهیدروفوران (THF) طی عمل رفلاکس و خارج کردن حلال اضافی در خلاء حدود $(10^{-3} mmHg)$.
ج: تصعید به منظور خالص سازی فرآورده بدست آمده از مرحله (ب).

۴-۱- مرحله اول:

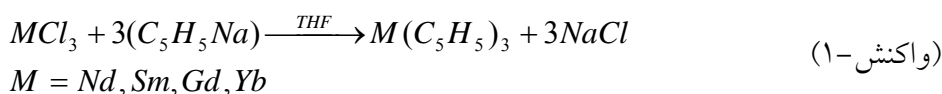
از آنجائی که برای تهیه ترکیب‌های سیکوپنتادی انیل لانتانیدی نیاز به لانتانیدهای بدون آب است، باید ابتدا کلریدهای لانتانیدی آبدار، آب زدایی کامل شوند. تنها روشی که متداول می باشد و قادر می سازد تا فرآورده‌هایی با بازدهی و درجه خلوص بالا تهیه شود، آب زدایی تحت خلاء از کلریدهای لانتانیدی با کلرید آمونیوم می باشد [9].
بدین منظور مخلوطی از کلرید آمونیوم را به نسبت مولی (۶ : ۱) با کلرید لانتانیدی آسیاب کرده و مخلوط در خلاء تا دمای $(200^\circ C)$ حرارت داده شد بدین ترتیب آب از ساختار کلرید خارج شده و در پایان با بالا بردن دما تا $(300^\circ C)$ ، کلرید آمونیوم به صورت آمونیاک و اسید هیدروکلریک خارج گردید. این فرایند با توجه به نوع لانتانید مصرفی ۲-۴ ساعت به طول انجامید.

۴-۲- مرحله دوم:

در این مرحله، کلریدهای لانتانیدی بدون آب را با سدیم سیکوپنتادی انیلید محلول در تتراهیدروفوران طی (۴-۲) ساعت رفلاکس کرده و سپس حلال اضافی آن تحت خلاء حدود $(10^{-3} mmHg)$ خارج گردید. به دلیل حساس بودن ترکیب فوق به هوا و رطوبت تمامی مراحل انجام واکنش تحت گاز آرگون انجام شد.

۴-۳- مرحله سوم:

برای خالص سازی از روش تصعید استفاده گردید. بدین منظور فرآورده به یک لوله مخصوص تصعید در خلاء منتقل و تصعید در دمای بین $(220 - 250^\circ C)$ و تحت خلاء حدود $(10^{-3} - 10^{-5} mmHg)$ انجام گرفت. در (جدول ۱) خواص ویژه کمپلکس‌های سنتز شده گردآوری شده است.



جدول ۱: خواص فیزیکی کمپلکس تریس (سیکلوپنتادی انیل) لاتانیدها

ترکیب	رنگ	دمای ذوب ($^{\circ}C$)	دمای تصعید ($^{\circ}C$)
$(C_5H_5)_3Nd$	بنفش	۳۸۰	۲۲۰
$(C_5H_5)_3Sm$	نارنجی	۳۶۵	۲۲۰
$(C_5H_5)_3Gd$	زرد	۳۵۰	۲۲۰
$(C_5H_5)_3Yb$	سبزه	۲۷۳	۱۵۰

۵- روشهای شناسایی

در این پژوهش شناسایی و بررسی ساختار کمپلکس های تریس سیکلوپنتا دی انیل لاتانیدهای ساماریم (Sm)، نئودیمیم (Nd)، گادولینیم (Gd)، ایتربیم (Yb) از تجزیه عنصری بوسیله دستگاه $(CHN - O - RapidHeraeous)$ ، اندازه گیری تاثیر پذیری مغناطیسی دستگاه گوی مدل واریان ($V2901$) و طیف سنجی ($PekinElmer(FT - IR)system, Spectrum(GX)$) استفاده شد.

۵-۱- تجزیه عنصری

نتایج بدست آمده از تجزیه عنصری کمپلکس های تریس سیکلوپنتادی انیل نئودیمیم، ساماریم، ایتربیم و گادولینیم نشان می دهد که مقادیر کربن، هیدروژن و کلر هماهنگی و سازگاری خوبی با نتایج نظری از طریق فرمول مولکولی را دارند. در جدول ۲- چگونگی این سازگاری و هماهنگی نشان داده شده است.

جدول ۲- تجزیه عنصری کمپلکس $(C_5H_5)_3Ln$

ترکیب	H_{cal}	C_{cal}	Ln_{cal}	H_{exp}	C_{exp}
$(C_5H_5)_3Nd$	۴,۵	۵۳,۱	۴۲,۵	۴,۶	۵۱,۸
$(C_5H_5)_3Sm$	۴,۳	۵۲,۲	۴۳,۵	۴,۲	۵۱,۳
$(C_5H_5)_3Gd$	۴,۲۹	۵۱,۱۵	۴۴,۵۵	۴,۲	۵۰,۸
$(C_5H_5)_3Yb$	۴,۱۰	۴۸,۹	۴۷	۴,۱	۴۸,۴

۵-۲- طیف سنجی

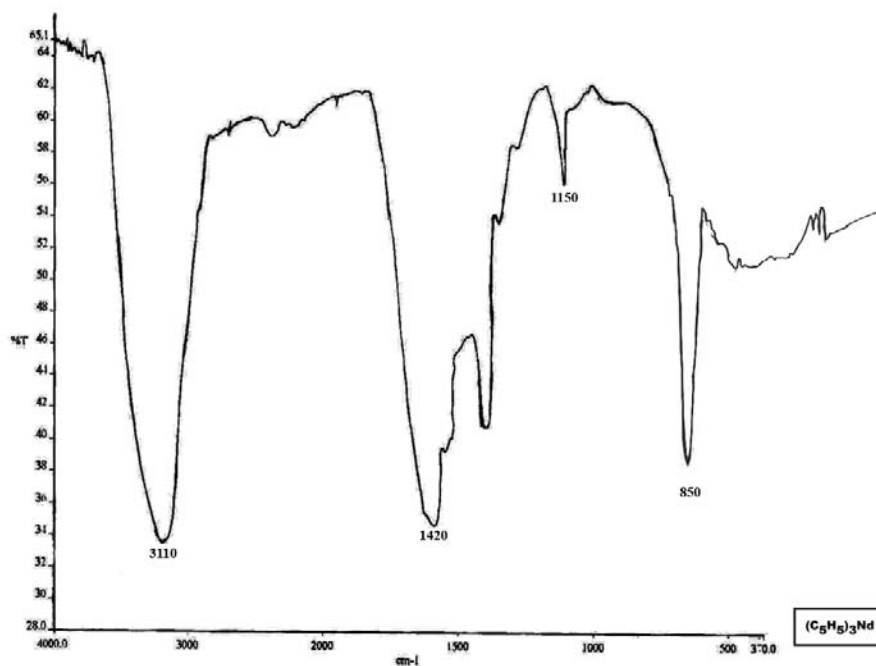
یکی از روش های متداول شناسایی ساختار یک ترکیب، استفاده از طیف سنجی ($FT - IR$) می باشد که در این روش جهت تجزیه و تحلیل طیف بدست آمده باید به وجود (یا عدم وجود) تعدادی از گروههای عاملی ترکیب توجه کرد. طیف های مربوط به کمپلکس های تریس سیکلو سیکلوپنتادی انیل نئودیمیم، ساماریم، گادولینیم و ایتربیم، در شکل ۱- (الف - ب - ج - د) نشان داده شده است.

$(C_5H_5)_3Nd$: IR(KBr) : 3110(m),1420(s),1150(m),850(s)

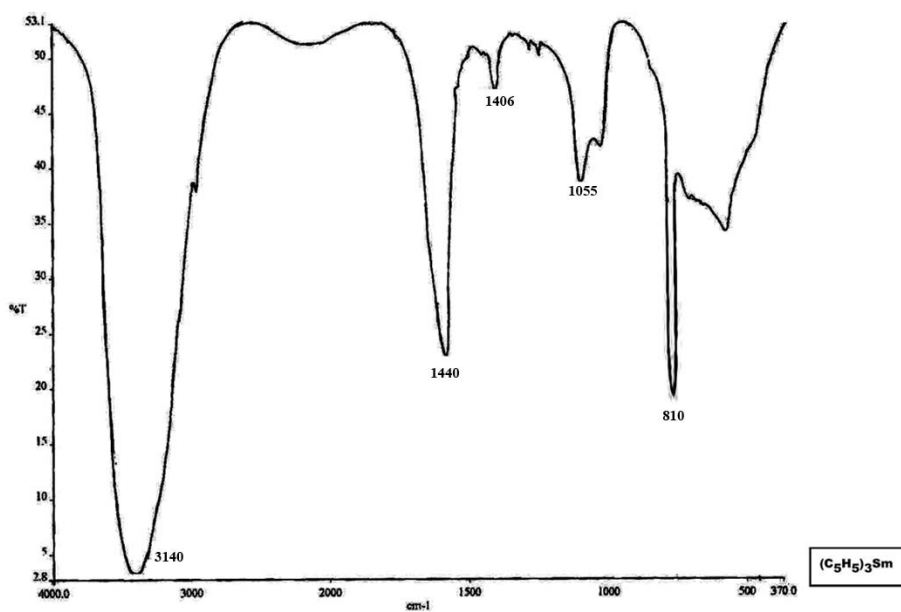
$(C_5H_5)_3Sm$: IR(KBr) : 3140(m),1440(s),1100(m),810(s)

$(C_5H_5)_3Gd$: IR(KBr) : 3150(m),1490(s),1055(m),717(s)

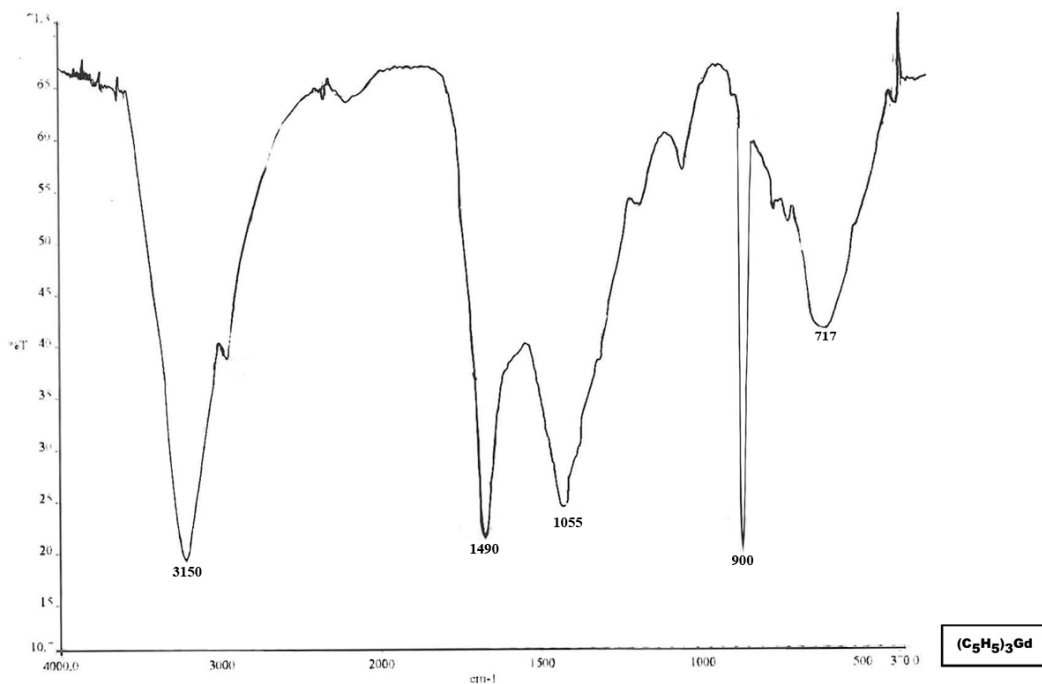
$(C_5H_5)_3Yb$: IR(KBr) : 3170(m),1490(s),1059(m),880(s)



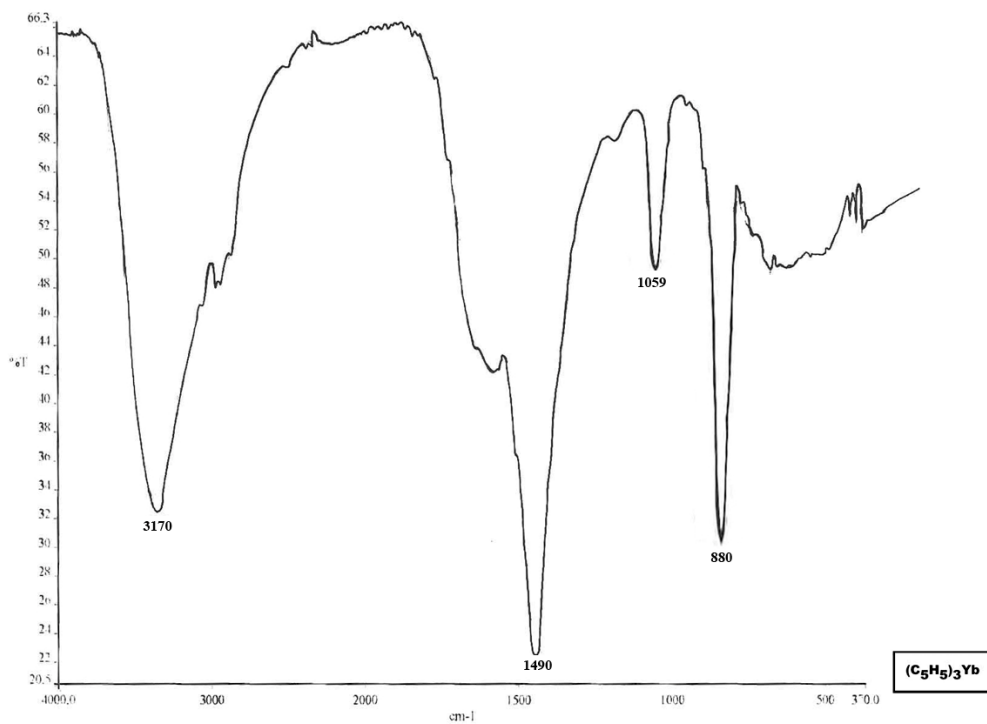
شکل ۱ - الف : طیف FT-IR کمپلکس $(C_5H_5)_3Nd$



شکل ۱ - ب : طیف FT-IR کمپلکس $(C_5H_5)_3Sm$



شکل ۱- ج : طیف FT-IR کمپلکس $(C_5H_5)_3Gd$



شکل ۱- د : طیف FT-IR کمپلکس $(C_5H_5)_3Yb$

۳-۵- اندازه گیری تأثیر پذیری مغناطیسی

تأثیر پذیری مغناطیسی اجسام را می توان به روشهای گوناگون از جمله گوی، سونه، کینگ و فاراده اندازه گیری کرد. در این پروژه پژوهشی، از روش گوی استفاده شد. از این روش برای اندازه گیری تأثیر پذیری مغناطیسی اجسام مایع و جامد استفاده می شود.

جدول ۳: ممان مغناطیسی محاسبه شده و تجربی ترکیب های تریس (سیکلوپنتادی انیل) ساماریم، نئودیمیم، گادولینیم و ایتربیم در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد.

ترکیب	$\mu_{exp} (B.M)$	$\mu_{cal} (B.M)$
$(C_5H_5)_3 Nd$	۳/۶۲	۳/۶۱
$(C_5H_5)_3 Sm$	۱/۵۴	۰/۸۲
$(C_5H_5)_3 Gd$	۷/۹۸	۷/۹۳
$(C_5H_5)_3 Yb$	۴/۰۰	۴/۵۲

۶- بحث و نتیجه گیری

در این کار پژوهشی سنتز برخی از ترکیب های آلی لانتانیدی از جمله تریس سیکلوپنتادی انیل لانتانید (ساماریم، گادولینیم و نئودیمیم و ایتربیم) انجام شد.

برخی از ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی آنها مورد توجه قرار گرفت. بررسی طیف های IR، خصلت آنیونی همراه با رزونانس گونه شیمیایی سیکلوپنتادی انیلید و اندازه گیری ممان مغناطیسی و یونی بودن کاتیون M(III) لانتانیدی (که از ویژگی های این دسته از کاتیون ها می باشد) نشان می دهد که در ترکیبات تریس (سیکلو پنتا دی انیل) لانتانیدی، حلقه سیکلو پنتا دی ان با پیوند های یونی به اتم لانتانیدی متصل شده اند و با توجه به ویژگی واکنش پذیری بالای لیگاندهای آلی کمپلکس های فوق، می توان با استفاده از آنها ترکیب های آلی فلزی گوناگون دیگری را نیز تهیه کرد و برای مثال، یون کلر در کمپلکس کلرو بیس (سیکلو پنتا دی انیل) می تواند به سرعت و به آسانی با آنیون های گوناگون جایگزین شود و بدین طریق مشتق های آمید، متوکسید، فنوکسید و آسیلات های این کمپلکس ها را بوجود آورد. همچنین با توجه به مشکلاتی که در فرایند های پلیمریزاسیونی جهت سنتز مولکولهای آلی کوچک وجود دارد، به عنوان مثال کاتالیزورهایی که بطور وسیعی بکار برده می شوند با الکن ها از مکان های استخلافی مختلفی واکنش می دهند در واقع، حتی واکنش های جانشینی الیلی در الکن های تک استخلافی^[9,10]، اغلب مشکلاتی را در فرایند پلیمریزاسیون بوجود می آورد، البته به غیر از پیوند دوگانه کربن - کربن واکنش پذیر، اتیلن و پروپیلنی^[11,12] که فاقد گروههای عاملی هستند. بنابراین انتظار می رود متالوسن های لانتانیدی سنتز شده، بدلیل حساسیت بسیار به اثرهای فضایی، جهت سنتز های انتخابی مولکولهای آلی کوچک مورد استفاده قرار گیرند و فرآورده های گوناگونی را به سرعت تولید کنند. با مشاهده بازدهی مطلوب این دسته از ترکیب ها انتظار می رود با

کار بیشتر بر روی این دسته از کمپلکس های آلی لاتنانیدی در آینده نزدیک از این مواد در صنعت بعنوان کاتالیزور و سایر موارد کاربردی استفاده گردد .

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از زحمات آقایان دکتر ترکستانی (سرپرست آزمایشگاه تجزیه عنصری پژوهشگاه صنعت نفت) و دکتر یزدانبخش (سرپرست آزمایشگاه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد) قدردانی و تشکر می شود.

Reference:

- 1- Quinn, H. W. and Tsai, J. H., *Adv.Inorg.chem.Radiochem*, **12**, 217 (1969).
- 2- Bunzli, J. G. and Wessner, D., *Coord. Chem.Rev.*, **60**, 191 (1984).
- 3- Evans, W. J., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2008 (1982) and, **106**, 1291 (1984).
- 4- Molander, G. A. and Retsch, W. h., *J.Org.Chem.***63**, 5507(1998).
- 5- Evans, W. J., Meadows, J. h., Wayda, A. L., Hunter, W. E. and Atwood, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1291 (1984).
- 6- Trost, Angew, B. M., *Chem., Int.Ed.Engl.***34**, 259 (1995).
- 7- Tamao, K., Ishida, N., Tanaka, T. and Kumada, M., *Organometallics*, 1649 (1983); Bergens, S. H., Nogeda, P., Whelan, J. and Bosnich, B., *J. Am.chem.Soc.*, **114**, 2121 (1992).
- 8- Thompson, M. E., Baxter, S. M., Bulls, A. R., Burger, B. J., Nolan, M. C., Santarsiero, B. D., Schater, W. P. and Bercraw, J. E., *J.Am. Chem, Soc.***109**, 203(1987).
- 9- Matignon, C. and Bourion, F., *compt.rend.*, **136**, 631 (1904).
- 10- Molander, G. A. and Retsch, W. H., *J.Am.Chem,Soc*, **119**, 8817 (1997).
- 11- Molander, G. A., *Chem. Rev.*, **92**, 29 (1992).
- 12- Molander, G. A. and Coreete, C. P., *J.Org.Chem*, **64**, 9697 (1999).