

Review of Synthesis and Structure Determination of Triethanolamine Complexes

Naiini, A. A.

Research associate , Iowa State University, U.S.A

Taeb, A.

Iran University of Science & Technology, Tehran- IRAN.

Key Words : *Triethanolamine Complexes, Preparation, Molecular Structure.*

Abstract: Up to date 12 complexes of triethanolamine with alkali, alkaline earth, lanthanide metals and hydrogen have been reported. The synthesis and structure determination of these compounds is the subject of this review papaer. Moreover, the similarities and the differences of the complexes with respect to the metals and ligand are discussed.

مروری

مروری بر تهیه و شناسایی ساختار کمپلکسهای تری اتانول آمین

احمد علوی نائینی

بخش شیمی دانشگاه ایالتی آیوا، آمریکا

عباس طائب

دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده: تاکنون ۱۲ کمپلکس مختلف از فلزات قلیایی، قلیایی خاکی، لانتانیدها و هیدروژن با تری اتانول آمین تهیه و ساختار آنها بررسی و تعیین شده اند. در این مقاله سعی می شود تا در خصوص تهیه و ساختار این مواد، تحلیلی مقایسه ای ارائه و نقش فلزات مرکزی و لیگاند در ایجاد وجوه همانند و ناهمانند بحث شود.

واژه های کلیدی: تری اتانول آمین، تهیه، ساختار مولکولی.

مقدمه

الکلهای چند دندانه ای، به دلیل بالا بودن پایداری کمپلکسهایی که می سازند، بسیار مورد توجه اند. علاوه بر این، این الکلهای می توانند پلیمرهایی ایجاد کنند که تجزیه ناپذیرند. ماده تری اتانول آمین از معدود الکلهای چند دندانه ای است که با بالا بودن پایداری کمپلکسی که

می سازد، از یک طرف از پلیمری شدن ماده حاصل - که علی القاعده برای این نوع مواد معمول است - جلوگیری می کند، و از طرف دیگر موجب شناسایی ساختار آن ماده می شود. تری اتانول آمین می تواند به دو صورت آلکوکساید $LXM(OCH_2CH_2)_3N$ و الکلی $\{M[(HOCH_2CH_2)_3N]X\}LY$ در ساختار کمپلکس ظاهر شود. اگر چه اخیراً آلکوکسایدهای ناشی از تری اتانول آمین مورد بررسی گروههای تحقیقاتی مختلف قرار گرفته است، ولی به دلیل تمایز جدی این دو نوع ماده، در این مقاله تنها به کمپلکسهای نوع دوم می پردازیم.

بررسی نتایج

عناصری که تاکنون کمپلکسهای آنها با تری اتانول آمین تهیه شده عبارت اند از: هیدروژن، سدیم، کلسیم، استرونیسم، باریوم، پرازئودیمیم و ایتربیم. در اینجا تهیه و ساختار این مواد به اختصار توصیف و نتایج حاصل با هم مقایسه می شوند:

۱ - با هیدروژن تنها کمپلکسی که تهیه شده است، تری اتانول آمینو پرکلرات، با فرمول بسته $[H(OHCH_2CH_2)_3N](ClO_4)$ است. این ماده از هیدرولیز سیلاترانیم پرکلرات $[Si(OCH_2CH_2)_3N](ClO_4)$ تهیه می شود. در این کمپلکس، هیدروژن با سه اکسیژن و یک نیتروژن از تری اتانول آمین فاصله پیوندی دارد، و یکی از ترکیبات نادری است که در آن عدد همارایی (کوئوردیناسیون) چهار حاکم است [۱]. از این ماده به نام مادر کمپلکسهای ناشی از تری اتانول آمین نیز نام برده می شود [۲].

۲ - تاکنون ساختار دو کمپلکس از سدیم به روش بلور نگاری بررسی شده اند:

الف - ترکیب $[Na(OHCH_2CH_2)_3N]I$ ، که در آن سدیم با سه اتم اکسیژن و یک اتم نیتروژن از تری اتانول آمین، یون یدید، و دو اتم اکسیژن از مولکولهای مجاور، محصور است. چند وجهیهای حاصل به موازات صفحات (110) به صورت زنجیر به هم متصل اند [۳].

ب - ماده $[Na(OHCH_2CH_2)_3N](ClO_4)$ در نتیجه واکنش یک مول تری اتانول آمین با

یک مول سدیم پرکلرات در حلال THF ساخته شده است. تک بلورهای مناسب برای مطالعات بلورنگاری با تبخیر تدریجی حلال به دست می آید. در این کمپلکس، که در گروه فضایی $P2_1/c$ بلوری می شود، یون سدیم به صورت نامتقارن به اتمهای اکسیژن و نیتروژن از تری اتانول آمین متصل است. علاوه بر این، سدیم با یک اکسیژن از بنیان پرکلرات و دو اکسیژن از مولکولهای مجاور نیز پیوند دارد، و عدد همارایی هفت را تشکیل می دهد. پیوندهای هیدروژنی باعث می شوند تا لایه های موازی در شبکه بلور ایجاد شوند [۱].

۳ - کلسیم و استرونیسیم با لیگاند تری اتانول آمین کمپلکسی با فرمول کلی $M[(OHCH_2CH_2)_3N]_2(N_3)_2$ می سازند، که در آن M می تواند یونهای کلسیم یا استرونیسیم باشد. این ترکیبات، با افزودن تری اتانول آمین به محلول اشباع آبی کلسیم آزید در دمای معمولی، تهیه می شوند. تک بلورهای مناسب این کمپلکس را می توان با گرم کردن رسوب حاصل تا دمای $65^\circ C$ و سپس خنک کردن تدریجی محلول تا دمای محیط به دست آورد. هر دو ماده دارای شبکه ششگوشی بوده، و در گروه فضایی $R32$ قرار دارند. عدد همارایی یون فلز هشت است. یون آزید به یون فلز متصل نیست، ولی فاصله اولین اتم نیتروژن آن با گروه OH مولکول مجاور در حدی است که وجود پیوندهای هیدروژنی محتمل است [۴].

۴ - از استرونیسیم کمپلکس دومی، با فرمول $\{Sr[(HOCH_2CH_2)_3N]_2\}(NO_3)_2$ ، تهیه شده است که با افزودن دو مول تری اتانول آمین به محلول یک مول استرونیسیم نیترات به دست آمده است. در ساختار بلورین این ماده نیز، یون استرونیسیم با دو مولکول تری اتانول آمین احاطه شده است، و عدد همارایی هشت ایجاد می شود. در اینجا نیز آنیون نیترات به یون مرکزی متصل نیست، و پیوندهای هیدروژنی از طریق یون هیدروآکسید برقرار است [۵].

۵ - بخش عمده بررسیهای به عمل آمده بر روی کمپلکسهای تری اتانول آمین، با عنصر باریم بوده است. در آن بررسیها ۴ بلور جدید تهیه و به وسیله پراش پرتو X تعیین ساختار شده اند:

الف - ترکیب $\{Ba[(HOCH_2CH_2)_3N]_2\}(CH_3CO_2)_2$ با اضافه کردن دو مول تری اتانول آمین به یک مول باریم استات تهیه شد. بلور مربوط به کمک مخلوط دو الکترولیت متانول و بوتانول تهیه شد. عدد همارایی باریم در این ترکیب نه است که عبارت اند از شش اتم اکسیژن، دو اتم نیتروژن از تری اتانول آمین، و یک اتم اکسیژن از یون استات. یون دوم استات به یون باریم اتصالی ندارد ولی پلهای هیدروژنی بین هیدروکسید و گروههای استات برقرار است [۶].

ب - $\{Ba[(HOCH_2CH_2)_3N]_2\}(C_6H_3N_2O_5)_2$ شباهت زیادی به کمپلکس قبلی دارد. باریم باشش اتم اکسیژن و دو اتم نیتروژن مربوط به تری اتانول آمین و نیز یک اتم اکسیژن از یون دی نیترو فنولات احاطه شده است، و در نتیجه عدد همارایی نه دارد. دومین یون دی نیترو فنولات به یون باریم اتصالی ندارد. تمام هیدروژنهای تری اتانول آمین از طریق اکسیژنهای دی نیترو فنولات به صورت پیوندهای نیتروژنی به هم مربوط اند [۷].

ج - بررسی کمپلکس $\{Ba[(HOCH_2CH_2)_3N]_2\}(C_6H_2N_3O_7)_2$ نشان داد که عدد همارایی باریم ده است. در این جا علاوه بر اتمهای تری اتانول آمین، دو یون تری نیترو فنولات نیز، از طریق دو اکسیژن خود به باریم پیوند دارند. در این ترکیب نیز پیوندهای هیدروژنی بین اکسیژنهای فنولات و هیدروکسید تری اتانول آمین برقرار است [۸].

د - کمپلکس $\{Ba[(HOCH_2CH_2)_3N]_2\}(ClO_4)_2$ با افزودن دو مول تری اتانول آمین به یک مول باریم پرکلرات محلول در استونیتریل به دست آمده و بلور آن با خنک کردن محلول آن در مخلوطی از دو حلال استونیتریل و بنزن از ۸۰ به ۲۵°C به دست می آید. تفاوت بین این کمپلکس با سایر کمپلکسهای قلیایی حاکی در این است که این ماده بر خلاف کمپلکسهای دیگر دایمر است. در این جا دو یون پرکلرات به صورت لیگاند های پلساز دو باریم را به هم پیوند می دهند. هر یون فلزی، علاوه بر هشت اتم از تری اتانول آمین به دو اتم اکسیژن از دو یون پرکلرات بسته می شود. عدد همارایی باریم ده است. این مولکولها به وسیله پلهای هیدروژنی به یکدیگر مربوط اند و صفحاتی را تشکیل می دهند که به کمک پیوندهای

وان در والس به هم متصل اند [۱].

۶ - ساختار کمپلکس $\{L[HOCH_2CH_2)_3N]_2\}(CF_3SO_3)_3$ که در آن یون L نمایشگر پرازئودیمیم و یا ایتربیم (Pr, Yb) است، اخیراً تهیه و شناسایی شده است. این کمپلکس، در نتیجه واکنش دو مول تری اتانول آمین با یک مول پرازئودیمیم و یا ایتربیم تری فلوئور و متان سولفونات در حلال THF حاصل می شود. این دو ترکیب دارای ساختار مشابه بوده و یون مرکزی دارای عدد همارایی نه است. غیر از هشت اتم از تری اتانول آمین، یک اکسیژن از حلال THF نیز با یون مرکزی پیوند دارند. علاوه بر این دو مولکول دیگر حلال در بلور حضور دارند. در یاخته یک، پیوندهای هیدروژنی گروههای هیدروکسیدی را به حلال و تری فلوئور و متان سولفونات متصل می سازد [۹].

تحلیل نتایج

۱ - با یک نگاه دقیق به عدد همارایی عناصر متفاوت، می توان گفت که با بزرگتر شدن یون مرکزی، این عددها بزرگتر می شوند.

۲ - تشابه کمپلکسهای استرونیسم و کلسیم از نظر عدد همارایی و اختلاف آنها با باریم نمایشگر نقش آنیونها در این کمپلکسهاست. بنابراین می توان پیش بینی کرد، که در صورت تهیه کمپلکس باریم آزید دی - تری اتانول آمین، این ماده ساختاری مشابه با دو ترکیب مذکور در بند ۳ داشته باشد.

۳ - از آنجا که یونهای هیدروژن و سدیم با یک مولکول تری اتانول آمین احاطه شده اند، می توان ادعا کرد که بزرگی یون مرکزی عامل تعیین کننده اتصال یک یا دو مولکول از این ماده است. علاوه بر این با توجه به اتصال دو مولکول تری اتانول آمین به یونهای با عدد اکسایش دو از فلزات قلیایی خاکی، و اکسایش سه از فلزات لانتانید، می توان نتیجه گرفت که عددهای اکسایش نقشی در تعداد لیگاند تری اتانول آمین ندارند.

در پاسخ به این سؤال که آیا امکان تهیه کمپلکسی با سه مولکول تری اتانول آمین

وجود دارد یا خیر، می توان گفت که با توجه به بزرگی آنها که از $0.95 \text{ \AA}$ برای سدیم شروع و به $1.35 \text{ \AA}$ برای باریم ختم می شود، و در کمپلکس آخر تنها دو مولکول تری اتانول آمین، علی رغم بزرگی باریم، حضور دارند بنابراین به هیچ وجه انتظار اتصال سه مولکول لیگاند وجود ندارد.

۴ - آنیون نمک اصلی هرچه باشد، در ترکیبات تهیه شده، اتمهای اکسیژن الکلی و ازت آمیدی به یون مرکزی متصل اند در صورتی که عدد همارایی غیر از چهار یا هشت باشد، اتصال آنیون امکان پذیر است.

۵ - صرف نظر از پیوندهای هیدروژنی، تمام کمپلکسهای مذکور به شکل مونومر هستند، به استثنای $\{\text{Ba}[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]_2\}(\text{ClO}_4)_2$ که دایمر است و در آن دو یون پرکلرات به صورت دوپل، یونهای باریم را به هم متصل می کنند. از این مشاهدات می توان نتیجه گرفت که برای تهیه کمپلکسهای بزرگتر، لازم است لیگاندهایی به کار روند که توانایی اتصال هم زمان به چندین هسته مرکزی را داشته باشند.

۶ - با مقایسه سطحی بلورهای تهیه شده با هم، می توان گفت که این کمپلکسها در مقابل اکسیژن و رطوبت هوا پایدارند، که دلیل اصلی آن اتصال چند دندانهای لیگاند تری اتانول آمین می تواند باشد.

۷ - مقایسه طول پیوندهای بین یونهای مرکزی با اکسیژن و نیتروژن از تری اتانول آمین، نشان می دهد که پیوند اکسیژن کوتاهتر است، که به منزله قوی تر بودن آن نسبت به پیوند مشابه با نیتروژن است.

۸ - در مورد دو کمپلکس پرکلرات، به دلیل هم فاصله بودن اتم کلر با اکسیژن، پرکلراتی که به یون مرکزی متصل است و اکسیژنی که به مولکول تری اتانول آمین مربوط است، می توان ادعا کرد، که این پیوند درون مولکولی پرکلرات به خاطر اتصال خارجی تضعیف شده است [۱۰ و ۱۱].

جمع بندی:

در تمامی کمپلکسهای دوازده گانه تهیه شده، اتم مرکزی را گروههای اول و دوم اصلی جدول مندلیف و یا لانتانیدها تشکیل داده اند. همانندی و نا همانندی یاد شده در بالا، می تواند به معنای تجزیه تحلیل و پیش دآوری در مورد سایر کمپلکسهای احتمالی تهیه شونده در آینده باشد. با توجه به نقش این کمپلکسها در فرایند موسوم به سول ژل (Sol-Gel) [۱۲]، تهیه و به کارگیری آنها می تواند برای تهیه اکسید فلزات و یا مخلوطی از آنها مفید باشند، اکسیدهایی که به عنوان کاتالیزورهای صنعتی کاربرد وسیعی دارند.

مراجع

- 1 - Naiini, A. A., Pinkas, j. Plass, W., Young, V., Verkade, J.G., *Inorg.chem.*, submitted.
- 2 - Verkade, J.G, *Accounts chem.Res.*, submitted.
- 3 - Voegelé, J.C., Fischer, J., Weiss, R. (1974) *Acta Cryst.* **B30**, 62.
- 4 - Taub, A., Krischner, H., Kratky, Ch. (1986) *Z.Kristallogr.* **177**, 263.
- 5 - Voegelé, J.C., Fischer, J. Weiss, R. (1974) *Acta cryst.* **B30**, 66.
- 6 - Voegelé, J.C., Thlerry, J.C. Weiss, R. (1974) *Acta Cryst.* **B30**, 70.
- 7 - Kanters, J. A, Smeets, W. J. J., Venkatasubramanian, K., Poonia, N.S. (1984) *Acta Cryst.* **C40**, 1701.
- 8 - Kanters, J.A, Dekoster, A., Schaten, A. Venkatasubramanian, K, Poonia, N.S. (1985) *Acta Cryst.* **C41**, 1585.
- 9 - Hahn, F.E., Mohr, J. (1990) *chem.Ber.* **123**, 481.
- 10 - Belin, C.H., Chaadouni, M. Pascal, J.L., Potier, J. (1982) *Inorg. Chem.* **21**, 3557.
- 11 - Belin, C.H., Chaadouni, M., Pascal, J.L., Potier, J. (1980) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **105**.
- 12 - Hubert-Pfalzgröf, L.G. (1987) *New L.Chem.* **11**, 663.