

# سنتز و مقایسه ترکیبات کربنیل فلوروئید منگنز

دکتر محمد مهدی کاشانی مطلق

استادیار دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده:

اولین کربنیل فلوروئیدهای منگنز اولیه با فرمولهای خام  $Mn(CO)_3F_3$  و  $[Mn(CO)_4F]_2$  از طریق انجام واکنش بین  $Mn(CO)_5Br$  و  $AgF$  تحت شرایطی متفاوتی تهیه می‌گردند. این ترکیبات از طریق تجزیه عنصری، اندازه‌گیری میزان هدایت الکتریکی طیف سنجی‌های مادون قرمز و جرمی شناسائی شده‌اند.

## Synthetic and Comparisons of Carbonyl Fluorides of Manganese Compounds.

M. M. Kashani – Motlagh, ph. D.

Chem. Eng. Dept. Univ. of Science & Technology – Iran

### ABSTRACT

The first carbonyl fluorides of manganese,  $Mn(CO)_3F_3$  and  $[Mn(CO)_4F]_2$  have been prepared by reacting  $Mn(CO)_5Br$  with  $AgF$  under slightly different reaction conditions, The compounds have been characterized by elemental analysis, conductance measurement, IR and mass spectrometric studies.

مقدمه

مطالعه بر روی کربنیل فلوروئیدهای فلزی یکی از مباحث جالب در شیمی کربنیل‌های عناصر واسطه می‌باشد (۱-۶). بنابراین کربنیل هالیدهای ملکولی منگنز نیوم که هالوژن آنها کلر، برم و ید می‌باشد تقریباً در ۲۰ سال اخیر (۷ و ۸) شناخته شده‌اند کربنیل فلوروئیدهای رنیوم با فرمول  $Re(CO)_5F$ ،  $Re(CO)_3F_3$  فقط اخیراً معرفی گردیده‌اند در حدود اطلاعات بدست آمده تاکنون هیچگونه کربنیل فلوروئید منگنز گزارش نشده است. حال می‌خواهیم طرز تهیه و ویژگی‌های دو نوع از کربنیل فلوروئیدهای منگنز یعنی  $Mn(CO)_3F_3$  و  $[Mn(CO)_4F]_2$  را مطرح نماییم.

کارهای عملی:

تمامی واکنشها و عملیات لازم به استثنای مواردی که ذکر می‌گردد در آتمسفر بی‌اثر (نیتروژن یا آرگون) انجام گرفته‌اند. تمامی گازهای موجود در حلال‌ها پیش از استفاده، از آن‌ها خارج گردیده‌اند. آنالیزهای لازم در آزمایشگاههای تجزیه موسسه آموزش عالی - آلمان غربی\* انجام گرفته‌است. طیف IR این دو ترکیب با استفاده از طیف‌سنج مدل ۱۲۵ Perkin-Elmer در Nujol-Mulls به دست آمده‌اند. اندازه‌گیری حاصل از طیف‌سنجی جرمی در یک دستگاه طیف‌سنج جرمی (CH-5 Varian MAT) .  $\gamma$  الکترون ولت انجام گرفته‌اند. هدایت‌های مولاریا استفاده از یک پل‌هادی:

\* Anorganische chemical – Ruhr – university Bochum (west Germany).

WTW) LBR – Conductivity در استون و در دمای معمولی تعیین گردیده‌اند.

$Mn(CO)_5Br$  با استفاده از روش ویلیکسون و همکاران تهیه شده است. (۷)

ترکیبات حاصل، به وسیله تجزیه عنصری، مطالعات طیف‌سنجی جرمی، تست IR و به وسیله اندازه‌گیری‌های هدایت مولار شناسائی شده‌اند.

#### طرز تهیه: $Mn(CO)_3F_3$

۰/۷ گرم (۲/۲۵ میلی‌مول)  $Mn(CO)_5Br$  و ۲/۰ گرم (۱۵/۷۵ میلی‌مول)  $AgF$  درون یک هاون چینی به‌خوبی مخلوط شده و به مدت ۱۸ تا ۲۰ دقیقه همراه با  $CH_2Cl_2$  آسیاب گردید. (به منظور جبران تبخیر  $CH_2Cl_2$  گهگاه از آن افزوده شد). اکنون کل مخلوط درون یک بالن پیراکس ته گرد ۱۰۰ میلی‌لیتری قرار گرفته و با یک هم‌زن مغناطیسی به مدت ۸۰ دقیقه در یک سیستم بسته، به شدت بهم زده شد. این آزمایش با اخذ طیف IR از نمونه در فاصله‌های زمانی ۱۰ دقیقه یکبار دنبال گردید. گاز خروجی نیز هرچندگاه یکبار به خارج تخلیه شد. سپس مخلوط از صافی عبور داده شده و در دمای  $80^{\circ}C$  به مدت نیم ساعت سرد گردید به طوری‌که این عمل همراه با عبور دادن مداوم مخلوط از صافی صورت گرفت. ماده صاف شده در خلأ خشک شده و سپس با کمک استون استخراج شد. ماده استخراج شده توسط استون تغلیظ کرده و به آن ۷ میلی‌لیتر پنتان نرمال افزودیم. عمل تغلیظ همراه با خراشیدن دیواره‌های ظرف به مدت ۱۰ دقیقه ادامه یافت و سرانجام با  $Mn(CO)_3F_3$  ساختمان میکروکریستالین و رنگ زرد نارنجی حاصل شد.

بازده: ۰/۱۷ گرم (۳۱/۴٪)، نقطه ذوب  $137^{\circ}C$

(درصد عناصر تشخیص داده شده:  $C=18/15$ ،  $F=28/22$ ،  $Mn=28/13$ )

جرم ملکولی (با استفاده از طیف‌سنج جرمی)  $196$  به فرمول  $C_3F_3MnO_3$

مقادیر حاصل از محاسبه:  $C=38/18$ ،  $F=98/29$ ،  $Mn=4=28/28$  و  $M$

جرم ملکولی  $(115/978)$   $C_3F_3MnO_3$

توضیح: (VS) به معنای پیک بسیار تیز و شدید (VS, Br) به معنای پیک بسیار قوی و پهن

(sh) به معنای پیکی است که در حاشیه تشکیل شده و نسبتاً "ضعیف است"، این علائم برای توصیف اشکال ثبت شده توسط IR بکار می‌روند.

VS: very sharp very strong

Vs, br: very strong and broad

sh: shoulder

#### طرز تهیه: $[Mn(CO)_4F]_2$

۰/۷ گرم (۲/۲۵ میلی‌مول)  $Mn(CO)_5Br$ ، ۰/۶۵ گرم (۵/۱۰ میلی‌مول)  $AgF$ ، ۱۸ – ۱۵ میلی‌لیتر  $CH_2Cl_2$  درون یک بالن پیرکس ته‌گرد ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شده و به مدت ۷۵ دقیقه به صورت در بسته در دمای معمولی به شدت بهم زده شد. پیشرفت واکنش با گرفتن طیف IR در هر ۷ دقیقه یکبار دنبال شد. گاز تولید شده نیز هرچند وقت یکبار از محیط خارج گردید.

پس از تکمیل واکنش، مخلوط حاصله از صافی عبور داده شد و در یک سیستم خلأ "تغلیظ گردید و این امر منجر به تشکیل محصولی رنگ زرد – نارنجی روشن گردید. محصول عمل  $[Mn(CO)_4F]_2$  به وسیله عمل کریستالیزاسیون مجدد از مخلوط دی‌کلرومتان و استون تخلیص شد. بازده: ۰/۳ گرم (۳۱/۱۵٪)

در اندازه‌گیری نقطه ذوب، دمای مشخص مشاهده نشد و ترکیب در دمای  $21^{\circ}C$  شروع به تجزیه نمود. (مقادیر عناصر تشخیص داده شده

$C=94/25$ ،  $F=9/10$ ،  $Mn=15/29$ )

مقادیر محاسبه شده  $C=82/25$ ،  $F=22/10$ ،  $Mn=4/29$ ،  $M$  جرم ملکولی  $271/96$

#### نتایج و مباحثات

پنتاکربنیل برومید منگنز  $Mn(CO)_5Br$  تحت شرایطی که تاحدودی با شرایط سایر واکنش‌ها متفاوت می‌باشد، به طرق مختلفی با  $AgF$  در واکنش شرکت می‌نماید. یکی از اهداف ما به دست آوردن ترکیب  $Mn(CO)_5F$  بوده است، اما بسیاری از تلاش‌ها برای رسیدن به این هدف ناموفق بوده‌اند.

با تغییر شرایط واکنش دونوع کربنیل فلئوئورید متفاوت می‌توانند حاصل گردند. در صورت مصرف  $AgF$  اضافی (حدود ۷ تا ۸ برابر و به وسیله آسیاب نمودن مخلوط به مدت تقریباً "۲۰ دقیقه همراه با بهم زدن در یک سیستم بسته  $Mn(CO)_3F_3$  به دست می‌آید در حالی‌که از واکنش بین  $Mn(CO)_5Br$  با نسبت‌های مولی ۱ به ۲ بدون آن‌که از پیش آسیاب گردند  $[Mn(CO)_4F]_2$  حاصل می‌شود.

آنچه که می‌توان از واکنش دوم استنباط نموده این است که واکنش از طریق تشکیل ترکیب واسط  $Mn(CO)_5F$  پیشرفت می‌نماید که احتمالاً بعلت ناپایداری، حتی اگر شرایط واکنش چندان هم متفاوت نباشد،  $[Mn(CO)_4F]_2$  ایزومر می‌گردد.

هدایت مولار  $Mn(CO)_3F_3$  در استون در  $21^{\circ}C$  برابر  $1 \text{ mole}^{-1} \cdot 10^5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$  می‌باشد که دال بر ملکولی بودن اجزای آن می‌باشد. احتمال می‌رود به علت پایین بودن فشار بخار این ترکیب، یک طیف جرمی مطلوب در دماهای نسبتاً زیاد قابل حصول باشد. طیف جرمی e.

در ۲۰۰ نشان‌دهنده پیک ملکولی در  $(m/e) 196$  می‌باشد که به دنبال آن پیک‌هایی است که در نتیجه از دست دادن متوالی گروه‌های CO حاصل می‌گردد و به پیک  $MnF_3^+$ ،  $(m/e) 112$  اختتم می‌شود. به علاوه، از پیدایش پیک‌هایی در  $(m/e) 111$  و  $83$  که به ترتیب در نتیجه وجود یونهای  $Mn(CO)_2^+$ ،  $Mn(CO)^+$  می‌باشد. چنین استنباط می‌شود که احتمال تفکیک هم‌زمان ملکولها و یا یونها در نتیجه از دست دادن گروه‌های F نیز وجود دارد. مطالعه در زمینه ترکیبات  $Mn(CO)_5X$  که در آن  $X=Cl, Br$  می‌باشد به نتایج مشابهی منجر می‌شود. (۱۰)

طیف IR حاصل از ترکیب  $Mn(CO)_3L_3$  در منطقه (CO) عملاً مانند طیف  $Re(CO)_3F_3$  می‌باشد. در اصل (۱۱) برای یک ترکیب از نوع  $M(CO)_3L_3$  – سپس، انتظار پیدایش دو پیک (CO) وجود دارد که یکی از آنها ( $a_1$ ) شدید بوده و دارای انرژی بسیار زیادی است و

دیگری (e) گسترده بوده و دارای انرژی کمتری است. این ترکیب نشان دهنده<sup>۴</sup> دو باند (CO) می باشد که یکی در  $2037\text{cm}^{-1}$  (شدید) و دیگری در  $1944\text{cm}^{-1}$  پیک بسیار قوی اما پهن می باشد.

در  $1922\text{cm}^{-1}$  نیز پیکی در حاشیه و بسیار ضعیف ایجاد می گردد که طرح آن ساده تر است. در مورد  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{F}_3$  نیز نتایج مشابهی وجود دارد و پیدایش پیک ضعیف حاشیه در طیف مذکور در نتیجه اثرات کریستالی است و ترکیب دارای ساختمانی مشابه  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{F}_3(4, 6)$  می باشد.

اگرچه برای ترکیب  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{F}]_2$  طیف جرمی مطلوبی نمی توان به دست آورد اما در (  $m/e$  )  $269$ ،  $214$ ،  $213$ ،  $205$ ،  $185$  مناطقی وجود دارند که به ترتیب در نتیجه ایجاد یونهای  $\text{Mn}_2(\text{CO})_5\text{F}^+$ ،  $\text{Mn}_2(\text{CO})_3\text{F}^+$ ،  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{F}_2^+$ ،  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ،  $\text{Mn}_2(\text{CO})_3\text{F}^+$  می باشند و به طور قطع تضمین کننده درستی فرمول پیشنهاد شده برای جسم هستند. هدایت مولار در استون در  $21\text{C}$  برابر  $0/66$  بوده و دال بر ماهیت ملکولی ترکیب می باشد.

طیف IR در منطقه (CO) نشان دهنده ۴ باند می باشد که قسمتهای پر انرژی موجود در میان آنها نسبتاً ضعیف می باشد. به علت آن که تمامی فرکانسها در محدوده  $2100 - 1900\text{cm}^{-1}$  می باشند، بهتر است فرض نمائیم که ترکیب حاصل، دیمری است که در آن گروههای کربنیل رابط (پل وجود ندارد). این فرض مطابق با مشاهداتی است که بر روی سایر دیمرهای تتراکربنیل هالیدمنگنز و هم گروههای آن تکنسیوم Tc و رنیوم Re انجام گرفته است. نظر به آن که انتظار می رود در اطراف هر اتم فلزی یک تقارن موضعی هشت وجهی موجود باشد.

به طوری که اتمهای فلز به عنوان اتمهای رابط عمل نمایند، لذا چنین استنباط می شود که این ملکول  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{F}]_2$  دارای ساختمانی مشابه با سایر دیمرهای تتراکربنیل هالیدمنگنز می باشد (۱۲).

## References

- R.R. Kemmitt R.D. Peacock and J.L. Wilson, J.C.S. Chem Comm. (1968) 772
- C.J. Marshall, R.D. Peacock, D.R. Russell and J. L. Wilson, J. C. S. Chem. Comm. (1970) 1643
- T. A. O, Donnell and K. A. Phillips, Inorg, Chem. 2 (1970) 2611
- T. A. O, Donnell and K. A. Phillips, Inorg. Chem. 11 (1972) 2563
- T. A. O, Donnell and K. A. Phillips, Inorg, Chem. 12 (1973) 1437
- T. A. O, Donnell, K. A. Phillips and A. B. Waugh, Inorg. Chem. 12 (1973) 1435
- E. W. Abel and G. Wilkinson, J. Chem. Soc (1959) 1501
- J. Chatt, P.L. Pauson and L. M. Venanzi in. "Organometallic Chemistry" ACS Monograph No. 147, H.H. Zeiss, Ed., Reinhold, New York, N. Y, (1960) pp 509 – 513
- J. A. Bowden and R. Colton, Aust. J. Chem. 21 (1968) 2657
- K. Edgar, B.F.G. Johnson, J. Lewis, J.G. Williams and J. M. Willson J. Chem. Soc. (A) (1967) 379
- D. M. Adams "Metal – Ligand and Related Vibrations", Edward Arnold (pub), London (1967) P. 102
- A. A. E1 – Sayed and H. D. Kaesz, Inorg. Chem., 2 (1963) 158

