

ساختمان کمپلکس های مربوط به تری اتانول آمین با یونهای فلزات قلیائی و قلیائی خاکی

دکتر عباس طائب

استادیار دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت

چکیده

تنها سه نوع کمپلکس قبل از این برای نمکهای فلزات قلیائی و قلیائی خاکی با تری اتانول آمین شناخته شده بود. طی یک تحقیق تلاش شد تا این حلال را در ساختمان ملکولی آزید کلسیم و آزید استرانسیوم وارد نموده و ساختمان بلورین مواد حاصله مورد مطالعه و بررسی قرار گیرند. نتیجه به دست آمده ساخت دو ترکیب مشابه با فرمول کلی $Ca[N(C_2H_4OH)_3]_2(N_3)_2$ بود. در این مقاله ساختمانهای بدست آمده به صورت مجمل توصیف و نتایج مورد مقایسه قرار می گیرند.

Die Strukturen von Triethanolamin – Komplexen mit Alkali – und Erdalkalimetallionen.

A. Taeb, Ph.D.

Oberassistent von Sci. & Tech. Uni.

ABSTRACT

Zwischen Alkalimetall – und Erdalkalimetallsalzen und Triethanolamin waren in der literatur nur drei komplexe Verbindungen bekannt.

Es wurde versucht, in Calcium – (Strontium) azid Triethanolamin einzubauen. Es gelang zwei aehnliche Verbindungen mit der Zusammensetzung $Ca[N(C_2H_4OH)_3]_2(N_3)_2$.

In dieser Arbeit werden die Strukturen kurz beschrieben und die Ergebnisse zusammengestellt.

۱- مقدمه

پس از کشف اشعه ایکس توسط فیزیکدان آلمانی به نام رونتگن (Roentgen)، مطالعات مربوط به شناخت ساختمان بلورین ترکیبات مختلف وارد مرحله جدیدی شد که روز به روز بر دامنه آن افزوده شد. از میان ترکیبات مختلفی که ساختمان آنها مورد شناسایی قرار گرفته اند، حلال تری اتانول آمین از ویژگیهای خاصی برخوردار است که در این مقاله خلاصه سعی می شود با اشاره به تحقیقات انجام گرفته مربوط به کمپلکسهای این ماده با نمکهای مختلف یونهای فلزات قلیائی و قلیائی خاکی (۱ و ۲)، این ویژگیها استخراج و تجزیه و تحلیل گردند.

۲- نتایج تجربی

تری اتانول آمین با فرمول بسته $N(C_2H_4OH)_3$ مابعی با ویسکوزیته زیاد است که در بررسیهای ساختمانی کمتر مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

در باره میل ترکیبی این ماده با کلسیم کلرید نظرات مختلفی در منابع مختلف علمی مشاهده می شود:

E. jaffe می نویسد که در اثر افزودن تری اتانول آمین به محلول آبی کلسیم کلرید رسوبی که دال بر ایجاد یک ترکیب جدید باشد، تشکیل نمی شود (۳). در مقاله دیگری F. Gavelli از ترکیبی با فرمول

به صورت بلورهای سفیدرنگ ایجاد می‌گردد (۴). به نظر می‌رسد اختلاف در نتایج حاصله ناشی از تفاوت در شرایط عملی آزمایشات آن دو باشد. در مقاله اخیر (۴) همچنین ترکیب دیگسری با فرمول $SrCl_2 \cdot [N(C_2H_4OH)_3]_2 \cdot 3H_2O$ اسم برده شده که از تبخیر محلول آبی حاوی ۱ مول $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ و ۲ مول تری اتانول آمین بدون آب تهیه شده است. این ترکیب در آب سرد محلول می‌باشد.

از فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با تری اتانول آمین قبلاً ۳ کمپلکس تهیه و از دیدگاه کریستالوگرافی مورد مطالعه قرار گرفته بودند که ساختمان آنها در زیر به طور خلاصه تشریح و با هم مقایسه می‌گردند: با سدیم یدید، تری اتانول آمین کمپلکس $N(C_2H_4OH)_3 \cdot NaI$ را می‌سازد که بلور حاصله به شکل تریکلین در گروه فضائی PI با تعداد ۲ مولکول در سلول واحد می‌باشد (۵). سدیم در این ترکیب با عدد کثوردیناسیون ۷، توسط ۴ اتم غیریکسان و ۳ اتم اکسیژن و ۱ اتم ازت از یک مولکول تری اتانول آمین، دو اتم اکسیژن از ملکولهای مجاور و یک یون یدید، محصور می‌شود. چندوجهی‌های حاصله به صورت زنجیر که به موازات (۱۱۰) هستند به هم متصل می‌باشند.

با استرانسیوم نیترات، تری اتانول آمین ترکیب $[N(C_2H_4OH)_3]_2 \cdot Sr(NO_3)_2$ را می‌سازد که کریستالیزاسیون آن به صورت مونوکلین در گروه فضائی C2/c با تعداد ۴ ملکول به ازای سلول واحد، می‌باشد (۶). در اینجا استرانسیوم توسط ۸ اتم غیریکسان از دو ملکول تری اتانول آمین، احاطه می‌شود و چندوجهی‌ها تقریباً دارای تقارن مکعبی هستند. در این ماده کمپلکس هیچکدام از دو بنیان یون نیترات با استرانسیوم اتصالی نداشته و تنها از طریق پلهای یدروژنی مرتبط می‌باشند.

تری اتانول آمین با باریوم استات ترکیب شده و ماده $[N(C_2H_4OH)_3]_2 \cdot Ba(CH_3CO_2)_2$ را می‌سازد که بلورهای آن به صورت تریکلین در گروه فضائی PI با تعداد دو ملکول به ازای هر سلول واحد می‌باشند (۷). باریوم در این کمپلکس دارای عدد کثوردیناسیون ۹ بوده و با ۸ اتم غیریکسان از دو ملکول تری اتانول آمین و یک اتم اکسیژن مربوط به یکی از بنیانهای یون استات پیوند دارد، یعنی می‌توان تصور کرد که ترکیب مذکور از کاتیون $(N_2O_6C_{12}H_{30}O_2C_2H_3Ba)^+$ و آنیون CH_3COO^- تشکیل می‌شود. پس از مشاهده ترکیبات مذکور تحقیقات دیگری توسط نویسنده به عمل آمد که منجر به تهیه دو ترکیب جدید گردید. خلاصه‌ای از چگونگی تهیه و ساختمان این مواد در زیر ارائه می‌گردد:

بر اساس این مطالعات تری اتانول آمین با مواد کلسیم آزید و استرانسیوم آزید ترکیبات مشابه‌ای با فرمول کلی $N(C_2H_4OH)_3 \cdot 2 \cdot X(N_3)_2$ می‌سازد که در آن به منزهله یون کلسیم یا یون استرانسیوم است (۲). برای تهیه این کمپلکسها به محلول اشباع شده آبی کلسیم آزید یا استرانسیوم آزید در دمای 298° آلزین قطره قطره حلال تری اتانول آمین افزوده می‌شود تا رسوبی ته نشین شود. اکنون دمای ظرف را با قرار دادن در حمام آب گرم افزایش می‌دهیم تا تمامی رسوب، حل گردد. دمای اندازه‌گیری شده برای انحلال رسوبهای حاصله در محلولهای کلسیم تری نیتريد و استرانسیوم تری نیتريد به ترتیب 338° و 353° کلوین می‌باشد. سرانجام محلولها را به آرامی سرد

می‌نمائیم. در اثر این عمل بلورهای بی‌رنگ ایجاد می‌گردند که آنالیز شیمیائی آنها در ازای هر ملکول تری نیتريد، حضور دو ملکول تری اتانول آمین را نشان می‌دهد.

بلورهای کمپلکسهای کلسیم (یا استرانسیوم) تری نیتريد بیس (تری اتانول آمین) به صورت ششوجهی هگزاگونال در گروه فضائی R32 بوده و در هر سلول واحد، تعداد ۳ ملکول کمپلکس حضور دارند. در اینجا یون کلسیم (یا یون استرانسیوم) در مرکز مختصات قرار گرفته و به صورت متقارن توسط دو ملکول تری اتانول آمین احاطه شده است. بنیان یون تری نیتريد N_3^- هیچگونه پیوندی با یون فلز نداشته و تنها به دلیل کوتاه بودن فاصله اولین اتم این بنیان با گروه OH^- مربوط به تری اتانول آمین می‌توان امکان وجود پلهای یدروژنی را حدس زد.

۳- بحث و تحلیل نتایج

مقایسه ساختمان کمپلکسهای مختلفی که در فوق به آنها اشاره شد نتایج به شرح زیر همراه دارد:

۱- ملکولهای تری اتانول آمین موجود در ترکیبات مختلف، در چهارچوب نوسانات مربوط دارای فواصل اتمی و زوایای داخلی یکسانی که با مقادیر تئوریکی تطابق دارند، می‌باشند. این مقادیر به شرح جدول ۱ هستند.

جدول ۱: فواصل اتمی و زوایای ملکولی تری اتانول آمین

نوع فاصله	مقدار برحسب آنگسترم
N - C1	۱/۴۶۸ (۱۷)
C1 - C2	۱/۴۲۹ (۲۶)
C2 - O	۱/۳۸۹ (۱۰)
نوع زاویه	مقدار برحسب درجه
C1-N-C1	۱۱۰/۹۹ (۳)
N1-C1-C2	۱۱۶/۰ (۷)
C1-C2-O	۱۱۴/۴ (۱۴)

اعداد داخل پرانتزها، میزان نوسانات مربوط به هر یک از ارقام را نشان می‌دهد.

۲- کمپلکسهای حاصله با تری اتانول آمین، همگی در مقابل رطوبت هوا، پابرجا بوده و هیچگونه تغییری در ساختمانشان در ازای تماس با هوا و رطوبت آن ایجاد نمی‌شود.

۳- در تمامی ترکیبات مذکور، ملکولهای تری اتانول آمین با اتم مرکزی (یون فلز) پیوند دارد که این کثوردیناسیون هم از طریق یک ازت مربوط به گروه آمین و هم از طریق سه اکسیژن مربوط به گروه تیتروکسیدی برقرار است. پیوندهای مربوط به یون فلز - اکسیژن کوتاهتر و قوی‌تر از پیوندهای یون فلز - ازت، می‌باشد.

تری اتانول آمین در زمره معدود ترکیباتی است که از طریق اتمهای مختلف خویش با اتم مرکزی مرتبط بوده و به صورت لیگاند ۴ دندانه‌ای عمل می‌کند و به همین دلیل کمپلکسهای ساخته شده پایدار هستند.

۴- در کمپلکسهای که عدد کثوردیناسیون آنها (۸) است، اتم مرکزی تنها با اتمهای ازت و اکسیژن تری اتانول آمین متصل بوده و هیچگونه پیوندی با بنیان آنیونی نمک اصلی ندارند و برعکس در کمپلکسهای مربوط به یونهای سدیم در سدیم یدید و باریوم استات که دارای اعداد کثوردیناسیون ۷ و ۹ هستند، علاوه بر پیوند

با گروههای آمینی و تیدروکسیدی اتصالی نیز با آنیون نمکهای اولیه مشاهده می شود.

به دلیل محدود بودن مطالعات ساختمانی کمپلکسهای مربوط به تری اتانول آمین، با احتیاط می توان ادعا نمود که در تمامی کمپلکسهای که این ماده با نمکهای یونهای فلزات قلیائی و قلیائی خاکی می سازد، اولاً " تری اتانول آمین در اولین لایه کتوردیناسیون حضور دارد و ثانیاً " تنها در صورتی که اتم مرکزی عدد کتوردیناسیون غیر از ۸ داشته باشد، پیوند با بنیانهای آنیونی مربوط به نمکهای اولیه، امکان پذیر است.

۵- نکته قابل توجه اینکه، تاکنون از انواع بسیار زیاد کمپلکسهای تری نیتريد که مورد بررسی قرار گرفته اند، علاوه بر ترکیبات مذکور کلسیم تری نیتريد بیس (تری اتانول آمین) و استرانسیوم تری نیتريد بیس (تری اتانول آمین) تنها ترکیبی که در آن گروه تری نیتريد N_3^- با اتم مرکزی متصل نیست، منیزیم تری نیتريد هگزا ایدرات $Mg(H_2O)_6(N_3)_2$ می باشد که در این کمپلکس اتم منیزیم تنها با اکسیژنهای شش ملکول آب، فاصله پیوندی دارد (۹).
در $[(N_3)Co(NH_3)_5](N_3)_2$ فقط دو گروه نیتريدی از سه گروه موجود با کبالت اتصال دارند 10 .

منابع:

- 1- Cambridge Crystallogr. Database: University Chemical Laboratory, Cambridge CB2 LEW, England
- 2- A. Taeb, H. Krischner, Ch. Kratky: Z. Kristallogr. in press
- 3- E. Jaffe: Annali di Chimica applicata 22, 737(1932)
- 4- F. Gavelli: IX Congr. int. Quim; Pura apl. Madred, 3, 293(1934)
- 5- J. C. Voegelé, J. Fischer, R. Weiss: Acta Cryst. B30, 62(1974)
- 6- J. C. Voegelé, J. Fischer, R. Weiss: Acta Cryst. B30, 66(1974)
- 7- J. C. Voegelé, J.C. Thierry, R. Weiss: Acta Cryst. B30, 70(1974)
- 8- A. Taeb: Dissertation, Technische Universität Graz (1986)
- 9- F. A. Mautner, H. Krischner, Ch. Kratky: Z. Naturforschung in press
- 10- G. J. Palenik: Acta Cryst. 17, 360(1974)

