BAKI UNİVERSİTETİNİN XƏBƏRLƏRİ
№3 Təbiət elmləri seriyası 2006

TSİKLOPENTADİYENİL DƏMİR KARBONİL QARIŞIQ LİQANDLI KOMPLEKS ƏSASLI BƏZİ LANTANİD TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQİQİ

Ş.M.MAHMUDOV*, K.N.ORUCOVA**
***Naxçıvan Dövlət Universiteti,**
****Bakı Dövlət Universiteti**

Məqalədə dəmir tsiklopentadiyenil karbonil qarışıq liqandlı birləşməsi $[C_5H_5Fe(CO_2)]_2$ əsasında aktivləşdirilmiş lantan, itterbium və lütesiumun bir sıra törəmələri sintez edilərək tədqiq edilməsi ilə əlaqədar elmi araşdırmalar haqqında məlumat verilir. Aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, dəmirə birləşmiş CO-qruplarından biri Ln–Fe kimyəvi rabitəsini destabilləşdirməyə xidmət etməklə, alınan karbonilat tipli klasterlərin isə termiki stabilliklərinə müsbət təsir göstərir.

Lantanid tərkibli metalkarbonil əsaslı yeni klaster birləşmələrin sintezi və tədqiqi istiqamətində aparılan tədqiqat işlərinin davamı kimi [1] tədqim edilən məqalədə dəmir tsiklopentadiyenil dikarbonil qarışıq liqandlı kompleksi $[C_5H_5Fe(CO_2)]_2$ ilə $HgCl_2$ ilə aktivləşdirilmiş (amalqamalaşdırılmış) lantanidlərdən: lantanın, itterbiumun və lütesiumun güclü polyar həllediciləri̇ndə qarşılıqlı təsir reaksiyaları tədqiq edilmişdir.

Məlum olmuşdur ki, (1) reaksiyası ilə həyata keçirilən yeni kompleks əmələgəlmə ilk növbədə reaksiya mühitinin temperaturundan asılı olaraq dəyişir.

$$\underset{\text{I}}{[C_5H_5Fe(CO_2)]_2} + Ln/Hg \xrightarrow{\Delta,THF} \underset{\text{II–IV}}{Ln[OC-Fe(CO)C_5H_5]_3nTHF} \quad (1)$$

Ln=La, Yb, Lu, n=4–6.

Belə ki, (1) reaksiyası THF mühitində 0–20^{0}C temperatur intervalında həyata keçirildikdə reaksiya məhsulu çox aşağı çıxımla da olsa (14–16%) birbaşa Ln–Fe rabitəli kompleks birləşmələr olur.

Ancaq bu reaksiya THF mühitində və onun qaynama temperaturunda aparılarsa, onda son reaksiya məhsulu karbonilat tipli, yəni Ln atomu dəmirin fraqmentlə $C_5H_5Fe(CO)$- CO qrupu vasitəsilə əmələ gəlmiş klaster quruluşlu birləşmələr $Ln[OCFe(CO)C_5H_5)]_3$ (II–IV) olur.

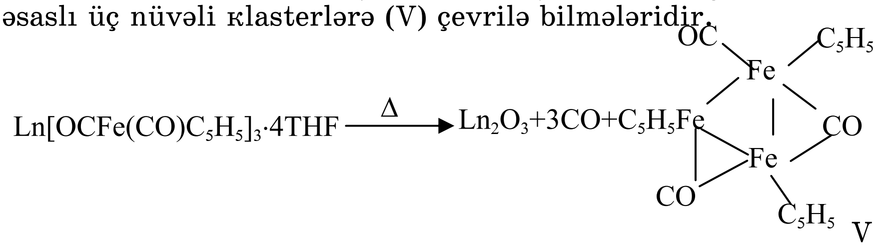
Odur ki, (1) reaksiyası ilə həlledicinin qaynama temperaturunda alınmış karbonilat tipli klasterlərin II–IV əmələ gəlməsini, (1) reaksiyası nəticəsində ilkin alınmış Ln–Fe metal-metal rabitəli

birləşmələrdə Fe atomu ilə kimyəvi rabitədə olan CO-qruplarından birinin çox asanlıqla bu rabitəyə miqrasiya etməsi nəticəsində əmələ gəlməsini ehtimal etmək olar.

Prosesin dinamikasını İQ-spektral metodun köməyi ilə izləmək mümkün olmuşdur. Belə ki, 20^0C-də (1) reaksiyasına girən $[C_5H_5Fe(CO_2)]_2$ İQ-spektrdəki CO-qruplarının THF valent tezlikləri 1920, 1960 sm^{-1}-də yerləşdiyi halda reaksiya nəticəsində alınmış kompleksdəki $Ln[Fe(CO)_2C_5H_5)_3]nTHF$ CO-qruplarının valent tezlikləri Ln-təbiətindən asılı olmayaraq çox spektrin aşağı hissəsinə 1910, 1948 sm^{-1} sürüşmə verir.

Ancaq (1) reaksiyasının THF-ın qaynama temperaturunda aparıldığı halda CO-qruplarının valent zolaqlarını kəskin aşağı, 1778 və 1860 sm^{-1}-ə düşməsi müşahidə olunmuşdur.

(1) reaksiyası nəticəsində alınmış komplekslərin xarakterik xüsusiyyətlərindən biri də bu birləşmələrin bərk halda (2) reaksiyası ilə inert mühitində (N_2 və ya He) dekarbinləşərək yeni dəmir əsaslı üç nüvəli klasterlərə (V) çevrilə bilmələridir.



(2)

V

(2) reaksiyası nəticəsində Ln_2O_3-un alınmasına səbəb, müvafiq Ln atomu ilə koordinasiyon rabitədə olan THF (C_4H_8O) molekullarının deoksigenləşməyə məruz qalaraq Ln_2O_3 və müvafiq C_4-olefinin alınması ilə nəticələnməsində baş verdiyini güman etmək olar. Belə ki, prosesdən sonra məhlulda koordinasiya olunmuş THF molekullarının parçalanmaqla tam itməsi müşahidə olunmuşdur.

Digər tərəfdən (2) reaksiyası $Fe_3(CO)_3(C_5H_5)_3$ klaster birləşməsinin alınmasının ən asan yollarından biri kimi də qəbul etmək olar.

Karbonilat klaster kompleksləri II–IV Ln–Fe rabitəli birləşmələrə nisbətən termiki daha stabil oksidləşməyə qarşı çox davamlı birləşmələr olmaqla bir sıra mühüm praktiki əhəmiyyətli olefinlərin formatlaşdırılması zamanı CO-kiçik molekullarının aktivatorları kimi yüksək katalitik aktivliyə malik birləşmələr olmalıdır.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Reaksiyada istifadə edilən $[C_5H_5Fe(CO_2)]_2$ dimer birləşməsi $(C_5H_5)_2$Fe-in 3–5 atm THF həlledicisində CO ilə işlənməsi nəticəsində əldə edilmiş və müvafiq lantanidlərin amalqamallaşdırılması yolu aktivasiya metoduna və aşağıdakı metodik göstərişə uyğun həyata keçirilmişdir.

0.45 q $[C_5H_5Fe(CO_2)]_2$ birləşməsi 25 ml mütləqləşdirilmiş tetrahidrofuran (THF) həlledicisində həll edildikdən sonra üzərinə 150 mq atom Ln/Hg əlavə edilərək 0.2 saat müddətində otaq temperaturunda, 1 saat müddətində isə əks soyuducudan istifadə etməklə qaynadılır. Bu zaman reaksiya qarışığının rəngi kərpic rən-

gindən açıq sarı rənginə qədər dəyişilir. Qarışdırılma dayandırılır, qarışığın temperaturu otaq temperaturuna gətirilir. Kaqulyant görünüşlü məhlul кağız filtrdən кeçirilir və THF tam qovulur. Tünd sarı rəngli qalıq element analiz nəticələrinə görə $C_{34}H_{42}Fe_2LaO_8$ formuluna uyğun gəlir.

Bunun isə 4 moleкulu THF olduğu müəyyən edilmişdir. Dimerə görə çıxım 67%, T_{par} temperaturu isə > 147^0C-dən yuxarı yerləşir. İQ-speкtral metodun кöməyi ilə ilкin dimerə $[C_5H_5Fe(CO_2)]_2$ görə CO-qruplarının valent tezliкləri 1920, 1960 sm^{-1} olduğu halda кompleкsdə onun valent tezliкləri isə 1778 və 1860 sm^{-1} qədər yerdəyişməyə məruz qalmışdır.

Eyni metod ilə 36% çıxımla $T_{par}>157^0C$ itterbium tərкibli кarbonilat tipli кlaster birləşməsi $Yb[OCFe(CO)C_5H_5)_3]4THF$ və 43% çıxımla T_{par} 162^0C lütesium кlaster кompleкsi sintez edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Makhmudov Sh.M. // J. Chemical Problems, 2003. N 4. P.86.
2. Сулейманов Г.З., Рыбакова Л.Ф., Нуриев Я.А., Белецкая И.П. // ДАН СССР, 1982. Т.265. №4. С.896.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛАНТАНИДОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЖЕЛЕЗА КАРБОНИЛЬНОГО СМЕШАННО- ЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА

Ш.М.МАХМУДОВ, К.Н.ОРУДЖЕВА

РЕЗЮМЕ

В статье сообщаются о результатах исследования реакции между циклопентадиенил дикарбонилжелеза смешаннолигандного комплекса с активированным лантаном, иттербием и лютецием приводящего к новым производным этих лантанидов. В результате проведенных исследований обнаружено, что в результате миграций одной из CO-групп по связям Ln–Fe приводят к термически более стабильным кластерным соединениям карбонилатного типа.

SYNTHESIS AND PROPERTIES PF SOME DERIVATIVE LANTHANIDES ON THE BASE OF CYCLOPENTADIENYL IRON CARBONYL MIXED-LIGAND COMPLEXES

Sh.M.MAKHMUDOV, K.N.ORUDJEVA

SUMMARY

In this it has been reported about the results of investigation the reaction between cyclopentadienyl iron carbonyl mixed complex with activated lanthanide, ytterbium and lutecium, which leads to formation of new derivates of these lanthanides. As a result of held investigation it has been found, that the results of migrations of one group from CO groups on the bonds of Zn–Fe lead to more thermally stable classtern compounds of carbonylate type.