

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

تهیه و شناسایی برخی از کمپلکس های الکوآکسیدهای فلزی

دانشجو: معصومه فقانی

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ۹۰

چکیده

آلکواکسیدهای $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$ و $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ، $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ، $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ با لیگاند کی لیتساز پیریدین-۲-کربالدهید اکسیم پایدار شده و با طیفسنجی‌های ^1H ، ^{13}C ، ^{27}Al ، ^{93}Nb NMR مورد بررسی قرار گرفتند و ساختارهایی برای آنها پیشنهاد گردید. ساختار ترکیب (۳)، $[\text{Ti}_2\text{O}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4(\text{ONCC}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ به وسیله پراش پرتو ایکس از تک‌بلور تعیین شد. ترکیب (۳) در شبکه مونوکلینیک با گروه فضایی $P_{21/n}$ و $Z=4$ و ابعاد $a=11.3826(8)\text{\AA}$ ، $b=16.1134(15)\text{\AA}$ ، $c=18.7586(15)\text{\AA}$ ، $\alpha=90^\circ$ ، $\beta=102.877(6)^\circ$ و $\gamma=90^\circ$ بلور می‌شود. آلکواکسیدهای جدید $\text{Ti}(\text{OEt})_{4-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n:n(1,2,3)$ ، $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n:n(1,2)$ - $\text{Nb}(\text{OEt})_{5-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n:n(1,2,3,4)$ به روش جابجایی الکل تهیه شده و با طیفسنجی-های ^1H ، ^{13}C ، ^{27}Al ، ^{93}Nb NMR مورد بررسی قرار گرفتند و بر آن اساس ساختارهایی برای آنها پیشنهاد گردید.

کلمات کلیدی: الکواکسیدهای فلزی، پیریدین ۲-کربالدهید اکسیم، ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل، ساختار بلوری، روش جابجایی الکل، پراش پرتو X از تک بلور.

صفحه	عنوان
	چکیده
	فصل اول - مقدمه
۱	۱-۱- تاریخچه و تعریف
۲	۲-۱- خواص الکوآکسید های فلزی
۲	۱-۲-۱- معرفی خواص ساختاری
۴	۲-۲-۱- فراریت و تجمع مولکولی الکوآکسیدهای فلزی
۵	۳-۲-۱- شناسایی الکوآکسیدهای فلزی
۵	۱-۳-۲-۱- طیف سنجی مادون قرمز
۵	۲-۳-۲-۱- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته
۶	۳-۳-۲-۱- طیف سنجی جرمی
۶	۴-۲-۱- خصوصیات شیمیایی الکوآکسید های فلزی
۷	۱-۴-۲-۱- واکنش با گلیکولها
۷	۲-۴-۲-۱- واکنش با بتادی کتونها و بتاکتواسترها
۸	۳-۴-۲-۱- واکنش با اکسیم ها و هیدروکسیل آمین ها
۹	۳-۱- روشهای تهیه الکوآکسیدها

صفحه	عنوان
۹	۱-۳-۱- واکنش مستقیم فلزات با الكلها
۹	۲-۳-۱- واکنش هالید فلزات با الكلها
۹	۳-۳-۱- واکنش هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی با الكلها
۱۰	۴-۳-۱- جابجایی الكلها
۱۰	۵-۳-۱- واکنش ترانس استریفیکاسیون
۱۱	۶-۳-۱- واکنش دی آلکیل آمیدهای فلزی با الكلها
۱۱	۷-۳-۱- روش الکتروشیمیایی
۱۱	۴-۴-۱- کاربرد الکوآکسید های فلزی
۱۲	۱-۴-۱- انباشت اکسیدهای فلزی با روش انباشت بخارات شیمیایی (MOCVD)
۱۲	۲-۴-۱- سرامیکها و شیشه ها
۱۳	۳-۴-۱- الکوآکسیدهای فلزی به عنوان کاتالیزور
۱۴	۵-۴-۱- الکوآکسیدهای آلومینیوم
۱۵	۶-۴-۱- الکوآکسیدهای تیتانیم
۱۸	۷-۴-۱- الکوآکسیدهای نیوبیم
۲۰	۸-۴-۱- پایدارسازی الکوآکسیدها با لیگاندهای کی لیت ساز
۲۲	۱-۸-۱- ترکیبات سنتز شده با لیگاندهای ۲- پیریدین کربالدهید اکسیم (L)

فصل دوم - روش تجربی

۲۵	۱-۲- دستگاہها
۲۵	۲-۲- مواد اولیه
۲۵	۳-۲- خشک کردن حلالها
۲۶	۴-۲- تهیه لیگاند ها
۲۶	۱-۴-۲ - سنتز و جداسازی لیگاند فن-دی-اکسیم (ترکیب ۱)
۲۷	۲-۱-۴-۲ - شناسایی فن-دی-اون اکسیم
۲۷	۵-۲- تهیه و جداسازی $Al(O^iPr)_3$
۲۸	۶-۲- تهیه، جداسازی و شناسایی کمپلکس ها با پیریدین ۲-کربالدهید اکسیم
۲۹	۱-۶-۲- تهیه، جداسازی و شناسایی
	$\{Ti_2-\mu-O-\mu-(orto-NC_5H_4CH=NO)_2[OCH(CH_3)_2]\}$ (ترکیب ۳)
۲۹	۱-۱-۶-۲ - تهیه و جداسازی (ترکیب ۳)
۲۹	۲-۱-۶-۲- شناسایی (ترکیب ۳)
۳۰	۲-۶-۲ - تهیه ، جداسازی و شناسایی $Nb(OEt)_4(ONC_6H_5N)$ (ترکیب ۴)
۳۰	۱-۲-۶-۲- تهیه و جداسازی (ترکیب ۴)
۳۰	۲-۲-۶-۲- شناسایی (ترکیب ۴)

صفحه	عنوان
۳۱	۳-۶-۲ - تهیه، جداسازی و شناسایی $Ti(OEt)_3(ONC_6H_5N)$ (ترکیب ۵)
۳۱	۳-۶-۲-۱ - تهیه و جداسازی (ترکیب ۵)
۳۱	۳-۶-۲-۲ - شناسایی (ترکیب ۵)
۳۲	۴-۶-۲ - تهیه، جداسازی و شناسایی $Al(O^iPr)_2(ONC_6H_5N)$ (ترکیب ۶)
۳۲	۴-۶-۲-۱ - تهیه و جداسازی (ترکیب ۶)
۳۲	۴-۶-۲-۲ - شناسایی (ترکیب ۶)
۳۳	۷-۲ - تهیه، جداسازی و شناسایی الکوآکسیدها به روش جانشیننی الکل با ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل
۳۳	۱-۷-۲ - تهیه، جداسازی و شناسایی $Ti(OEt)_{4-n}[OCH_2C_6H_4C(CH_3)_3]_n$
	(ترکیبات 7: n=1 , 8: n=2 , 9: n=3)
۳۳	۱-۱-۷-۲ - تهیه و جداسازی ترکیبات (۷-۹)
۳۴	۲-۱-۷-۲ - شناسایی ترکیبات (۷-۹)
۳۵	۲-۷-۲ - تهیه، جداسازی و شناسایی $Al(O^iPr)_{3-n}[OCH_2C_6H_4C(CH_3)_3]_n$
	(ترکیبات 10: n=1 , 11: n=2)
۳۵	۲-۷-۲-۱ - تهیه و جداسازی ترکیبات ۱۱ و ۱۰
۳۶	۲-۷-۲-۲ - شناسایی ترکیبات ۱۱ و ۱۰
۳۷	۳-۷-۲ - تهیه و جداسازی $Nb(OEt)_{5-n}[OCH_2C_6H_4C(CH_3)_3]_n$

(ترکیبات 12: n=1 , 13: n=2 , 14: n=3 , 15: n=4)

۳۷ ۱-۳-۷-۲- تهیه و جداسازی ترکیبات (۱۲-۱۵)

۳۷ ۲-۳-۷-۲- شناسایی ترکیبات (۱۲-۱۵)

فصل سوم - نتایج و بحث

۳۹ ۱-۳- شناسایی کمپلکس های تهیه شده با لیگاند کی لیت ساز پیریدین ۲- کاربالدهید اکسیم

۳۹ ۱-۱-۳- شناسایی الکوآکسید $\{Ti_2-\mu-O-\mu-(ortho-NC_5H_4CH=NO)_2[OCH(CH_3)_2]\}$

۴۳ ۱-۲- شناسایی الکوآکسید $Nb(OEt)_4(ONC_6H_5N)$ (ترکیب ۴)

۴۶ ۳-۱-۳- شناسایی الکوآکسید $Ti(OEt)_3(ONC_6H_5N)$ (ترکیب ۵)

۴۹ ۱-۳-۴- شناسایی الکوآکسید $Al(O^iPr)_2(ONC_6H_5N)$ (ترکیب ۶)

۵۳ ۲-۳- شناسایی کمپلکس های تهیه شده با ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل

۵۳ ۱-۲-۳- شناسایی $Ti(OCH_2CH_3)_{4-n} [OCH_2C_6H_4C(CH_3)_3]_n$ ترکیبات ۷-۹

۵۳ 1H NMR : ۱-۱-۲-۳

۵۸ ^{13}C NMR : ۲-۱-۲-۳

۶۱ ۳-۱-۲-۳ : ساختار الکوآکسیدهای ۷، ۸ و ۹

۶۳ ۲-۲-۳- شناسایی $Al[OCH(CH_3)_2]_{3-n}[OCH_2C_6H_4C(CH_3)_3]_n$

n=1(10) ; n= 2(11)

صفحه	عنوان
۶۴	^{27}Al NMR - ۱-۲-۲-۳
۶۵	^1H NMR - ۲-۲-۲-۳
۶۷	^{13}C NMR - ۳-۲-۲-۳
۶۹	$\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_{3-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$ ساختار الکوآکسیدهای -۴-۲-۲-۳
۷۰	$(n=1-4) \text{Nb}(\text{OEt})_{5-n} [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$ شناسایی - ۳-۲-۳
۷۱	^{93}Nb NMR - ۱-۳-۲-۳
۷۲	^1H NMR - ۲-۳-۲-۳
۷۷	^{13}C NMR - ۳-۳-۲-۳
۸۰	$(n=1-4) \text{Nb}(\text{OEt})_{5-n} [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$ ترکیبات برای پیشنهادی ساختار های -۴-۳-۲-۳
۸۵	آینده نگری
	پیوست ۱ - ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{93}Nb NMR
۹۸	مراجع
	چکیده انگلیسی

شکل	صفحه
-----	------

فصل اول - مقدمه

- شکل ۱-۱ - نحوه اتصال اکسیمها به فلزات ۸
- شکل ۱-۲ - ساختارهای آلومینیم ایزوپروپوکسید ۱۴
- شکل ۱-۳ - ساختار ترکیب $Ti[2,2\text{'-ethylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol)}]Br_2$ ۱۶
- شکل ۱-۴ - ساختار ترکیب $[(\eta^5-C_5H_5)Ti\{CH_3C(O)CHC-(NCH_2CH_2O)CH_3\}Cl]$ ۱۷
- شکل ۱-۵ - ساختار ترکیب $Ti(C_6H_9NO)_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ ۱۸
- شکل ۱-۶ - ساختار ترکیب $[Nb_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ ۱۹
- شکل ۱-۷ - ساختار ترکیب $\{Nb(\mu-OEt)[OCH_2C(CH_3)_3]_4\}_2$ ۱۹
- شکل ۱-۸ - ساختار ترکیب $Di-\mu\text{-ethoxy-bis-[di-ethoxy(8-quinolinato)titaninum (IV)]}$ ۲۰
- شکل ۱-۹ - ساختار $tris(8\text{-quinolinato})\text{oxonibium (V). dichloromethane}$ ۲۱
- شکل ۱-۱۰ - نحوه کئوردینه شدن لیگاند پیریدین ۲-کربالدهید اکسیم به فلزات ۲۲
- شکل ۱-۱۱ - ساختار $Ti_2(O^iPr)_4(L)_4$ ۲۳
- شکل ۱-۱۲ - ساختار کمپلکس $[Co(L)_2(phen)] Cl.2H_2O$ ۲۳

فصل سوم - نتایج و بحث

- شکل ۳-۱ - طیف 1H NMR ترکیب ۳ در $CDCl_3$ ۳۹

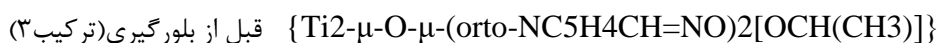
شکل	صفحه
شکل ۳-۲- ساختار بلوری ترکیب ۳	۴۰
شکل ۳-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴	۴۳
شکل ۳-۴- ساختارهای پیشنهادی ترکیب $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ (۴) بانویوم ۵ و ۶ کوئوردینه	۴۵
شکل ۳-۵- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ، در CDCl_3 (۵)	۴۷
شکل ۳-۶- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ، در CDCl_3 (۵)	۴۸
شکل ۳-۷ - ساختارهای پیشنهادی ترکیب $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ (۵)	۴۹
شکل ۳-۸- طیف $^{27}\text{Al NMR}$ ترکیب $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ، در CDCl_3 (۶)	۵۰
شکل ۳-۹- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ، در CDCl_3 (۶)	۵۰
شکل ۳-۱۰ - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ، در CDCl_3 (۶)	۵۱
شکل ۳-۱۱- ساختارهای پیشنهادی ترکیب $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$	۵۲
شکل ۳-۱۲- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (۷)	۵۵
شکل ۳-۱۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (۸)	۵۶
شکل ۳-۱۴- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (۹)	۵۶
شکل ۳-۱۵- طیف $^1\text{H NMR}$ ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل	۵۷
شکل ۳-۱۶- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (۷)	۵۹
شکل ۳-۱۷- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (۸)	۵۹

شکل	صفحه
شکل ۳-۱۸ - طیف ^{13}C NMR ترکیب (۹)	۶۰
شکل ۳-۱۹ - طیف ^{13}C NMR ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل	۶۰
شکل ۳-۲۰ - ساختار پیشنهادی (ترکیب ۷) $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$	۶۱
شکل ۳-۲۱ - ساختارهای پیشنهادی (ترکیب ۸) $\text{Ti}(\text{OEt})_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	۶۲
شکل ۳-۲۲ - ساختارهای پیشنهادی (ترکیب ۹) $\text{Ti}(\text{OEt}) [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$	۶۳
شکل ۳-۲۳ - طیف های ^{27}Al NMR ترکیب ۱۰ $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$	۶۴
شکل ۳-۲۴ - طیف های ^{27}Al NMR ترکیب ۱۱ $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}] [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	۶۵
شکل ۳-۲۵ - طیف ^1H NMR ترکیب ۱۰	۶۶
شکل ۳-۲۶ - طیف ^1H NMR ترکیب ۱۱	۶۷
شکل ۳-۲۷ - طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۰	۶۸
شکل ۳-۲۸ - ساختار پیشنهادی $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$	۶۹
شکل ۳-۲۹ - ساختار پیشنهادی $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}][\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	۷۰
شکل ۳-۳۰ - طیف های ^{93}Nb NMR ترکیب ۱۲ $\text{Nb}(\text{OEt})_4[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$	۷۲
شکل ۳-۳۱ - طیف های ^{93}Nb NMR ترکیب ۱۴ $\text{Nb}(\text{OEt})_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$	۷۲
شکل ۳-۳۲ - طیف ^1H NMR ترکیب ۱۲ $\text{Nb}(\text{OEt})_4[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$	۷۴
شکل ۳-۳۳ - طیف ^1H NMR ترکیب ۱۳ $\text{Nb}(\text{OEt})_3[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	۷۵

- شکل ۳-۳۴ - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۴ $\text{Nb(OEt)}_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ ۷۵
- شکل ۳-۳۵ - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۵ $\text{Nb(OEt)}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$ ۷۶
- شکل ۳-۳۶ - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۲ $\text{Nb(OEt)}_4[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ۷۸
- شکل ۳-۳۷ - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۳ $\text{Nb(OEt)}_3[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ۷۹
- شکل ۳-۳۸ - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۴ $\text{Nb(OEt)}_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ ۷۹
- شکل ۳-۳۹ - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۵ $\text{Nb(OEt)}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$ ۸۰
- شکل ۳-۴۰ - ساختار پیشنهادی ترکیب ۱۲ با ۵ کئوردینه ۸۱
- شکل ۳-۴۱ - ساختارهای پیشنهادی برای ترکیب ۱۲ با ۶ کئوردینه ۸۱
- شکل ۳-۴۲ - ساختارهای پیشنهادی ترکیب ۱۳ ۸۲
- شکل ۳-۴۳ - ساختارهای پیشنهادی ترکیب ۱۴ ۸۳
- شکل ۳-۴۴ - ساختار پیشنهادی ترکیب ۱۵ ۸۴

پیوست

- شکل (۱) - طیف $^1\text{H NMR}$ پیریدین ۲ - کربالدهیداکسیم ۸۵
- شکل (۲) - طیف $^1\text{H NMR}$ محلول شامل ترکیب ۸۵



- شکل (۳)-طیف $^1\text{H NMR}$ ۸۶
- { $\text{Ti}_2\text{-}\mu\text{-O-}\mu\text{-(ortho-NC}_5\text{H}_4\text{CH=NO)}_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)]$ } بعد از بلورگیری ترکیب (۳)
- شکل (۴) طیف $^{93}\text{Nb NMR}$ $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ترکیب (۴) ۸۷
- شکل (۵) طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ترکیب (۴) ۸۷
- شکل (۶) طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ترکیب (۴) ۸۸
- شکل (۷). طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب نیوبیم پنتا اتوکسید ۸۹
- شکل (۸). طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب تیتانیم اتوکسید ۹۰
- شکل (۹)-طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ترکیب (۶) ۹۰
- شکل (۱۰) - طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Ti}(\text{OEt})_3[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ترکیب (۷) ۹۱
- شکل (۱۱) - طیف $^{13}\text{C NMR}$ $\text{Ti}(\text{OEt})_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ترکیب (۸) ۹۱
- شکل (۱۲) طیف $^{13}\text{C NMR}$ $\text{Ti}(\text{OEt}) [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ ترکیب (۹) ۹۲
- شکل (۱۳) طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ترکیب (۱۰) ۹۲
- شکل (۱۴) طیف $^{13}\text{C NMR}$ $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}] [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ترکیب (۱۰) ۹۳
- شکل (۱۵) طیف های $^{93}\text{Nb NMR}$ $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ ترکیب (۱۳) ۹۳
- شکل (۱۶) طیف های $^{93}\text{Nb NMR}$ $\text{Nb}(\text{OEt}) (\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ ترکیب (۱۵) ۹۴
- شکل (۱۷) طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Nb}(\text{OEt})_4[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ترکیب (۱۲) ۹۴

شکل	صفحه
شکل (۱۸) طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Nb(OEt) [OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3\text{)}_3\text{]}_4$ ترکیب (۱۵).....	۹۵
شکل (۱۹) طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Nb(OEt)}_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3\text{)}_3\text{]}_3$ ترکیب (۱۵).....	۹۵
شکل (۲۰) طیف $^1\text{H NMR}$ فن-دی-اون اکسیم	۹۶

فهرست جداول

جدول	صفحه
فصل اول مقدمه	
جدول ۱-۱- درجه تجمع مولکولی، ساختار هندسی و درجه کنوردیناسیون	۴
پیشنهادی برای الکوآکسیدهای فلزی	
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری	
جدول ۱-۳- داده‌های بلوری ترکیب ۳	۴۱
جدول ۲-۳- طول (\AA) و زاویه ($^\circ$) برخی از پیوندهای ترکیب ۳.....	۴۱
جدول ۳-۳- مقایسه داده های $^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{ppm}$) ترکیبات	۵۴
$\text{ROH, Ti(OEt)}_{4-n}(\text{OR})_n, \text{Ti(OEt)}_4 \quad n=1(7), 2(8), 3(9)$	
جدول ۴-۳- مقایسه داده های $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{ppm}$) ترکیبات.....	۵۸
$\text{ROH, Ti(OEt)}_{4-n}(\text{OR})_n \quad : n=1(7), 2(8), 3(9)$	

صفحه	جدول
۶۴	جدول ۳-۵ - مقایسه نتایج طیف های ^{27}Al NMR ترکیبهای $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$
۷۱	جدول ۳-۶ - داده های ^{93}Nb NMR ترکیبات $\text{Nb}(\text{OEt})_{5-n} [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$ $(n=1-4)$
۷۳	جدول ۳-۷ - مقایسه داده های $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{ppm}$) ترکیبات $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ $\text{Nb}(\text{OEt})_{5-n} [\text{OR}]_n$ و ۱۴، ۱۳، ۱۲ و ۱۵ به همراه الکل ROH
۷۷	جدول ۳-۸ - مقایسه داده های $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{ppm}$) ترکیبات $\text{Nb}(\text{OEt})_{5-n} [\text{OR}]_n$ به همراه الکل ROH

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱- تاریخچه و تعریف

اولین الکوآکسیدهای شناخته شده، الکوآکسیدهای عناصر بور و سیلیکون میباشد که در سال ۱۸۴۶ تهیه شده است، ولی در سالهای ۱۹۵۰ بود که پیشرفت سریع در زمینه شیمی الکوآکسید رخ داد. تا این سالها، تنها الکوآکسیدهای تعداد کمی از عناصر شناسایی شده بودند، درحالیکه شیمی الکوآکسید تقریباً تمام عناصر فلزی و شبه فلزی، درطول بیست و پنج سال بعد از آن کشف گردید. یکی از مهمترین کشف ها در این زمینه تهیه تری الکوآکسید های آلومینیوم در قرن نوزدهم بوده است که اولین بار توسط ترایب^۱ و گلاستون^۲ در سال ۱۸۸۱ تهیه شده است. آنها از طریق واکنش آلومینیوم فلزی با اتانول، در حضور ید بعنوان کاتالیزور اولین تری الکوآکسید آلومینیوم را سنتز کردند [۱].

الکوآکسیدهای فلزی با فرمول عمومی $[M(OR)_x]_n$ نمایش داده می شود که M فلز با ظرفیت x، R گروه الکیل یا الکن و n درجه تجمع مولکولی می باشد.

برخلاف طبیعت یونی قابل ملاحظه پیوند $M^{+d} - O^{-d} - R$ که به دلیل الکترونگاتیوی زیاد اتم اکسیژن است، اغلب الکوآکسیدهای فلزی خاصیت کوالانس دارند که این خصوصیت براساس اثر القایی گروه الکیل که با شاخه دار شدن گروه افزایش می یابد، قابل توجیه است. برای مثال درمیان ایزومرهای بوتوکسید یک عنصر، مشتق ترشیو بوتوکسید، بیشتر ماهیت کوالانسی دارد. همچنین الکوآکسیدهای فلزی با تشکیل پلهای $M(\mu-OR)_M$ تمایل به الیگومریزه شدن دارند که منجر به افزایش عدد کئوردیناسیون اتم مرکزی می گردد [۲].

در مقایسه با گروههای ساده که به عنوان لیگاند به فلزها متصل می شوند، بیشتر لیگاندهایی که چند

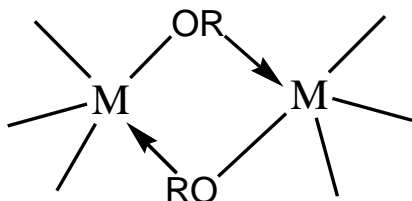
دندانه هستند، دارای ممانعت فضایی بوده و باعث کاهش درجه الیگومریزه شدن الکوآکسیدهای فلزی می شوند. بدلیل پایین بودن تعداد هسته های مرکزی در این نوع الکوآکسید ها، آنها از حلالیت و فراریت خوبی برخوردار می باشند و این دو عامل که خواص کلیدی برای الکوآکسیدها می باشند روشهای مناسبی را برای خالص سازی آنها فراهم کرده تا به عنوان پیش ماده مناسب برای تهیه اکسیدهای فلزی که اساس مواد سرامیکی هستند استفاده گردند.

۱-۲- خواص الکوآکسید های فلزی

۱-۲-۱- معرفی خواص ساختاری

خصوصیات فیزیکی الکوآکسید های فلزی، تا حدود زیادی تحت تاثیر اندازه و نوع گروه آلکیل، ظرفیت (X)، شعاع اتمی، استوکیومتری و درجه کوئوردیناسیون فلز است. با توجه به الکترونگاتیویته بالای اتم اکسیژن (۳/۵ در مقیاس پائولینگ) انتظار می رود که پیوند M-OR به مقدار قابل ملاحظه ای یونی باشد با این وجود اغلب الکوآکسیدها، حلالیت و فراریت خوبی در حلالهای آلی متداول دارند که این خاصیت از ویژگیهای ترکیبات کوالانس می باشد.

عوامل موثر در کاهش قطبیت پیوند فلز و اکسیژن عبارتند از: (۱) اثر القایی گروههای R بر اتم اکسیژن (با افزایش شاخه دار شدن زنجیر الکیل زیادتر می شود) (۲) پیوند π اربیتال p اتم اکسیژن و d فلز (فلزات واسطه آغازین) (۳) تشکیل الیگومر از طریق پلهای الکوآکسو به صورت شکل زیر:



تمایل اخیر که منجر به الیگومریزه شدن می شود در تمام الکوآکسیدهای فلزی وجود دارد [۱۷-۳].

انتظار می رود که میزان تجمع (n) با بزرگ شدن گروه الکیل کاهش یابد که مربوط به عوامل فضایی و اثر الکترون دهنده گی گروه الکیل است. نتایج نشان می دهد که میزان تجمع (n) برای یک استوکیومتری مناسب به عوامل زیر بستگی دارد :

۱- تعداد الکترونهای d فلز در عناصر واسطه و بار فلز در عناصر اصلی که هرچه کمبود الکترون فلز بیشتر باشد، تجمع زیادتر می شود. ۲- اندازه یون فلزمرکزی که با افزایش اندازه اتم فلزی با تشکیل پل الکوئوسو میزان تجمع بیشتر می شود. ۳- اثرات فضایی استخلاف های الکیل که با افزایش ممانعت فضایی، تجمع کمتر شده و در تعیین نهایی میزان تجمع، مهمتر از ماهیت الکترونی استخلاف ها می باشد.

حلالیت و فراریت کم و غیر عادی اغلب متوکسیدهای فلزی ناشی از مجموع این عوامل وعلاوه برآن، انرژی شبکه زیاد الیگومرهاست که علت آن اندازه کوچک گروه های متیل در سطح خارجی مولکول است. ساختار الکوآکسیدهای جور هسته مدت طولانی مورد توجه بوده است ودر سال ۱۹۸۵، مدت ها قبل از آنکه تکنیک بلورشناسی اشعه X متداول شود برادلی^۱ [۱۸] براساس اطلاعات وزن مولکولی، آنتالپی و آنتروپی یک تئوری ساختاری برای الکوآکسیدهای فلزی $M(OR)_x$ پیشنهاد کرد. براساس این تئوری عموماً ساختار برگزیده آن است که به فلز اجازه می دهد تا به درجه کوئوردیناسیون و ساختار هندسی مناسب برسد درحالیکه دارای حداقل میزان الیگومرشدن از طریق تشکیل پلهای الکوئوسو (μ_2 و μ_3) باشد و چون درجه کوئوردیناسیون اتم اکسیژن نمی تواند بیشتر از ۴ باشد، بنابراین می توان فرض کرد که درجه الیگومر شدن تنها براساس شیمی فضایی اتم فلزمرکزی باشد. برادلی^۱ سعی کرد میزان تجمع مولکولی برای الکوآکسید های فلزات و شبه فلزات را براساس عدد اکسایش، درجه کوئوردیناسیون و ساختارهای هندسی مختلف پیش بینی کند(جدول ۱-۱).

۱-Bradley

Metal alkoxides M(OR) _x	Coordination number of M	Stereochemistry of M	Minimum degree of association
MOR	2	OMO = 180°	2
	2	OMO = 120°	3
	3	Pyramidal	4
M(OR) ₂	3	Planar One OMO = 90°	2
	3	Planar. OMO = 120°	3
	4	Tetrahedral	3
	4	Planar	4
	6	Octahedral	Infinite three-dimensional polymer
M(OR) ₃	4	Tetrahedral	2
	4	Planar	2
	4 and 6	Tetrahedral and octahedral	4
M(OR) ₄	6	Octahedral	8
	5	Trigonal bipyramidal	2
	6	Octahedral	3
	8	Cubic	4
M(OR) ₅	6	Octahedral	2
	8	Cubic	4
M(OR) ₆	8	Cubic	2

جدول ۱-۱- درجه تجمع مولکولی، ساختار هندسی و درجه کثوردیناسیون پیشنهادی برای الکواکسیدهای فلزی [۱۸].

عوامل اصلی که باعث پذیرش یک ساختار نسبت به ساختار های دیگر می گردد عبارتند از:

۱- فرمول تجربی M(OR)_x ۲- اندازه و درجه اکسایش اتمهای فلزی ۳- ممانعت فضایی

گروه الکیل ۴- آرایش الکترونی (dⁿ) فلزات واسطه که منجر به اثرات قابل توجه میدان لیگاند و یا

پیوند فلز-فلز می گردد [۱۹].

۱-۲-۲- فراریت و تجمع مولکولی الکواکسیدهای فلزی

تجمع مولکولی در حلالهای غیر قطبی و فراریت الکواکسید های فلزی، عموماً به ماهیت و اندازه اتم فلز مرکزی، اثرات القایی و ممانعت فضایی گروههای الکوکسو بستگی دارد. به عنوان مثال در یک گروه، با افزایش اندازه اتمی تجمع مولکولی افزایش یافته و فراریت کاهش می یابد و یا در یکسری از الکواکسید های همولوگ منومری، با افزایش طول زنجیر الکیل، فراریت کاهش می یابد درحالیکه در یکسری ایزومر، شاخه دار شدن گروه الکیل منجر به افزایش فراریت می شود که ناشی از تاثیر شکل مولکول بر نیروهای درون مولکولی است.

۱-۲-۳- شناسایی الکوآکسیدهای فلزی

بجز چند مورد استثنایی، تا اواسط سال های ۱۹۸۰، گزارش های سیستماتیک ساختار الکوآکسیدهای فلزی [۲۱، ۲۰، ۸-۳]، محدود به مطالعه تجمع مولکولی، فراربت، واکنش پذیری، طیف سنجی و خصوصیات مغناطیسی بود. از اوایل سالهای ۱۹۸۰، مطالعات ساختاری تک بلور الکوآکسید های فلزی با پراش اشعه X افزایش یافت. اگرچه این تکنیک در مراحل ابتدایی، مشکلات فراوانی به همراه داشت، اما پیشرفت های زیاد در زمینه پراش اشعه X، منجر به تعیین ساختار بسیاری از الکوآکسیدها گردید. در مورد ترکیبات مایع که تعیین ساختار آنها به وسیله این روش امکان پذیر نیست استفاده از روش های مطالعاتی دیگر از جمله تکنیک NMR هسته های فلزی مناسب می باشد.

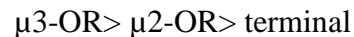
۱-۲-۳-۱- طیف سنجی مادون قرمز

در طیف سنجی مادون قرمز، مشاهده ماهیت نوارهای ارتعاشی کششی (C-O, M-O) گروههای الکوآکسی، برای تایید تشابه الکوآکسید های فلزی بکار می رود. به علت ساختار پیچیده و تقارن مولکولی غالباً کم الکوآکسید های فلزی، نسبت دادن انواع مختلف نوارهای M-O، مشکل می باشد و عموماً تکنیک طیف سنجی مادون قرمز در تعیین ساختار این ترکیبات، کارایی زیادی ندارد.

۱-۲-۳-۲- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته

این تکنیک به طور موفقیت آمیزی برای مشخص کردن ساختار الکوآکسیدهای فلزی به کار می رود. مطالعات اولیه شامل $^1\text{H-NMR}$ بوده است البته الکوآکسیدهای فلزی با $^{13}\text{C NMR}$ و NMR هسته های فلزی [۱۳-۱۰، ۶، ۵] نیز مورد مطالعه قرار گرفته اند.

یکی از نکات مهم در مورد ارتباط بین جابجایی شیمیایی NMR و نحوه اتصال لیگاند این مطلب است که جابجایی شیمیایی به میدان پایین (نسبت به TMS) ترتیب زیر را دنبال می کند :



۱-۲-۳- طیف سنجی جرمی

طیف سنجی جرمی یک روش مفید برای تعیین تجمع مولکولی الکوآکسیدهای فلزی است، بجز مواردی که ترکیبات وزن مولکولی بالا و فراریت کم داشته باشند. جرم اصلی در تعیین وزن مولکولی ترکیب مهم است و در مواردی که داده های جرمی با تفکیک بالا بدست می آید می تواند دلیل موثقی در تایید فرمول مولکولی خاصی باشد. بررسی توزیع ایزوتوپی یون اصلی و همچنین الگوی قطعه قطعه شدن مولکول، اطلاعات باارزشی در مورد نوع و تعداد لیگاندهای متصل شده به مراکز فلزی، در اختیار ما قرار می دهد.

۱-۲-۴- خصوصیات شیمیایی الکوآکسید های فلزی

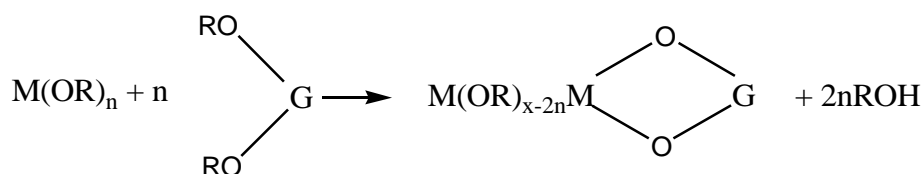
پیوند فلز با اکسیژن در فلزات و شبه فلزات $[M(\text{OR})_x]_n$ به صورت قطبی می باشد که به علت الکترونگاتیویته زیاد اتم اکسیژن است. در نتیجه اتمهای فلز نه تنها به علت بار مثبت، بلکه به علت داشتن اربیتالهای خالی با انرژی مناسب که می توانند الکترون بپذیرند، مستعد حمله نوکلئوفیلی می باشند. علاوه بر آن اتمهای اکسیژن آماده حمله نوکلئوفیلی می باشند بدین ترتیب اثر مشترک این دو پدیده، الکوآکسیدهای فلزی را به ترکیبات بسیار واکنش پذیری در میان ترکیبات فلزی آلی تبدیل می کند.

الکوآکسیدهای فلزی تقریباً با طیف وسیعی از واکنشگرهای هیدروکسیلی مثل آب [۱۳، ۳]، الکل [۸-۳]، الکانول آمین ها [۲۲، ۲۳]، کربوکسیلیک اسیدها [۲۴]، بتا دی کتونها و بتا کتواسترها [۲۵، ۲۶]، ایمینها [۲۷، ۲۸]، اکسیم ها [۲۹]، گلیکولها [۴، ۲۷] واکنش داده و مشتقات جور هسته و ناجور هسته مختلف در حالت های کئوردیناسیون و ساختار هندسی جدید، تولید می کند.

از آنجا که گروههای اتری و آمینی و اکسیمی اهمیت ویژه ای در پایداری الکوآکسیدها دارند. بنابراین در این مبحث فقط چند واکنش الکوآکسیدها که با ترکیبات مذکور انجام شده و منجر به پایداری آنها می گردد بررسی می شود.

۱-۲-۴-۱- واکنش با گلیکولها

گلیکولها، دی هیدروکسی الکل ها هستند که به اندازه کافی فعال بوده و در واکنش با الکوآکسید های فلزی شرکت کرده تشکیل گلیکولاتها و یا مخلوط مشتقات گلیکولات الکوآکسید را می دهند. مقاومت گلیکولاتها در برابر هیدرولیز بیشتر به دلیل تمایل به تشکیل ترکیبات پلیمری در مقایسه با الکوآکسیدهای مشابه آنها می باشد [۳۰]. (واکنش ۱-۱)

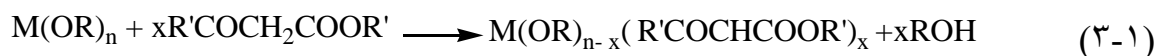
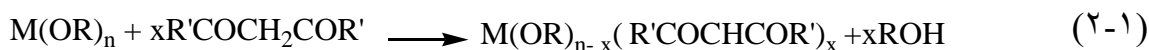


واکنش (۱-۱) (G گروههای الکیل یا الکن می باشد)

این واکنش گرمازا است و با خارج کردن الکل ایجاد شده مشتقات گلیکولات حاصل می گردد.

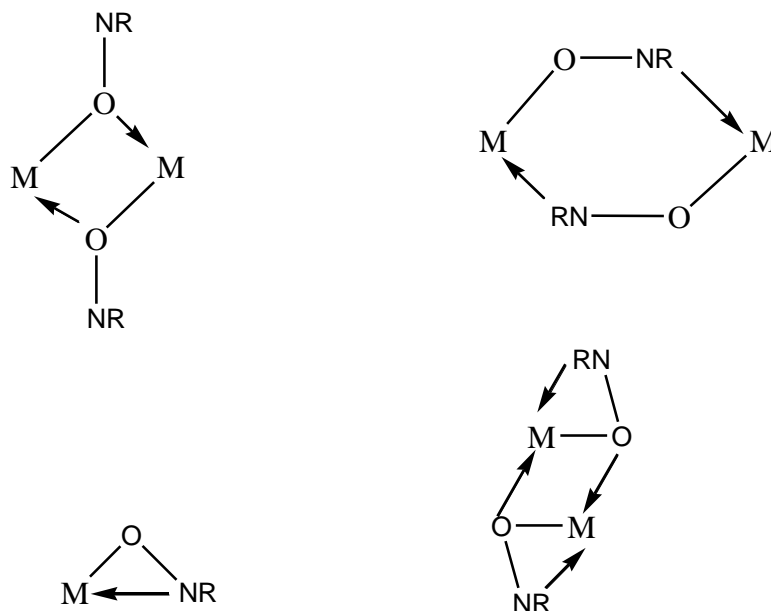
۱-۲-۴-۲- واکنش با بتادی کتونها و بتاکتواسترها:

فرم انولی بتا دی کتونها و بتاکتواسترها باعث می شود که گروه های هیدروکسی آنها فعال شده و به راحتی با الکوآکسیدهای فلزی واکنش دهند. این واکنش به صورت واکنش ۱-۲ و ۱-۳ نمایش داده می شود [۳۱]:



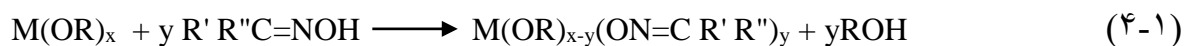
۱-۲-۴-۳- واکنش با اکسیم ها و هیدروکسیل آمین ها

گروههای اکسیم $>C=N-OH$ به عنوان مشتقات اکسی ایمین ها هستند که دارای خاصیت بازی از طریق نیتروژن و خاصیت اسیدی از طریق گروه هیدروکسی هستند. این ترکیبات از طریق اکسیژن به تنهایی و همچنین اکسیژن و نیتروژن دارای خاصیت کوئوردینه کردن هستند که در شکل زیر نشان داده شده است .



شکل (۱-۱) نحوه اتصال اکسیمها به فلزات

واکنش الکوآکسیدهای فلزی با اکسیم ها منجر به ایجاد مشتقات اکسیمات مختلفی شده است واکنش (۴-۱). که فلز می تواند تیتانیوم [۳۲-۳۴]، زیرکونیم [۳۵]، نیوبیم [۳۶-۳۷]، آلومینیوم [۳۸]، سیلیکون [۳۲]، ژرمانیوم [۳۲]، آرسنیک [۳۹]،.... و گروه R می تواند اتیل و ایزوپروپیل باشد.



$R' = H, alkyl, aryl$

$R'' = alkyl, aryl$

۱-۳-۳- روشهای تهیه الکوآکسیدها

به طور کلی الکوآکسیدهای جورهسته را می‌توان با چندین روش سنتز کرد.

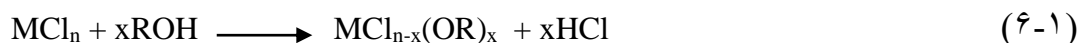
۱-۳-۱- از واکنش مستقیم فلزات با الکلها:

ساده‌ترین روش، واکنش مستقیم فلزها با الکلها است که در مورد الکل‌های با ویژگی اسیدی بالا مثل متانول یا اتانول و فلزهای الکتروپوزیتو مثل سدیم یا پتاسیم سریع و برای فلزهای با فعالیت کمتر مثل آلومینیم و بریلیم کند می‌باشد و نیاز به یک کاتالیزگر مثل ید یا کلرید جیوه (II) دارد [۴۰].



۱-۳-۲- واکنش هالید فلزات با الکلها:

روش دیگر واکنش هالید فلزها با الکلها می‌باشد. هالیدهای فلزی به صورت گسترده‌ای به عنوان ماده‌ی اولیه برای تهیه گستره وسیعی از الکوآکسیدهای فلزی استفاده می‌شود. این روش به شکل معمول برای عنصرهای الکترون‌گاتیو مثل بور، سیلیکون و فسفر و فلزهایی مثل نیوبیم، تانتالم، تیتانیم و زیرکونیم استفاده می‌شود. البته در این روش در صورت پایین بودن الکترون‌گاتیوی، به منظور افزایش بازده، استفاده از یک باز مثل آمونیاک یا پیریدین، برای به تله انداختن هالواسید آزاد شده الزامی است [۴۱].



۱-۳-۳- واکنش هیدروآکسیدها و اکسیدهای فلزی با الکلها

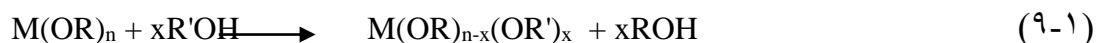
روش سوم واکنش هیدروآکسیدها و اکسیدهای فلزی با الکلهاست که در آن هیدروآکسید و اکسیدهای غیر فلزی به عنوان اکسی‌اسیدها رفتار کرده و در واکنش با الکلها تولید آب و الکوآکسید می‌کنند [۴۰].

که به منظور فراهم کردن بازده بالای فراورده، آب با تشکیل آزنوتروپ دوتایی با حلال‌های آلی از واکنش خارج می‌شود.



۱-۳-۴- جابجایی الکلها

روش چهارم جابجایی الکلها است که برای تهیه آلكوكسيدهای با زنجیر بلندتر از آلكوكسيدهای با زنجیر کوتاه استفاده می‌شود. بازده واکنش در این روش به عامل‌های گوناگونی همچون توانایی جابجایی گروه‌های آلكوكسید، عامل‌های فضایی و سهولت خارج‌سازی الکل آزاد شده بستگی دارد [۴۰]



۱-۳-۵- واکنش ترانس استریفیکاسیون

روش بعدی واکنش ترانس استریفیکاسیون است که از واکنش استر و آلكوكسید برای تهیه آلكوكسید جدید بهره گرفته می‌شود. در این روش هم به منظور افزایش بازده، باید استر ایجاد شده را از واکنش خارج کرد [۴۰].



۱-۳-۶- واکنش دی آلکیل آمیدهای فلزی با الکلها

روش ششم واکنش دی آلکیل آمیدهای فلزی با الکلها است که جهت تهیه آلکوکسیدهایی که فلز مرکزی تمایل بیشتری برای جذب اکسیژن نسبت به نیتروژن دارد استفاده می شود. مزیت این روش، فراربت دی آلکیل آمید تولید شده است که براحتی از سیستم خارج می شود [۴۰، ۴۲].



۱-۳-۷- روش الکتروشیمیایی

روش آخر، روش الکتروشیمیایی است که شامل واکنش های یونش الکترودی الکلها و فلزهای قطبیده شده در آند، در حضور یک افزودنی هدایتگر الکترون است [۴۰]. این روش برای فلزهای با الکتروپوزتیویته کم مناسب است و افزون بر سادگی روش و بازده بالا، عدم نیاز به خالص سازی ترکیب، یکی از بزرگترین برتری های این روش می باشد، زیرا فراورده ی جانبی در این واکنش فقط گاز هیدروژن است.

۱-۴- کاربرد الکوآکسید های فلزی

اساس و پایه کاربرد آلکوکسیدهای فلزی به فعالیت شیمیایی، فراربت و حلالیت آنها در حلال های آلی بستگی دارد. فعالیت شیمیایی آلکوکسیدهای فلزی در کاربردهای کاتالیستی آنها آشکار می شود، در حالی که فراربت و حلالیت این ترکیبها، به خصوص در حلال های آلی، استفاده از آنها را به عنوان پیش ماده جهت تهیه ی لایه های نازک اکسیدهای فلزی خالص، با فن های انباشت بخارات شیمیایی (MOCVD)، پاشش و تبخیر لحظه ای (Spray Coating) و یا فرایند سل-ژل جذاب تر می سازد. آلکوکسیدهای فلزی به صورت هموژن در واکنش های بسیاری، مثل پلیمر شدن آلکنها و آلکینها،

اکسایش نامتقارن الکل‌های آللیک، آلکیل‌دار شدن آروماتیک‌ها و اکسایش ترکیب‌های آلی گوگرددار، به عنوان کاتالیزگر استفاده شده‌اند و در بیشتر موردها بسیار گزینشی عمل می‌کنند [۴۳]. از دیگر کاربردهای آلکوکسیدهای فلزی می‌توان به تهیه پوشش‌های ضد آب و ضد حریق اشاره نمود که کاربردهای بسیاری در صنایع گوناگون دارند [۴۴].

در اینجا چند مثال برای کاربرد های الکوآکسیدهای فلزی ذکر می‌گردد.

۱-۴-۱- انباشت اکسیدهای فلزی با روش انباشت بخارات شیمیایی (MOCVD)

در سالهای اخیر یک رشد سریع برای تهیه لایه های نازک اکسیدهای فلزی در صنعت الکترونیک صورت گرفته است. یکی از مزایای این روش، سرعت انباشت بر سطح وسیعی از زیر لایه میباشد. اساس این تکنیک تجزیه حرارتی پیش ماده های مولکولی فرار، برای تشکیل اکسیدهای فلزی بر سطح زیر لایه در دمای نسبتا پایین می باشد. الکوآکسیدهای فلزی به دلیل فراریت بالا و تجزیه حرارتی آسان به اکسیدهای فلزی خالص، به صورت گسترده ای در تکنیک MOCVD استفاده می شوند [۴۵].

۱-۴-۲- سرامیکها و شیشه ها

در سالهای اخیر، به کاربرد الکوآکسیدهای فلزی به عنوان پیش ماده در تهیه سرامیک های اکسیدی و بخصوص شیشه ها، توجه زیادی شده است. در تهیه این مواد از روش سل-ژل استفاده می شود، زیرا با این روش می توان اکسیدهای فلزی را دمای پایین تهیه کرد.

اخیرا، شرح مفصلی از روش سل - ژل توسط برینکر^۱ و شرر^۲ [۴۶] انتشار یافته است که مزایا و معایب این روش را با رجوع به کاربرد وسیع آن مورد بحث قرار داده است. اصولا روش سل -ژل شامل هیدرولیز کنترل شده الکوآکسید فلزی، در یک حلال آلی مناسب (قابل اختلاط با آب)، برای تشکیل یک ژل است

۱-Brinker

۲-Scherer

که با خارج کردن حلال از آن، ذرات اکسید جدا از هم باقی می ماند که می توانند متراکم شده و با حرارت به سرامیک و شیشه تبدیل شوند. اغلب الکوآکسید های فلزی بسیار سریع متحمل هیدرولیز می شوند که باید با افزایش مواد شیمیایی، سرعت آن را کنترل کرد. این افزودنی ها معمولا پلی ال ها، اسید های کربوکسیلیک یا بتا - دی کتونها می باشد.

روش سل - ژل در مورد الکوآکسیدهای فلزی غیر فرار که قابل استفاده در روش MOCVD نمی باشند و همچنین برای تهیه اکسیدهای فلزی که کنترل استوکیومتری آنها مهم می باشد، مناسب است [۴۷].

۱-۴-۳- الکوآکسیدهای فلزی به عنوان کاتالیزور

الکوآکسیدهای فلزی در محدوده وسیعی از واکنش های همگن به عنوان کاتالیزور کاربرد دارند که در برخی از آنها، درجه بالائی از فضا گزینی بدست آمده است. از جمله این واکنش ها می توان به موارد زیر اشاره نمود [۴۷]:

(۱) پلیمریزه شدن کاتالیزوری آلکین ها (۲) اپوکسایش بی تقارن الکل های آلیلی

(۳) سولفو اکسایش کاتالیزوری ترکیبات آلی گوگرد

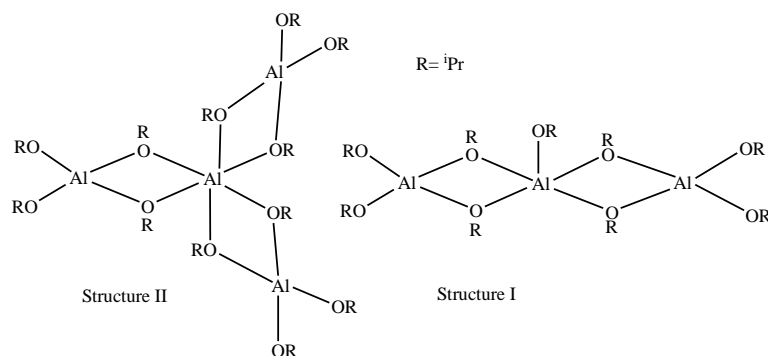
(۴) پلیمریزه شدن آلکن ها و آلکین ها با استفاده از کمپلکس های الکوآکسی فلزات واسطه

از سایر کاربردهای صنعتی الکوآکسیدهای فلزی به رنگ های مقاوم در برابر حرارت، پوششهای محافظ، عوامل ضد آب و عامل خشک کننده در رنگ ها و جوهرها، می توان اشاره کرد [۴۸].

از جمله کاربردهای دیگر این ترکیبات که در مقالات به آنها اشاره شده است، می توان پوشش عایق حرارتی سیمهای الکتریکی [۴۹]، عامل ایجاد اتصال عرضی دررزین های اپوکسی، چوبهای ضد حریق و چوب تزئینی ضد آب را عنوان کرد [۵۰].

۱-۵- الکوآکسیدهای آلومینیوم

آلومینیوم از اولین فلزهایی است که آلکوآکسیدهای آن مورد بررسی قرار گرفتند. ترایب^۱ و گلاستون^۲ در سال ۱۸۸۱ اولین تری آلکوآکسید آلومینیوم را از واکنش آلومینیوم با اتانول در حضور ید تهیه نمودند. از آن زمان تا کنون ترکیبات مختلفی از آلکوآکسیدهای آلومینیوم تهیه و به عنوان کاتالیزگر و پیش ماده در تهیه اکسیدهای فلزی استفاده شده‌اند. تهیه آلکوآکسید ناجورهسته $KAl(O^iPr)_4$ توسط مروین^۳ و بیرسین^۴ در سال ۱۹۲۹ انقلاب دیگری در شیمی آلکوآکسیدهای فلزی ایجاد نمود و زمینه را برای کاربرد آلکوآکسیدهای ناجورهسته به عنوان پیش ماده‌های تکی در تهیه اکسیدهای فلزی مرکب فراهم نمود. اگرچه فراریت آلکوآکسیدهای آلومینیوم بالا و تقطیرشان ساده است اما تمایل به الیگومریزه شدن در آن‌ها بسیار زیاد است به طوری که آلومینیوم ایزوپروپوکسید که در ابتدای تهیه و پس از تقطیر دارای آلومینیوم چهار و پنج کوئوردینه با درجه تجمع سه است (شکل ۱-۷، ساختار I)، به مرور زمان با افزایش درجه تجمع به چهار، تعدادی آلومینیوم شش کوئوردینه نیز در آن ایجاد شده و ترکیب بلوری می‌شود (شکل ۱-۷، ساختار II).



شکل (۱-۲) ساختارهای آلومینیوم ایزوپروپوکسید

۱ – Tribe

۲ – Gladston

۳ – Meerwein

۴ – Bersin

همین ساختار چهار یا شش کوئوردینه (به ترتیب چهار یا هشت وجهی) در دیگر آلکوکسیدهای جور یا ناجورهسته آلومینیم نیز دیده می‌شود.

نکته قابل توجه در مورد آلکوکسیدهای آلومینیم این است که علاوه بر فن‌های معمول در شناسایی ترکیبات فلزی-آلی به دلیل فراوانی ۱۰۰٪ آلومینیم با اسپین $\frac{5}{2}$ می‌توان از ^{27}Al NMR نیز در شناسایی آن‌ها استفاده کرد [۵۱]. لازم به ذکر است، در ترکیباتی که اکسیژن به طور مستقیم به آلومینیوم کوئوردینه می‌کند در حالت محلول، جابه جایی شیمیایی برای آلومینیوم شش کوئوردینه حدود ۱۰-۰ ppm، برای Al ۵ کوئوردینه ۴۰-۳۰ ppm و برای Al چهار کوئوردینه ۷۰-۶۰ ppm گزارش شده است [۵۲].

۱-۶- الکوآکسیدهای تیتانیم

از میان تترا الکوآکسیدهای تیتانیم، تترا اتوکسید و تترا متوکسید جامدات بلوری سفید رنگ هستند و باقی آنها اغلب مایعات بی رنگ یا زرد رنگ با نقاط جوش بالا می‌باشند. الکوآکسیدهای سبک تر سریعاً در برابر رطوبت هوا هیدرولیز می‌شوند اما مشتقات سنگین تر حساسیت کمتری نسبت به رطوبت هوا دارند.

نقطه های جوش و تجمع مولکولی الکوآکسیدهای تیتانیم با افزایش شاخه های جانبی گروه الکوآکسو کاهش می یابد و تجمع مولکولی متوکسیدهای تیتانیم به صورت تترامر گزارش شده است [۵۳]. الکوآکسیدهای تیتانیم می‌توانند با آب واکنش داده و از طریق فرایند سل - ژل منجر به تولید تیتانیم اکسید شوند .

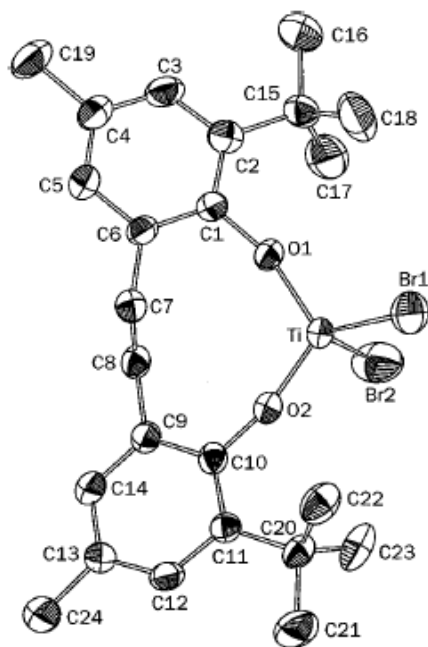
تیتانیم دارای دو ایزوتوپ فعال در NMR می‌باشد. یکی ^{47}Ti با فراوانی ۷/۳٪ و اسپین $\frac{5}{2}$ و دیگری ^{49}Ti با فراوانی ۵/۵٪ و اسپین $\frac{9}{2}$. به دلیل فراوانی اندک و ممان چهارقطبی که سبب پهن شدن سیگنال‌ها

می‌شود، بررسی NMR هسته تیتانیوم کمتر صورت پذیرفته است [۵۱]. بیشتر آلکوکسیدهای تیتانیوم مونومر هستند، بنابراین فراریت بالایی داشته و به سادگی قابل تقطیر می‌باشند. البته تمایل به رسیدن به عدد کوئوردیناسیون شش و ساختار هشت‌وجهی در آلکوکسیدهای تیتانیوم هم گزارش می‌شود [۵۱].

در این قسمت مثالهایی از ترکیبات مختلف الکوآکسید تیتانیوم بیان شده است:

همان طور که ذکر شد بیشتر الکوآکسیدهای تیتانیوم مونومر هستند، به عنوان مثال ترکیب $\text{Ti}[2,2'\text{-ethylenebis}(6\text{-tert-butyl-4-methylphenol})]\text{Br}_2$ یک ساختار چهاروجهی مونومر از تیتانیوم شکل (۱-۲) است، که در آن لیگاند $2,2'\text{-ethylenebis}(6\text{-tert-butyl-4-methylphenol})$ به عنوان لیگاند

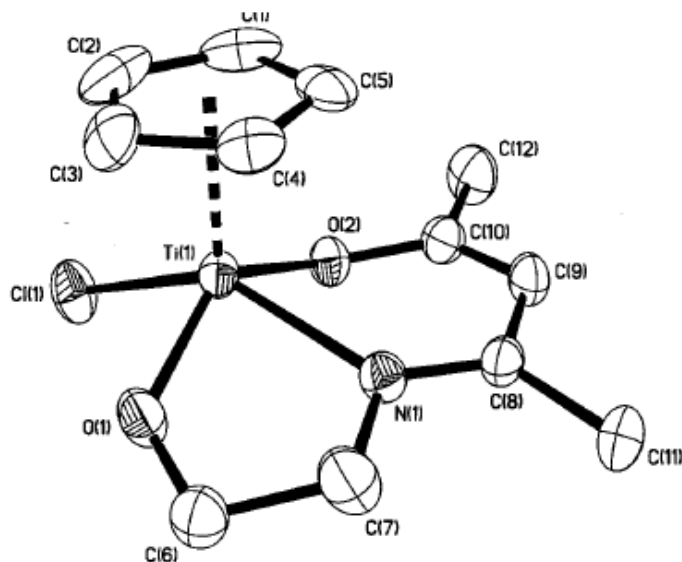
دو دندانه به تیتانیوم متصل شده است [۵۴].



شکل (۱-۳) ساختار ترکیب $\text{Ti}[2,2'\text{-ethylenebis}(6\text{-tert-butyl-4-methylphenol})]\text{Br}_2$

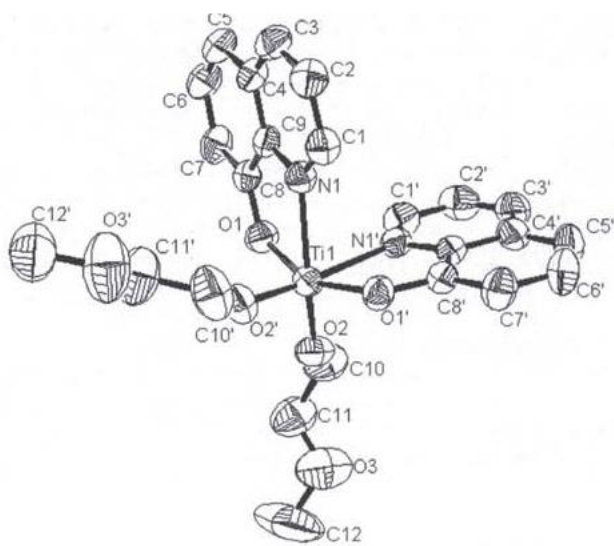
[۵۴].

ساختار مونومر در کمپلکس $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_3\}\text{Cl}]$ با تیتانیوم پنج کوئوردینه هم دیده شده است که در آن ترکیب ساختار هرم مربع القاعده دارد که حلقه C_5H_5 در راس هرم و اتم کلر و لیگاند سه دندانه کتو ایمینات در راسهای قاعده مربع هستند [۵۵].



شکل (۴-۱) ساختار ترکیب [۵۵]. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_3\}\text{Cl}]$.

همچنین ساختار مونومر در ترکیب $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ (شکل ۵-۱) مشاهده می شود، البته با تیتانیوم شش کوئوردینه که در آن تیتانیوم ساختار هشت وجهی انحراف یافته دارد و با دو اکسیژن فنولات و دو نیتروژن از دو لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین و دو اکسیژن از لیگاندهای متوکسی اتوکسید کوئوردینه شده است. در این ترکیب دو نیتروژن لیگاندهای کینولین با دو اکسیژن لیگاندهای متوکسی اتوکسی در موقعیت ترانس هستند [۵۶].



شکل (۵-۱) ترکیب [۵۶] $Ti(C_6H_9NO)_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$

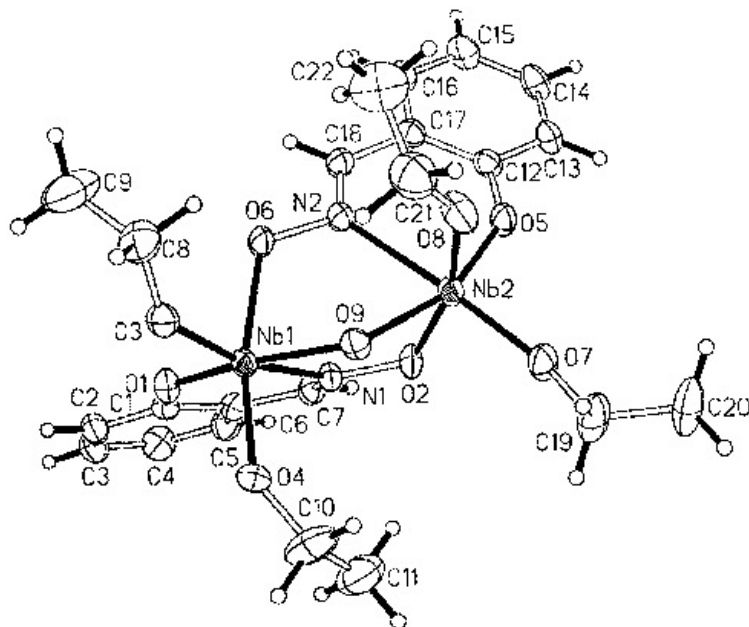
۷-۱- الکوآکسیدهای نیوبیم

آلکوآکسیدهای نیوبیم در صورت عدم وجود ازدحام فضایی، چون با تشکیل دایمر به عدد کوئوردیناسیون شش می‌رسند، درجه تجمع دو را در ترکیبات جورهسته ترجیح می‌دهند [۴۰، ۴۴، ۵۶-۵۷]. فراریت آنها نیز به نسبت بالا و قابل تقطیر هستند، اما نسبت به آلکوآکسیدهای آلومینیم، نقطه‌های جوش بالاتری دارند. در مورد بیشتر آلکوآکسیدهای ناجورهسته‌ی آن نیز درجه تجمع و ساختار به گونه‌ای تنظیم می‌شود که در صورت عدم وجود مزاحمت فضایی، عدد کوئوردیناسیون نیوبیم به شش برسد و ساختار هشت‌وجهی حاصل شود. این مورد به وضوح در ترکیب‌های جورهسته

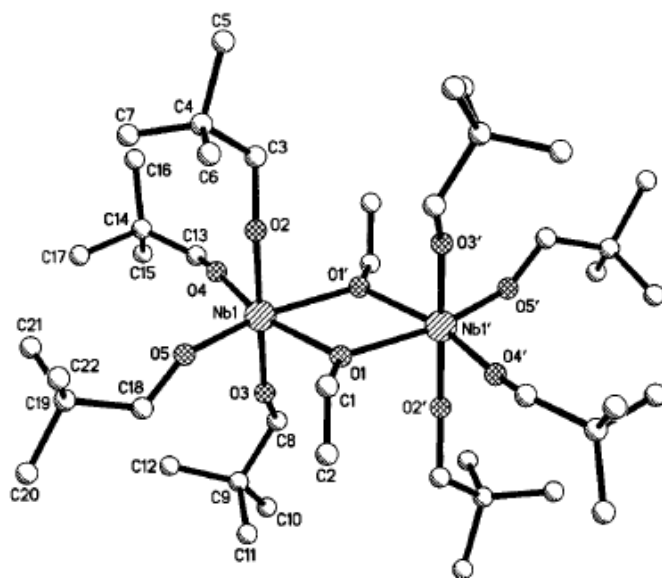
[۵۸] $[Nb(OMe)_5]_2$ ، [۵۹] $[Nb(OiPr)_5]_2$ ، [۶۰] $[Nb_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ (شکل

۶-۱)، [۶۱] $\{Nb(\mu-OEt)[OCH_2C(CH_3)_3]_4\}_2$ دیده می‌شود.

نیوبیم با اسپین $\frac{9}{2}$ همچون آلومینیم با فراوانی ۱۰۰٪ در NMR فعال هستند، اما قابل ذکر است که حساسیت ^{93}Nb NMR به محیط کوئوردیناسیون، با پهن شدن سیگنال‌ها به جهت ممان چهارقطبی، کمتر از آلومینیم است.



شکل (۶-۱) ساختار $[\text{Nb}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4][60]$.

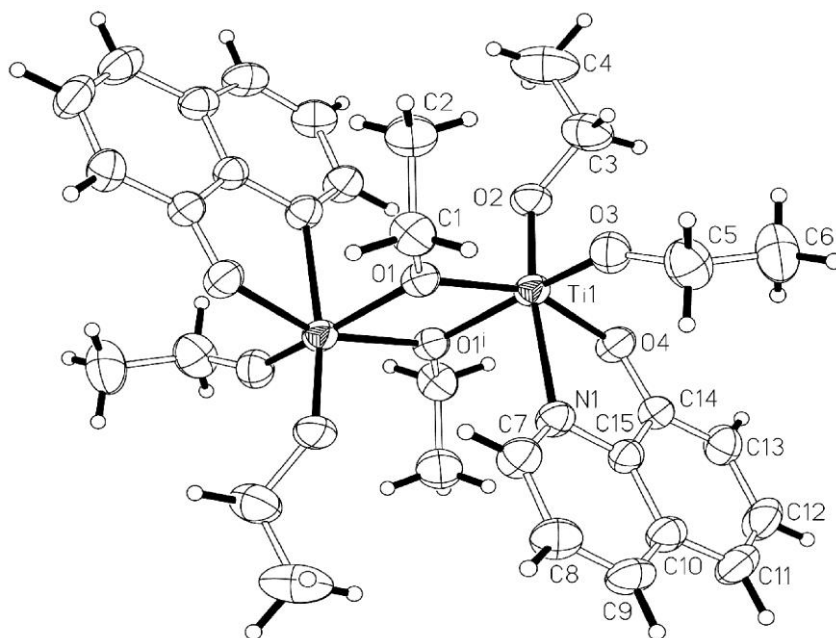


شکل (۷-۱) ساختار $[\text{Nb}(\mu\text{-OEt})[\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4]_2 [61]$.

۸-۱- پایدارسازی الکوآکسیدها با لیگاندهای کیلیت ساز

در بخش ۱-۴-۲ کاربرد الکوآکسیدهای فلزی به عنوان پیش ماده در تهیه سرامیکهای اکسیدی و شیشه با استفاده از روش سل-ژل بیان شد. در روش سل-ژل الکوآکسید به طور کنترل شده هیدرولیز می شود. الکوآکسیدهای مختلف از عناصر متفاوت، محدوده وسیعی از واکنش پذیری را نسبت به آب نشان می دهند که این مساله، تهیه سیستم های همگن چند جزیی را مشکل می سازد. برای غلبه بر این مشکل از روشهای مختلفی از جمله هیدرولیز پی در پی یا انتخاب پیش ماده مناسب و یا استفاده از لیگاندهای آلی کی لیت ساز مثل گلیکول ها، اسیدهای آلی یا اکسیمها استفاده می شود.

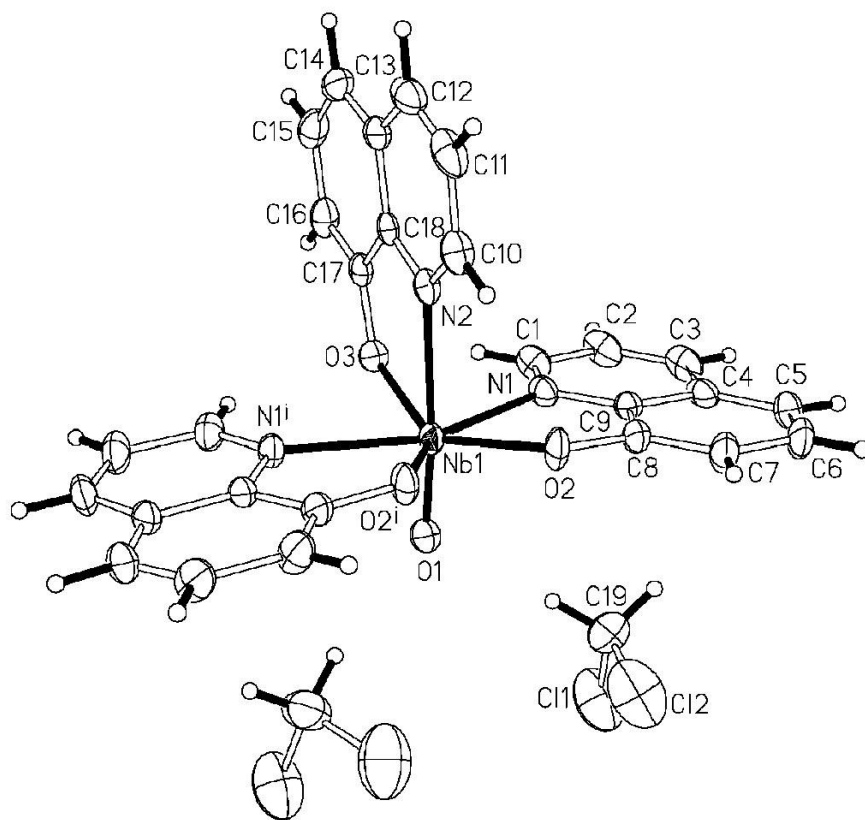
از جمله لیگاندهای کی لیت ساز می توان به ۸- هیدروکسی کینولین اشاره کرد، این لیگاند کی لیت ساز با کوئوردینه کردن تیتانیوم اتوکسید در تولوئن خشک ترکیب $\text{di-}\mu\text{-ethoxy-bis-}$ [di-ethoxy(8-quinolinato)titaninum (IV)] را سنتز می کند شکل (۸-۱) [۵۱].



شکل (۸-۱) ساختار [di-ethoxy(8-quinolinato)titaninum (IV)]-bis- μ -ethoxy-Di

[۵۱].

همچنین می توان به واکنش این لیگاند با نیوبیم اتوکسید در تولوئن خشک با نسبت مولی ۲ به ۱ اشاره کرد که منجر به سنتز ترکیب tris(8-quinolinato)oxonibium (V). dichloromethane می شود (شکل ۹-۱) [۵۱]:



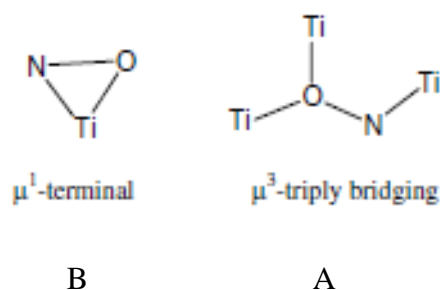
شکل (۹-۱) ساختار tris(8-quinolinato)oxonibium (V). dichloromethane. [۵۱].

قابل توجه است که لیگاند ۸- هیدروکسی کینولین در هر دو ترکیب شکل‌های (۸-۱) و (۹-۱) به منظور پایدار سازی الکوآکسیدهای واکنش داده برای ایجاد ازدحام فضایی مورد استفاده قرار گرفته است [۵۱].

همان طور که بیان شد، از لیگاندهای اکسیمی نیز می توان برای ایجاد حلقه های کی لیت در اطراف الکوآکسیدها استفاده کرد که یکی از این لیگاندها ۲- پیریدین کربالدهید اکسیم (L) است که در این قسمت به آن اشاره می شود :

۱-۸-۱- ترکیبات سنتز شده با لیگاند ۲- پیریدین کربالدهید اکسیم (L)

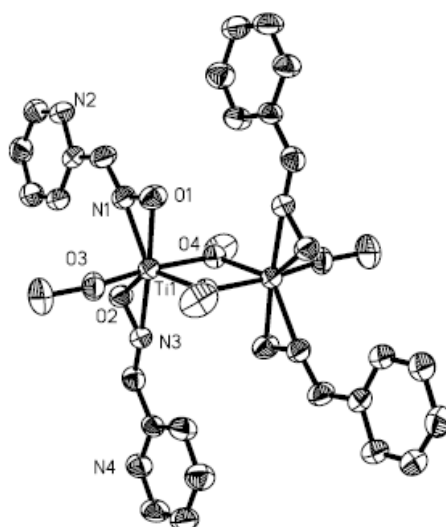
گزارشهای زیادی از واکنش الکوآکسیدهای تیتانیم با لیگندهای اکسیمی انجام گرفته است [۶۲] و مشخص شده است که به دو روش اکسیمها می توانند به فلز کوئوردینه شوند:



شکل (۱-۱۰) نحوه کوئوردینه شدن لیگند L به فلزات [۶۳].

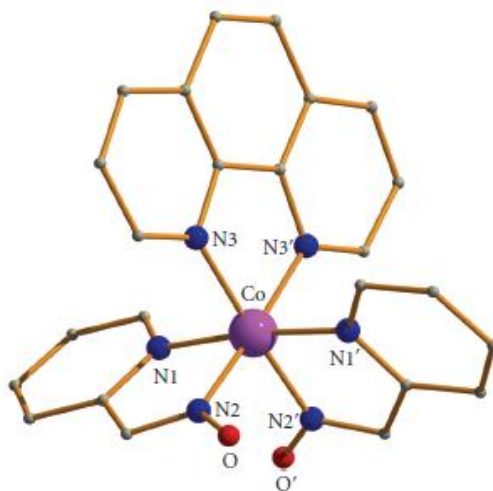
دوالت^۱ و همکارانش واکنش ۲ مول لیگاند ۲- پیریدین کربالدهید اکسیم را با یک مول از تیتانیم ایزوپروپوکسید بررسی و ترکیب $Ti_2(L)_4(OiPr)_4$ (شکل ۱-۱۱) را بدست آوردند [۶۴]. در این ترکیب دو مرکز تیتانیم بوسیله دو گروه ایزوپروپوکسی درپل به هم متصل شده اند. بعلاوه هر مرکز فلزی بوسیله دو گروه اکسیمات و یک گروه ایزوپروپوکسید دیگر نیز کوئوردینه شده است. اکسیمها از طریق اکسیژن و نیتروژن به فلز متصل شده است. و در واقع حالت اتصال B را مطابق (شکل ۱-۸) به نمایش گذارده اند.

۱- Thewalt



شکل (۱۱-۱) ساختار $Ti_2(O^iPr)_4(L)_4$ [۶۳].

این لیگاند به فلزات دیگری مثل مس [۶۴]، پالادیم [۶۵]، منگنز [۶۶] و کبالت [۶۷] هم کوئوردینه می شود، البته با این تفاوت که این لیگاند از دو نیتروژن اکسیمی و پیریدینی به این فلزات کوئوردینه می شود، به عنوان مثال کمپلکس $[Co(L)_2(phen)] Cl \cdot 2H_2O$ (شکل ۱-۱۲) - دو نیتروژن $N1$ و $N2$ از لیگاند آنیونی ۲- پیریدین کربالدهید اکسیم و دو نیتروژن $N3$ و $N3'$ از لیگاند آروماتیک فنانترولین به فلز کوئوردینه کرده اند که منجر به سنتز ترکیب با ساختار هشت وجهی انحراف یافته شده است [۶۷].



شکل (۱۲-۱) کمپلکس $[Co(L)_2(phen)] Cl \cdot 2H_2O$ [۶۷].

در این پروژه، به منظور تهیه الکواکسیدهای جدید آلومینیوم، تیتانیوم و نیوبیم از پیریدین ۲- کربالدهید اکسیم و با نسبت‌های استوکیومتری متفاوت از ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل استفاده شده است. همچنین ساختار الکواکسیدهای جدید تهیه شده با استفاده از دستگاه‌های مختلف بررسی شد. تجربیات عملی حاصل از این پروژه و بحث و بررسی نتایج حاصل از اطلاعات بدست آمده در فصل‌های دوم و سوم مطرح می‌گردد.

فصل دوم

تجربی

۲- روش تجربی

Instruments

۲-۱- دستگاهها

طیف‌های $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ ، $^{27}\text{Al NMR}$ به وسیله دستگاه بروکر DRX-300MHz و طیف‌های $^{93}\text{Nb NMR}$ بوسیله دستگاه DRX-500MHz در کلروفرم دوتره یا DMSO دوتره و دردمای اتاق ثبت و از TMS به عنوان استاندارد داخلی استفاده گردید.

برای تعیین ساختار بلوری ترکیب‌ها از یک دستگاه پراش‌سنگ از تک بلور مدل STOE IPDS شرکت بروکر استفاده شد.

۲-۲- مواد اولیه

۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل، پیریدین ۲- کربالدهید اکسیم، آلومینیوم، هگزان، دی اتیل اتر، کلروفرم، دی کلرو متان، دی متیل سولفوکسید، تولوئن، بنزوفنون، اکسید فسفر، سدیم، کلرید جیوه II، ایزوپروپانول، ۱ و ۱۰-فنانترولین، اتانول، سود، اسید کلریدریک، تیتانیم ایزوپروپوکسید، نیوبیم اتوکسید، تیتانیم اتوکسید که همگی مواد بجز نیوبیم اتوکسید و تیتانیم اتوکسید که از آزمایشگاه آقای دکتر پورامینی در گروه شیمی دانشگاه شهید بهشتی تهیه گردید، از محصولات شرکت Merck هستند.

۲-۳- خشک کردن حلالها

جهت خشک کردن تولوئن، هگزان و دی اتیل اتر از سدیم و بنزوفنون استفاده گردید به صورتی که با استفاده از دستگاه خشک کننده حلال و بعد از مشاهده رنگ آبی حلال جمع آوری شده و برای آزمایشها بکار برده شد.

کلروفرم و دی کلرو متان نیز با استفاده از P_2O_5 و بوسیله سیستم خشک کننده حلال و بعد از گذشت نیم ساعت رفلاکس، خشک و سپس جمع آوری گردید.

دی متیل سولفوکسید با اضافه کردن سدیم هیدروکسید و ۲۴ ساعت زمان دادن و سپس تقطیر در خلا خشک و جمع آوری شد.

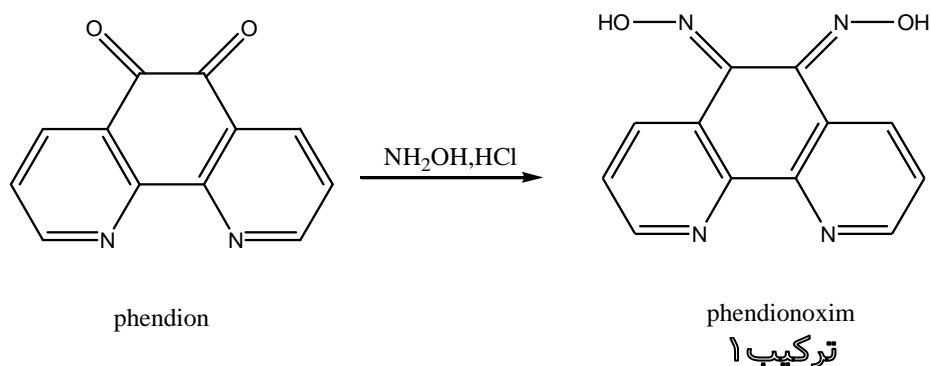
۲-۴- تهیه لیگاندها

۲-۴-۱- سنتز و جداسازی لیگاند فن-دی-اکسیم (ترکیب ۱)

این لیگاند از ماده اولیه فن-دی-اون (۱۰ و ۱- فنانترولین-۵ و ۶-دی-اون) تهیه گردید و فن-دی-اون هم طبق روشهای موجود در منابع از ۱۰ و ۱- فنانترولین سنتز شد [۶۸].

جهت تهیه فن-دی-اون ابتدا یک مخلوط سرد شده در یخ از ۴۰ میلی لیتر اسید سولفوریک و ۲۰ میلی لیتر اسید نیتریک تهیه گردید، سپس ۴ gr (۰/۰۲ mol) ۱۰ و ۱- فنانترولین و ۴ gr (۰/۰۴ mol) پتاسیم برمید به آن اضافه شد و محلول به مدت سه ساعت تحت رفلاکس قرار گرفت - با انجام واکنش بخاربرم از ستون رفلاکس خارج شد- بعد از اتمام رفلاکس محلول زرد رنگ بدست آمده به ۵۰۰ میلی لیتر یخ اضافه و با هیدروکسید سدیم به pH اسیدی رسید، سپس با کلروفرم استخراج گردید و با سولفات سدیم خشک و ۴/۵ gr از فن-دی-اون بدست آمد که با اتانول نوبلور گردید.

سپس ۱/۵۹ gr (۷ mmol) از فن-دی-اون مطابق واکنش (۱-۲) در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول حل شد و در ظرف دیگری ۱/۲۶۴ gr (۱۸/۲ mmol) یعنی بیش از دو برابر استوکیومتری هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در آب مقطر حل گردید و به محلول فن-دی-اون اضافه شد و مخلوط به مدت ۳ ساعت رفلاکس گردید. فن-دی-اون اکسیم بدست آمده صاف شده و با آب شستشو داده شد تا هیدروکسیل آمین هیدروکلراید باقی مانده در آب حل شده و خارج شود.



واکنش (۱-۲) سنتز فن-دی-اون اکسیم

۲-۱-۴-۲ - شناسایی فن-دی-اون اکسیم

ترکیب (۱) با استفاده از دستگاه $^1\text{H NMR}$ مورد شناسایی قرار گرفت.

داده های بدست آمده به شرح زیر می باشد :

$^1\text{H - NMR}$ (DMSO ,ppm) (شکل ۲۰ پیوست ۱) : $7/8-9/38$ [$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2(\text{NOH})_2$] ;

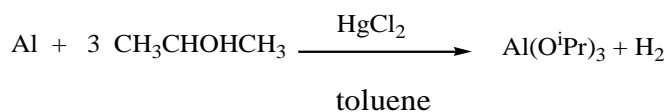
$13/1-13/4$ [$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2(\text{NOH})_2$]

قابل توجه است که ترکیبات سنتز شده با این لیگاند به دلیل بلور نشدن و همچنین کدر بودن

محلولهای آنها مورد شناسایی قرار نگرفت.

۲-۵- تهیه و جداسازی $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

این الکوآکسید طبق گزارش های موجود در منابع [۶۹] و براساس واکنش زیر تهیه گردید:



واکنش (۲-۲) سنتز آلومینیوم ایزوپروپوکسید

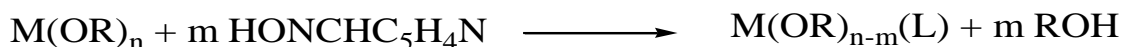
به همین منظور ۳ gr (۰/۱۱ mol) فویل آلومینیومی با ۱۰۰ ml ایزوپروپانول و ۱۵۰ ml تولوئن به عنوان حلال و مقدار کمی HgCl₂ مخلوط و رفلکس گردید تا تمام Al مصرف شد. HgCl₂ در اینجا به عنوان کاتالیزور است و آلومینیوم ایزوپروپوکسید در فشار حدود 5mmHg تقطیر و خالص سازی شد و در ظرف در بسته به دور از رطوبت نگهداری گردید. این الکواکسید به عنوان پیش ماده در تهیه الکواکسیدهای بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۶- تهیه، جداسازی و شناسایی کمپلکس ها با پیریدین ۲-کربالدهید اکسیم

به دلیل حساسیت الکواکسید های فلزی به رطوبت، کلیه مراحل این آزمایش در اتمسفر نیتروژن و با تکنیک Schelink line انجام شده است. برای انجام این آزمایشها مطابق واکنش ۲-۳ از الکواکسیدهای Ti(OEt)₄, Ti(OⁱPr)₄ و Nb(OEt)₅ استفاده گردید و پیریدین ۲-کربالدهید اکسیم با نسبت استوکیومتری ۱:۱ نسبت به الکواکسید اضافه گردید.

روش انجام آزمایش به این صورت است که ابتدا الکواکسید مورد نظر به بالن منتقل شده و سپس لیگاند پیریدین ۲-کربالدهید اکسیم در مخلوط تولوئن و اتر حل شده و به آن اضافه گردید. سپس بعد از مدتی هم خوردن اجزای فرار مخلوط در فشار پایین جدا گردیده و سپس حلال تبلور در اتمسفر نیتروژن اضافه گردید و محلول جهت تبلور نگهداری گردید.

جهت شناسایی ترکیبات بدست آمده از $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ و برای ترکیبات Al از $^{27}\text{Al NMR}$ و در مورد بلور بدست آمده جهت تکمیل داده ها از بلور شناسی اشعه X استفاده گردید.



M: Ti, Nb, Al

R: Et , ^iPr

L : ONCHC₅H₄N

واکنش (۳-۲) واکنش کلی سنتز کمپلکس با لیگاند پیریدین ۲-کربالدهید اکسیم

۲-۶-۱ - تهیه، جداسازی و شناسایی



۲-۶-۱-۱ - تهیه و جداسازی (ترکیب ۳)

مطابق واکنش (۳-۲) مقدار ۰/۵ ml از محلول ۳ مولار $\text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4$ در تولوئن به (۱/۵۸ mmol) ۰/۱۹۲ gr از پیریدین ۲- کربالدهید اکسیم که در ۲ ml تولوئن خشک و ۴ ml اتر خشک حل شده اضافه گردید. بعد از ۲۴ ساعت هم خوردن حلال سنتزی در فشار پایین جدا گردید. محصول جامدی زرد رنگ بود که بعد از حل کردن در ۲ ml کلروفرم خشک محلول برای بلور دادن نگهداری شد. از این محلول بعد از ۳ هفته بلورهای سوزنی شکل زرد رنگی با نقطه ذوب 185°C بدست آمد که مورد شناسایی قرار گرفت.

۲-۶-۱-۲ - شناسایی (ترکیب ۳)

این ترکیب با $^1\text{H NMR}$ و پراش پرتو X از تک بلور مورد شناسایی قرار گرفت.

داده های بدست آمده به شرح زیر می باشد :

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۱-۳) : $1/2[\text{d}, 6\text{H}, -\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$; $3/99-4/07$ [m, 1H, -
 $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]$; $7/19-9/38$ [m, 5H, -ONCHC₅H₄N]

داده های حاصل از پراش پرتو X از تک بلور این ترکیب نیز در جدول (۱-۳) ارائه داده شده است.

۲-۶-۲ - تهیه، جداسازی و شناسایی Nb(OEt)₄(ONCHC₅H₄N) (ترکیب ۴)

۲-۶-۲-۱ - تهیه و جداسازی (ترکیب ۴)

مطابق واکنش (۳-۲) مقدار ۲ ml از محلول ۱ مولار Nb(OEt)₅ در تولوئن به (۲ mmol) ۰/۲۴۴ gr از پیریدین ۲- کربالدهید اکسیم که در ۲ ml تولوئن و ۳ ml اتر حل شده اضافه گردید. بعد از ۲۴ ساعت هم خوردن مطابق بخش (۱-۱-۶-۲) عمل گردید. ماهیت ترکیب حاصل جامد با رنگ کرم مایل به صورتی بود که بعد از حل کردن در ۲ ml کلروفرم از محلول بلافاصله بلورهای سفیدرنگی با نقطه ذوب ۲۲۸ درجه سانتی گراد بدست آمد که مورد شناسایی قرار گرفت.

۲-۶-۲-۲ - شناسایی (ترکیب ۴)

این ترکیب با اسپکتروسکوپی $^1\text{H} \text{NMR}$ مورد شناسایی قرار گرفت و داده های بدست آمده به شرح زیر می باشد :

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۳) : $1/05[\text{t}, 3\text{H}, \text{OCH}_2\text{CH}_3]$; $3/43[\text{q}, 2\text{H}, \text{OCH}_2\text{CH}_3]$
 $4/37[\text{q}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_3]$; $7/37-8/56$ [m, 4H, -ONCHC₅H₄N]; $11/68$ (s, 1H, -ONCHC₅H₄N)

۳-۶-۲ - تهیه، جداسازی و شناسایی Ti(OEt)₃(ONCHC₅H₄N) (ترکیب ۵)

۲-۶-۳-۱- تهیه وجداسازی (ترکیب ۵)

مطابق واکنش (۳-۲) مقدار ۲ میلی لیتر از محلول ۰/۲ مولار $Ti(OEt)_4$ در تولوئن به (۴۷ mmol / ۰/۱) ، (۰/۵۸ gr / ۰/۱) از پیریدین ۲- کربالدهید اکسیم که در ۲ ml تولوئن و ۳ ml اتر حل شده اضافه گردید. بعد از ۲۴ ساعت هم خوردن مطابق بخش (۲-۶-۱-۱) عمل گردید. ماهیت ترکیب حاصل جامد سفید رنگ با نقطه ذوب $186^{\circ}C$ بود که بعد از حل کردن در ۲ ml کلروفرم به صورت محلول مورد شناسایی قرار گرفت.

۲-۶-۳-۲- شناسایی (ترکیب ۵)

این ترکیب با اسپکتروسکوپی 1H NMR , ^{13}C NMR مورد شناسایی قرار گرفت و داده های بدست آمده به شرح زیر می باشد:

1H – NMR ($CDCl_3$, ppm) (شکل ۳-۵) : ۰/۹-۱/۳۹ [t, 3H, O-CH₂-CH₃]; ۴/۱۷ [m , 2H, -O-CH₂-CH₃]; ۴/۴۷ [m , 2H, -O-CH₂-CH₃]; ۴/۶۰ [m , 2H, -O-CH₂-CH₃]; ۷/۲-۸/۷ [m, 5H, -ONCHC₅H₄N]

^{13}C – NMR ($CDCl_3$, ppm) (شکل ۳-۶) : ۱۸-۱۹ [O-CH₂- CH₃]; ۶۹/۶-۷۱ [O-CH₂- CH₃]; ۱۲۱/۷-۱۵۲ [-ONCHC₅H₄N]

۲-۶-۴- تهیه، جداسازی و شناسایی $Al(O^iPr)_2(ONCHC_5H_4N)$ (ترکیب ۶)

۲-۶-۴-۱-تهیه و جداسازی (ترکیب ۶)

مطابق واکنش (۲-۳) مقدار ۲ ml از محلول ۲ مولار $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ در تولوئن به 0.488 gr (4 mmol) از پیریدین ۲- کربالدهید اکسیم که در ۲ ml تولوئن و ۵ ml اتر حل شده اضافه گردید. بعد از ۲۴ ساعت هم خوردن مطابق بخش (۲-۶-۱-۱) عمل گردید. قابل توجه است که ماهیت محصول بعد از جدا کردن حلال جامد صورتی رنگی بود که در ۲ ml کلروفرم حل شد و تلاش برای گرفتن بلور با تغییر در شرایط بلوردهی یعنی تغییر دوباره حلال، اضافه کردن حلال نامناسب، کاهش دما موفقیت آمیز نبود و در نتیجه محلول مورد شناسایی قرار گرفت.

۲-۶-۴-۲- شناسایی (ترکیب ۶)

این ترکیب با اسپکتروسکوپی ^{27}Al NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR مورد شناسایی قرار گرفت و داده های بدست آمده به شرح زیر می باشد :

^{27}Al -NMR (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۸): $14/4$ (آلومینیوم ۵ کوئوردینه) $70/0$

(آلومینیوم ۴ کوئوردینه)

^1H - NMR (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۹) : $1/14$ [d, 6H, -OCH (CH_3) $_2$]; $3/94$ [m, 1H, -OCH(CH_3) $_2$]; $4/26$ [m, 1H, -OCH (CH_3) $_2$]; $7/13$ - $8/8$ (m, 5H, -ONCHC $_5$ H $_4$ N)

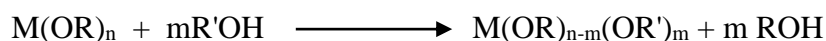
^{13}C - NMR (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۱۰) :

$25/27$, $3/8$, $62/5$, $63/8$, $76/7$, $121/5$, $126/1$, $128/9$, $135/5$, $148/5$, $149/4$

۷-۲- تهیه، جداسازی و شناسایی الکوآکسیدها به روش جانشینی الکل با ۴-ترشیو بوتیل

بنزیل الکل

برای انجام آزمایش از $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ و $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ استفاده گردید و همچون بخش (۲-۶) و به دلیل حساسیت الکوآکسیدهای فلزی به رطوبت، تمامی مراحل آزمایش مطابق واکنش (۲-۴) در اتمسفر نیتروژن و با تکنیک Schelink line انجام شده است.



R:Et,ⁱPr

R':HOCH₂C₆H₄C(CH₃)₃

M:Ti,Nb,Al

واکنش (۲-۴) واکنش کلی جانشینی الکل با ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل

۷-۲-۱- تهیه، جداسازی و شناسایی $\text{Ti}(\text{OEt})_{4-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$

(ترکیبهای 7: n=1, 8: n=2, 9: n=3)

۷-۲-۱-۱- تهیه و جداسازی ترکیبهای (۹-۷)

مقدار (۱/۶ mmol) (۱/۸۲ میلی لیتر از محلول ۰/۸۷ M تیتانیوم اتوکسید در تولوئن را به ترتیب به (ml) ۳ ، ۰/۶ mmol، (۱/۶ mmol، ۰/۶ ml) ، (۳/۲ mmol، ۰/۶ ml) و (۴/۸ mmol، ۰/۹ ml) ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل به همراه به ترتیب ۲، ۳ و ۴ میلی لیتر تولوئن خشک اضافه گردید و سه ترکیب ۷، ۸ و ۹ ایجاد گردید. پس از سه ساعت هم خوردن حلال و الکل در فشار کاهش یافته خارج گردیدند. از میان محصولات این فرایند تنها ترکیب ۸ جامد سفید رنگی با نقطه ذوب ۷۵°C بود و دو ترکیب ۷ و ۹ به صورت مایع

چسبناک بی رنگی بود که البته ویسکوزیته ۹ از ۷ همان طور که انتظار می رود بیشتر بود. تلاش برای تبلور این ترکیبات نیز در کلروفرم خشک منجر به تهیه بلور نگردید، بنابراین به صورت محلول مورد شناسایی قرار گرفتند.

۲-۱-۷-۲- شناسایی ترکیبهای (۷-۹)

در مورد سه نمونه حاصل طیف $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ ثبت گردید و نتایج به شرح زیر است.

(ترکیب ۷)

$^1\text{H - NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۱۲) : $1/34(t, 3\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_3)$; $1/42[s, 9\text{H}, -\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$; $4/46(s, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_3)$; $5/51[s, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$; $7/4[s, 4\text{H}, -\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$
 $^{13}\text{C - NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۱۶) : $19/1(-\text{OCH}_2\text{CH}_3)$; $31/5 [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$; $34/5\{-\text{OCH}_2\text{CH}_3, [-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]\}$; $70/3[-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$

(ترکیب ۸)

$^1\text{H - NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۱۳) : $1/27(t, 3\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_3)$; $1/39[s, 9\text{H}, -\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$; $3/78-4/7(s, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_3)$; $4/74-5/55[s, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$; $7/4[s, 4\text{H}, -\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$
 $^{13}\text{C - NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۱۷) : $18/4(-\text{OCH}_2\text{CH}_3)$; $31/4[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$; $34/4(-\text{OCH}_2\text{CH}_3)$; $34/6[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$; $76[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$

(ترکیب ۹)

$^1\text{H - NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۱۴) : $1/26(t, 3\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_3)$; $1/39[s, 9\text{H}, -\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$; $4/38(s, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_3)$; $5/33[s, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$; $7/4[s, 4\text{H}, -\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$

^{13}C – NMR (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۱۸) : $1/1$ ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) ; $31/5$ [$\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$] ; $34/5$ { $-\text{OCH}_2\text{CH}_3, [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ }; 76 [$\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]

۲-۷-۲ - تهیه، جداسازی و شناسایی $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_{3-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$

(الکواکسیدهای 10: n=1 , 11: n=2)

۲-۷-۲-۱ - تهیه و جداسازی الکواکسیدهای ۱۱و۱۰

این الکواکسیدها بر اساس روش ذکر شده در قسمت (۲-۷) تهیه گردیدند. برای انجام این آزمایش مقدار (۱/۶۹ mmol) $0/82$ میلی لیتر از محلول ۲M آلومینیوم ایزوپروپوکسید به ترتیب برای سنتز ترکیبات 10: $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ و 11: $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ و به (۱/۶۹ mmol، ۰/۳ ml) و (۳/۲ mmol، ۰/۶ ml) -۴ ترشیوبوتیل بنزیل الکل در تولوئن اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد تا از جانشین شدن -۴ ترشیوبوتیل بنزیل الکل به جای گروه ایزوپروپوکسید اطمینان حاصل شود و سپس در فشار کاهش یافته ترکیبات آزاد شده خارج گردید. ماهیت ترکیبات بدست آمده خمیری و سفید رنگ بود که البته ترکیب ۱۱ به مراتب از ترکیب ۱۰ ویسکوزتر به نظر می رسید. هردو ترکیب بعد از حل کردن در کلروفرم خشک، به صورت محلول مورد شناسایی قرار گرفتند.

۲-۷-۲-۲ - شناسایی الکواکسیدهای ۱۱و۱۰

این ترکیبها با اسپکتروسکوپی ^{13}C NMR, ^1H NMR, ^{27}Al NMR مورد شناسایی قرار گرفتند و داده

های بدست آمده به شرح زیر می باشد:

(ترکیب ۱۰)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۲۵): $1/2$ [d, 6H, $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2, -\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $-4/35$
 $3/5$ [m, 1H, $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$]; $5/0.5$ [m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $7/2-7/38$
[m, 4H, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۲۷): 26.25 [$-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$]; $31/3-31/5$ [$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $63/4-64/5$ [$-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$]; 66 [$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $124-129$, 150 , 148
[$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]
 $^{27}\text{Al-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۲۳): $7/9$ (آلومینیوم ۶ کوئوردینه), $75/8$ (آلومینیوم ۴ کوئوردینه)

(ترکیب ۱۱)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۲۶): $1/1-1/3$ [d, 15H, $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2, -\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $-4/62$
 $4/0.5$ [m, 1H, $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$]; $4/62-5/32$ [m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $7-7/38$ [m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]
 $^{27}\text{Al-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۲۴): $71/0$ (آلومینیوم ۴ کوئوردینه)

Nb(OEt) $_{5-n}$ [OCH $_2$ C $_6$ H $_4$ C(CH $_3$) $_3$] $_n$ جداسازی و تهیه و ۳-۷-۲

(ترکیبات 12: n=1, 13: n=2, 14: n=3, 15: n=4)

۱-۳-۷-۲- تهیه و جداسازی ترکیبات (۱۲-۱۵)

مقدار (۱/۶۹ mmol) (۱/۶۲ میلی لیتر نیوبیم اتوکسید ۱ M را به ترتیب به (۳ ml, ۰/۳ mmol) و (۱/۶ mmol) و (۳/۲ mmol, ۰/۹ ml), (۴/۸ mmol, ۱/۲ ml) و (۶/۴ mmol) به همراه به ترتیب ۲, ۳, ۴ و ۵ میلی لیتر تولوئن خشک اضافه گردید و چهار ترکیب ۱۲, ۱۳, ۱۴ و ۱۵ ایجاد گردید. پس از سه ساعت هم خوردن حلال و الکل آزاد شده در فشار کاهش یافته خارج گردیدند. جالب توجه است که ماهیت

تمامی محصولات بعد از خارج کردن حلال به صورت مایع بی رنگ و بسیار ویسکوز بود. اما تلاش برای تهیه بلور از آنها با حل کردن در کلروفرم خشک محلول مورد شناسایی قرار گرفتند.

۲-۷-۳-۲- شناسایی ترکیبات (۱۲-۱۵)

در مورد چهار نمونه سنتز شده طیف $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ و $^{93}\text{Nb NMR}$ ثبت گردید و نتایج به شرح زیر است.

(ترکیب ۱۲)

$^1\text{H - NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۳۲): $1/35$ [m, 21H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $5/7$
 $3/82$ [m, 10H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $7/35$ [m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۳۶): $17-18$ [$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$]; $31/1$ [$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$]; $31/4$ [$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $31/4$ [$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $70/4$ [$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $124-126, 125, 149/4$ [$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]
 $^{93}\text{Nb - NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۳۰): $47/6, 50$ (نیوبیم ۵ و ۶ کوئوردینه)

(ترکیب ۱۳)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۳۳): $1/36-1/49$ [m, 27H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$];
 $4/63$ [m, 6H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$]; $5/4-5/6$ [m, 4H, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $7/27$ [m, 8H, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۳۷): $18-19$ [$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$]; $31/6$ [$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$]; $31/6$ [$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $34/5$ [$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; $70/74, 7/2$ [$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 149
 124 [$-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$]

(ترکیب ۱۴)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۳۴) : ۱/۰۷-۱/۸۶ [m,33H,-OCH₂CH₃,-OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃];

۴/۵۷-۶/۲۷ [m,10H,-OCH₂CH₃,-OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]; ۶/۹۷-۷/۶۶ [m,12H,-

OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۳۸) : ۲۱/۶-۲۶/۶ [-OCH₂CH₃]; ۳۱/۲-۳۱/۶ [-

OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]; ۳۱/۷-۳۲/۱ [-OCH₂CH₃]; ۳۴/۳-۳۵/۶ [-OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]; ۷۶/۲[-

OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]; ۱۲۴/۴-۱۵۰/۶ [-OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]

$^{93}\text{Nb-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۳۱) : -۱۷/۰ (نیوبیم ۵ کوئوردیننه)

(ترکیب ۱۵)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۳۵) : ۱/۲۹-۱/۳۹ [m,78H,-OCH₂CH₃,-OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃];

۴/۶۸[s,16H,-OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]; ۷/۳۲-۷/۴۱ [m,32H,-OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) (شکل ۳-۳۹) : ۳۱/۴[-OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]; ۳۴/۳-۳۴/۵ [-

OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]; ۶۵/۱[-OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]; ۱۲۴-۱۵۰ [-OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]

فصل سوم

بحث ونتیجه گیری

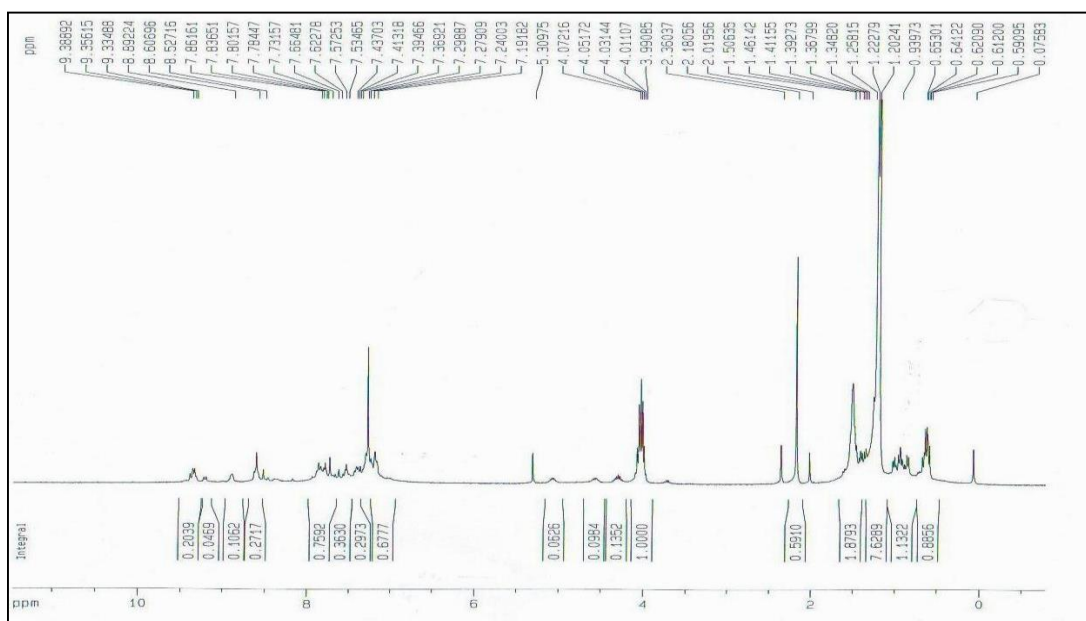
۳-۱- شناسایی کمپلکس های تهیه شده با لیگاند کی لیت ساز پیریدین ۲- کاربالدهید اکسیم

۳-۱-۱- شناسایی الکوآکسید $\{Ti_2-\mu-O-\mu-(ortho-NC_5H_4CH=NO)_2[OCH(CH_3)_2]_4\}$

(ترکیب ۳)

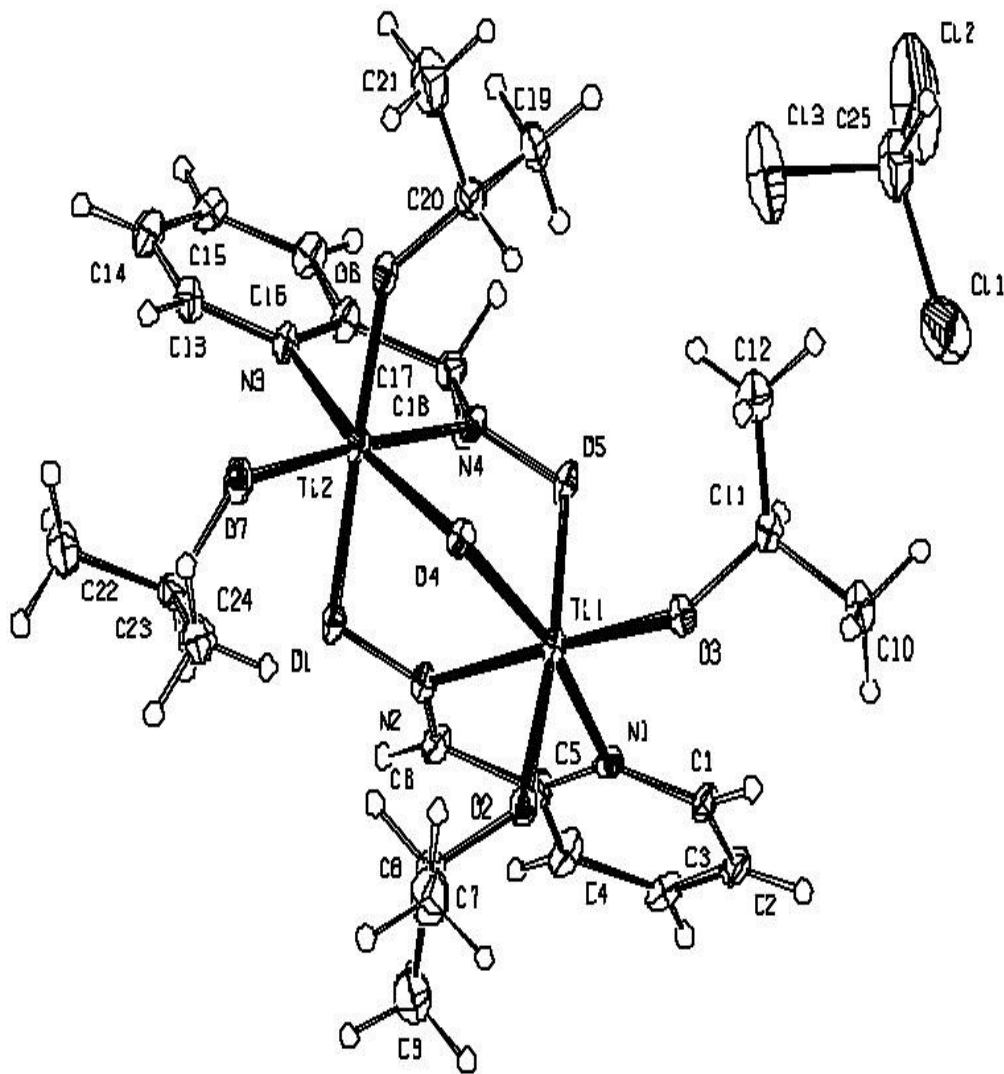
این ترکیب از واکنش یک به یک ۲-پیریدین کربالدهید اکسیم با تیتانیوم ایزوپروپوکسید بدست آمد و بلورهای سوزنی شکل این ترکیب (سنتز شده در بخش ۲-۶-۱) در هوا پایدار بود، اما در دمای $185^\circ C$ دچار تخریب حرارتی گردید. از این ترکیب قبل و بعد از تهیه بلور طیف 1H NMR تهیه گردید که به ترتیب در شکل ۲ پیوست ۱ و شکل (۳-۱) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود طیف حاصل از بلور پیچیدگی کمتری دارد که نشان دهنده وجود ایزومرهای محدودی می باشد.

در طیف پروتون NMR بلورهای این ترکیب (شکل ۳-۱ و شکل ۳ پیوست ۱) یک نوار دوتایی در ppm ۱/۲ مربوط به پروتون گروه $-CH_3$ ایزوپروپیل و یک نوار هفت تایی در ppm ۴/۰۳ مربوط به پروتون گروه $-CH$ ایزوپروپیل مشاهده می شود و پروتون های مربوط به حلقه آروماتیک اکسیم در محدوده ppm ۷/۱۹-۹/۳۸ دیده می شوند.



شکل (۳-۱)- طیف 1H NMR ترکیب ۳ در $CDCl_3$.

ساختار بلوری این ترکیب در شکل (۲-۳) نشان داده شده است و اطلاعات مربوطه در جدول (۱-۳) ارائه شده است. تعدادی از طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی در جدول (۲-۳) فهرست شده است



شکل (۲-۳)-ساختار بلوری ترکیب ۳

جدول (۳-۱). داده‌های بلوری ترکیب ۳.

Formula	C ₂₅ H ₄₀ Cl ₃ N ₄ O ₇ Ti ₂	Diffractometer	STOE IPDS-II diffractometer with graphite monochromated Mo K α radiation
Formula Weight	710.70		
Crystal System	Monoclinic, P _{21/n}		1.408
Crystal Size, mm	0.4 x 0.2 x 0.12	D _{calc.} , g/cm ³	3354.0(5)
a, Å	11.3826(8)	V, Å ³	9048
b, Å	16.1134(15)	Independent reflections	4893
c, Å	18.7586(15)	Reflections with $I > 2\sigma(I)$	0.1347
α , °	90.00	R(F ²)	0.2501
β , °	102.877(6)	wR(F ²)	
γ , °	90.00		
Z	4		
Temperature, K	120(2)		

جدول (۳-۲) - طول (Å) و زاویه (°) برخی از پیوندهای ترکیب ۳.

Ti-N_{oxim}	Ti(1)-N(2)	2.214(6)		N(1)-Ti(1)-O(3)	93.0(2)
	Ti(2)-N(4)	2.231(6)		N(3)-Ti(2)-O(7)	95.0(2)
Ti-O_{oxim}	Ti(1)-O(5)	2.116(5)		N(2)-Ti(1)-O(4)	82.8(2)
	Ti(2)-O(1)	2.124(5)		N(4)-Ti(2)-O(4)	82.0(2)
Ti-N_{pyridin}	Ti(1)-N(1)	2.251(6)		O(3)-Ti(1)-O(4)	110.9(2)
	Ti(2)-N(3)	2.240(6)		O(7)-Ti(2)-O(4)	109.8(2)
Ti-O_{oxo}	Ti(1)-O(4)	1.854(5)		O(2)-Ti(1)-O(3)	101.1(2)
	Ti(2)-O(4)	1.821(5)		O(6)-Ti(2)-O(7)	100.8(3)
Ti-O_{isopropoxy}	Ti(1)-O(3)	1.808(5)	Ti-μ-O_{oxo}-Ti	Ti(1)-O(4)-Ti(2)	124.3(3)
	Ti(1)-O(2)	1.825(5)	N_{pyridin}-Ti-N_{oxim}	N(1)-Ti(1)-N(2)	71.2(2)
	Ti(2)-O(6)	1.831(5)		N(3)-Ti(2)-N(4)	70.9(2)
	Ti(2)-O(7)	1.821(5)			

این ترکیب یک کمپلکس خنثی حاوی دو هسته Ti و دارای یک پل اکسو است که دو لیگاند اکسیم میان دو هسته Ti به صورت پل قرار گرفته و هر هسته Ti دارای دو گروه ایزوپروپوکسید نیز می‌باشد. اتم Ti در این کمپلکس شش کوئوردینه بوده و ساختار هشت وجهی انحراف یافته دارد. هر یک از لیگاندهای اکسیم از طریق اتم نیتروژن متصل به حلقه فنیل و اتم نیتروژن اکسیمی، به یک اتم Ti و از طریق اتم اکسیژن اکسیم، به دیگر اتم Ti کوئوردینه شده‌اند. همانطور که در ساختار بلوری این ترکیب در شکل (۳-۲) مشاهده می‌شود دو گروه ایزوپروپوکسید متصل به هر یک از اتم‌های Ti از نظر شیمیایی یکسان بوده و این علت مشاهده یک دسته نوار دوتایی در $^1\text{H-NMR}$ برای گروه‌های CH_3 -ایزوپروپیل می‌باشد (شکل ۳ پیوست ۱).

طول پیوند تیتانیم با نیتروژن اکسیم در این ترکیب $\text{Ti}(1)\text{-N}(2)$ ، $\text{Ti}(2)\text{-N}(4)$ و $\text{Ti}(1)\text{-O}(5)$ ، $\text{Ti}(2)\text{-O}(1)$ می‌باشد که از طول پیوندهای مشابه در ترکیب $[\text{Nb}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4]$ [۷۰]، $\text{Nb}(1)\text{-N}(1)$ ، $\text{Nb}(2)\text{-N}(2)$ و $\text{Nb}(1)\text{-O}(6)$ ، $\text{Nb}(2)\text{-O}(2)$ کمی کوتاهتر است. از سوی دیگر طول پیوند تیتانیم با اکسیژن اکسیم در این ترکیب $\text{Ti}(1)\text{-O}(5)$ ، $\text{Ti}(2)\text{-O}(1)$ و $\text{Ti}(1)\text{-N}(1)$ ، $\text{Ti}(2)\text{-N}(3)$ می‌باشد که از طول پیوندهای مشابه در ترکیب $[\text{Ti}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]$ [۷۱]، $\text{Ti}(1)\text{-N}(1)$ ، $\text{Ti}(1)\text{-N}'(1)$ و $\text{Ti}(2)\text{-O}(4)$ ، $\text{Ti}(1)\text{-O}(4)$ کمی بلندتر و از طول پیوندهای مشابه در ترکیب $[\text{Ti}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]$ [۷۲]، $\text{Ti}(1)\text{-N}(1)$ کوتاهتر است.

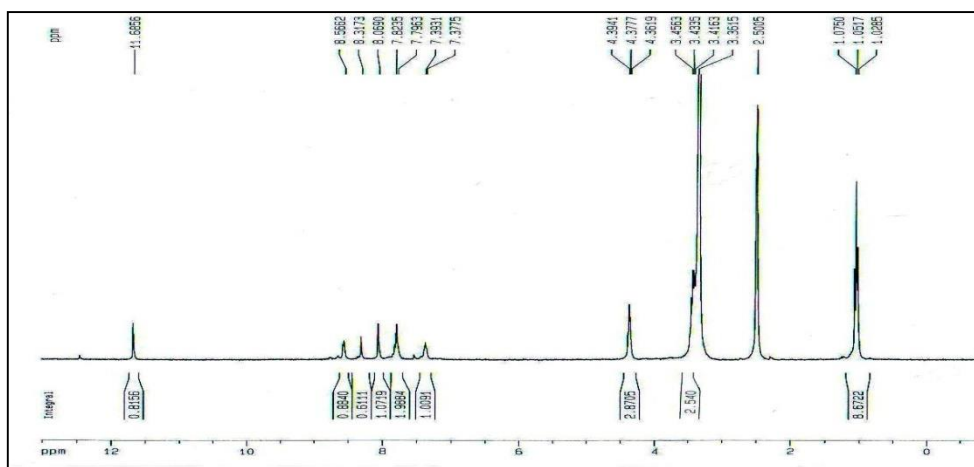
طول پیوند تیتانیم با اکسیژن پل اکسو نیز در این ترکیب $\text{Ti}(1)\text{-O}(4)$ ، $\text{Ti}(2)\text{-O}(4)$ می‌باشد که از طول پیوندهای مشابه در ترکیب

$\text{Å}1/930(1)$ ، Nb(2)-O(9) و $\text{Å}1/940(1)$ ، Nb(1)-O(9) ، $[\gamma 0]$ $[\text{Nb}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4]$
 کمی کوتاهتر است.

در مقایسه زاویه های پیوندی دیده می شود زاویه Ti(1)-O(4)-Ti(2) در این ترکیب $124/3^\circ$ (۳) می باشد که از زاویه پیوندی مشابه در ترکیب $[\gamma 0]$ $[\text{Nb}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4]$ Nb(1)-O(9)- Nb(2) $129/4^\circ$ (۱) کمتر است. اما زاویه های N(1)-Ti(1)-N(2) و N(3)-Ti(2)-N(4) در پنج ضلعی های حاصل از لیگاندهای کیلیت شده به اتم های تیتانیم در این ترکیب به ترتیب $71/2^\circ$ (۲) و $70/9^\circ$ (۲) می باشد که از زاویه های پیوندی مشابه در ترکیب $[\gamma 1]$ $[\text{Ti}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2]$ O'(1)-Ti(1)-N'(1) و $75/85^\circ$ (۷) ، O(1)-Ti(1)-N(1) ، $[\gamma 2]$ $[\text{Ti}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]$ و ترکیب $76/32^\circ$ (۷) و $75/3^\circ$ (۱) کمتر است.

۳-۱-۲- شناسایی الکوآکسید Nb(OEt)₄(ONCHC₅H₄N) (ترکیب ۴)

این ترکیب که در بخش (۲-۶-۲) از پیریدین ۲-کربالدهید اکسیم و نیوبیم اتوکسید تهیه گردید با اسپکتروسکوپی ¹H NMR مورد شناسایی قرار گرفت. طیف پروتون NMR این ترکیب در شکل (۳-۳) و (شکل ۶۵ پیوست ۱) و ساختار پیشنهادی در شکل (۳-۴) ارائه شده است.



شکل (۳-۳) طیف ¹H NMR ترکیب ۴.

به علت عدم حلالیت این ترکیب در کلروفرم جهت ثبت NMR از DMSO استفاده شد و بدلیل حلالیت پایین، نوارهای مربوط به حلال غیر دوتره در ناحیه های ۲/۵ و ۳/۳ ppm در طیف $^1\text{H NMR}$ دیده شده است.

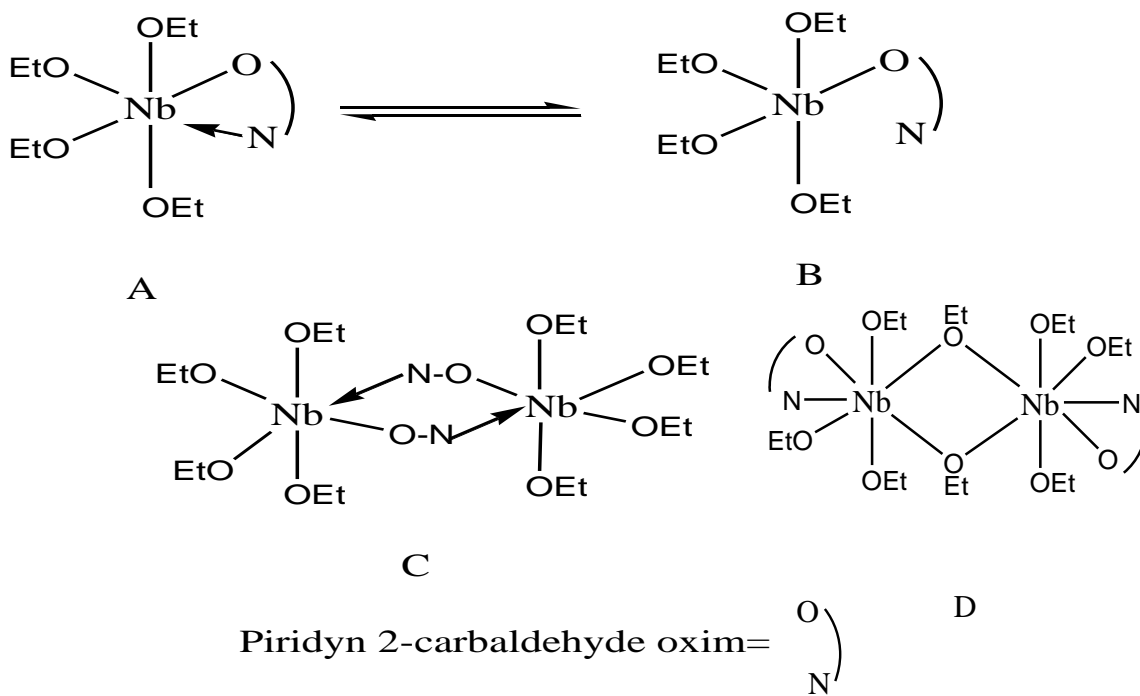
در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب در کنار نوارهای حلال چند دسته نوار دیده می شود. دسته اول نوارها شامل دو نوار سه تایی در ناحیه ۱/۰۲-۱/۰۷ ppm است که تا حدودی با هم همپوشانی کرده اند، با استناد به طیف $^1\text{H NMR}$ نیوبیوم اتوکسید (شکل ۷ پیوست ۱) که پروتونهای CH_3 - اتوکسی در آن به صورت سه تایی در ناحیه ۱-۱/۵ ppm ظاهر می شود این سه تایی نیز به پروتون های CH_3 - اتوکسی در این ترکیب اختصاص داده می شود. از طرف دیگر پروتون های متیلن، یک گروه اتوکسی در ناحیه ۳/۴ ppm و پروتون های CH_2 - گروه اتوکسی دیگر در ناحیه ۴/۳ ppm به صورت چهارتایی ظاهر می شود. بنابراین با وجود دو نوع پروتون CH_3 و دونوع پروتون CH_2 ، این احتمال داده می شود که موقعیت گروههای اتوکسی با هم متفاوت باشد. البته این تفاوت موقعیت در مورد پروتونهای متیلن بیشتر از پروتون های متیل است و این پدیده با توجه به نزدیکی بودن گروه متیلن به فلز قابل درک است.

بدین ترتیب ساختارهای شکل ۳-۴ برای این ترکیب پیش بینی می شود.

از طرف دیگر سطح زیر نوار گروه های متفاوت معادل می باشند و این احتمال وجود ساختارهای A, B یا C شکل ۳-۴ را بیشتر می کند.

دسته دیگر نوارها به صورت چندتایی در ناحیه ۷/۳۷-۸/۵۶ ppm ظاهر شده اند و مربوط به پروتونهای آروماتیک اکسیم می باشند. پروتون کربالدهیدی این لیگاند نیز ناپوشیده تر شده و به ناحیه ۱۱/۸۶ ppm جابه جا شده است. این جابجایی به میدان های پایین تر می تواند دلیلی برای اتصال لیگاند اکسیم به فلز Nb باشد.

به دلیل حلالیت بسیار پایین این بلور در دی متیل سولفوکسید و حساسیت پایین هسته Nb در NMR درطیف ^{93}Nb NMR ، شکل ۴ پیوست ۱، این ترکیب نواری مشاهده نشد. بدین ترتیب براساس شواهد موجود احتمال وجود ساختار مونومر برای این ترکیب بیشتر است، چراکه اگر بخواهیم ساختار دایمر داشته باشیم می بایست دو لیگاند اکسیم را در پل قراردهیم تا موقعیت های محوری و استوایی برای گروه های اتوکسید متفاوت معادل باشند. اما لیگاند اکسیم به علت ازدحام فضایی به سختی درموقعیت پل قرار می گیرد پس احتمال ساختار مونومر از دایمر بیشتر است .



شکل (۳-۴) ساختارهای پیشنهادی ترکیب $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{ONCHC}_5\text{H}_4\text{N})$ (۴) بانایوبیم ۵ و ۶ کوئوردینه

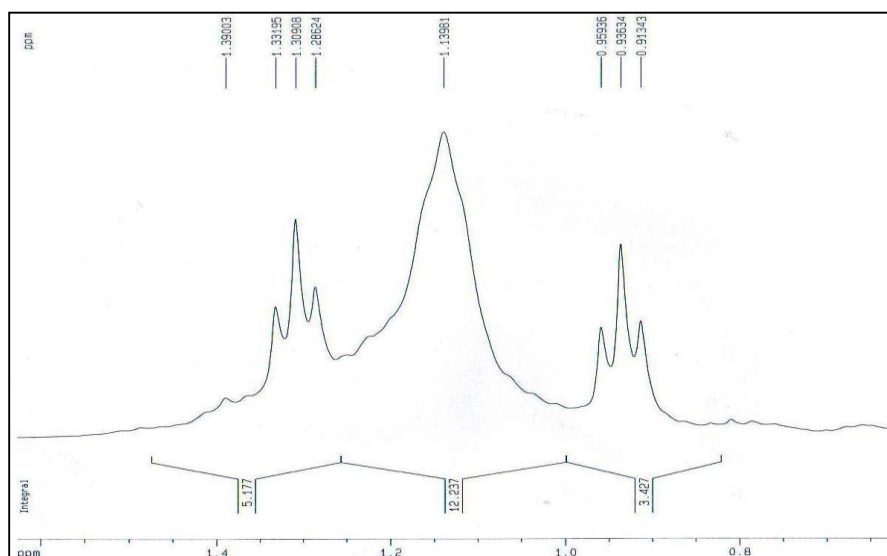
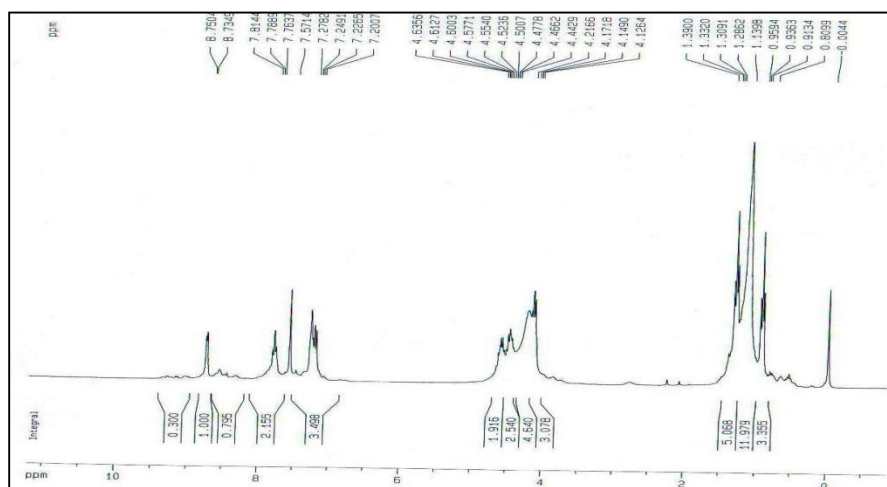
۳-۱-۳ - شناسایی الکوآکسید $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{ONCHC}_5\text{H}_4\text{N})$ ترکیب (۵)

این ترکیب از واکنش یک به یک پیریدین ۲- کربالدهید اکسیم با تیتانیوم اتوکسید مطابق بخش (۲-۶-۳) بدست آمد و طیف پروتون NMR آن در شکل (۳-۵) و طیف کربن NMR آن در شکل (۳-۶) ارائه شده است.

در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب سه دسته نوار مشاهده می شود. اولین دسته مربوط به پروتونهای CH_3 گروه اتوکسید است که به صورت سه تایی در جابه جایی شیمیایی ppm ۰/۹-۱/۳۹ ظاهر می شود. در جابه جایی شیمیایی ppm ۴/۱۲-۴/۶۳ نیز چند دسته نوار چهار تایی وجود دارد که مربوط به پروتون های CH_2 گروه اتوکسید بوده که دانسیته الکترونی کمتری دارد.

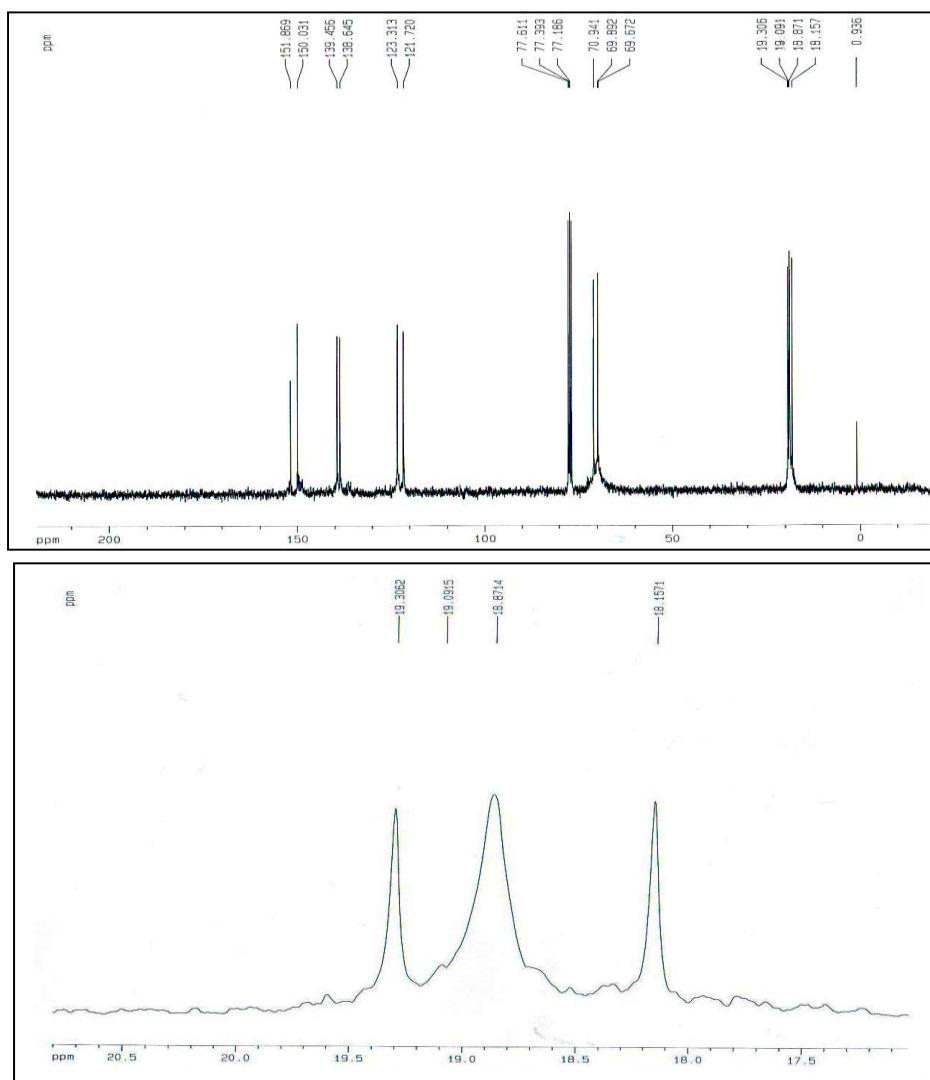
دسته بعدی نوار ها مربوط به پروتونهای آروماتیک لیگاند پیریدین ۲- کربالدهید اکسیم بوده که در محدوده ppm ۷/۲-۸/۷۹ ظاهر شده است.

جابه جایی نوار پروتونهای CH_2 و CH_3 گروه اتوکسی مشابه طیف تیتانیوم اتوکسید (شکل ۸ پیوست ۱) می باشد. البته با این تفاوت که در طیف تیتانیوم اتوکسید به علت بالا بودن سرعت تعویض موقعیت های پل و انتهایی در تیتانیوم اتوکسید تترامر، یک طیف ساده با یک نوع CH_3 و یک نوع CH_2 دیده می شود. اما در طیف ترکیب مورد نظر شکل (۳-۵) نوارهای مربوط به پروتون های CH_3 به صورت چهار دسته نوار سه تایی (دو دسته به صورت مجزا دیده می شوند و دو دسته با هم همپوشانی کرده اند و باعث ایجاد نوار پهن شده اند) و نوارهای مربوط به پروتون های CH_2 به صورت چهار دسته نوار چند تایی دیده می شوند و در کل نشان دهنده چهار گروه اتوکسید متفاوت هستند که می توانند به گروههای اتوکسید در موقعیت های پل و انتهایی متفاوت و موقعیت های محوری و استوایی متفاوت مربوط باشند.



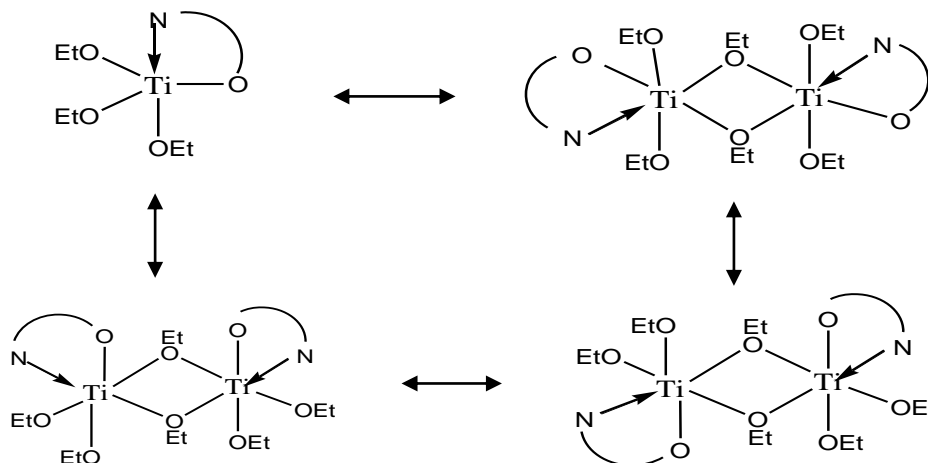
شکل (۳-۵)-طیف ^1H NMR ترکیب $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{ONCHC}_5\text{H}_4\text{N})$ ، در CDCl_3 (۵)

البته در طیف ^{13}C NMR (شکل ۳-۶) هم وجود ۴ نوع کربن CH_3 در محدوده ی ۱۸-۱۹ ppm و سه نوع کربن CH_2 در محدوده ی ۶۹/۶-۷۱ ppm این نکته را تایید می کند. در طیف ^{13}C NMR این ترکیب شش نوار جداگانه مربوط به لیگند پیریدین-۲- کربالدهید اکسیم در محدوده ۱۲۱/۷-۱۵۲ ppm دیده می شود. مشاهده سه نوار برای کربن های CH_2 به جای چهار نوار می تواند بدلیل همپوشانی دو تا از نوارها باشد.

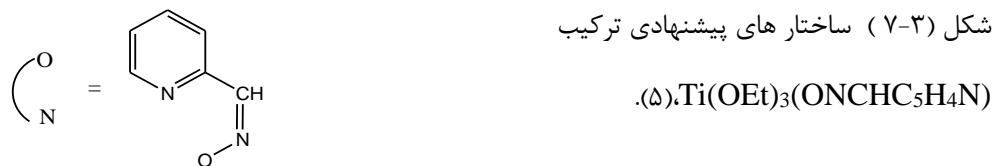


شکل (۳-۶)- طیف ^{13}C NMR ترکیب $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{ONCHC}_5\text{H}_4\text{N})$ در CDCl_3 (۵).

با توجه به طیف بینی ^1H NMR و ^{13}C NMR و توجه به این نکته که تیتانیوم اتوکسید به صورت مونومر و گاهی دایمر وجود دارد می توان ساختارهای شکل ۳-۷ را برای این ترکیب پیشنهاد کرد. وجود موقعیتهای متنوع در این ترکیبات (پل و انتهایی، محوری و استوایی) می تواند دلیلی بر مشاهده گروه های اتوکسید متفاوت در طیف های NMR این ترکیب باشد. قابل ذکر است که سطح زیر نوارها، نسبت ۱ به ۳ را برای گروه پیریدین-۲-کربالدهید اکسیم به گروه اتوکسید نشان می دهد.



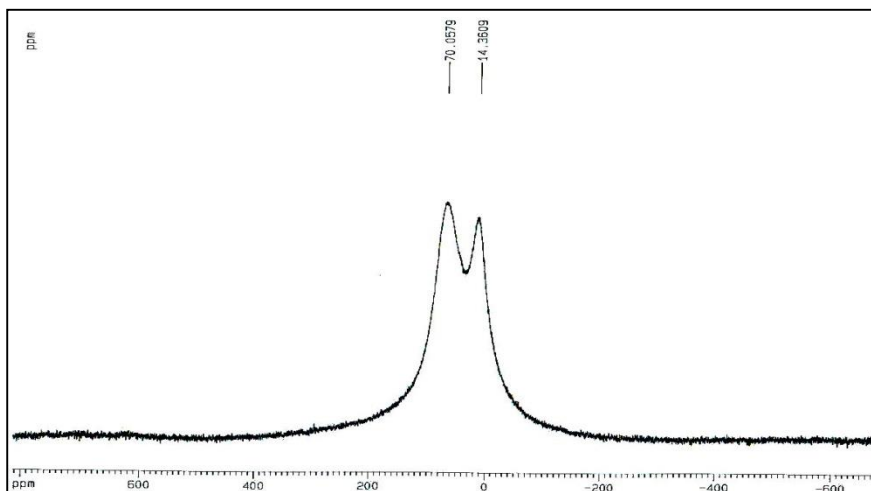
شکل (۷-۳) ساختارهای پیشنهادی ترکیب



۳-۱-۴- شناسایی الکوآکسید $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONCHC}_5\text{H}_4\text{N})$ (ترکیب ۶)

این ترکیب از واکنش یک به یک پیریدین ۲-کربالدهید اکسیم با آلومینیوم ایزوپروپوکسید مطابق بخش (۲-۶-۴) بدست آمد. این ترکیب جامد صورتی رنگی بود که بعد از حل کردن در کلروفرم به صورت محلول مورد شناسایی قرار گرفت. برای شناسایی این ترکیب از تکنیک های $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ و $^{27}\text{Al NMR}$ استفاده گردید.

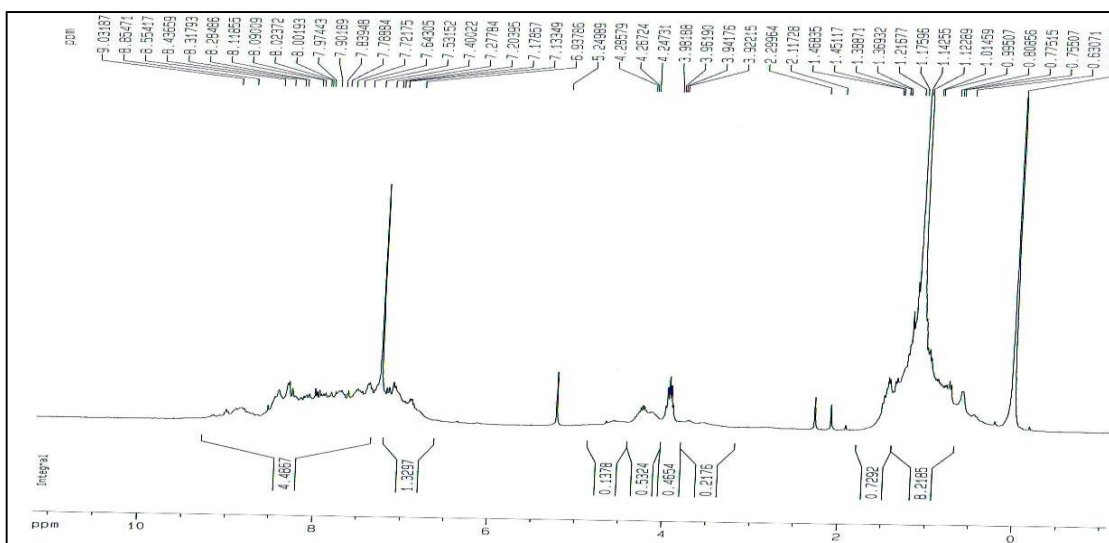
طیف $^{27}\text{Al NMR}$ الکوآکسید $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONCHC}_5\text{H}_4\text{N})$ در CDCl_3 ثبت شد که در شکل (۳-۸) ارائه شده است. در این طیف دو نوار در $14/3$ و $70/0$ ppm مشاهده می شود که به ترتیب مربوط به هسته Al ۵ و ۴ کوئوردینه است.



شکل (۳-۸)-طیف ^{27}Al NMR ترکیب $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONCHC}_5\text{H}_4\text{N})$ در CDCl_3 .

طیف ^1H NMR و ^{13}C NMR این ترکیب نیز در CDCl_3 ثبت شد که به ترتیب در شکل‌های (۳-۹) و

(۳-۱۰) و شکل (۹) پیوست ۱ ارائه شده است.

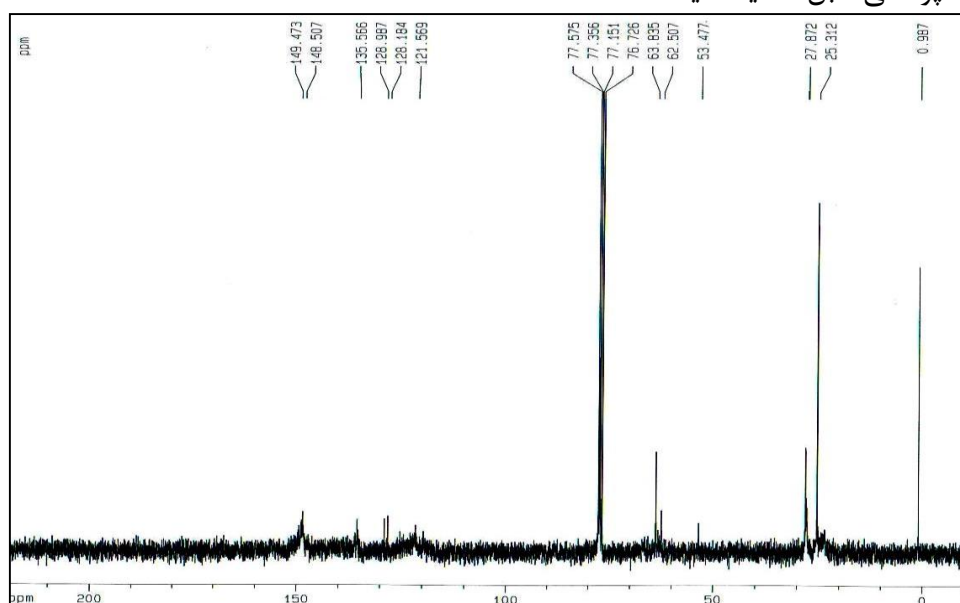


شکل (۳-۹)-طیف ^1H NMR ترکیب $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONCHC}_5\text{H}_4\text{N})$ در CDCl_3 .

در طیف مربوط به ترکیب مورد نظر شکل (۳-۹) چند دسته نوار مشاهده می شود. دسته اول نوار دوتایی در ناحیه ۱/۱۴ ppm مربوط به پروتون CH_3 ایزوپروپوکسی، دسته دوم مربوط به پروتون CH ایزوپروپوکسی به صورت هفت تایی در محدوده ۳/۹۲-۴/۲۸ ppm و دسته بعدی در ناحیه ۷/۱۳-۸/۸ ppm مربوط به پروتونهای حلقه آروماتیک پیریدین ۲- کربالدهید اکسیم به صورت نوارهای چند تایی است.

باتوجه به طیف آلومینیوم ایزوپروپوکسید [۴۰] که پروتونهای گروه متیل در ۱/۱۶ ppm و پروتون CH در ۳/۵ ppm ظاهر می شوند، مشاهده می شود که پروتونهای متیل در این ترکیب با اندکی تفاوت در ۱/۱۴ ppm به صورت دوتایی ظاهر شده اند. نوارهای پروتون های CH ایزوپروپوکسی هم در میدان های پایین تر و در دو ناحیه ۳/۹۴ و ۴/۲۶ ppm ظاهر شده است و به نظر می رسد مربوط به دو گروه آلکوکسی متفاوت باشد که به احتمال زیاد یک گروه پل و دیگری انتهایی است.

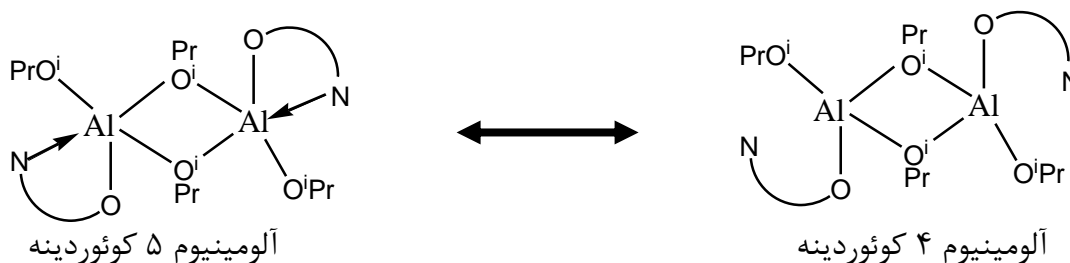
نوارهای مربوط به پروتونهای پیریدین ۲- کربالدهید اکسیم نیز در محدوده ۶/۵-۹ ppm ظاهر شده و به علت همپوشانی قابل تفکیک نیست.



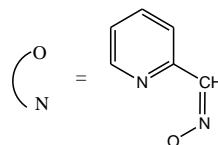
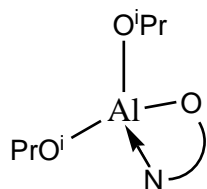
شکل (۳-۱۰) - طیف ^{13}C NMR ترکیب $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ، در CDCl_3 .

در طیف ^{13}C NMR این ترکیب شکل (۳-۱۰) ۱۰ نوع کربن متفاوت دیده می شود. این نوارها در ppm ۲۵/۳ و ۲۷/۸ مربوط به کربن CH_3 ایزوپروپوکسی پل و انتهایی، در ppm ۶۲/۵ و ۶۳/۸ مربوط به CH پل و انتهایی بوده و کربن های لیگاند ۲- پیریدین کربالدهید اکسیم نیز ۶ نوار مجزا در محدوده ppm ۱۲۱-۱۴۹ دارند. نوار ppm ۵۳/۴۷ نیز مربوط به کربن حلال دی کلرومتان می باشد که پروتون آن در ^1H NMR شکل (۳-۹)، به صورت تک نوار تیز دیده شده است.

باتوجه به نتایج حاصل از طیف بینی های ^1H NMR و ^{13}C NMR این ترکیب که احتمال وجود دو نوع CH و CH_3 را در این ترکیب بصورت پل و انتهایی پیش بینی می نماید و با توجه به طیف بینی ^{27}Al NMR که نشان می دهد اتم Al در این ترکیب ۴ و ۵ کوئوردینه است می توان ساختارهای زیر را برای آن پیشنهاد نمود.



شکل (۳-۱۱) ساختارهای پیشنهادی ترکیب



آلومینیوم ۴ کوئوردینه

۲-۳- شناسایی کمپلکس های تهیه شده با ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل

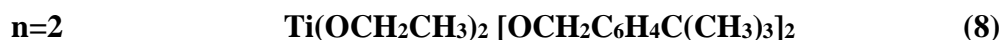
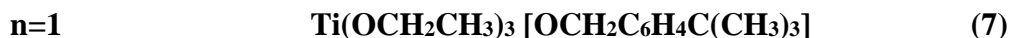


$^1\text{H NMR}$: ۱-۱-۲-۳

طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیبات ۹ و ۷،۸ تهیه شده در بخش ۱-۷-۲ به ترتیب در شکل‌های (۱۲-۳)، (۱۳-۳)،

(۱۴-۳) و شکل (۱۰) پیوست ۱ و طیف $^1\text{H NMR}$ الکل $\text{HOCH}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{C}(\text{CH}_3)_3$ در شکل (۱۵-۳)

داده شده است و نتایج حاصل در جدول (۳-۳) ارائه گردیده است.



همان طور که در طیف $^1\text{H NMR}$ ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل، شکل (۳-۱۵)، مشاهده می شود

پروتون مربوط به گروه هیدروکسی به صورت نواری پهن در ۳/۵ppm و پروتونهای متیلن در ۴/۶۳ppm و

پروتونهای گروههای متیل در ۱/۴۴ppm به صورت دو نوار تکی ظاهر می شود. نوارهای مربوط به

پروتونهای آروماتیک هم در ۷/۳۳-۷/۴۸ppm به صورت چندتایی ظاهر شده اند.

با جایگزین شدن این الکل به جای گروه اتوکسید در $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ و جدا شدن گروه اتوکسی با اضافه کردن

مقدار استوکیومتری از الکل، پروتون گروه هیدروکسی در طیف های $^1\text{H NMR}$ مربوط به

ترکیبات ۹ و ۸،۷ دیده نشده است و گویای اتصال این الکل به اتم Ti می باشد. همچنین جابجایی شیمیایی

پروتون CH_2 این الکل با اتصال به Ti از ۴/۶۳ ppm به منطقه بالاتر نشان دهنده ناپوشیده شدن آن است.

البته این جابجایی برای پروتون CH_3 ترشیو بوتیل به علت دورتر بودن از Ti بسیار ناچیز است.

بررسی سطح زیر نوارها نیز نشان دهنده جابه جا شدن ۳و۲،۱ گروه اتوکسید در $Ti(OEt)_4$ با ۴- ترشیو

بوتیل بنزیل الکل به ترتیب در ترکیبات ۸،۷ و ۹ می باشد.

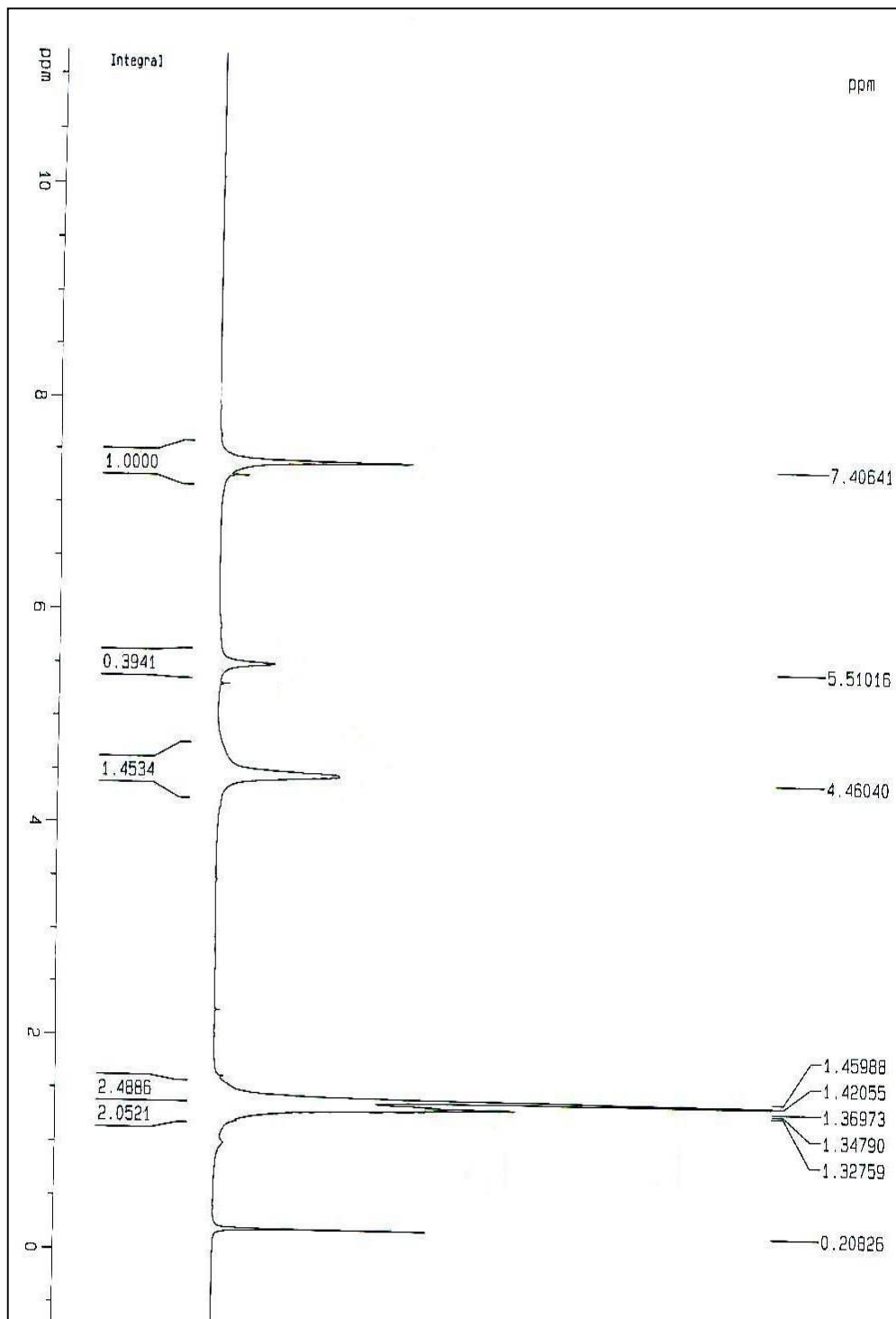
جدول (۳-۳) مقایسه داده های 1H NMR ($CDCl_3$, ppm) ترکیبات

ROH , $Ti(OEt)_4$, $Ti(OEt)_{4-n}(OR)_n$: n=1(7) , 2(8) , 3(9)

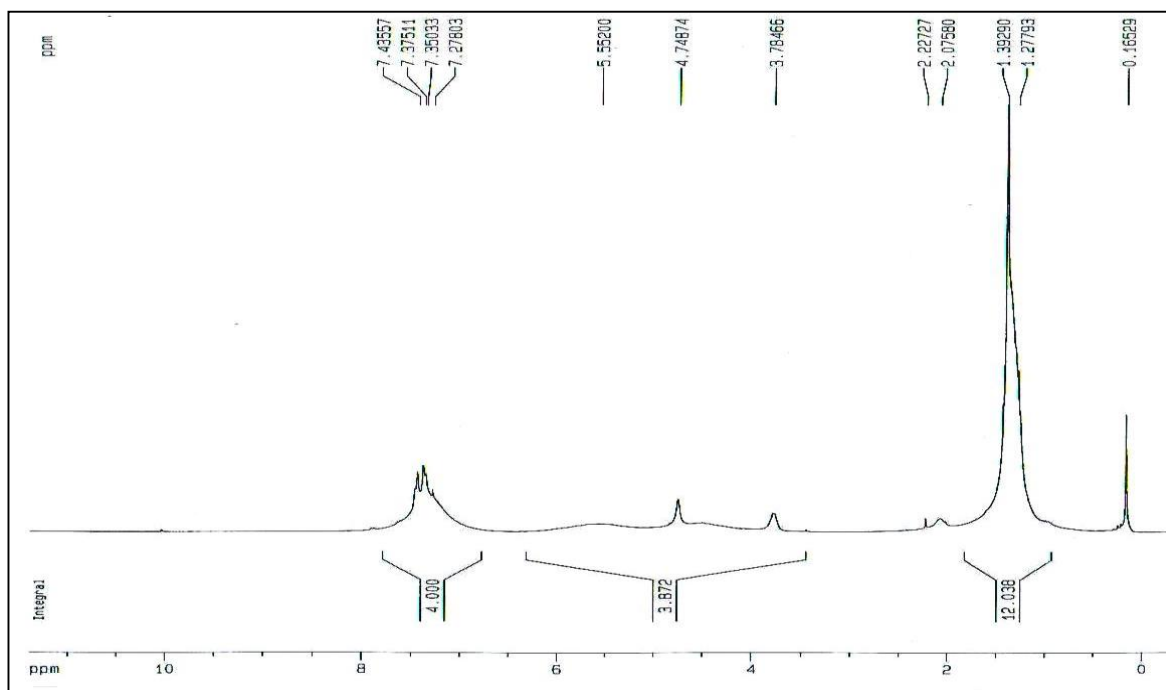
	n	CH ₂ (OEt)	CH ₃ (OEt)	CH ₂ (R)	CH ₃ (R)	پروتون OH	پروتونهای آروماتیک
$Ti(OEt)_4$	۰	۴/۳	۱/۳	--	--	--	--
$Ti(OEt)_3$ [OCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃]	۱	۴/۴۶ [۱/۴۵]	(t)۱/۳۴ [۲]	۵/۵۱ [۰/۳۹]	(s)۱/۴۲ [۲/۴۸]	--	۷/۴ [۱]
$Ti(OEt)_2$ [OCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃] ₂	۲	۴/۷-۳/۷۸	۱/۲۷	-۴/۷۴ ۵/۵۵	۱/۳۹	--	۷/۲ -۷/۴ [۴]
$Ti(OEt)$ [OCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃] ₃	۳	۴/۳۸ [۰/۴]	۱/۲۶	۵/۳۳ [۱/۱۸]	۱/۳۹	--	۷/۲ -۷/۳ [۲/۲۷]
HOCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	--	--	--	[۲] ۴/۶۳	۱/۴۴ [۹]	۳/۵۴ [۱]	۷/۳-۷/۴ [۴]

اعداد داخل کروشه سطح زیر نوارها می باشد.

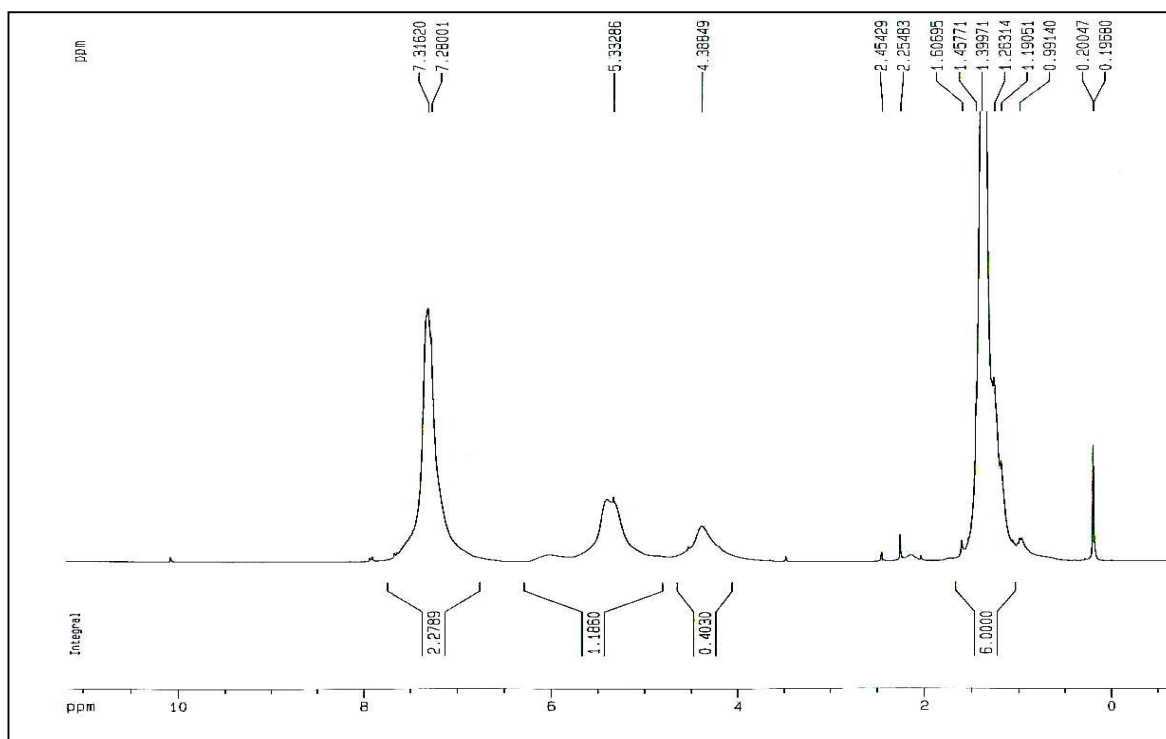
R=CH₂C₆H₄C(CH₃)₃



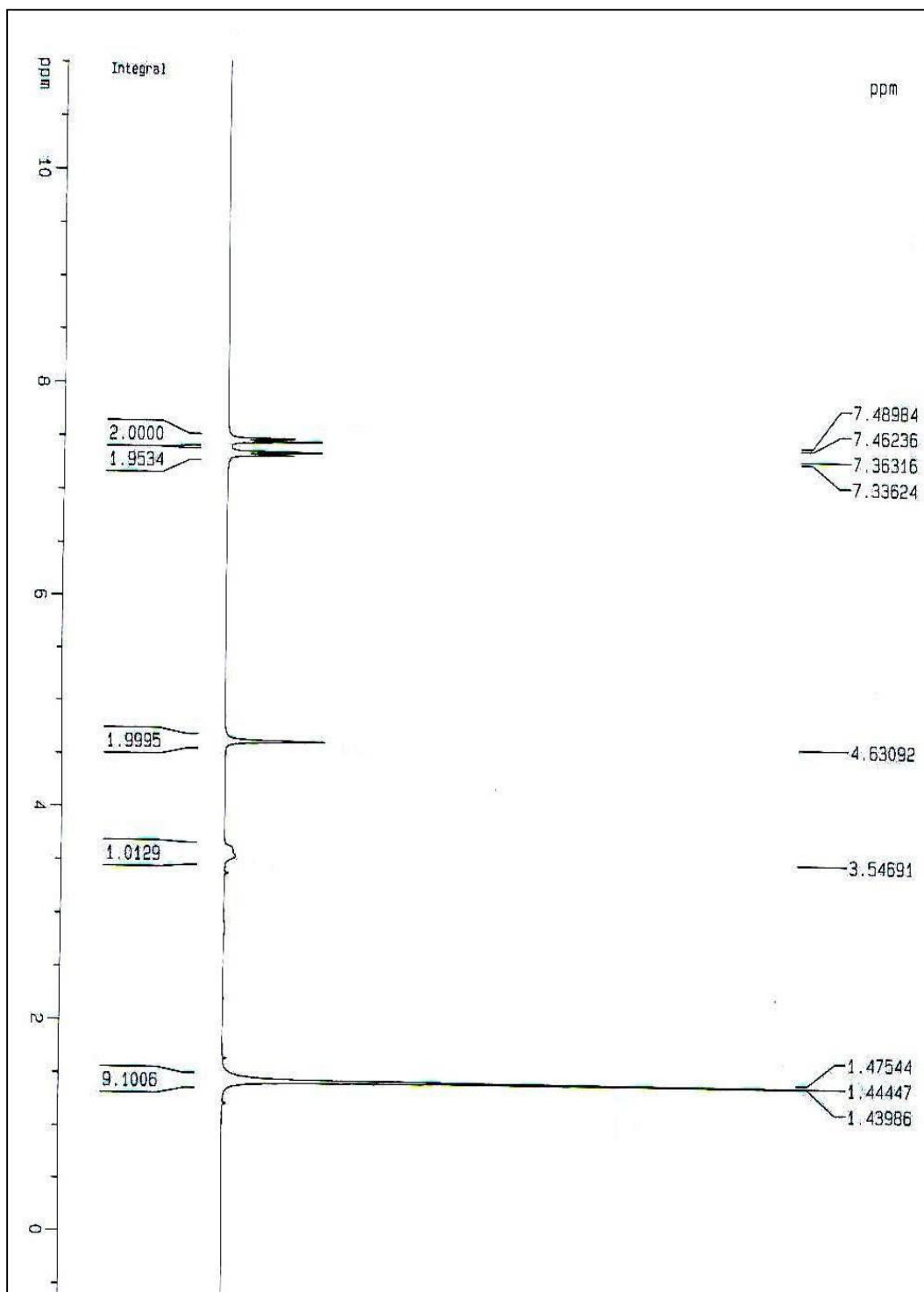
شکل (۳-۱۲) طیف ^1H NMR ترکیب (۷)
 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3 [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$



شکل (۳-۱۳) طیف ^1H NMR ترکیب $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ (۸)



شکل (۳-۱۴) طیف ^1H NMR ترکیب $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3) [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ (۹)



شكل (٣-١٥) طيف $^1\text{H NMR}$ -٤ ترشيو بوتيل بنزيل الكحل

$^{13}\text{C NMR} - 2-1-2-3$

طیف $^{13}\text{C NMR}$ الکوآکسید های ۹۸۰،۷ و همچنین ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل به ترتیب در شکل‌های (۳-۱۶)، (۳-۱۷)، (۳-۱۸) و (۳-۱۹) و شکل‌های ۱۱ و ۱۲ پیوست ۱ نشان داده شده است. نتایج حاصل در جدول (۳-۴) به طور کامل جهت مقایسه ارائه شده است.

جدول (۳-۴) مقایسه داده های $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl₃,ppm) ترکیبات

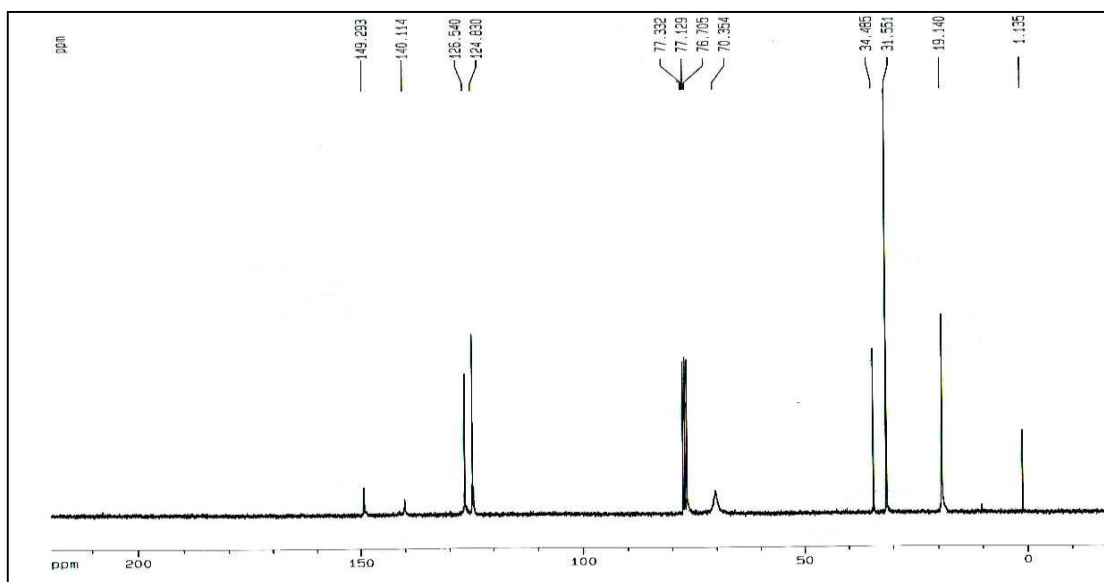
ROH , Ti(OEt)_{4-n}(OR)_n : n=1(7) , 2(8) , 3(9)

	n	CH ₂ (OEt)	CH ₃ (OEt)	CH ₂ (R)	CH ₃ (R)	C (R)	کربنهای آروماتیک
Ti(OEt) ₃ [OCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃]	۱	۳۴/۴	۱۹/۱	۷۰/۳	۳۱/۵	۳۴/۴	۱۲۴،۱۲۶ ۱۴۰،۱۴۹
Ti(OEt) ₂ [OCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃] ₂	۲	۳۴/۴	۱۸/۴	۷۶	۳۱/۴	۳۴/۵	۱۲۶-۱۲۴ ۱۳۸،۱۴۹
Ti(OEt) [OCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃] ₃	۳	۳۴/۵	۱۸/۹	۷۶	۳۱/۵	۳۴/۵	۱۲۶-۱۲۴ ۱۳۸،۱۴۹
HOCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	-	-	-	۶۴/۷	۳۱/۵	۳۴/۶	۱۲۵،۱۲۷ ۱۳۸،۱۵۰

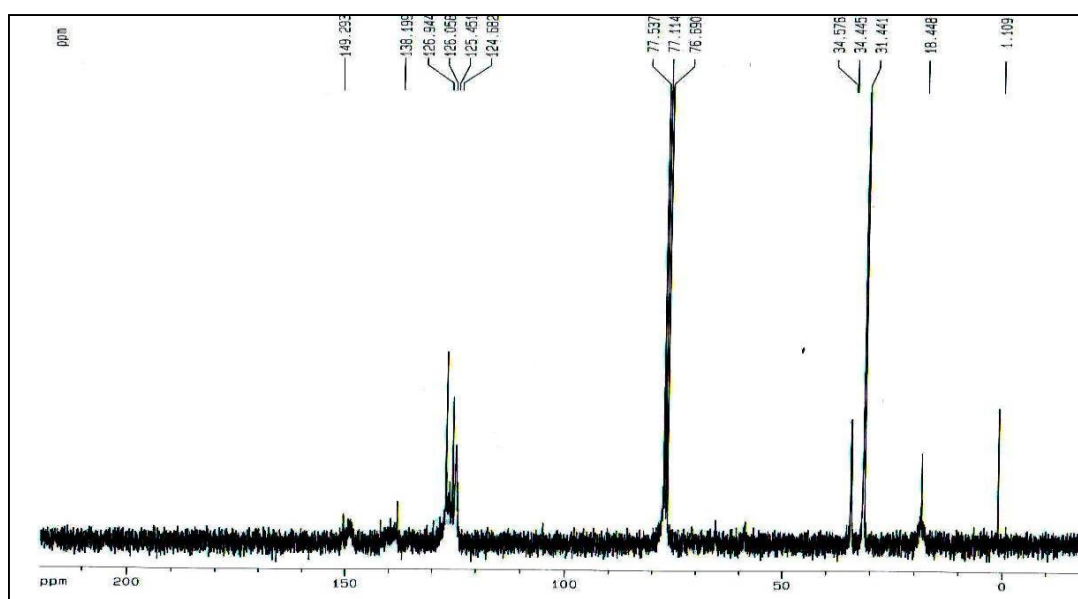
R= CH₂C₆H₄C(CH₃)₃

مکان نوارها در سه ترکیب ۹۸۰،۷ در مقایسه با طیف ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل تعیین شده است. همان طور که مشخص است در طیف ترکیب ۷ مکان نوارهای مربوط به متیلن بنزیل بعد از اتصال به فلز Ti حدود ۶ واحد افزایش یافته و نشان دهنده اتصال ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل به Ti می باشد. البته در

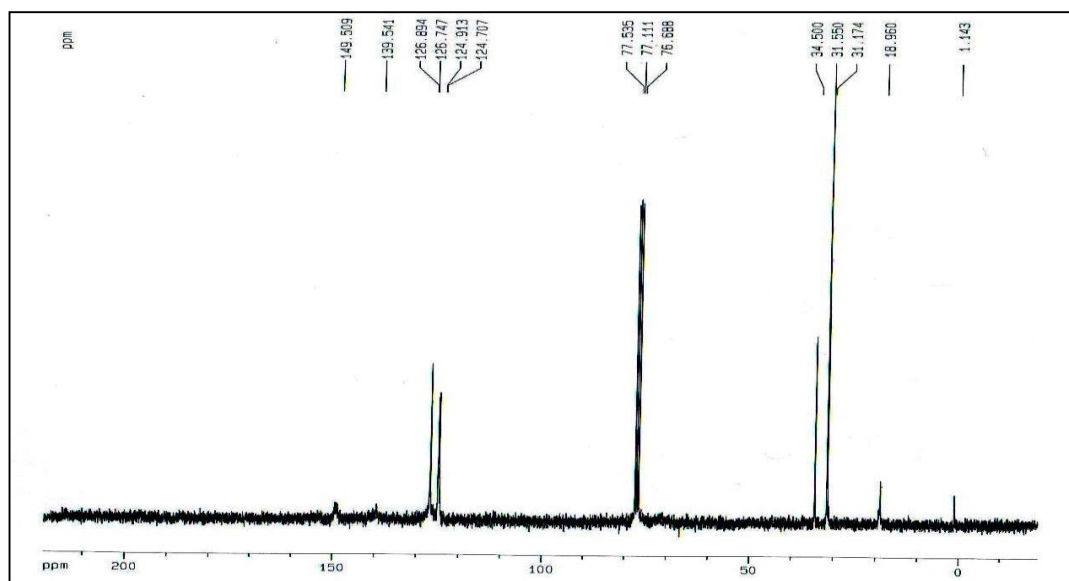
مورد ترکیبهای ۸ و ۹ به نظر می رسد این نوار با نوار مربوط به کربن کلروفرم دوتره تداخل نموده است و قابل مشاهده نیست. جهت اثبات نظر سعی شد از نمونه ها در بنزن دوتره طیف گرفته شود اما بدلیل عدم حلالیت آنها در بنزن این مهم میسر نشد.



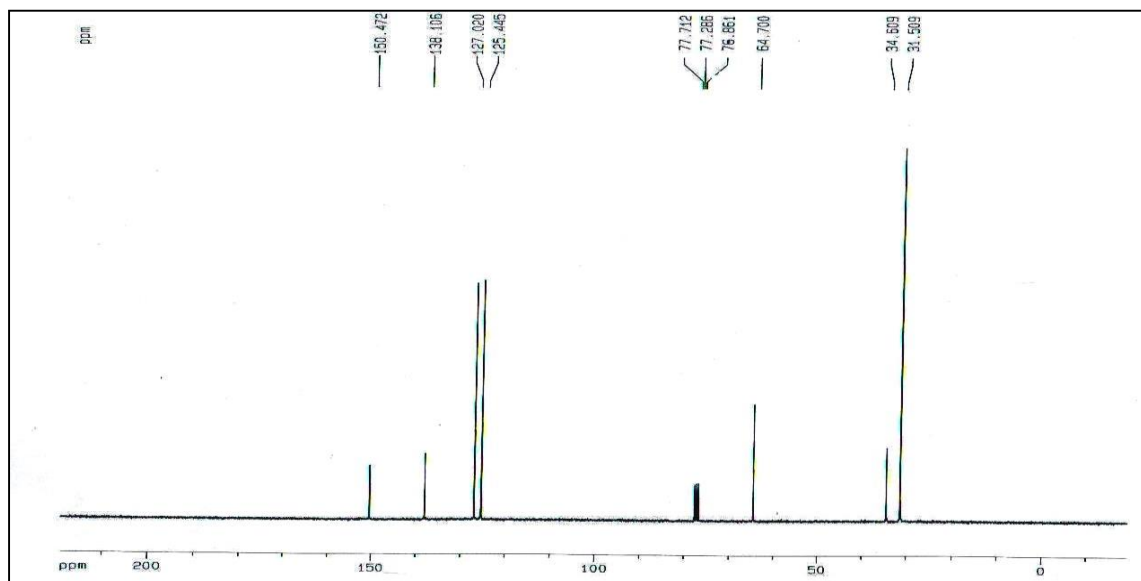
شکل (۳-۱۶) طیف ¹³C NMR ترکیب (۷) $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3 [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$



شکل (۳-۱۷) طیف ¹³C NMR ترکیب (۸) $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$



شکل (۳-۱۸) طیف ^{13}C NMR ترکیب (۹) $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3) [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3]_3$



شکل (۳-۱۹) طیف ^{13}C NMR ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل

نکته قابل توجه بعدی در مورد طیف های ^{13}C NMR این ترکیبها، کوتاه شدن ارتفاع نوار CH_3 اتوکسی (در حدود ۱۹ ppm) از ترکیب ۷ به ترکیب ۸ و سپس ترکیب ۹ است که نشان دهنده جدا شدن مرحله به

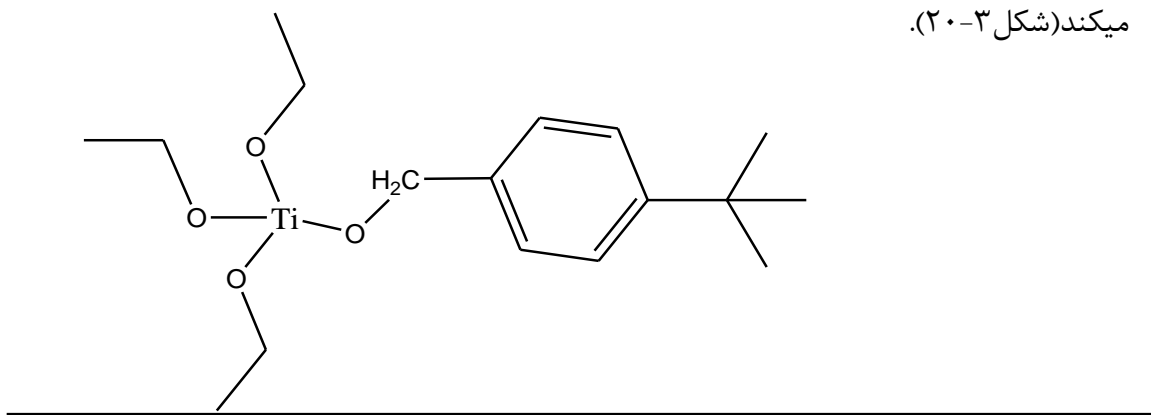
مرحله گروه اتوکسی می باشد. اما برخلاف کوتاه شدن این نوار، نوار مربوط به گروه CH_2 اتوکسی (در حدود $34/5 \text{ ppm}$) تغییر محسوسی نداشت که در صورت مقایسه با طیف ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل مشخص می شود که به احتمال قوی این نوار با نوار کربن ترشیو بوتیل ($34/5 \text{ ppm}$) همپوشانی نموده است. این پدیده با مشاهده دو نوار در این ناحیه برای ترکیب ۸ (شکل ۱۱ پیوست ۱) تایید شد چرا که در این ترکیب نسبت دو نوع کربن ۲:۲ است اما در دو ترکیب ۷ و ۹ نسبت ۳:۱ و ۱:۳ است و تفکیک نوارها میسر نشده است (شکل ۱۲ پیوست ۱).

۳-۲-۱-۳: ساختار الکوآکسیدهای ۸،۷ و ۹

بر اساس نتایج بدست آمده از طیف های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ ، ساختار ترکیبهای ۸،۷ و ۹ به صورت شکل‌های (۳-۲۰) تا (۳-۲۲) پیشنهاد می گردد.

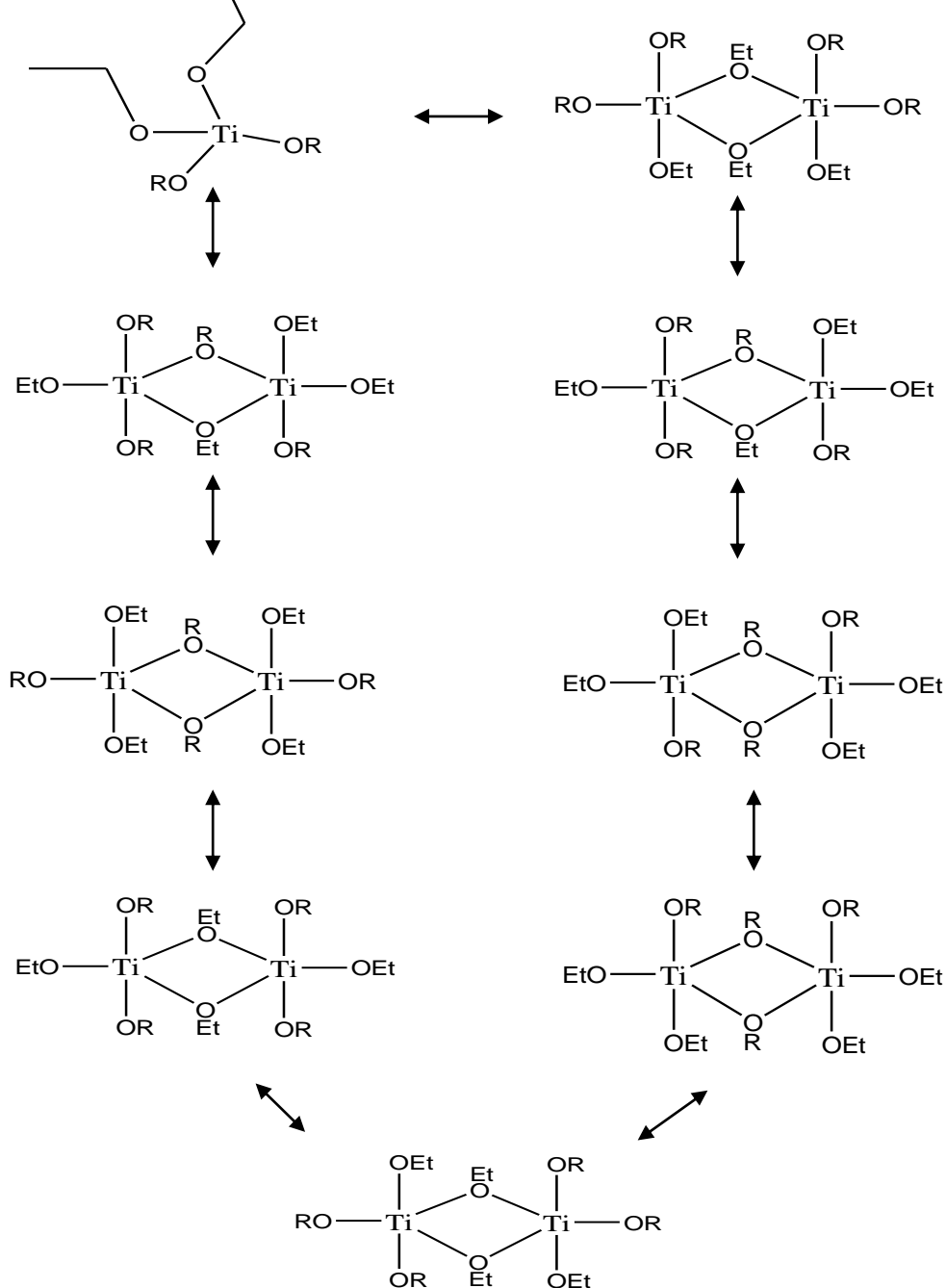
بیشتر الکوآکسید های تیتانیوم مونومر هستند اما تمایل برای رسیدن به عدد کئوردیناسیون ۵ و ۶ با ساختار هشت وجهی با تشکیل دimer نیز [۵۱] در آنها دیده شده است.

سادگی طیف های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۷ حدس مونومر بودن ساختار آن را تقویت میکند (شکل ۳-۲۰).

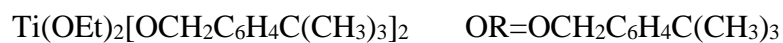


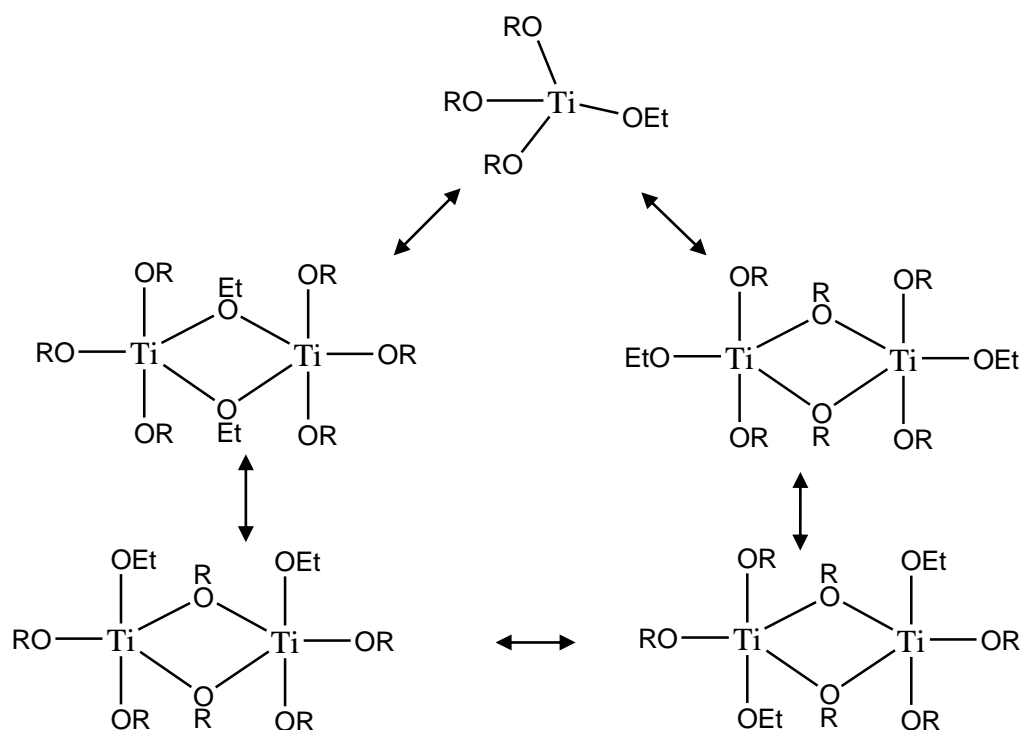
شکل (۳-۲۰) ساختار پیشنهادی $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ (ترکیب ۷)

اما شلوغی و پهن شدن نوارها در ترکیب ۸ نشان می دهد که گونه های مختلفی به احتمال زیاد وجود دارند و به همین دلیل ساختارهای شکل ۳-۲۱ برای آن پیشنهاد می گردد.



شکل (۳-۲۱) ساختارهای پیشنهادی ترکیب ۸

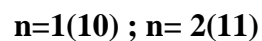




شکل (۳-۲۲) ساختارهای پیشنهادی ترکیب (۹)، $Ti(OEt) [OCH_2C_6H_4C(CH_3)_3]_3$



در مورد ترکیب ۹ احتمال وجود ساختار مونومر بدلیل ازدحام فضایی بیشتر است اما نمی توان احتمال وجود ساختارهای دیگر حتی غیر متقارن را رد نمود چرا که طیف ها همچنان شلوغ و نوارها پهن هستند.



۳-۲-۲-۱- بررسی نتایج طیف ^{27}Al NMR

طیفهای ^{27}Al NMR الکوآکسید های $Al[O^iPr]_2[OCH_2C_6H_4C(CH_3)_3]$ و

Al[OⁱPr][OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]₂ تهیه شده در بخش (۲-۷-۲) به ترتیب در شکل‌های (۲۳-۳)

و (۲۴-۳) و نتایج حاصل از آن به طور خلاصه در جدول (۵-۳) ارائه گردیده است.

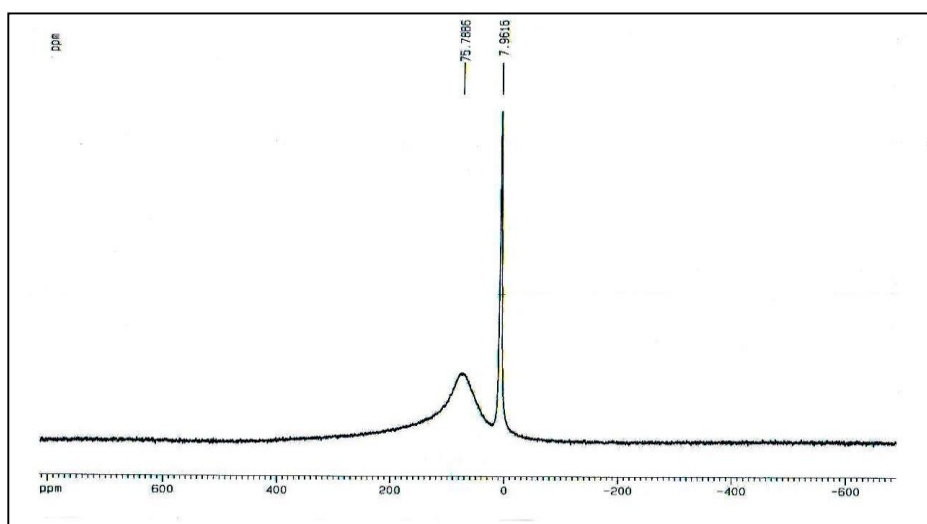
حساسیت NMR نسبت به Al با عدد کئوردیناسیون ۶ با ساختار هشت وجهی متقارن بیشتر است و

باعث می شود نسبت به Al ۴ و ۵ کوئوردینه نوار تیزتری داشته باشد.

جدول (۵-۳) مقایسه نتایج طیف های ²⁷Al NMR ترکیب‌های

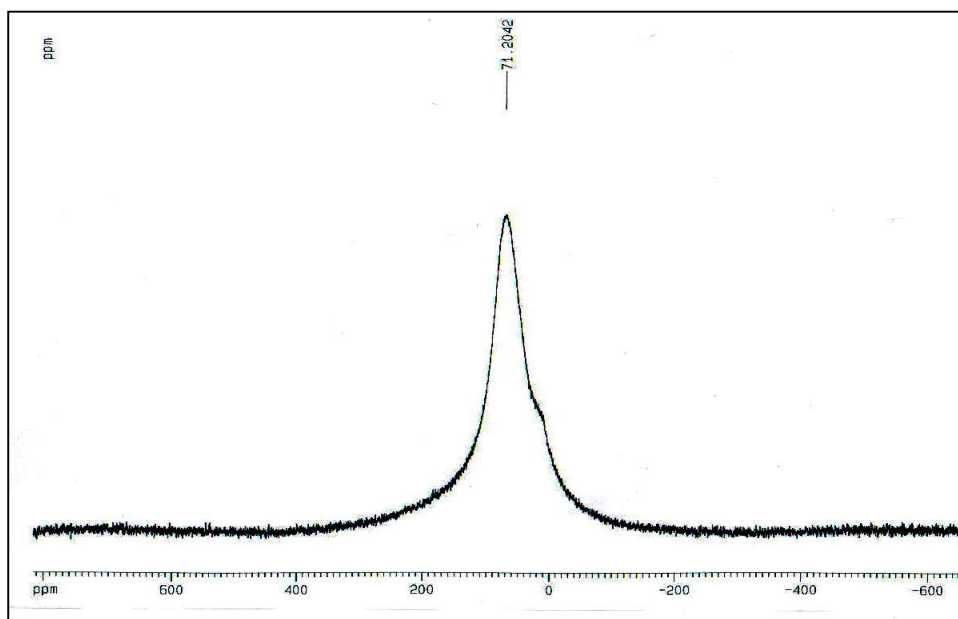


عدد کئوردیناسیون Al	جابجایی شیمیایی (ppm)	الکواکسید Al
۴،۶	۷/۹ , ۷۵/۷	Al[OCH(CH ₃) ₂] ₂ [OCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃]
۴	۷۱/۲	Al[OCH(CH ₃) ₂] [OCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃] ₂



شکل (۲۳-۳) طیف های ²⁷Al NMR ترکیب ۱۰



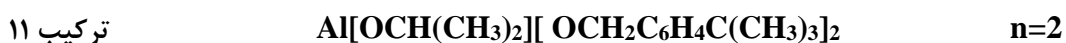
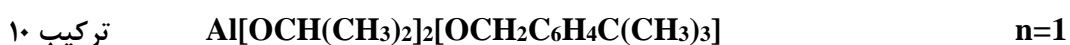


شکل (۳-۲۴) طیف های ^{27}Al NMR ترکیب ۱۱



^1H NMR -۲-۲-۲-۳

طیف ^1H NMR الکوآکسید های $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_{3-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$ برای $n=1$ در شکل (۳-۳) و شکل ۱۳ پیوست ۱ و برای $n=2$ در شکل (۳-۲۶) ارائه گردیده است.

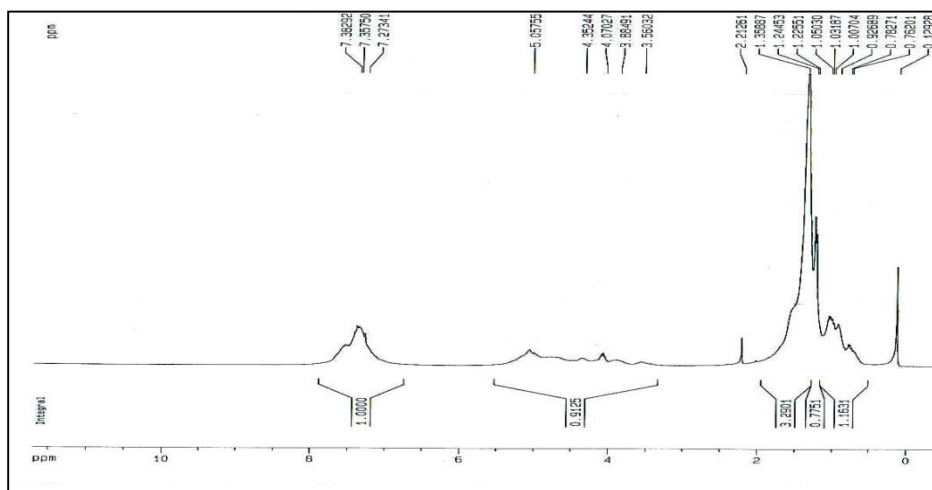


عدم وجود نوار مربوط به پروتون گروه هیدروکسی در ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل در محدوده ۳/۵ ppm شکل (۳-۱۵) نشان دهنده اتصال این الکل به Al و تشکیل پیوند Al-O می باشد. نوارهای مربوط به پروتون گروه CH ایزوپروپوکسی به صورت چند نوار ۷ تا ۷ در محدوده ppm (۳/۵ - ۴/۳۵) و (۴/۶۲ - ۴/۰۵) به ترتیب برای ترکیبات ۱۰ و ۱۱ ظاهر شده است.

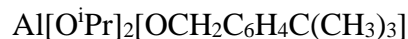
پروتونهای گروه CH_3 ایزوپروپوکسی در $1/2$ ppm به صورت نوار دوتایی ظاهر شده است (شکل ۱۳ پیوست ۱). البته مکان این نوار به نوار مربوط به CH_3 -۴ ترشیو بوتیل بنزیل الکل بسیار نزدیک است و تفکیک آنها دشوار می باشد. بنابراین برای در نظر گرفتن سطوح زیرنوارها، مجموع CH_3 ها مدنظر قرار گرفت. این کار به طور مشابه در مورد CH ایزوپروپوکسی و CH_2 -۴ ترشیو بوتیل بنزیل الکل نیز بدلیل نزدیک بودن محل ظاهر شدن نوارها و همپوشانی آنها صورت گرفت

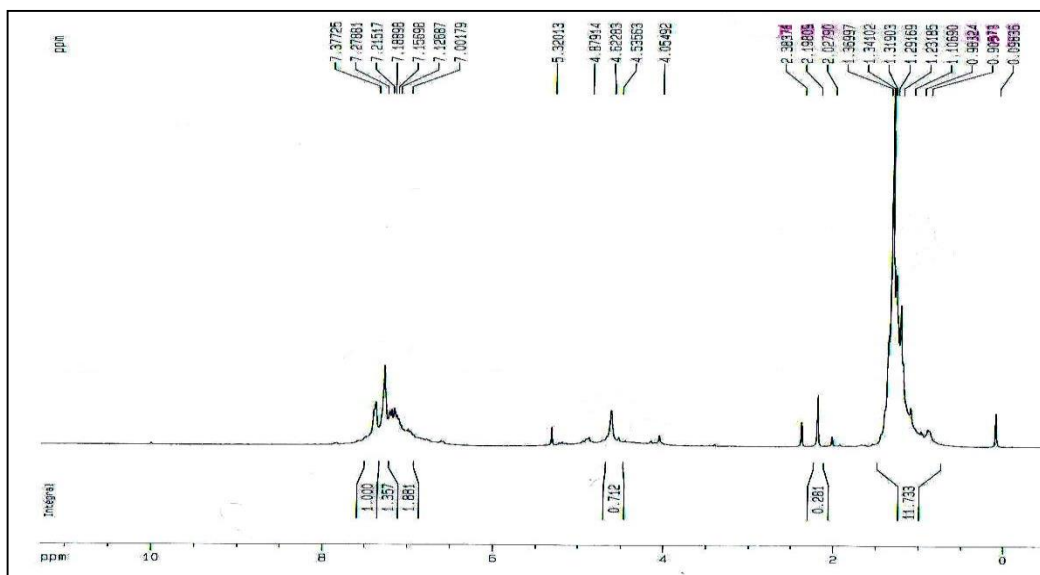
سطح زیر نوارها نسبت ۲ به ۱ رادر $n=1$ برای گروه ایزوپروپوکسی نسبت به -۴ ترشیو بوتیل بنزیل الکل را نشان می دهد و برای نیز $n=2$ این نسبت برای گروههای ذکر شده ۱ به ۲ می باشد.

نکته ای که در مورد پروتونهای CH_2 -۴ ترشیو بوتیل بنزیل الکل قابل توجه است این است که در الکل آزاد شکل (۳-۱۵) در $4/63$ به صورت یک نوار یکتایی ظاهر شده است. اما این نوار در اثر اتصال الکل به فلز Al و ناپوشیده شدن پروتونهای متیلن در ترکیب 10 در $5/05$ ppm و در ترکیب 11 در $(4/62-5/32)$ ppm ظاهر شده است. پهن شدن نوار مربوط به ترکیب 10 نشان دهنده وجود چند نوع CH_2 -۴ ترشیو بوتیل بنزیل الکل به واسطه تنوع ساختاری است.

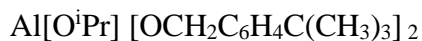


شکل (۳-۲۵) طیف ^1H NMR ترکیب ۱۰





شکل (۳-۲۶) طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۱



$^{13}\text{C NMR}$ -۳-۲-۲-۳

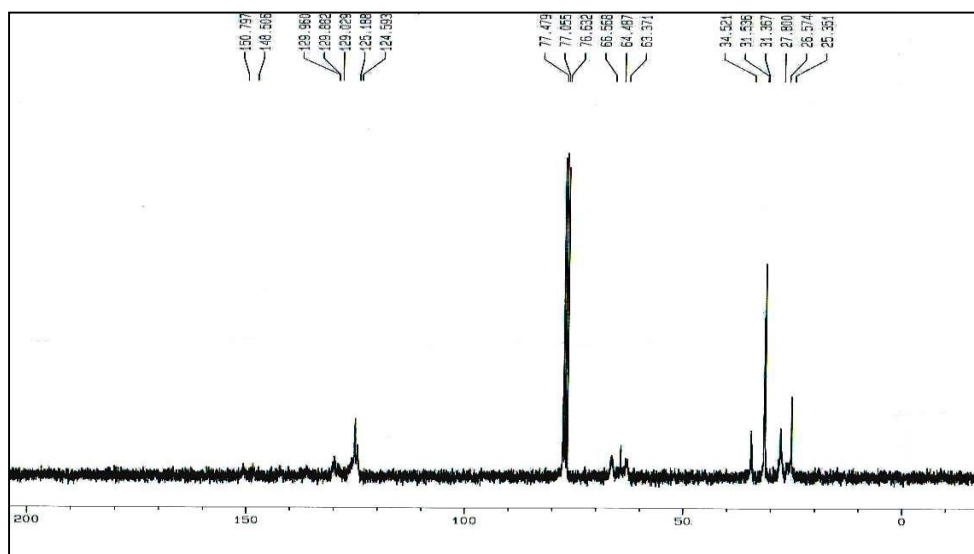
طیف $^{13}\text{C NMR}$ الکوآکسید های ۱۰ و ۱۱ به ترتیب در شکل‌های (۳-۲۷) و (شکل ۱۴ پیوست ۱) نشان داده شده است.

در طیف مربوط به ترکیب ۱۰ نوارهای مربوط به CH_3 ایزوپروپوکسی در ناحیه ppm (۲۵ و ۲۶) و نوارهای مربوط به CH_3 و CH_2 -۴ ترشیو بوتیل بنزیل الکل به ترتیب در ناحیه های ppm (۵ و ۳۱-۳) و (۳۱/۳) و (۶۶) و نوار مربوط به CH ایزوپروپوکسی در دو ناحیه ۳۷/۶۳ و ۴۸/۶۴ ppm ظاهر شده اند و نشان دهنده تنوع ساختاری محصولات است.

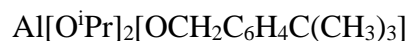
قابل توجه است که CH_2 -۴ ترشیو بوتیل بنزیل الکل با اتصال به Al در مقایسه با الکل آزاد (شکل ۳-۱۹) به محدوده بالاتر جابجا شده است. از سوی دیگر نوارهای مربوط به کربنهای حلقه

۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل مشابه الکل آزاد (۳-۱۹) در محدوده ppm (۱۲۹-۱۲۴ و ۱۴۸ و ۱۵۰) ظاهر شده اند.

وجود چندین نوع CH_3 ایزوپروپوکسی نشان دهنده امکان وجود دو موقعیت پل و انتهایی برای این گروه است، این تنوع در CH_2 -۴ ترشیو بوتیل بنزیل الکل هم مشهود است. طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۱ (شکل ۱۴ پیوست ۱) به علت حلالیت کم این ترکیب در کلروفرم و بلندتر شدن نوار کلروفرم در مقایسه با نوارهای ترکیب فقط نوار CH_3 ترشیو بوتیل و کربنهای حلقه را به علت تعداد بیشتر این کربنها نسبت به سایر کربنها در ترکیب نشان می دهد.



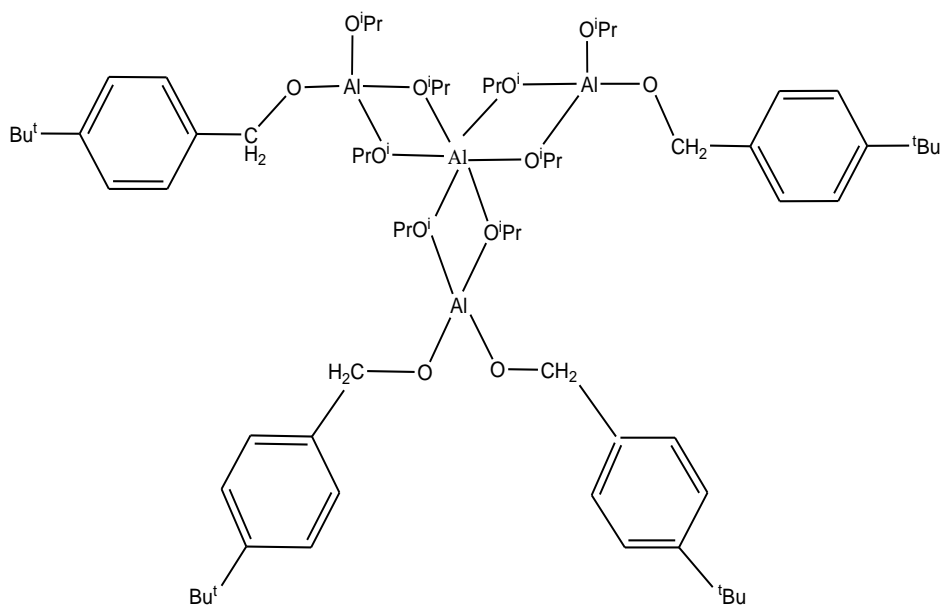
شکل (۳-۲۷) طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۰



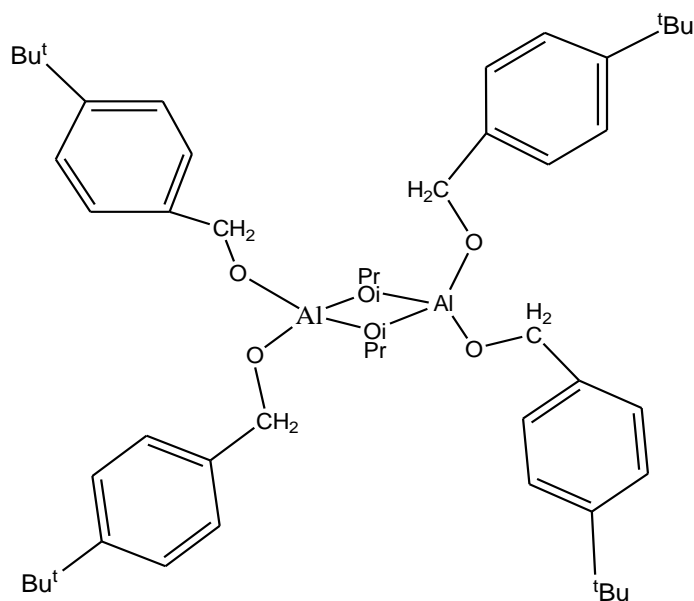
۳-۲-۴- ساختار الکوآکسیدهای $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_3\text{-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$

براساس نتایج حاصل از ^{27}Al NMR و ^1H NMR و ^{13}C NMR ساختار ترکیبات ۱۱ و ۱۰ به صورت شکل‌های (۳-۲۸) و (۳-۲۹) پیشنهاد می‌گردد.

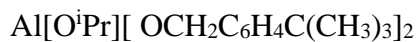
این نکته قابل توجه است که ساختارهای پیشنهادی براساس سطوح زیر نوارها پیش بینی شده است، به علاوه همیشه ساختارهای متقارن ارجحیت دارند، اگرچه ساختار واقعی وبدون ابهام الکوآکسیدهای پایدار شده فقط با استفاده از تعیین ساختار بوسیله پراش از تک بلور امکان پذیر است اما با توجه به اطلاعات بدست آمده ساختارهای پیشنهادی منطقی به نظر می‌رسد. ترکیب ۱۰ با Al ۶ و ۴ کوئوردینه بایست تترامر باشد و ترکیب ۱۱ که فقط Al ۴ کوئوردینه دارد به احتمال قوی می‌بایست دایمر باشد.



شکل (۳-۲۸) ساختار پیشنهادی $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$



شکل (۲۹-۳) ساختار پیشنهادی



۳-۲-۳ - شناسایی $(n=1-4) \text{Nb}(\text{OEt})_{5-n} [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$

این دسته از ترکیبات از واکنش نیوبیوم اتوکسید با نسبت استوکیومتری ۱ به ۳، ۲، ۱ و ۴ از ۴- ترشیوبوتیل بنزیل الکل مطابق بخش (۲-۷-۳) بدست آمد و به ترتیب ترکیبات ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵ را تشکیل می دهند. برای شناسایی این ترکیبات از تکنیک های $^1\text{H NMR}$ - $^{13}\text{C NMR}$ - $^{93}\text{Nb NMR}$ استفاده گردید.

$n=1$	$\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{OC}_{11}\text{H}_{15})$	ترکیب ۱۲
$n=2$	$\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{OC}_{11}\text{H}_{15})_2$	ترکیب ۱۳
$n=3$	$\text{Nb}(\text{OEt})_2(\text{OC}_{11}\text{H}_{15})_3$	ترکیب ۱۴
$n=4$	$\text{Nb}(\text{OEt})(\text{OC}_{11}\text{H}_{15})_4$	ترکیب ۱۵

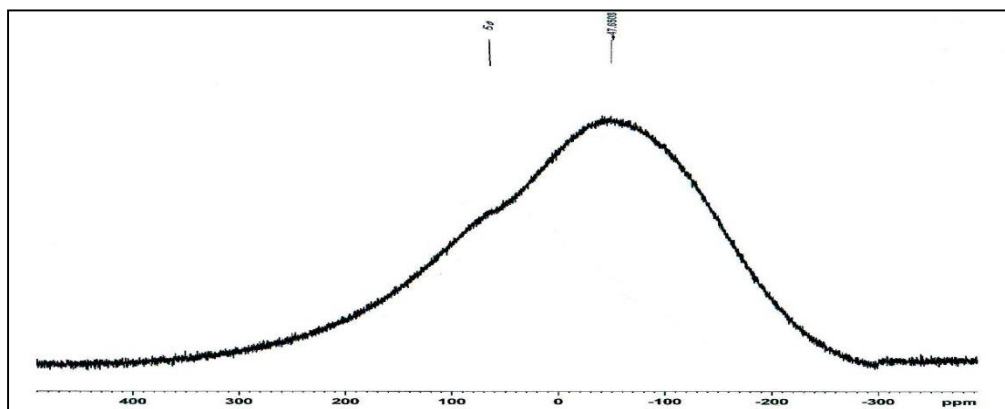
^{93}Nb NMR - ۱-۳-۲-۳

طیف ^{93}Nb NMR ترکیبات ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵ به ترتیب در شکل‌های (۳-۳)، (۱۵ پیوست ۱)، (۳-۳۱)، (۱۶ پیوست ۱) و نتایج حاصل در جدول (۳-۶) ارائه شده است.

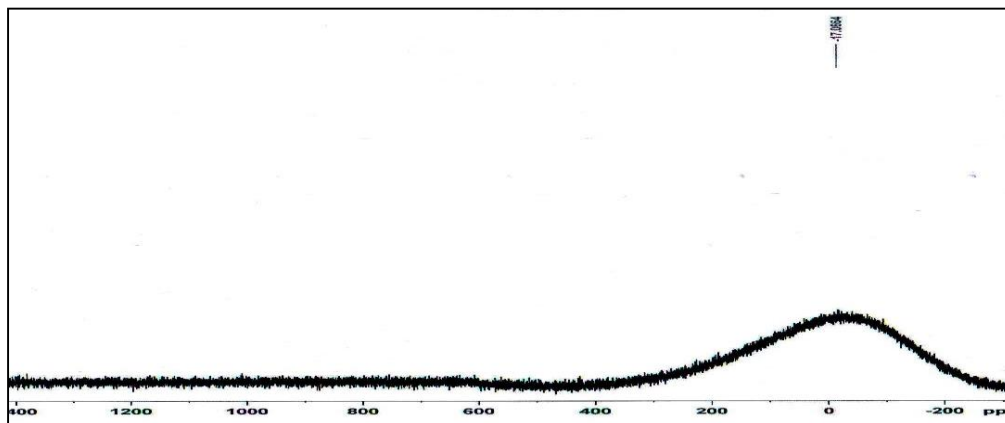
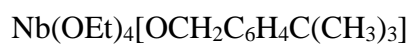
جدول (۳-۶) داده های ^{93}Nb NMR ترکیبات $(n=1-4)\text{Nb}(\text{OEt})_{5-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$

عدد کئوردیناسیون	جابجایی شیمیایی (ppm)	الکواکسید
۵،۶	۵۰، -۴۷/۶	۱۲
	-----	۱۳
۵	-۱۷/۰	۱۴
	-----	۱۵

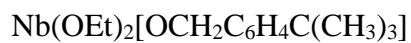
در طیف ترکیب ۱۲ (شکل ۳-۳۰) دو نواری ۴۷- و ۵۰ ppm ظاهر شده که نشان دهنده وجود دو نوع هسته Nb (۵ و ۶ کوئوردینه) در محلول می باشد [۷۳] و وجود دو نوار نشان دهنده وجود یک تعادل بین گونه های مختلف در ترکیب است (مونومر و دیمر). در طیف ترکیب ۱۳ (شکل ۱۵ پیوست ۱) نواری مشاهده نشد که می تواند بدلیل پایین بودن حساسیت دستگاه به هسته Nb باشد. در طیف ترکیب ۱۴ (۳-۳۱) نیز نواری در ناحیه ۱۷/۰- ppm ظاهر شده است که نشان دهنده وجود نیوبیم ۵ کوئوردینه یعنی ساختار منومر است. در طیف ترکیب ۱۵ (شکل ۱۶ پیوست ۱) هم نواری دیده نشد.



شکل (۳-۳۰) طیف های ^{93}Nb NMR ترکیب ۱۲



شکل (۳-۳۱) طیف های ^{93}Nb NMR ترکیب ۱۴



^1H NMR -۲-۳-۲-۳

طیف ^1H NMR ترکیبات ترکیبات ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵ به ترتیب در شکل های (۳-۳۲)، (۳-۳۳)، (۳-۳۴)، (۳-۳۵) و نتایج حاصل در جدول (۳-۷) ارائه شده است.

جدول (۳-۷) مقایسه داده های $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) ترکیبات $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ، $[\text{OR}]_n$ ، $\text{Nb}(\text{OEt})_{5-n}$ و

ترکیبات ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵ به همراه الکل ROH

ترکیب	n	CH ₃ (OEt)	CH ₂ (OEt)	CH ₂ (OR)	CH (OR)	CH ₃ (OR)	OH (OR)
$\text{Nb}(\text{OEt})_5$	۰	(t) ۱/۲۵-۱/۲	(q) ۴/۵-۴/۴	--	--	--	--
۱۲	۱	۱/۳۴-۱/۲۴ [۱۷/۸۲]	۴/۲۸-۵/۷۸ [۷/۲۲]		۷/۴-۷/۲۷ [۴/۵۴]	۱/۳۵	--
۱۳	۲	۱/۳۶ [۳/۴۸]	۴/۳۶-۵/۶۴ [۱]		۷/۲۷-۷/۶۱ [۱/۲۲]	(s) ۱/۴۹	--
۱۴	۳	۱/۴۱-۱/۴۶ [۲۵/۶۶]	۴/۵۷-۶/۲۷ [۲/۹]		۷/۲۱-۷/۶ [۱۰]	(s) ۱/۵۱	--
۱۵	۴	۱/۲۹ [۲/۹۵]		(s) ۴/۶۸ [۱]	۷/۳۲-۷/۴۱ [۲/۴۱]	۱/۳۹ [۵]	--
$\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	- -	--	--	(s) ۴/۶۳	۷/۳-۷/۴	(s) ۱/۴	۳/۵۴

اعداد داخل کروشه سطح زیر نوارها می باشد (به علت همپوشانی نوار پروتون CH_3 ها مجموع سطوح زیر نوارها در CH_3

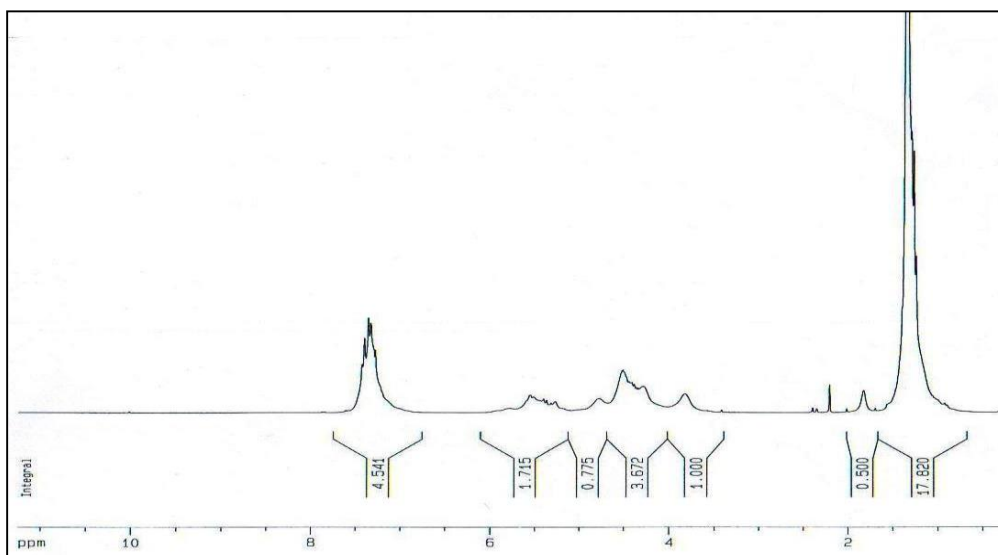
(OEt) نوشته شده است.

[OR= -OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]

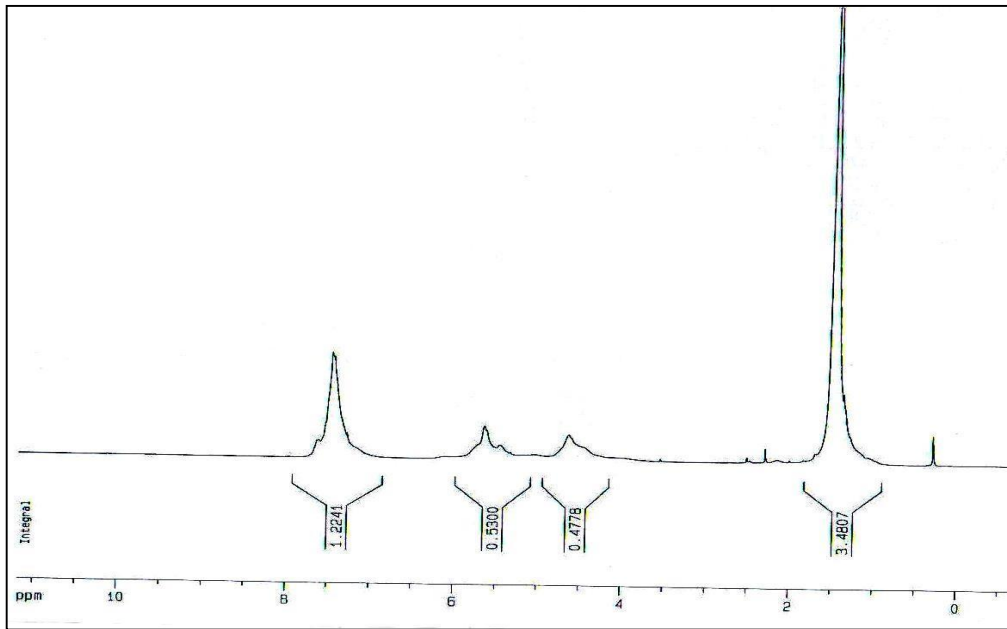
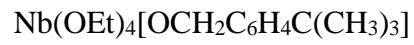
در طیف تمامی ترکیبات ۱۲-۱۵، نوار مربوط به پروتون هیدروکسی الکل (۳/۵ ppm) حذف شده است که نشان دهنده اتصال الکل به Nb است.

قابل توجه است که پروتونهای مربوط به گروه CH_3 (اتوکسی) در تمامی ترکیبات در حدود ۱/۲-۱/۴۶ ppm ظاهر شده است و بر این اساس، می توان انتظار داشت که این نوار با نوار پروتونهای گروه CH_3 ، ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل (در حدود ۱/۴ ppm شکل ۱۷ و ۱۸ پیوست ۱) تداخل داشته باشد. بنابراین برای در نظر گرفتن

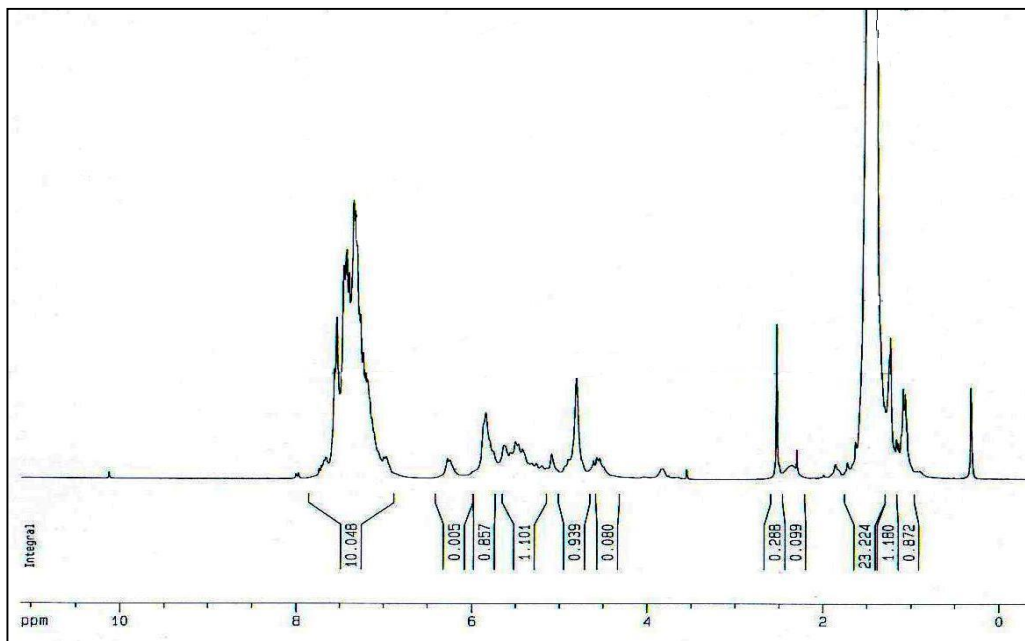
سطح زیرنوارها می بایست مجموع پروتونهای دو گروه رادرنظرگرفت. در مورد پروتونهای گروه CH_2 ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل و اتوکسید هم این پدیده مشاهده می شود و بدلیل تداخل نوارها می بایست مجموع پروتونهای دو گروه را برای محاسبه سطح زیر این نوارها مورد محاسبه قرار داد. البته در مورد ترکیب ۱۴ (شکل ۱۹ پیوست ۱) تداخل محدوده ظاهر شدن گروههای متیل کمتر است. نکته دیگر درمورد طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۱۵، شباهت آن به طیف الکل آزاد (شکل ۳-۱۵)، می باشد بجز نوار مربوط به پروتون گروه هیدروکسی الکل آزاد که در این ترکیب دیده نشده است. علت این پدیده به احتمال قوی افزایش تعداد گروههای ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل متصل شده به Nb است. این نکته نیز قابل مشاهده است که سطوح زیر نوارها نسبت ۱ به ۳، ۲، ۱ و ۴ را برای گروه اتوکسید نسبت به ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل در ترکیبات ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵ به درستی نشان می دهد. تنها استثنا در این مورد ترکیب ۱۲ است که به علت داشتن ویسکوزیته بیشتر نسبت به باقی ترکیبات و احتمال محبوس شدن حلال مورد استفاده درواکنش (تولون) در آن، باعث بالا بردن سطوح زیر نوارهای مربوط به پروتونهای CH_3 و پروتونهای آروماتیک شده است.



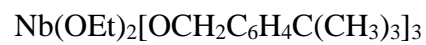
شکل (۳-۳۲) طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۲

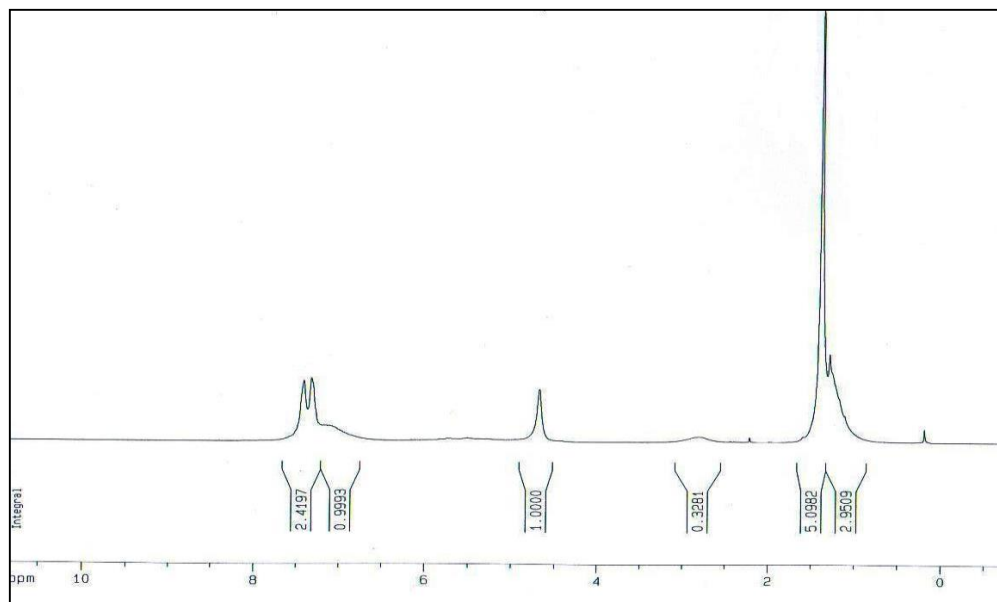


شکل (۳-۳۳) طیف ^1H NMR ترکیب ۱۳

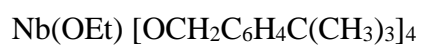


شکل (۳-۳۴) طیف ^1H NMR ترکیب ۱۴





شکل (۳-۳۵) طیف ^1H NMR ترکیب ۱۵



$^{13}\text{C NMR}$ - ۳-۳-۲-۳

طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیبات ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵ به ترتیب در شکل‌های (۳-۳۹)، (۳-۳۸)، (۳-۳۷)، (۳-۳۶) و نتایج حاصل در جدول (۳-۸) ارائه شده است.

جدول (۳-۸) مقایسه داده های $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, ppm) ترکیبات Nb(OEt)_{5-n}[OR]_n به همراه الکل ROH

	n	CH ₂ (OEt)	CH ₃ (OEt)	CH ₂ (R)	CH ₃ (R)	C (R)	CH (R)
۱۲	1	۳۱/۴	۱۷-۱۸/۸	۷۰/۴	۳۱/۱	۳۴/۴	۱۲۴-۱۲۶ ،۱۴۹،۱۴۰
۱۳	2	۳۱/۶	۱۸-۱۹	-۷۴/۲ ۷۰/۶	۳۱/۵	۳۴/۵	۱۲۴-۱۲۸ ۱۳۸-۱۳۹ ،۱۴۸-۱۴۹
۱۴	3	۳۱/۷-۳۲/۱	۲۱/۶-۲۶/۶	۷۶/۲	-۳۱/۶ ۳۱/۲	۳۴/۳-۳۵/۶	۱۲۴-۱۲۹ ۱۳۷-۱۳۹، ،۱۴۹-۱۵۰
۱۵	4	---	---	۶۵/۱	۳۱/۴	۳۴/۳-۳۴/۵	۱۲۴-۱۲۷ ،۱۳۷ ،۱۴۹-۱۵۰
HOCH ₂ C ₆ H ₄ C (CH ₃) ₃	-	---	---	۶۴/۷	۳۱/۵	۳۴/۶	۱۲۵-۱۲۷ ۱۵۰/۱۳۸،۴

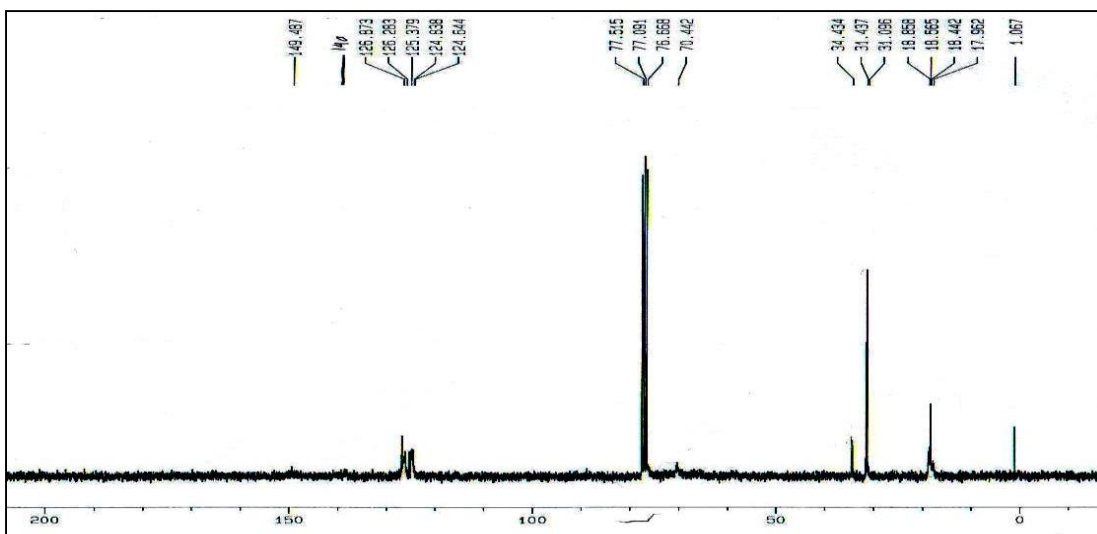
[-OR= -OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]

با توجه به طیف های بدست آمده مشخص است که گروه CH₂ الکل ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل که در طیف الکل آزاد (شکل ۳-۱۹) در جابه جایی شیمیایی ۶۴/۷ ppm ظاهر می شود، به علت اتصال الکل به فلز Nb، ناپوشیده تر شده و در ترکیبات ۱۲، ۱۳ و ۱۴ به جابجایی های شیمیایی بالاتری منتقل

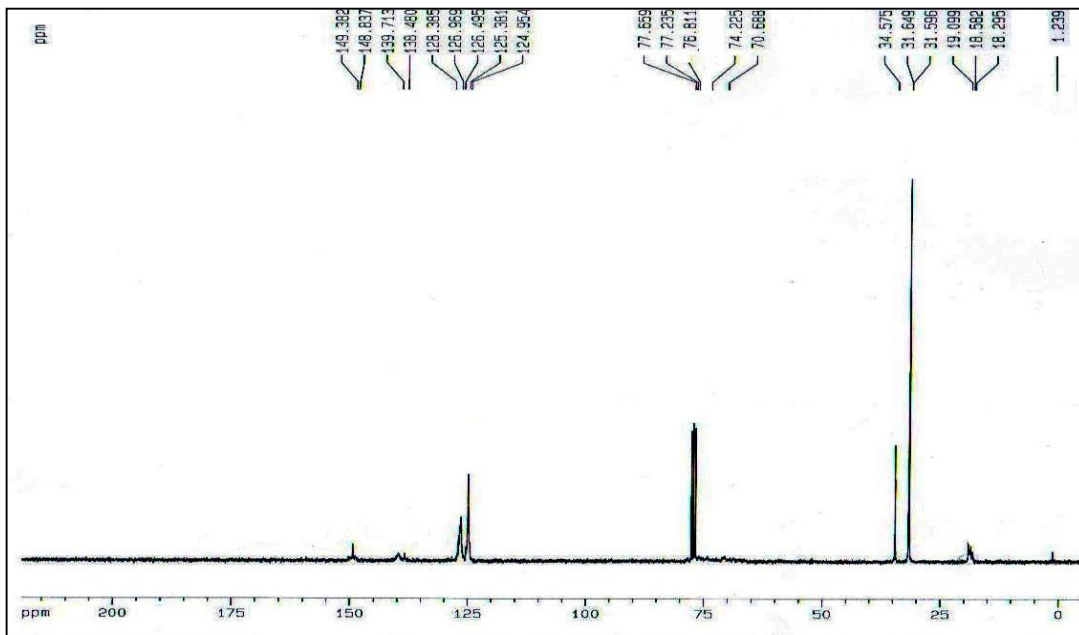
می شود. البته در ترکیب ۱۵ به علت افزایش تعداد الکل متصل شده به Nb تاثیر فلز بر ناپوشیده شدن گروه CH₂ کاهش یافته است. در محدوده مربوط به کربن های آروماتیک هم، سه نوع کربن ظاهر شده است یعنی، کربن متصل به گروه ترشیوبوتیل در حدود ۱۵۰ ppm و کربن متصل به گروه -CH₂-OH در حدود ۱۳۸ ppm و دیگر کربنهای حلقه در حدود ۱۲۵-۱۲۷ ppm.

در تمامی ترکیبات ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵ این سه محدوده دیده شده است و فقط بدلیل وجود حلقه های با موقعیت های فضایی کمی متفاوت چند نوار در هر محدوده دیده شده است. به عنوان مثال در طیف ترکیب ۱۴ در حدود ۱۵۰ ppm ۴ نوع کربن متفاوت مشاهده می شود. این پدیده در حدود ۱۳۸ ppm نیز برای این ترکیب تکرار شده است و نشان دهنده وجود چهار نوع الکل متفاوت در ساختار این ترکیب است. به علاوه در طیف ¹³C NMR ترکیب ۱۴ سه نوع کربن مربوط به CH₃ گروه اتوکسید و همچنین سه نوع کربن مربوط به CH₂ گروه اتوکسید دیده می شود که می تواند وجود سه نوع گروه اتوکسید متفاوت را در ترکیب نشان دهد.

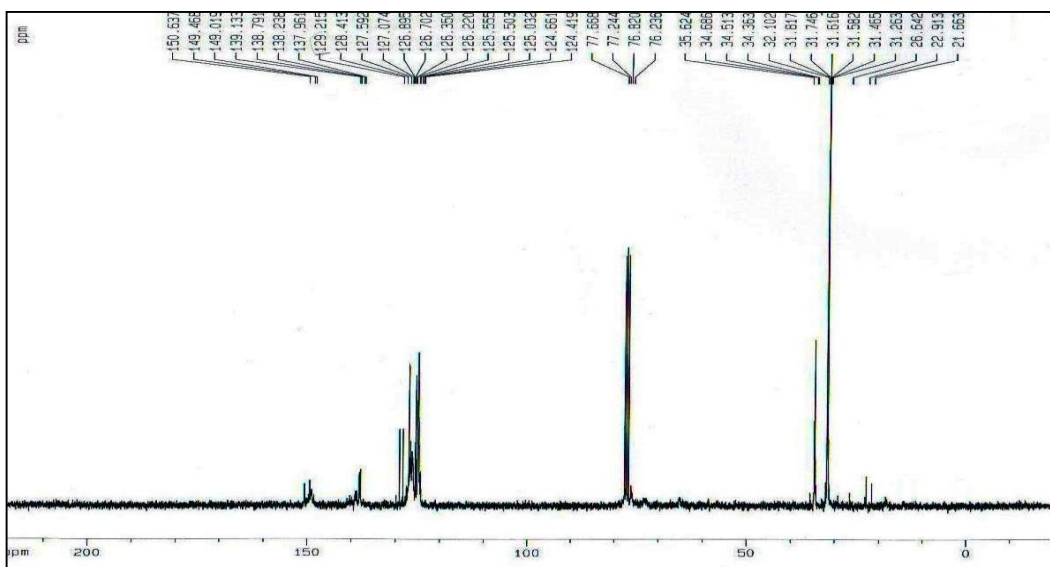
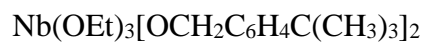
نکته بعدی عدم مشاهده نوارهای کربن اتوکسید در طیف ترکیب ۱۵ است که می تواند به تعداد کم گروههای اتوکسید در این ترکیب نسبت داده شود.



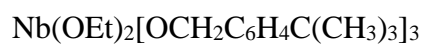
شکل (۳-۳۶) طیف ¹³C NMR ترکیب ۱۲ Nb(OEt)₄[OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]₁₂

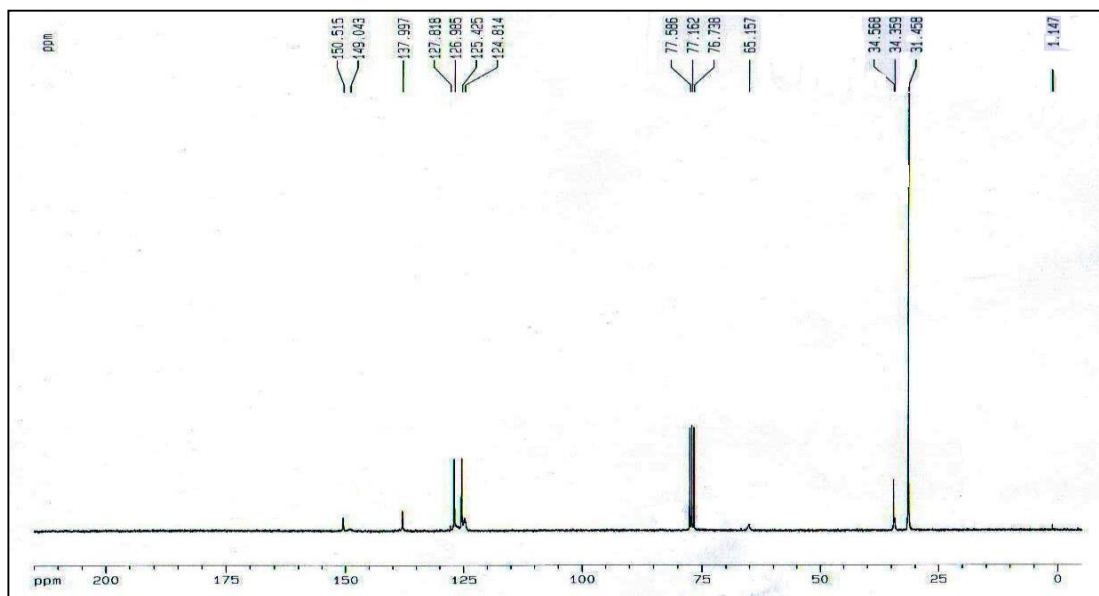


شکل (۳-۳۷) طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۳

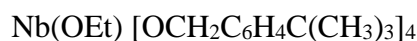


شکل (۳-۳۸) طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۴





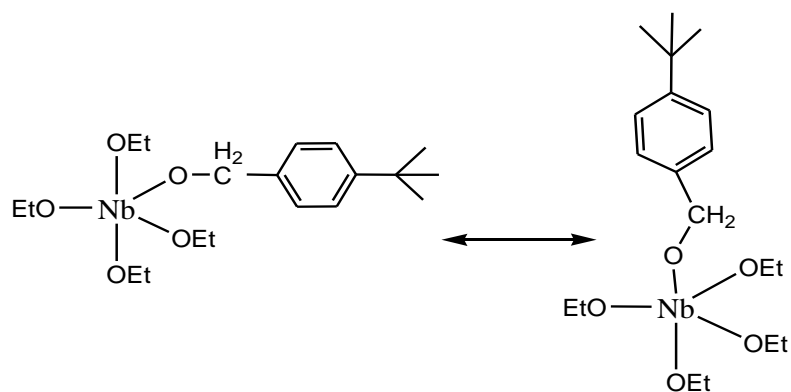
شکل (۳-۳۹) طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۵



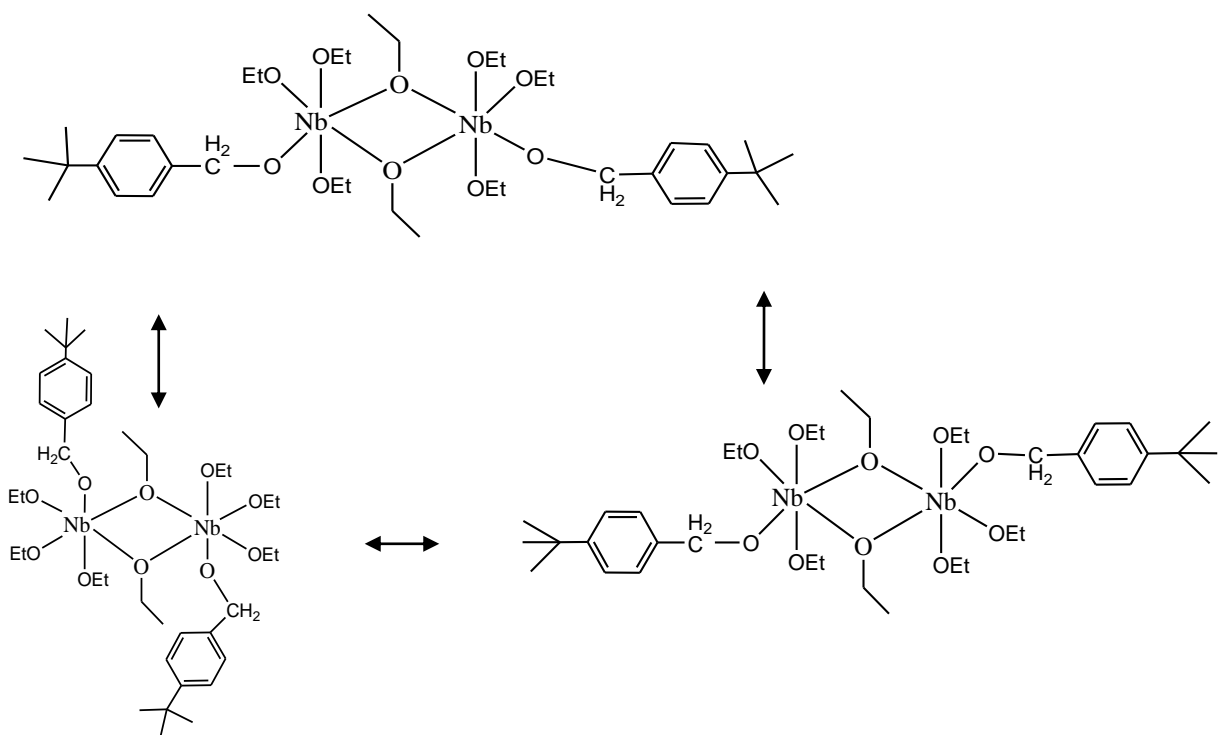
۳-۲-۳-۴ - ساختارهای پیشنهادی برای ترکیبات $\text{Nb}(\text{OEt})_{5-n} [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$ ($n=1-4$)

در این بخش سعی می شود از مجموع اطلاعات طیف سنجی ترکیبات ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵، ساختارهایی برای آنها پیشنهاد شود.

با توجه به اینکه طیف ^{93}Nb NMR ترکیب ۱۲، وجود Nb ۵ و ۶ کوئوردینه را در این ترکیب نشان می دهد و چون ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل یک لیگاند تک دندان است و از طرفی چون طیف ^{13}C NMR و ^1H NMR این ترکیب، وجود چندین نوع گروه اتوکسی را نشان می دهد می توان ساختارهای متفاوت دارای Nb ۵ (شکل ۳-۴۰) و ۶ (شکل ۳-۴۱) کوئوردینه را برای این ترکیب رسم کرد.

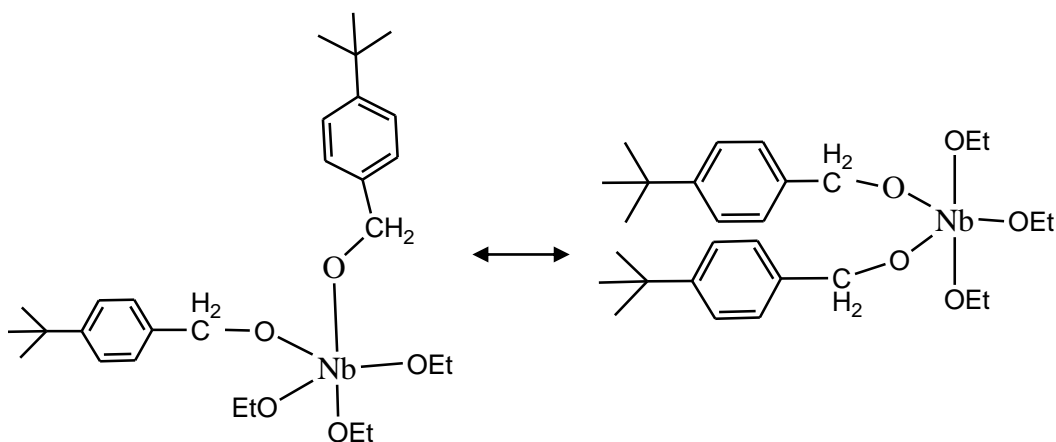


شکل (۳-۴۰) ساختار پیشنهادی ترکیب ۱۲ با ۵ Nb کوئوردینه



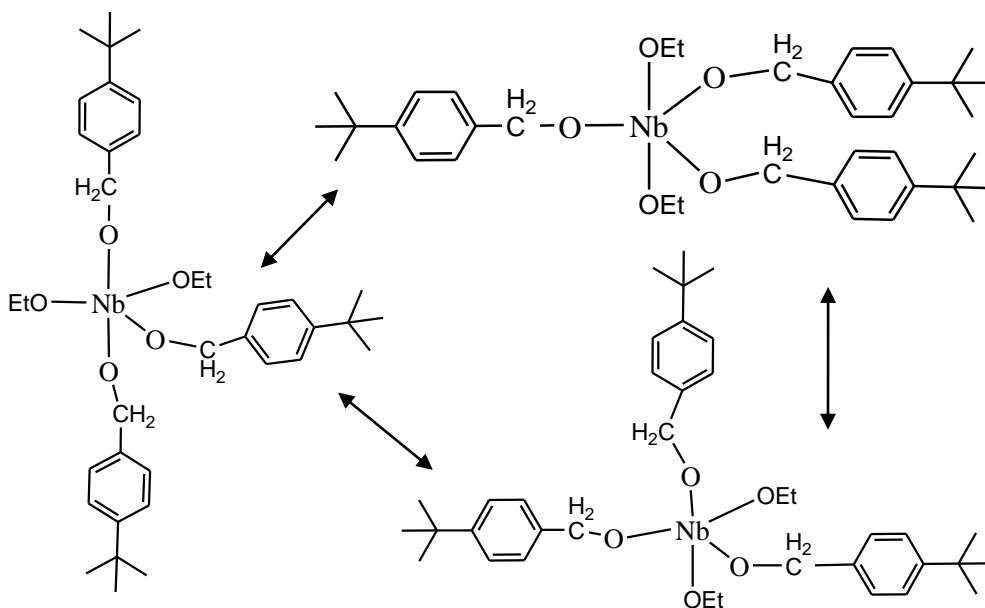
شکل (۳-۴۱) ساختارهای پیشنهادی برای ترکیب ۱۲ با ۶ Nb کوئوردینه

از آنجا که در طیف ^{93}Nb NMR ترکیب ۱۳ نواری مشاهده نشد و از طرفی از آنجا که طیف ^1H NMR آن (شکل ۳-۳۳) نسبت به طیف ^1H NMR ترکیب ۱۲ (۳-۳۲) از شلوغی کمتری برخوردار است میتوان گفت احتمال وجود ساختار مونومر برای ترکیب ۱۳ بیشتر است. البته در طیف ^{13}C NMR وجود دو نوع ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل که می توانند در موقعیت های محوری و استوایی قرار داشته باشند می تواند تایید کننده این حدس باشد. ساختار پیشنهادی برای این ترکیب در شکل (۳-۴۲) داده شده است.



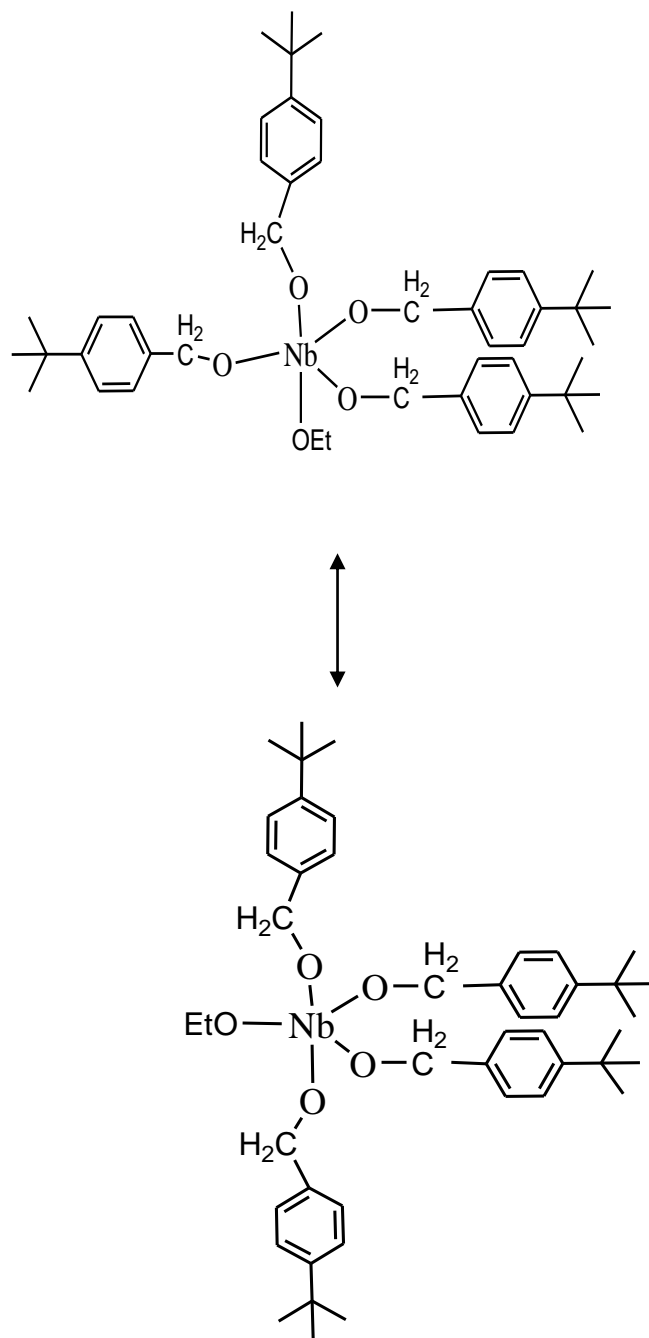
شکل (۳-۴۲) ساختارهای پیشنهادی ترکیب ۱۳

در طیف ^{93}Nb NMR ترکیب ۱۴ فقط نوامر مربوط به هسته ^5Nb کوئوردینه مشاهده می شود. البته با افزایش تعداد ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل و افزایش ازدحام فضایی این انتظار وجود داشت که فقط ساختار با هسته ۵ کوئوردینه داشته باشیم. از طرفی با توجه به طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۴ (شکل ۳-۳۸) وجود سه نوع گروه اتوکسید و ۴ نوع حلقه متفاوت به چشم می خورد. بنابراین ساختارهای شکل (۳-۴۳) برای این ترکیب پیشنهاد می گردد.



شکل (۳-۴۳) ساختارهای پیشنهادی ترکیب ۱۴

جهت پیشنهاد ساختار برای ترکیب ۱۵ با وجود اینکه نواری در طیف $^{93}\text{Nb NMR}$ (شکل ۱۷ پیوست ۱) به علت ذکر شده در قسمت (۳-۲-۳-۱) مشاهده نشد و از طرفی بدلیل ازدحام فضایی بالای حاصل از اتصال ۴ گروه ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل و با استناد به طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۳-۳۵) ساده این ترکیب و اینکه ترکیب ۱۴ ساختار مونومر دارد، می توان حدس زد که این ترکیب به احتمال زیاد ساختار مونومر دارد. البته طیف $^{13}\text{C NMR}$ (شکل ۳-۳۹) هم وجود دو نوع ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل را که در موقعیتهای محوری و استوایی قرار دارند، نشان می دهد. بدین ترتیب ساختارهای شکل (۳-۴۴) برای این ترکیب پیشنهاد می گردد.



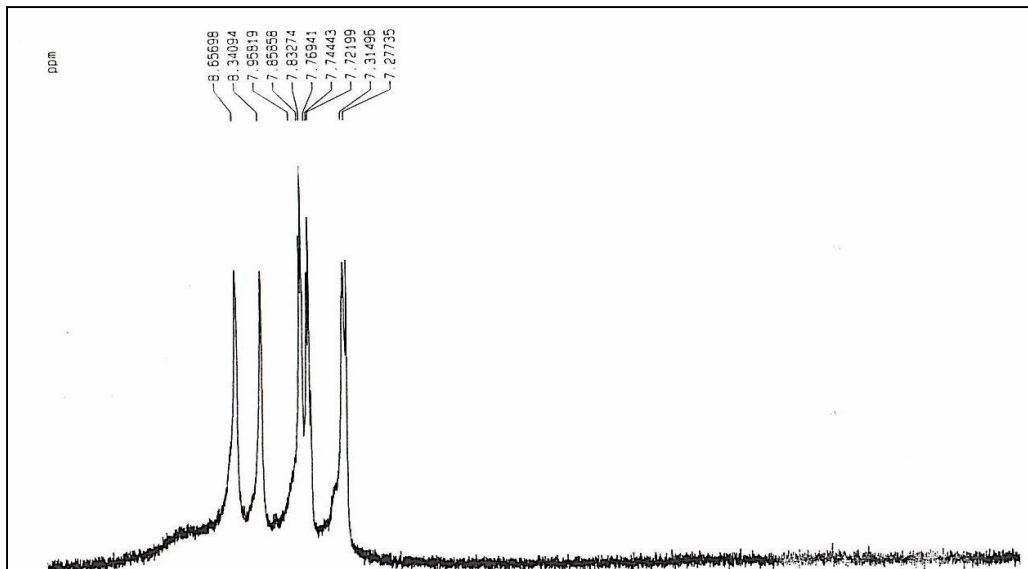
شکل (۳-۴۴) ساختار پیشنهادی ترکیب ۱۵

آینده نگری

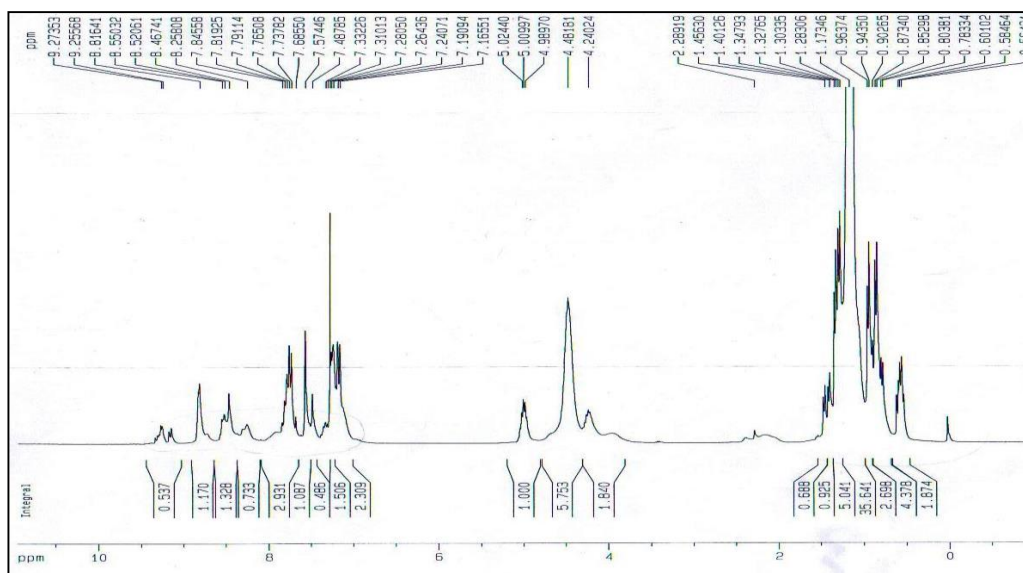
الکواکسیدهای فلزی به عنوان پیش ماده در تهیه سرامیکها و شیشه به روش سل ژل کاربرد دارند. در روش سل ژل هیدرولیز الکواکسیدهای فلزی برای تهیه اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار می گیرد. اما نکته مهم در این فرایند کنترل سرعت هیدرولیز الکواکسیدها می باشد که با استفاده از روشهای مختلفی از جمله اضافه کردن لیگاندهای کی لیت ساز به آنها صورت می گیرد. لیگاندهای مورد استفاده می توانند اکسیمها، پلی الها و غیره باشد. اکسیمها با کی لیت شدن به الکواکسیدها در آنها ممانعت فضایی ایجاد می کنند و مانع از هیدرولیز سریع آنها می شوند. در این تحقیق نیز از پیریدین ۲- کربالدهید اکسیم جهت پایدار کردن الکواکسیدها استفاده گردید و قدم بعدی تحقیق می تواند استفاده از الکواکسیدهای سنتز شده در فرایند سل ژل و هیدرولیز هیدروترمال باشد.

از جمله لیگاندهای کی لیت ساز قابل استفاده در پایدارسازی الکواکسیدها می توان به فن-دای-اکسیم اشاره نمود که با دو گروه دهنده N و به دلیل حجم زیاد می تواند در این فرایند مفید واقع شود. این لیگاند از فن-دای-اون در این تحقیق تهیه شد اما شناسایی آن به طور کامل و دقیق امکان پذیر نگردید که به احتمال زیاد می تواند به دلیل ناپایدار بودن اکسیمها باشد، بنابراین پیشنهاد می گردد، سنتز این لیگاند از روشهای دیگر بررسی گردیده و پس از قطعی شدن تهیه لیگاند، جهت پایدار سازی الکواکسیدها مورد استفاده قرار گیرد. همچنین می توان از دیگر لیگاندهای اکسیمی به خصوص لیگاندهای دارای دو حلقه آروماتیک در تهیه و پایدارسازی الکواکسیدهای جدید استفاده نمود چراکه مشخص شده است بلور گیری از لیگاندهای حجیم سطح همچون ۸- هیدروکسی کوئینولین در الکواکسیدها [۵۱] ساده تر می باشد.

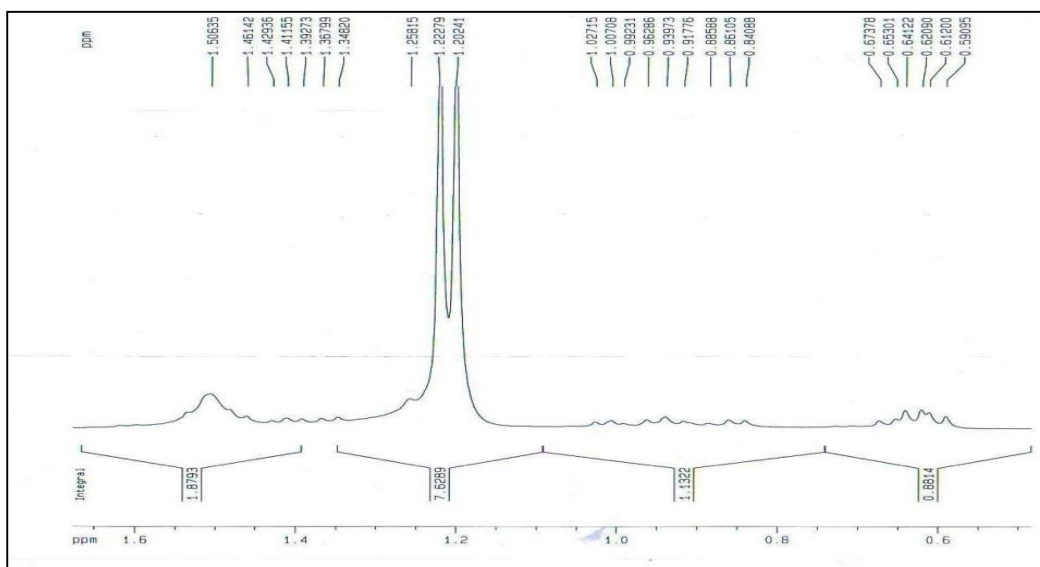
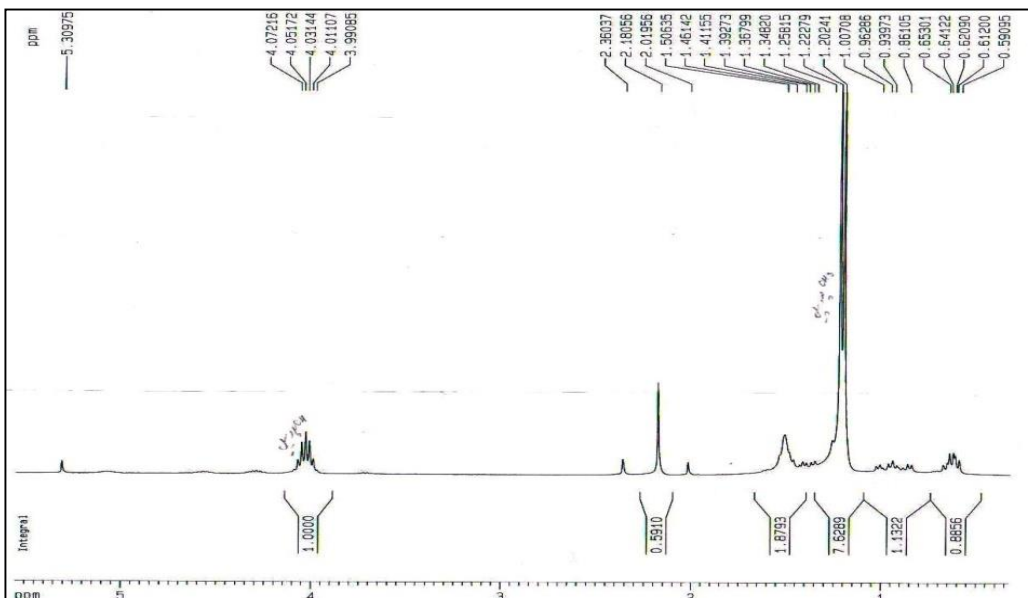
پیوست



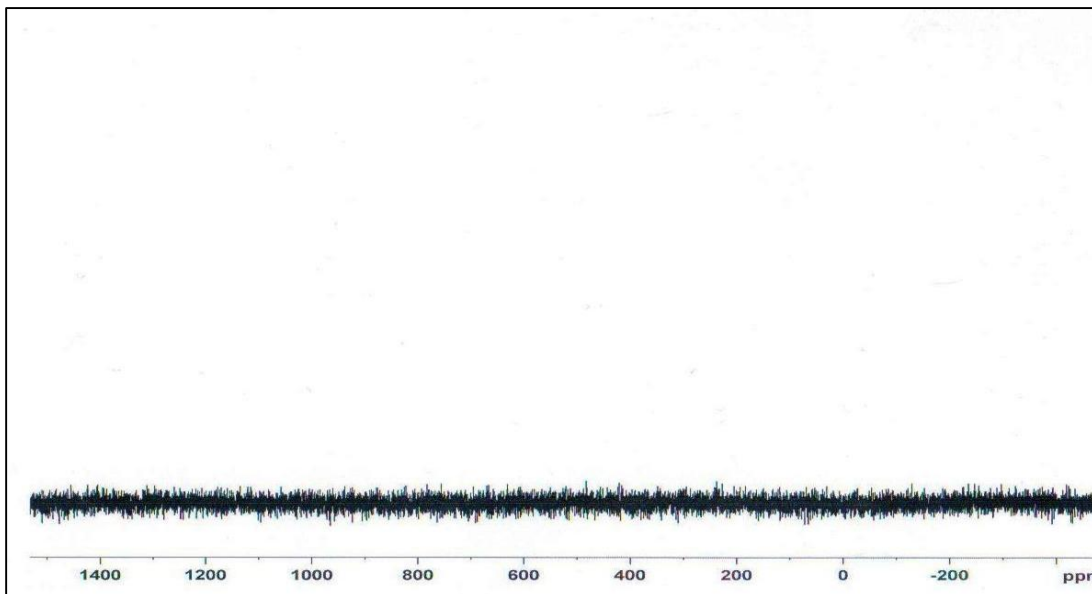
شکل (۱)-طیف ^1H NMR پیریدین ۲- کربالدهیداکسیم



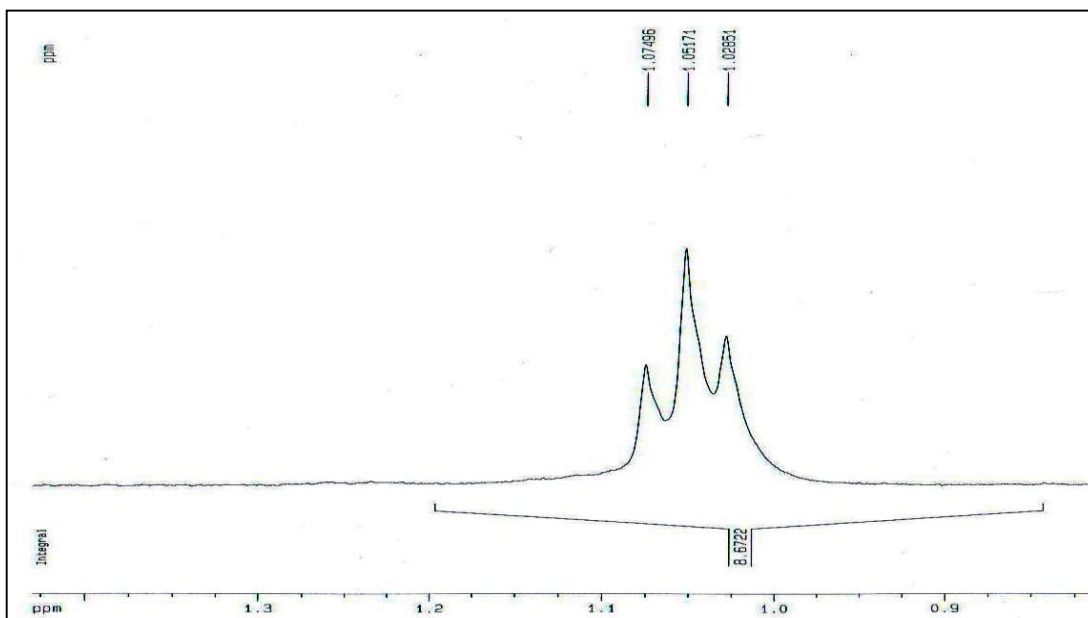
شکل (۲)-طیف ^1H NMR محلول شامل ترکیب
 $\{\text{Ti}_2\text{-}\mu\text{-O-}\mu\text{-(orto-NC}_5\text{H}_4\text{CH=NO)}_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)]\}$
 قبل از بلورگیری (ترکیب ۳)



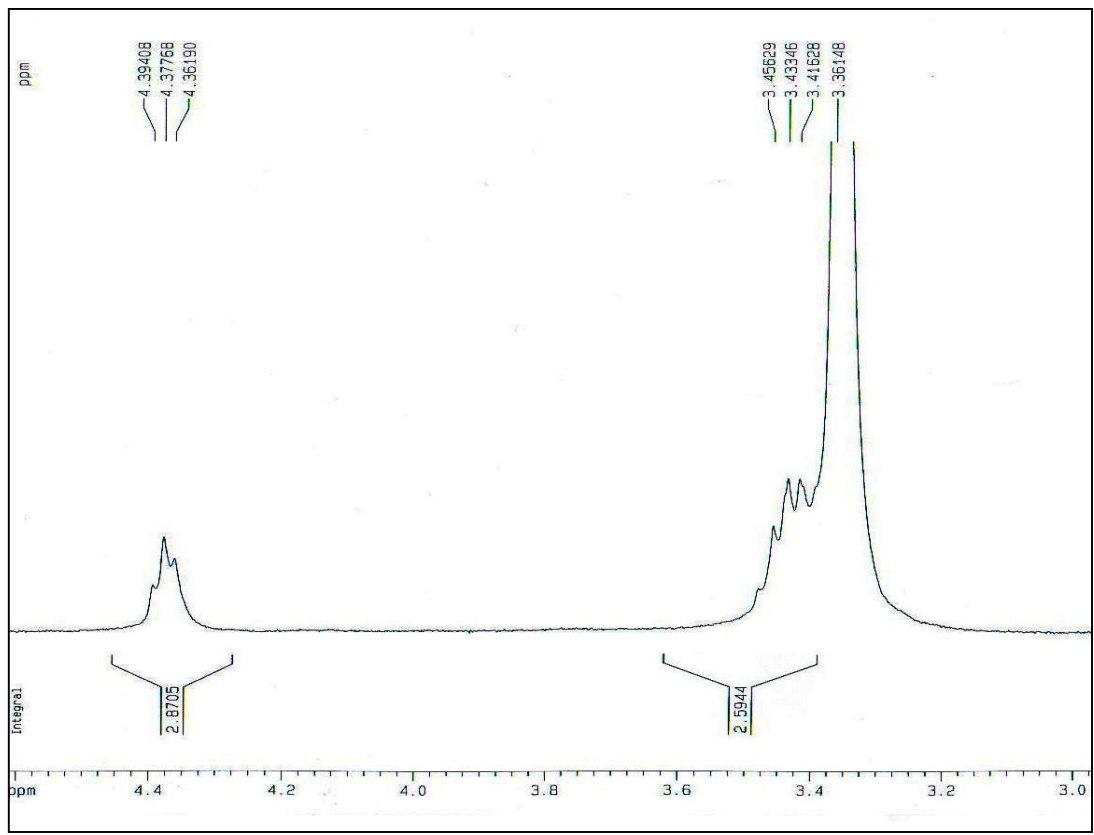
شکل (۳)-طیف ^1H NMR ترکیب (۳)
 $\{\text{Ti}_2\text{-}\mu\text{-O-}\mu\text{-(ortho-NC}_5\text{H}_4\text{CH=NO)}_2[\text{OCH(CH}_3\text{)}]\}$



شکل (۴) طیف ^{93}Nb NMR $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{ONC}_6\text{H}_5)_3$ ترکیب (۴)

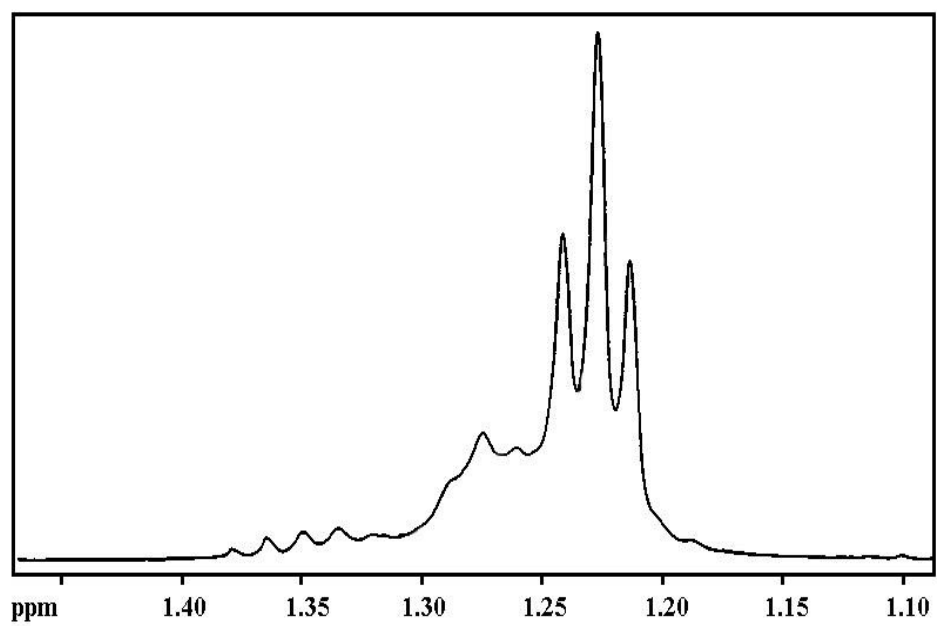
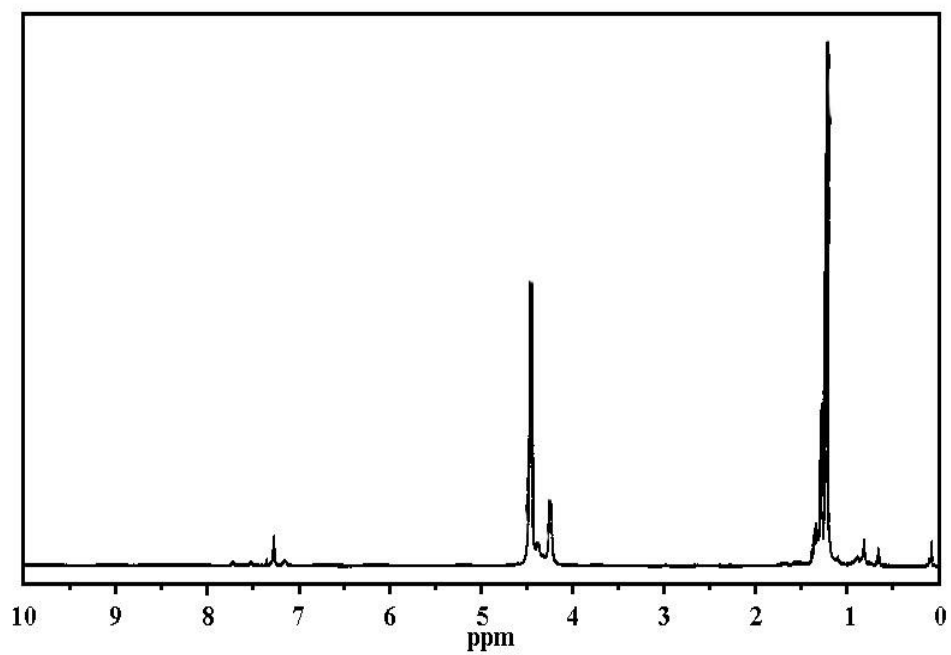


شکل (۵) طیف ^1H NMR $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{ONC}_6\text{H}_5)_3$ ترکیب (۴)

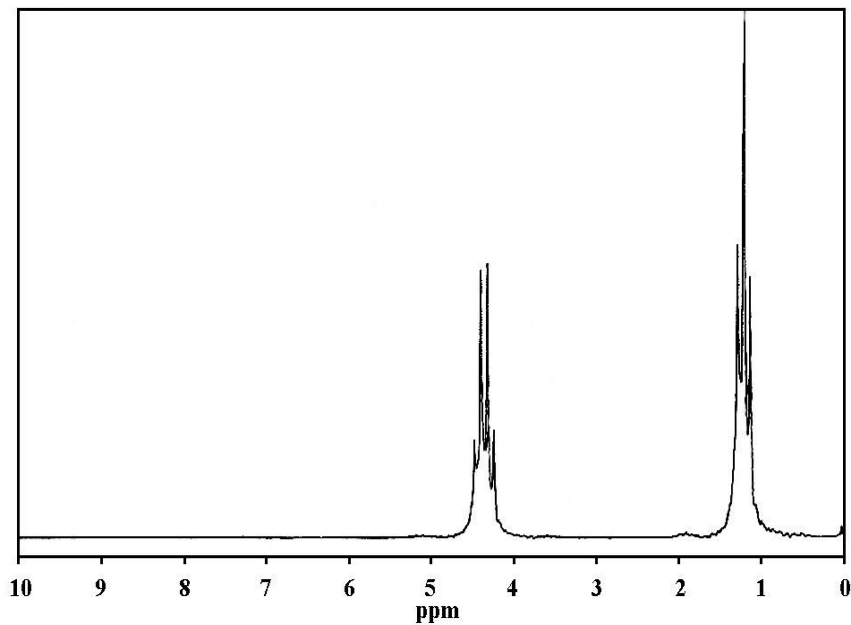


شکل (۶) طیف ^1H NMR $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{ONC}_6\text{H}_5)_2$

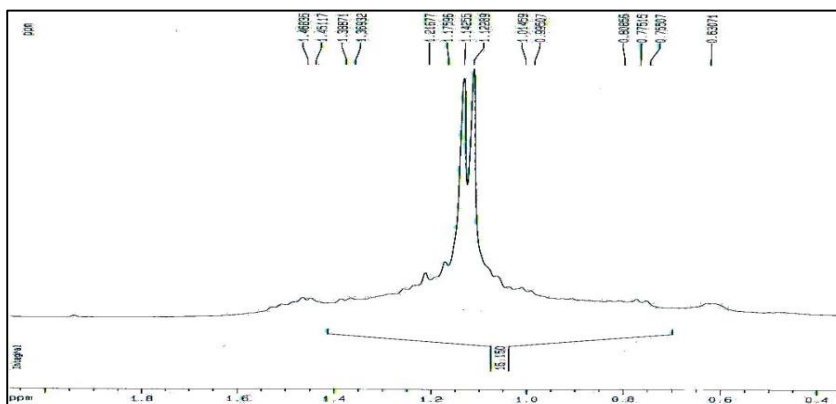
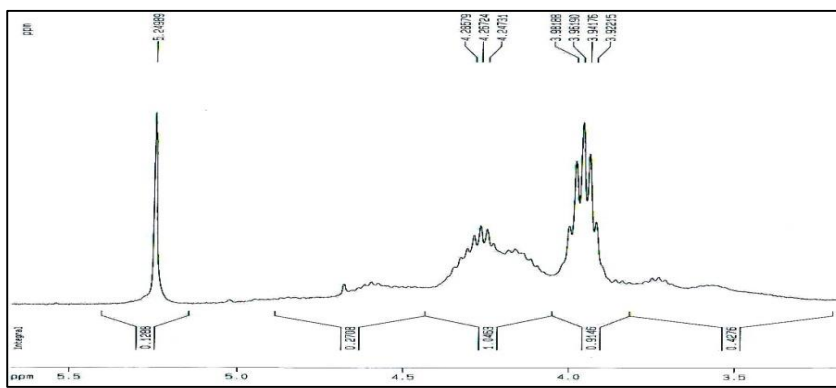
ترکیب (۴)



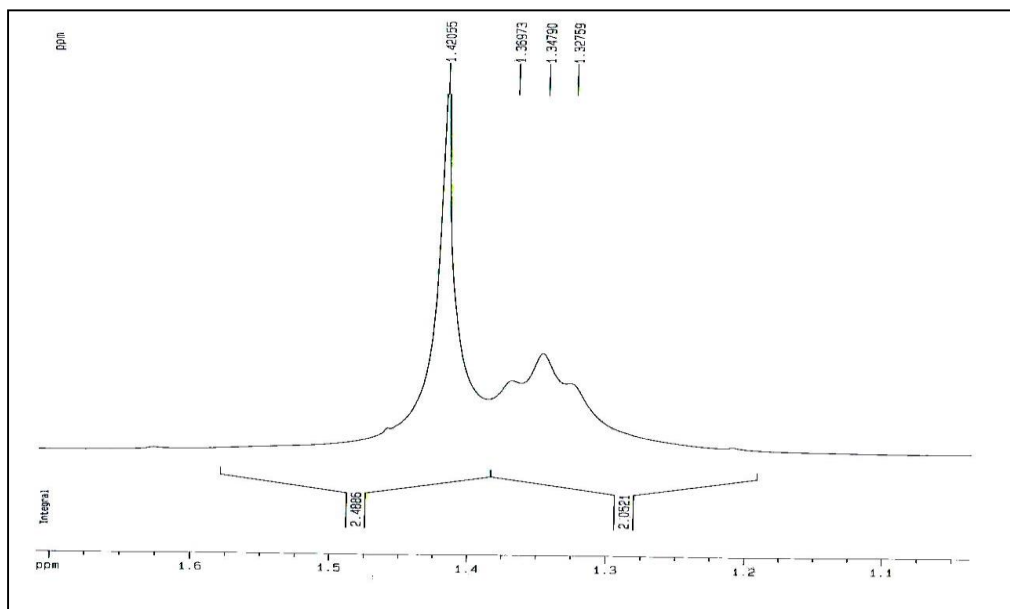
شکل (۷). طیف ^1H NMR ترکیب نیویوم پنتا اتوکسید.



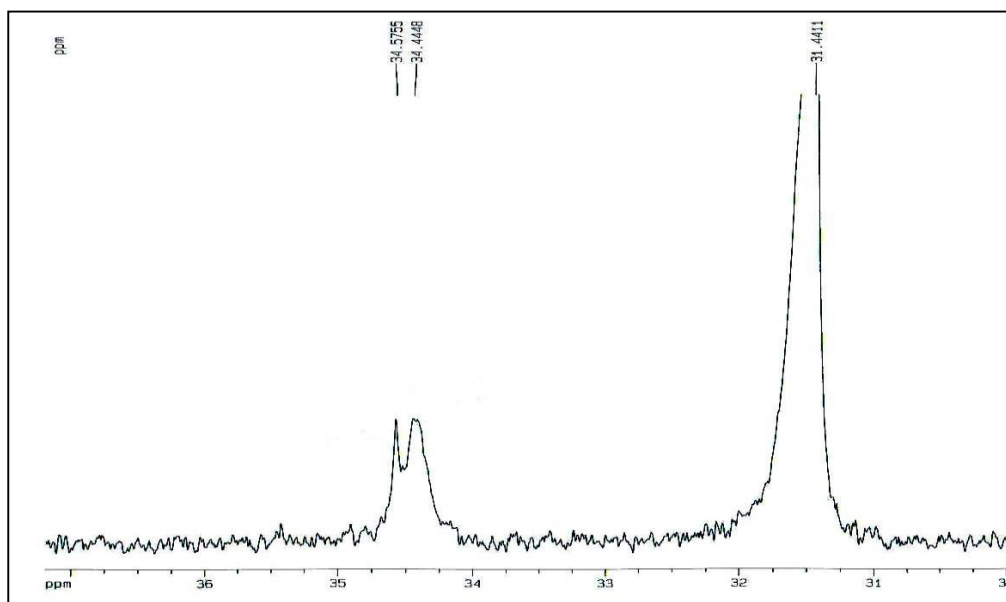
شکل (۸) طیف ^1H NMR ترکیب تیتانیوم اتوکسید



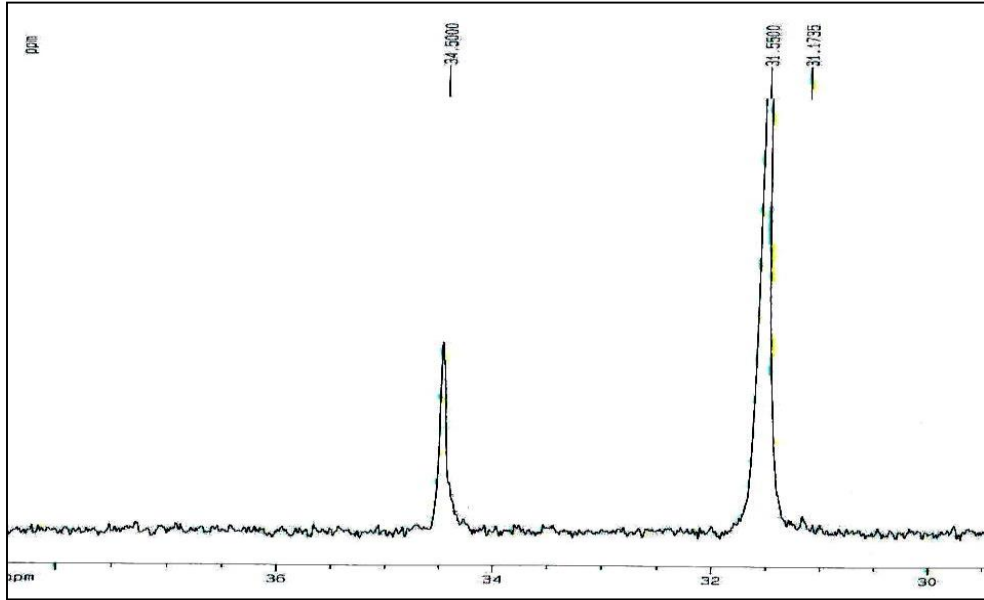
شکل (۹) - طیف ^1H NMR $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ترکیب (۶)



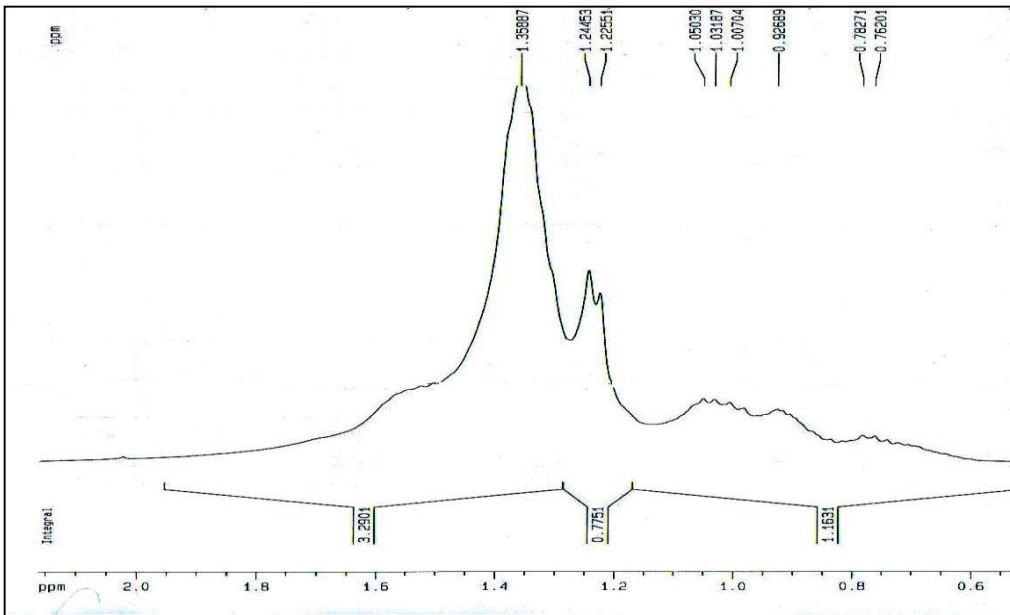
شکل (۱۰) - طیف ¹H NMR Ti(OEt)₃[OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]
ترکیب (۷)



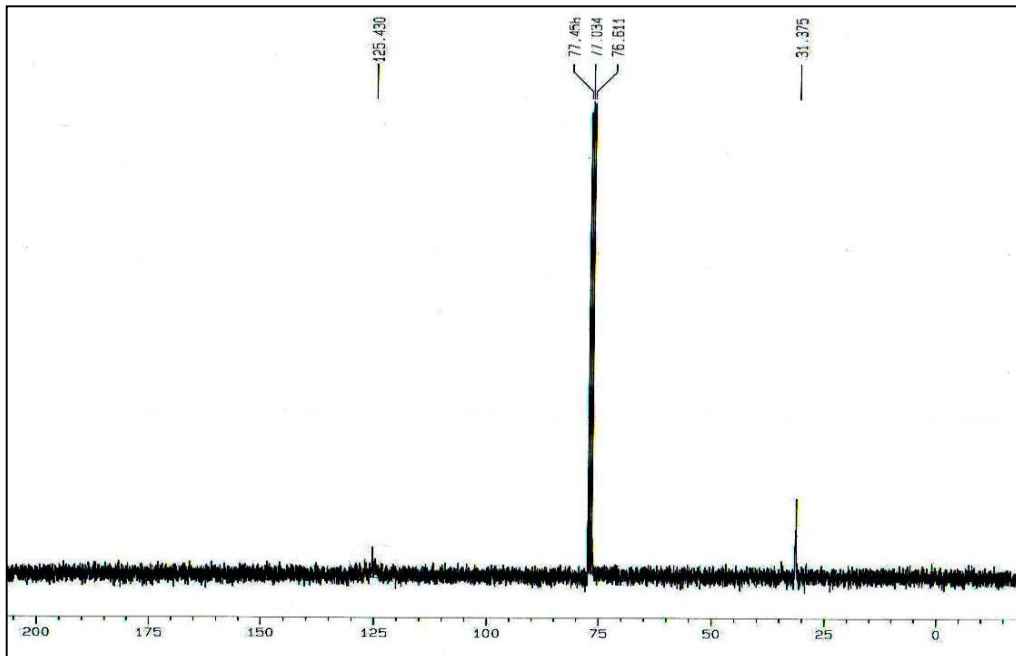
شکل (۱۱) - طیف ¹³C NMR Ti(OEt)₂[OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]₂
ترکیب (۸)



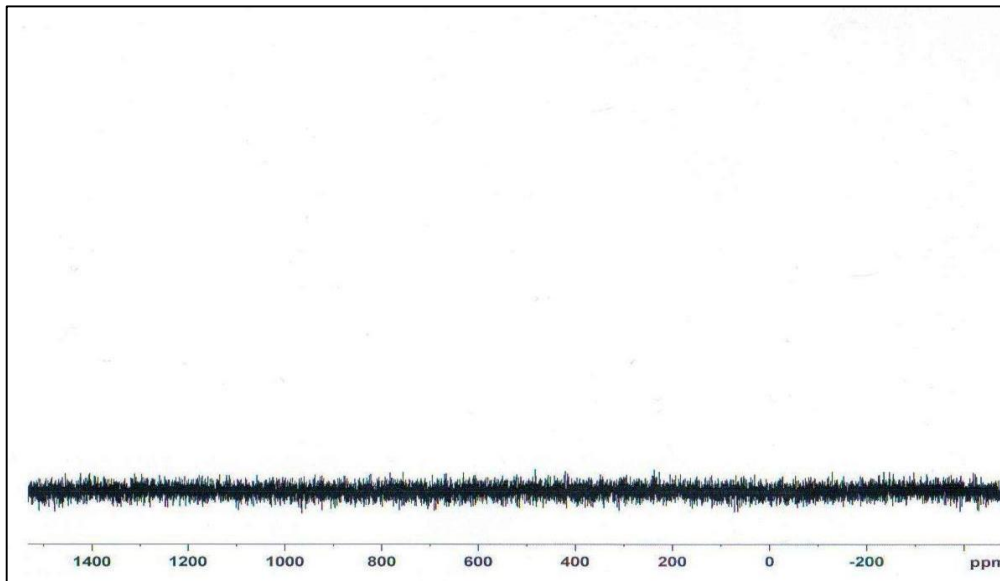
شکل (۱۲) طیف ^{13}C NMR ترکیب $\text{Ti}(\text{OEt}) [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$
 ترکیب (۹)



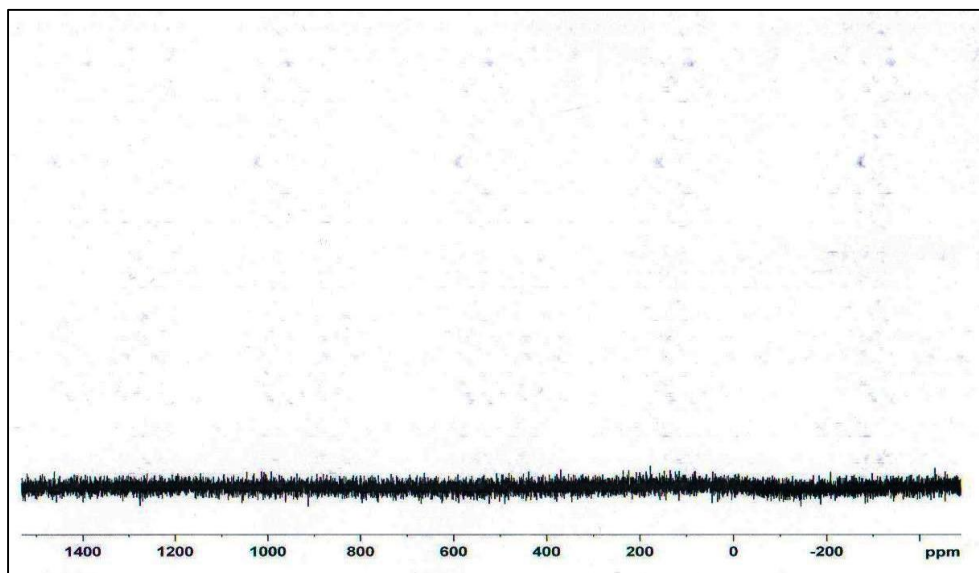
شکل (۱۳) طیف ^1H NMR ترکیب $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$
 ترکیب (۱۰)



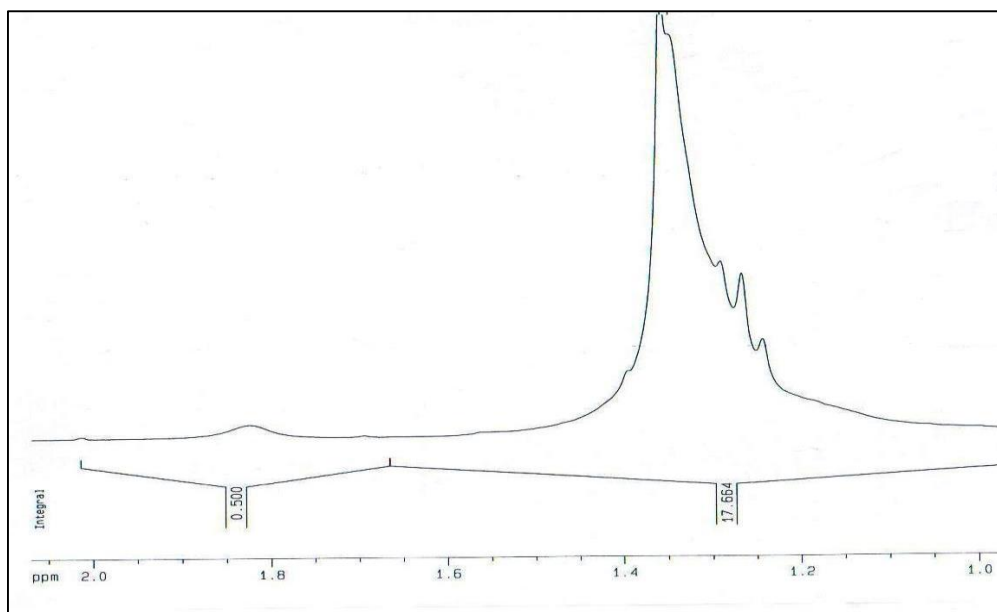
شکل (۱۴) طیف ^{13}C NMR $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}][\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ترکیب (۱۱)



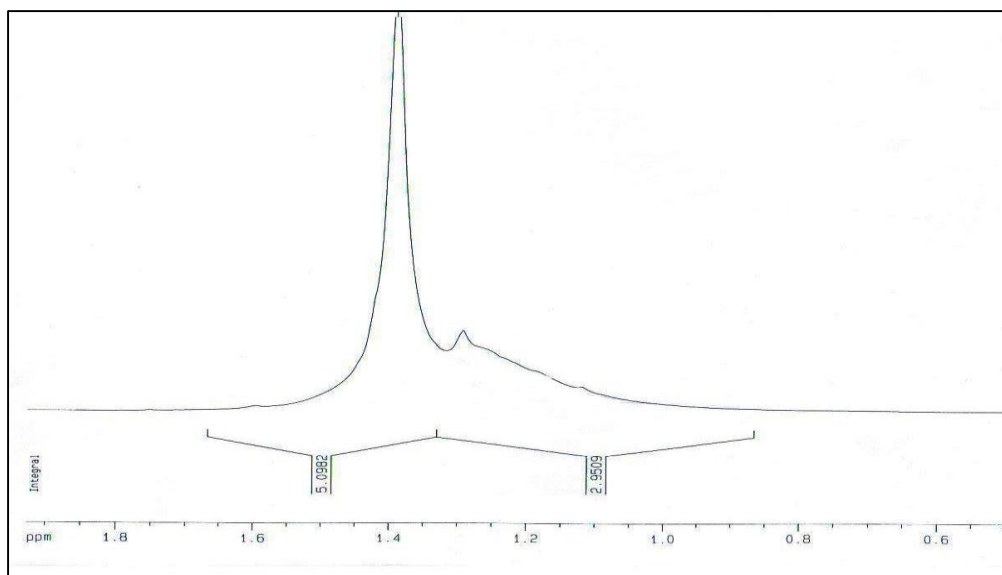
شکل (۱۵) طیف های ^{93}Nb NMR $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ ترکیب (۱۳)



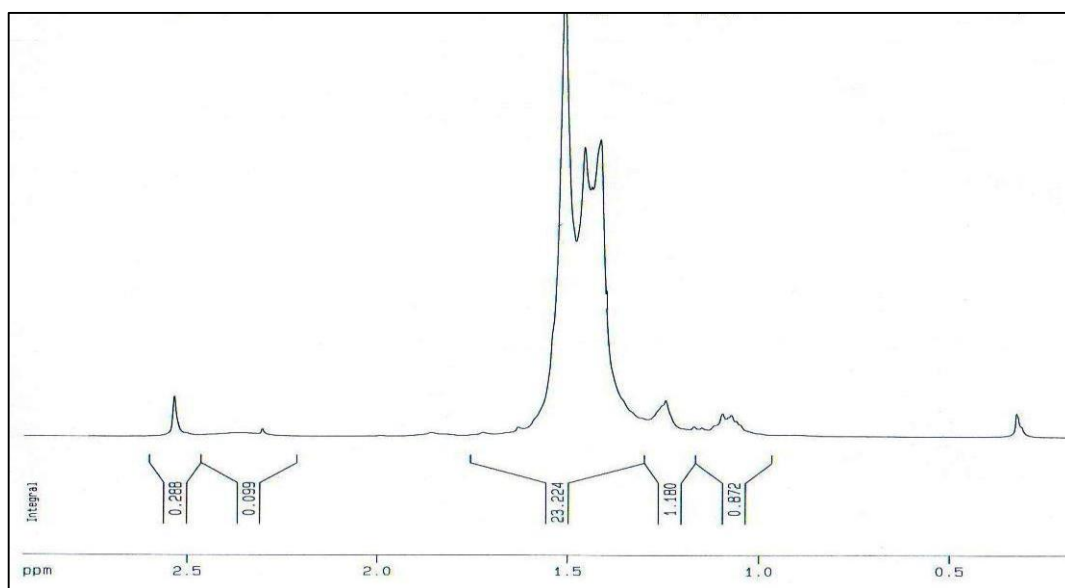
شکل (۱۶) طیف های ^{93}Nb NMR $\text{Nb}(\text{OEt}) (\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ ترکیب (۱۵)



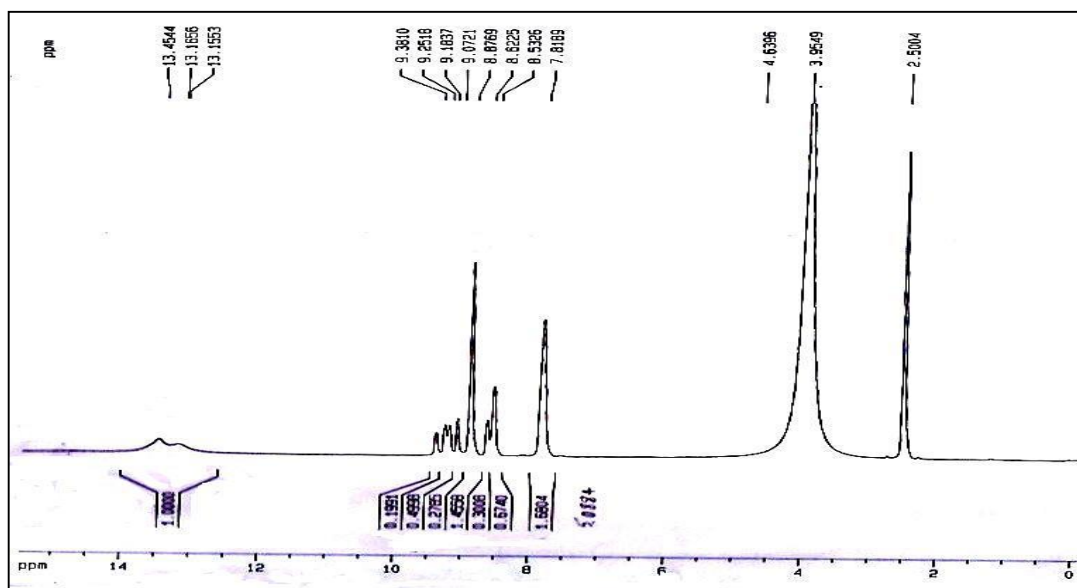
شکل (۱۷) طیف ^1H NMR $\text{Nb}(\text{OEt})_4[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ ترکیب (۱۲)



شکل (۱۸) طیف ^1H NMR $\text{Nb}(\text{OEt})[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$
ترکیب (۱۵)



شکل (۱۹) طیف ^1H NMR $\text{Nb}(\text{OEt})_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$
ترکیب (۱۴)



شکل (۲۰) طیف ^1H NMR فن-دی-اون اکسیم

References:

- 1) J. J. Ebelman and M. Bouquet, *Ann.Chim. Phys.*, 17, 54(1846).
- 2) J. J. Ebelman, *Ann. Chin. Phys.*, 57, 331(1846).
- 3) D. C. Bradley , *Prog. Inorg. Chem.*, 2, 303(1960).
- 4) R.C.Mehrotra, *Inorg.Chim.Acta Rev.*, 1, 99(1967).
- 5) D. C. Bradley and K. J. Fisher, in M.T.P. *International Reviews of science*, Vol.5, part I, 65-91, Butterworth, London(1972).
- 6) D. C. Bradley, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 15, 259(1972).
- 7) R. C. Mehrotra, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 25, 269(1983).
- 8) M. H. Chisholm and I. P. Rothwell, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol.2, 335, Pergamon, London(1987).
- 9) W. G. Van der Sluys and A. P. Sattelberger, *Chem. Rev.*, 90, 1027(1990).
- 10) R. C. Mehrotra, A. Singh, and U.M.Tripathi, *Chem. Rev.*, 91, 1287(1991).
- 11) R. C. Mehrotra, A. Singh and S.Soghani, *Chem. Rev.*, 94, 1643(1994).
- 12) R. C. Mehrotra, A. Singh and S.Soghani, *Chem. Rev.*, 23, 215(1994).
- 13) R. C. Mehrotra and A. Singh, *Prog. Inorg. Chem.*, 46, 239(1997).
- 14) W. A. Hermann, Nw. Huber and O. Runte, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 2187(1995).
- 15) L. G. Hurber-Pfalzgraf, *Coord. Chem. Rev.*, 178-180, 976(1998).
- 16) C. J. Willic, *Coord. Chem. Rev.*, 88, 133(1988).
- 17) R. Anwander, *Top. Curr. Chem.*, 179, 149(1996).
- 18) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, *J.Chem. Soc.*, 1025(1953).
- 19) F. A. Cotton and R. C. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Oxford University Press, Oxford(1993).
- 20) R. C. Mehrotra, Y. P. Singh, *Coord. Chem. Rev.*, 68, 101(1985).
- 21) H. E. am, Bryndza and W. Tam, *Chem. Rev.*, 88, 1163(1988).
- 22) D. P. Gaur, G. Srivastava, and R. C. Mehrotra, *J. Organomet. Chem.*, 65, 195(1974).
- 23) S. C. Goel, M. Y. Chiange, *Inorg. Chem.*, 29, 4646(1990).
- 24) R. C. Mehrotra, *Metal Carboxilate*, Academic Press, London(1983).
- 25) R. C. Mehrotra and R. Bohra and D. P. Gaur, *Metal β -Diketones and Allied Derivatives*, Academic Press, London(1978).
- 26) R.C.Mehrotra, *Pure Appl. Chem.*, 60, 1349(1988).
- 27) D.C.Bradley, R.C.Mehrotra, *Metal Alkoxide.*, Academic Press, London(1978).

- 28) J. P. Tondon, *Newer Trends in the chemistry of Schiff Base*, Presidential Address, 74th Indian Science Congress(1987).
- 29) Matthew G. Davidson a, Andrew L. Johnson, *Polyhedron*, 26, 975 (2007).
- 30) R. C. Mehrotra and G.Srivastava, *J.Chem.Soc.*, 4045(1962).
- 31) R. C. Mehrotra and G.Srivastava, *Indian J.Chem.*, 12, 399 (1974).
- 32) A. Singh, *Ph.D.Thesis*, University of Rajasthan, jaipur. India(1972).
- 33) A. Singh, R. C. Mehrotra, *Indian J.Chem.*, 12A, 512 (1974).
- 34) A. Singh, R. C. Mehrotra, *Indian J.Chem.*, 19A,449 (1988).
- 35) A. Singh, R. C. Mehrotra, *Inorg.Chim.Acta Rev.*, 7, 450(1973).
- 36) R. Bohra, *Ph. D. Thesis*, University of Rajasthan, jaipur.India(1974).
- 37) R. Bohra, R. C. Mehrotra, *Indian J.Chem.*, 12, 855 (1974).
- 38) A. Singh, R. C. Mehrotra, *Indian J.Chem.*, 11, 478 (1974).
- 39) R. Bohra, R. C. Mehrotra, *Synth. React. Inorg. Met.- Org.Chem.*, 4, 167(1974).
- 40) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell and A. Singh in *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press (2001).
- 41) a: P. N. Kapoor, R. N. Kapoor and R. C. Mehrotra, *Chem. Industry*, 1314(1968).
- 42) I.M.Thomas, *Can. J. Chem.*, 39, 1386(1961).
- 43) a: M. Shibasaki, H. Sasai and T. Aria, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 1236(1997); b: P. Sobota, J. Utoko, J. Ejjfier and L. B. Jerzykiewicz *Organometallics*, 19, 4929(2000); c: B. R. Steele and C. G. Screttas *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2391(2000).
- 44) D.C. Bradley, B. N. Chakravarti and W. Wardlaw *J. Chem. Soc.*, 2381(1956).
- 45) M.Valet and D. M. Hoffman, *Chem Mater.*, 13, 2135 (2001).
- 46) C. J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science:The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York(1990).
- 47) Farnaz Yeganeh Mousavi, M.S. Thesis, Shahid Beheshti University (2003).
- 48) F. Agust and F. Sufraga, *Ger.Offen Patent*, 2, 033, 373(1971).
- 49) G. O. Doak and L.D.Freedman, *Chem. Rev.*, 61, 31(1961).
- 50) P. N. Kapoor, *Ph. D. Thesis*, University of Rajasthan, Japiur, India(1965).
- 51) M. Mirzaee, *Ph. D. Thesis*, Shahid Beheshti University (2007).
- 52) K.Tadanaga,T.minami and N.Tohge, *Chem. Lett.*, 1507 (1994).
- 53) I. D.Verma and R. C. Mherotra, *J. Chem. Soc.*, 2966(1960).
- 54) Stefan Fokken, Thomas P. Spaniol, and Jun Okuda, *Organometallics*, 16, 4240 (1997).

- 55) Simon Doherty, R. John Errington, Neil Housley, John Ridland, *Organometallics*, 18, 1018 (1999).
- 56) M. Mirzaee and M. M. Amini, *Appl. Organometal. Chem.*, 19, 339 (2005).
- 57) D. C. Bradley, W. Wardlaw and Whitley, *J. Chem. Soc.*, 726(1955).
- 58) W. J. Evans, J. H. Hains Jr and J. W. Ziller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1628(1982).
- 59) E. P. Turevskaya, N. Y. Turova, A. V. Korolev, A. L. Yanovsky and Y. T. Struchkov, *Polyhedron*, 14, 1531(1995).
- 60) M. Mirzaee and M. M. Amini, Seik Weng Ng, *Acta Cryst.*, E60, m53 (2004).
- 61) Timothy J. Boyle, Todd M. Alam, Duane Dimos, *Chem. Mater.*, 9, 3187 (1997).
- 62) S. Dayagi, Y. Degani, in: S. Patai (Ed.), *The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond, Interscience*, New York, p. 61(1970).
- 63) U. Thewalt, R. Friedrich, *Z. Naturforsch., Teil B* 46 ,475(1991).
- 64) Genhua Wu and Dayu Wu, *Acta Cryst.*, E64, m828 (2008).
- 65) Ali Asgar Torabi, *24th European Crystallographic Meeting, ECM24, Marrakech, Acta Cryst.* A63, s233 (2007).
- 66) Kwang Ha, *Z. Kristallogr. NCS*, 225 , 651 (2010).
- 67) Konstantis F. Konidaris, Catherine P. Raptopoulou, Vassilis Psycharis, Spyros P. Perlepes, EvyManessi-Zoupa, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, Volume 2010, Article ID 159656, 7 pages.
- 68) Yamanda, M, *Inorg. Chem*, 36, 2287 (1997).
- 69) Young, W.; Hartung, W.; Crossley, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936).
- 70) M. M. Amini, M. Mirzaee and S. W. Ng, *Acta Cryst.*, E60, m53 (2004).
- 71) M. Mirzaee, M. M. Amini, *Appl. Organometal. Chem.*, 19, 339 (2005).
- 72) M. M. Amini, M. Mirzaee, S. W. Ng, *Acta Cryst.*, E60, m145 (2004).
- 73) M. M. Amini and M. D. Sacks, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 180, 675 (1990).

Abstract

Al(OCH(CH₃)₂)₃, Ti(OCH₂CH₃)₄, Ti(OCH(CH₃)₂)₄ and Nb(OCH₂CH₃)₅ were stabilized by pyridine 2-carbaldehyde oxime as a chelating ligand. All stabilized alkoxides were characterized by ¹H, ¹³C, ²⁷Al or ⁹³Nb NMR spectroscopies. According to the spectroscopic data some structures have been proposed for them. The structure of [Ti₂O(OCH(CH₃)₂)₄(ONCC₅H₅N)₂] (**3**), has been determined by X-ray diffraction from single crystal. Complex **3**, crystallized in monoclinic system with a=11.3826(8)Å, b=16.1134(15)Å, c=18.7586(15)Å, α=90°, β=102.877(6)°, γ=90° in space group of P_{21/n} with Z=4. New metal alkoxides, Al[OCH(CH₃)₂]_{3-n}[OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]_n: n(1, 2); Ti(OEt)_{4-n}(OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃)_n: n(1, 2, 3); Nb(OEt)_{5-n}[OCH₂C₆H₄C(CH₃)₃]_n: n(1, 2, 3, 4) have been prepared by alcohol exchange method and characterized by ¹H, ¹³C, ²⁷Al or ⁹³Nb NMR spectroscopies.

Keywords: Metal Alkoxides, Pyridine 2-Carbaldehyde Oxime, 4-tert-Butyl Benzyl Alcohol, Crystal Structure, Alcohol Exchange Method, Single Crystal X-ray Diffraction.



Shahrood University of technology

Faculty of chemistry

**Preparation and characterization of some metal alkoxide
complexes**

M. Faghani

Supervisor:
Dr. M. Mirzaee

Advisor:
Dr. M. Bakherad

June 2011