

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده : شیمی

تهیه و شناسایی برخی کمپلکس‌های آلکواکسیدهای Ti, Zr, V
با لیگاندهای دارای گروه عاملی اکسیم

دانشجو: مینا عارفیان

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور:

دکتر محمدحسن علیزاده قناد

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ۹۰

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده:

گروه:

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم

تحت عنوان:

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد
با درجه مورد پذیرش قرار گرفت
مورد ارزیابی و

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم،

خانواده مهربانم

و

استادان گرامیم؛

آنانکه هرگز یارای قدردانیشان نخواهم بود.

سر سودای تو دارم به خرابات مکانی

ملکا ذکر تو گویم که به جان من روانی

سپاس خدایی را که آفرید؛ جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را و کسانی که عشق و علم و معرفتشان را نثار دیگرانی چون من کردند و اکنون در این جایگاه اندک، زحماتشان را ارج می-نهم.

قدردان زحمات اعضای محترم هیأت علمی و کادر اداری دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشم که تجربیات ارزنده و خاطرات تکرارنشده را برایم به یادگار گذاشتند، به خصوص استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر مهدی میرزایی که عهده‌دار راهنمایی این پروژه بودند و تلاش‌ها و زحمات فراوان ایشان را هرگز جبران نتوانم کرد. همچنین اساتید گرامیم جناب آقای دکتر بهرامیان مدیریت محترم گروه شیمی معدنی و جناب آقای دکتر باخرد که راهنمایی‌های ارزنده‌شان همیشه راهگشا بوده است و الگوی دانش و اخلاق بوده‌اند.

همچنین مدیون همکاری استاد گرانقدر جناب آقای دکتر پورامینی و دانشجویان محترم آزمایشگاه ایشان در دانشگاه شهید بهشتی تهران به خصوص سرکار خانم مهسا ارمنغان می‌باشم و زحماتشان را سپاس می‌گویم.

از تمامی کسانی که در این مدت یاریم نموده‌اند به‌خصوص خواهرم نغمه عارفیان و دوستان عزیزم در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی معدنی خانم‌ها دوستی، گل محمدپور، مومنی و آقایان رحمانیان و نوری و دوستان بسیار خوبم در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه و شیمی آلی دانشکده شیمی صمیمانه قدردانی می‌کنم و آرزوی شادی و موفقیت برای یکایک آن‌ها دارم.

که دراز است ره مقصد و من نوسفرم

همتم بدرقه راه کن ای طایر قدس

تعهد نامه

اینجانب ..مینا عارفیان..... دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته ...شیمی معدنی.... دانشکدهشیمی.... دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه ..تهیه و شناسایی برخی کمپلکس های آلکوکسیدهای Zr, Ti, V با لیگاندهای دارای گروه عاملی اکسیم.... تحت راهنماییدکتر مهدی میرزایی ...متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .

در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است

اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

آلکواکسیدهای فلزی با فرمول عمومی $M(OR)_n$ ، مشتقات الکلها یا هیدروکسیدهای فلزی در نظر گرفته می شوند که با توجه به ماهیت پیوند فلز-اکسیژن ترکیبات بسیار واکنش پذیری هستند. به همین جهت برای بررسی خصوصیات آنها سعی می شود با استفاده از لیگاندهای کیلیت ساز واکنش پذیری آنها کاهش داده شود. بنابراین در این تحقیق برای شناسایی و بررسی خصوصیات برخی از آلکواکسیدهای ابتدای سری فلزات واسطه در بالاترین حالت اکسایش از یک سری لیگاندهای اکسیمی استفاده گردید. آلکواکسیدهای تیتانیوم اتواکسید، $Ti(OEt)_4$ و وانادیوم ایزوپروپواکسید، $VO(O^iPr)_3$ به ترتیب از واکنش تیتانیوم کلرید با اتانول و اکسید وانادیوم با ایزوپروپانول تهیه شدند. سپس با استفاده از تکنیک Schelink Line، واکنش آنها با لیگاندهای اکسیمی آروماتیک شامل ۲- هیدروکسی-۱-نفتالیدوکسیم، ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم، بنزوفنون اکسیم و استوفنون اکسیم که دارای توانایی ایجاد کیلیت و پایدار سازی آلکواکسید بودند، مورد بررسی قرار گرفت. کمپلکسهای تهیه شده به وسیله $^1H NMR$ ، $^{13}C NMR$ و IR مورد بررسی قرار گرفتند و با توجه به نتایج این بررسیها ساختارهایی برای آنها پیش بینی شدند.

لیست مقالات

- Synthesis and Spectroscopic Study of $Zr(O^iBu)_4$ and $VO(O^iPr)_3$ Complex with Aromatic oximes

پانزدهمین کنگره شیمی ایران، دانشگاه همدان، ۱۵-۱۳ شهریور ماه ۱۳۹۰

- Synthesis and Spectroscopic Study of $Ti(OEt)_4$ Complex with Benzophenon oxime

سیزدهمین سمینار شیمی معدنی، دانشگاه رازی کرمانشاه، ۱۷-۱۶ شهریور ماه ۱۳۹۰

فهرست

فصل اول :	۱
۱,۱ تعریف آلکواکسید	۲
۲,۱ تاریخچه و نامگذاری آلکواکسیدها	۲
۳,۱ خواص فیزیکی آلکواکسیدها	۳
۴,۱ خواص ساختاری آلکواکسیدها	۵
۵,۱ شناسایی آلکواکسیدها	۸
۶,۱ خواص شیمیایی آلکواکسیدها	۸
۱,۶,۱ هیدرولیز	۹
۲,۶,۱ واکنش با الکل ها	۱۰
۳,۶,۱ واکنش با اکسیم ها	۱۱
۷,۱ روش های تهیه آلکواکسیدها	۱۲
۱,۷,۱ واکنش مستقیم فلز با الکل	۱۳
۲,۷,۱ واکنش هالید فلزات با الکل	۱۳
۳,۷,۱ واکنش هیدروکسید یا اکسید فلزی با الکل	۱۴
۴,۷,۱ روش الکتروشیمیایی	۱۴
۵,۷,۱ روش جابجایی الکل	۱۴
۶,۷,۱ واکنش دی آلکیل آمید فلزی با الکل	۱۶
۷,۷,۱ واکنش جابجایی استر(ترانس استریفیکاسیون)	۱۶
۸,۷,۱ واکنش بخارات اتم فلزی با الکل	۱۷
۹,۷,۱ واکنش کلریدهای فلزی یا نیترات های دوتایی با الکل در حضور باز	۱۷
۸,۱ کاربردهای آلکواکسیدهای فلزی	۱۹

۱۹.....	۱،۸،۱ لایه‌های نازک اکسید فلزات
۲۰.....	۲،۸،۱ آلکواکسیدهای فلزی به عنوان کاتالیزور
۲۰.....	۳،۸،۱ کاربرد آلکواکسیدها در فرایند سل-ژل
۲۱.....	۹،۱ آلکواکسیدهای دو فلزی
۲۳.....	فصل دوم: تجربی
۲۴.....	۲.۱ دستگاهها
۲۴.....	۲،۲ مواد اولیه
۲۴.....	۳،۲ خشک کردن حلال‌ها
۲۴.....	۱،۳،۲ تولوئن، هگزان، اتر
۲۵.....	۲.۲،۳ کلروفرم، دی کلرومتان
۲۵.....	۳،۳،۲ دی متیل سولفوکساید
۲۵.....	۴،۲ تهیه لیگاندها
۲۶.....	۱،۴،۲ تهیه لیگاند ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدوکسیم(2hno)
۲۷.....	۲،۴،۲ تهیه لیگاند ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم(2hapo)
۲۸.....	۳،۴،۲ تهیه لیگاند بنزوفنون اکسیم(bpo)
۲۹.....	۴،۴،۲ تهیه لیگاند استوفنون اکسیم(apo)
۳۰.....	۵،۲ تهیه آلکواکسیدها
۳۰.....	۱،۵،۲ تهیه وانادیوم ایزوپروپواکسید به روش واکنش اکسید فلز با الکل
۳۲.....	۲،۵،۲ تهیه تیتانیوم اتواکسید
۳۲.....	۶،۲ تهیه کمپلکس‌های آلکواکسیدها
۳۳.....	۱،۶،۲ تهیه کمپلکس بنزوفنون اکسیم وانادیوم ایزوپروپواکسید (ترکیب ۱)
۳۴.....	۲،۶،۲ تهیه کمپلکس استوفنون اکسیم وانادیوم ایزوپروپواکسید (ترکیب ۲)
۳۴.....	۳،۶،۲ تهیه کمپلکس ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدوکسیم تیتانیوم اتواکسید (ترکیب ۳)
۳۵.....	۴،۶،۲ تهیه کمپلکس ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم تیتانیوم اتواکسید (ترکیب ۴)

۳۶	تهیه کمپلکس بنزوفنون اکسیم تیتانیوم اتوکسید (ترکیب ۵)
۳۷	تهیه کمپلکس ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدوکسیم زیرکونیوم بوتواکسید (ترکیب ۶)
۳۷	تهیه کمپلکس ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم زیرکونیوم بوتواکسید (ترکیب ۷)
۳۸	تهیه کمپلکس بنزوفنون اکسیم زیرکونیم بوتواکسید (ترکیب ۸)
۳۹	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۴۰	۱،۳ شناسایی لیگاندهای تهیه شده
۴۰	۱،۱،۳ شناسایی لیگاند ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدوکسیم (2hno)
۴۲	۲،۱،۳ شناسایی لیگاند ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم (2hapo)
۴۴	۳،۱،۳ شناسایی لیگاند بنزوفنون اکسیم (bpo)
۴۶	۴،۱،۳ شناسایی لیگاند استوفنون اکسیم (apo)
۴۸	۲،۳ شناسایی کمپلکس های آکوآکسیدی تهیه شده
۴۸	۱،۲،۳ شناسایی ترکیب بنزوفنون اکسیم وانادیوم ایزوپروپواکسید
۵۰	۲،۲،۳ شناسایی ترکیب استوفنون اکسیم وانادیوم ایزوپروپواکسید (ترکیب ۲)
۵۳	۳،۲،۳ شناسایی ترکیب ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدوکسیم تیتانیوم اتوکسید (ترکیب ۳)
۵۵	۴،۲،۳ شناسایی ترکیب ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم تیتانیوم اتوکسید (ترکیب ۴)
۵۸	۵،۲،۳ شناسایی ترکیب بنزوفنون اکسیم تیتانیوم اتواکسید (ترکیب ۵)
۶۰	۶،۲،۳ شناسایی ترکیب ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدوکسیم زیرکونیوم بوتواکسید (ترکیب ۶)
۶۲	۷،۲،۳ شناسایی ترکیب ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم زیرکونیوم بوتواکسید (ترکیب ۷)
۶۴	۸،۲،۳ شناسایی ترکیب بنزوفنون اکسیم زیرکونیوم بوتواکسید (ترکیب ۸)
۶۷	آینده نگری
۶۸	پیوست
۷۸	مراجع

فصل اول

مقدمه

۱,۱ تعریف آلکواکسید

آلکواکسیدهای فلزی با فرمول عمومی $[M(OR)_x]_n$ نمایش داده می‌شوند که M فلز با ظرفیت x، R گروه آلکیل یا آریل و n درجه تجمع مولکولی می‌باشد. این ترکیبها را می‌توان مشتق‌هایی از الکلها، ROH و یا هیدروکسیدهای فلزی، $M(OH)_x$ دانست، به این صورت که هیدروژن الکلی به وسیله یک فلز M، یا هیدروژن گروه هیدروکسید با آلکیل یا آریل R، جایگزین شده است.

۲,۱ تاریخچه و نامگذاری آلکواکسیدها

بور و سیلیسیم به عنوان اولین عناصری بودند که مشتقات آلکواکسید آنها در سال ۱۸۴۶ تهیه شد. البته توسعه چشمگیر در زمینه تهیه مشتقات آلکواکسید از عناصر مختلف جدول تناوبی به استثنای اسمیم، فرانسیم، تکنسیم و رنیم از سال ۱۹۵۰ به بعد صورت گرفت [۱]. در سه دهه بعد تلاشهایی بر روی تهیه آلکواکسیدهای فلزی عناصر واسطه متمرکز شد. در ۳۰ سال گذشته مجدداً آلکواکسیدهای فلزی از عناصر اصلی نیز مورد توجه قرار گرفته اند. توجه به شیمی آلکواکسیدهای فلزی در دو دهه اخیر جهش بی‌سابقه‌ای داشته است که به دلایل زیر می‌باشد:

أ. کاربرد آلکواکسیدها به عنوان پیش ماده در تهیه سرامیکهای خاص، به جهت سهولت هیدرولیز و ایجاد اکسیدهای فلزی [۱].

ب. امکان تهیه ساختارهای جدید از این ترکیبات [۳].

ج. پایداری زیاد آلکواکسیدهای چند فلزی که کاربرد ویژه‌ای در تهیه اکسیدهای چندتایی و آلیاژها دارند [۴].

د. کاربرد وسیع کاتالیزوری این ترکیبات

در مورد نامگذاری، در گذشته از ریشه ارتو استر برای مشتقاتی مانند تترا آلکیل ارتو سیلیکات استفاده می‌شد ولی امروزه واژه آلکواکسید تقریباً برای تمامی مشتقات آلکواکسی فلزات و شبه فلزات به کار می‌رود.

۳.۱ خواص فیزیکی آلکواکسیدها

ویژگی‌های آلکواکسیدهای فلزی، به طور کلی به اندازه و نوع گروه آلکیل، ظرفیت، شعاع اتمی و درجه کوئوردیناسیون فلز وابسته است. با توجه به الکترونگاتیوی زیاد اتم اکسیژن (۳/۵) در مقیاس پائولینگ) انتظار می‌رود که پیوند M-OR به مقدار قابل ملاحظه‌ای یونی باشد، یعنی برای مثال، در آلکواکسیدهایی که فلز الکترونگاتیوی ۱/۵-۱/۳ دارد، همچون Al و Ti, Zr پیوندهای فلز-اکسیژن، می‌بایست تا حدود ۶۵ درصد خاصیت یونی داشته باشد، و در فلزهای الکتروپوزیتیو تر با الکترونگاتیوی ۰/۹-۰/۱۲، همچون فلزهای قلیایی، قلیایی خاکی و لانتانیدها، خاصیت یونی به ۸۰ درصد نیز می‌رسد. اما به دلیل اثر القایی گروه آلکیل که با شاخه‌دار شدن افزایش می‌یابد، ماهیت یونی پیوند فلز-اکسیژن کاهش یافته و اغلب آلکواکسیدها، حلالیت و فراریت به نسبت خوبی در حلال‌های آلی متداول دارند که این از ویژگی‌های ترکیب‌های کووالانسی است [۵]. به طور کلی فراریت آلکواکسیدهای فلزی تحت تاثیر عواملی مانند طبیعت و اندازه اتم فلز مرکزی و اثر القایی گروه آلکواکسی می‌باشد. همانطور که در جدول (۱،۱) مشاهده می‌شود با افزایش عدد اتمی در یک گروه تجمع و میزان الیگومریزاسیون افزایش یافته و در نتیجه فراریت ترکیب کاهش می‌یابد که این مسئله سازگار با افزایش اندازه اتم و کاهش الکترونگاتیویته آن می‌باشد [۶].

جدول (۱,۱): اثر شعاع و الکترونگاتیویته اتم مرکزی روی برخی خواص فیزیکی آلکواکسیدها با فرمول عمومی $M(OEt)_4$ [۴۱]

M		M(OEt) ₄		
Central Atom	Electronegativity	Atomic Radius(A ⁰)	Oligomerization Degree	Boiling Point(°C/mm)
C	2.50	0.77	1	158/760
Si	1.74	1.11	1	166/760
Ge	2.02	1.22	1	86/12
Sn	1.72	1.41	4	-
Ti	1.32	1.32	2.4	103/0.1
Zr	1.22	1.45	3.6	190/0.1
Hf	1.23	1.44	3.6	178/0.1
Th	1.11	1.55	6	300/0.05

همچنین اثرات فضایی و القایی گروه آلکواکسید نیز دارای اهمیت هستند و مطالعات نشان می‌دهند که هرچه گروه آلکواکسید متصل به اتم فلزی حجیم‌تر و شاخه‌دارتر باشد ترکیب آلکواکسیدی تمایل کمتری به الیگومریزه شدن دارد که موجب افزایش فراریت ترکیب می‌شود.

چندین عامل در کاهش قطبیت پیوند فلز-اکسیژن نقش دارند که این عوامل عبارتند از:

۱. با افزایش شاخه‌های گروه آلکیل متصل به اتم اکسیژن، اثر القایی گروه آلکیل بیشتر می‌شود.
۲. انتقالات پای از اربیتالهای p اتم اکسیژن به اربیتالهای d فلز واسطه (پیوندهای پای برگشتی) که این عامل بیشتر در مورد فلزات واسطه جدول تناوبی صادق است.
۳. تمایل آلکواکسیدهای فلزی به تشکیل الیگومر از طریق ایجاد پل بین دو فلز که باعث افزایش درجه تجمع در ترکیب می‌شود و این پدیده به عوامل زیر بستگی دارد:

- کمبود الکترون فلز مرکزی سبب افزایش درجه تجمع می‌شود.
- میزان پل شدن گروه آلکواکسیدی با افزایش اندازه اتم مرکزی افزایش می‌یابد.

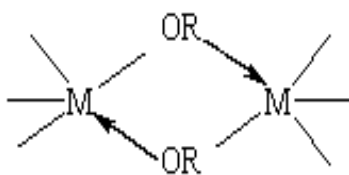
▪ درجه تجمع و میزان الیگومریزاسیون با افزایش ازدحام فضایی گروه آلکیل متصل به اتم

اکسیژن کاهش می یابد [۷].

تمایل به الیگومریزه شدن، از دیگر ویژگی های آلکواکسیدهای فلزی، جهت جبران کمبود الکترون و افزایش عدد کوئوردیناسیون فلز است، مگر آن که عامل های فضایی و الکترونی مانع آن شوند [۵]. تجمع مولکولی در حلال های غیر قطبی و فراریت آلکواکسیدهای فلزی، به طور عمومی به ماهیت و اندازه اتم فلز مرکزی، اثرهای القایی و ممانعت فضایی گروه های R بستگی دارد. یعنی در یک گروه، با افزایش اندازه اتم، تجمع مولکولی افزایش یافته و فراریت کاهش می یابد. این در حالی است که با شاخه دار شدن گروه R، اثر القایی و ممانعت فضایی آن افزایش یافته و این سبب کاهش تجمع مولکولی و به دنبال آن افزایش فراریت می شود.

۴,۱ خواص ساختاری آلکواکسیدها

از دیگر خصوصیات آلکواکسیدها تمایل آنها به تکمیل کوئوردیناسیون اتم فلزی از طریق تشکیل پل می باشد که به صورت شکل (۱,۱) نشان داده شده است.



شکل (۱,۱): تکمیل کوئوردیناسیون از طریق پل

برادلی^۱ و همکارانش [۸]، نظریه ساختاری ساده‌ای را در ۱۹۸۵ بیان کردند که در آن تمایل به پذیرش کوچکترین واحد ساختاری که در آن اتم‌های فلزی، بالاترین عدد کوئوردیناسیون را داشته باشند بیان می‌کند. بدین مفهوم که حداقل الیگومر شدن در یک ساختار از طریق تشکیل پل‌های آلکواکسو صورت می‌گیرد. افزایش عدد کوئوردیناسیون از طریق واکنش‌های نوکلئوفیلی صورت می‌گیرد و به تشکیل آلکواکسیدهای چند فلزی و الیگومرها منجر می‌شود.

از جمله عوامل اصلی در پیش بینی یک ساختار و ترجیح آن نسبت به سایر ساختارها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. فرمول تجربی $M(OR)_n$
۲. اندازه و حالت اکسایش اتم‌های فلزی
۳. ممانعت فضایی گروه الکیل
۴. چگونگی آرایش d^n برای فلزات واسطه که بر روی پیوند فلز-فلز و همچنین میدان لیگاند اثر می‌گذارد.

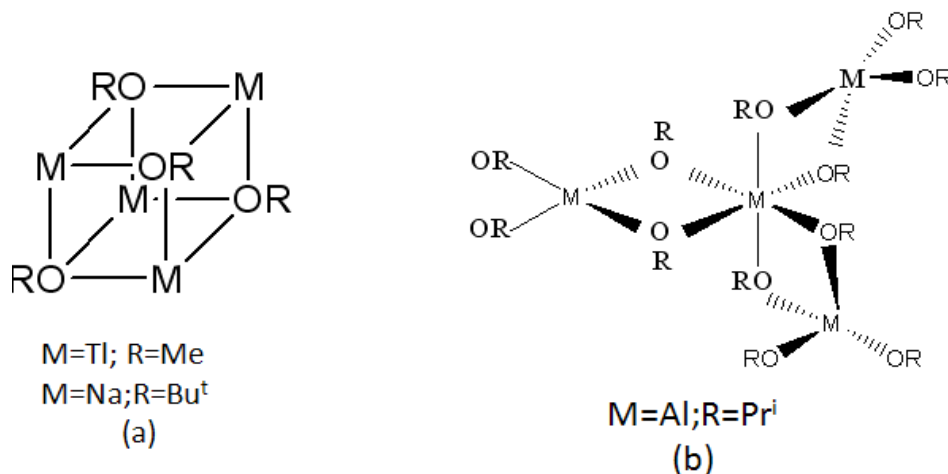
افزایش ممانعت فضایی گروه‌های الکیل باعث کاهش درجه تجمع مولکولی می‌شود. افزایش حجم اتم مرکزی تمایل به تجمع و تشکیل پل‌های آلکوکسو را بیشتر می‌کند. کمبود الکترون اتم مرکزی موجب افزایش تجمع مولکولی می‌شود. هرچه تمایل به تجمع و تشکیل ساختار الیگومری (دوتایی، سه تایی و چهارتایی) بیشتر باشد، فراریت ترکیب کاهش می‌یابد، جدول (۲،۱).

^۱ Bradley

جدول (۲،۱): ارتباط بین فرمول تجربی آلکواکسیدهای فلزی و عدد کوئوردیناسیون، هندسه مولکول و درجه تجمع مولکولی [۴۱]

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	Planner One OMO=90	2
	3	Planner OMO=120	3
	4	Tetrahedral	3
	4	Planner	4
	6	Octahedral	Infinite three-dimensional polymer
M(OR) ₃	4	Tetrahedral	2
	4	Planner	2
	4&6	Tetrahedral & Octahedral	4
	6	Octahedral	8
M(OR) ₄	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

به کمک روش‌های فیزیکی و شیمیایی از قبیل IR, NMR, UV-Vis, XRD و Mass Spectrometry می‌توان ساختارهایی را برای آلکواکسیدهای جور هسته و همچنین ناجور هسته پیش بینی کرد. ساختار برخی از آلکواکسیدهای فلزی جور هسته در شکل (۲،۱) نشان داده شده است [۹].



شکل (۲،۱): ساختار برخی آلکواکسیدهای فلزی جور هسته [۹]

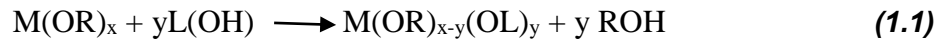
۵,۱ شناسایی آلکواکسیدها

بجز چند مورد استثنائی، تا اواسط دهه ۱۹۸۰، گزارش‌های سیستماتیک ساختار آلکواکسیدهای فلزی [۱۰،۱۱]، محدود به مطالعه تجمع مولکولی، فراریت، واکنش‌پذیری، طیف‌های جرمی، فروسرخ و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن و همچنین ویژگی‌های مغناطیسی بود. از اواخر دهه ۱۹۸۰، بررسی‌های ساختاری تک بلور آلکواکسیدهای فلزی با پراش پرتو X پیشرفت کرد و به تعیین ساختار بسیاری از آلکواکسیدها منجر شد. در مورد ترکیب‌های مایع که تعیین ساختار آن‌ها به وسیله این روش‌ها امکان‌پذیر نیست، استفاده از روش‌های مطالعاتی دیگر از جمله فن NMR هسته‌های فلزی، که به محیط کوئوردیناسیون فلز حساس است [۱۲]، نیز مناسب می‌باشد.

۶,۱ خواص شیمیایی آلکواکسیدها

ویژگی دیگر آلکواکسیدها، مستعد بودن جهت حمله‌های الکتروفیلی و نوکلئوفیلی است. اتم اکسیژن از یک سو، الکترونگاتیو بوده و سبب القای بار مثبت روی فلز می‌شود. این موضوع، افزون بر داشتن اوربیتال‌های خالی با انرژی مناسب که می‌توانند الکترون بپذیرند، فلز را مستعد حمله نوکلئوفیلی می‌نماید. از سوی دیگر، اتم‌های اکسیژن جفت الکترون آزاد داشته و آماده حمله الکتروفیلی هستند. بدین ترتیب، اثر مشترک این دو پدیده، آلکواکسیدهای فلزی را به ترکیب‌های بسیار واکنش‌پذیری در میان ترکیبات فلزی-آلی تبدیل می‌کند که با گستره وسیعی از واکنشگرهای دارای گروه هیدروکسیل مثل آب [۵،۱۳،۱۴]، الکل‌ها [۱۵،۱۶،۱۷]، آلکانول آمین‌ها [۱۸،۱۹،۲۰]، کربوکسیلیک اسیدها [۲۱]، β -دی‌کتون‌ها و β -کتواسترها [۲۲،۲۳]، شیف‌بازها [۲۴،۲۵]، اکسیم‌ها، هیدروکسیل آمین‌ها [۲۶،۲۷] و گلیکول [۲۴]، واکنش داده و مشتق‌های جور هسته و ناجور هسته گوناگون، با حالت‌های

کوئوردیناسیون و ساختار هندسی جدید، تولید می‌کنند. این واکنش‌ها را به صورت ساده با معادله (۱,۱) می‌توان نشان داد:



ترکیب‌های زیادی از این نوع در سال‌های ۱۹۶۰ تا ۱۹۸۰ در واحدهای تحقیقاتی مهروترا^۲ تهیه شدند که ساختارهای جالبی را از خود نشان می‌دهند.

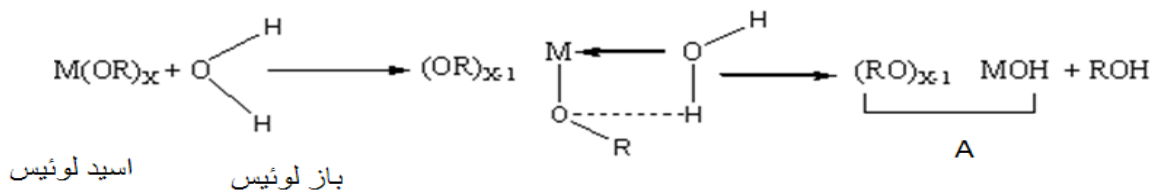
۱,۶,۱ هیدرولیز

واکنش پذیری بالای آلکواکسیدهای فلزی با آب منجر به هیدرولیز شدن آنها می‌شود. [۲۸,۲۹] در حین فرایند هیدرولیز گروه‌های آلکواکسیدی (OR^-) به وسیله لیگاندهای اکسو (O^{2-}) و یا هیدروکسی (OH^-) جایگزین می‌شوند. این واکنش‌ها به وسیله چند عامل کنترل می‌شوند که این عوامل عبارتند از:

۱. طبیعت گروه آلکیل (R)
۲. طبیعت حلال
۳. غلظت ترکیبات
۴. نسبت آب به آلکوکسید فلزی
۵. دما

برای واکنش هیدرولیز که منجر به کوئوردینه شدن مولکول آب از طریق اتم اکسیژن می‌شود می‌توان یک فرایند ساده نوکلئوفیلی را با توجه به شکل (۳,۱) در نظر گرفت:

^۲ Mehrotra



شکل (۳،۱): واکنش هیدرولیز آلکواکسیدهای فلزی

محصول به دست آمده در این مرحله نیز به نوبه خود از طریق دو مسیر زیر مشتقات اکسو - آلکواکسو را ایجاد می نماید :

۱. واکنش الکل زدایی

۲. واکنش آب زدایی

در شرایط کنترل شده می توان حد واسط های آلکواکسو - اکسو را جداسازی و شناسایی کرد. جزئیات مکانیسم و برخی از فرایندهای هیدرولیز توسط برادلی و همکارانش گزارش شده است [۳۰].

۲،۶،۱ واکنش با الکل ها

آلکوکسیدهای فلزی (عناصر واسطه ابتدایی ، لانتانیدها ، اکتینیدها و فلزات گروه اصلی) با الکل های نوع اول ، دوم و سوم واکنش می دهند تا تعادل (۲،۱) را ایجاد کنند :



عوامل زیادی روی واکنش تبادل الکل موثر می باشند که از آن جمله می توان به عوامل زیر اشاره کرد :

۱. حلالیت واکنشگر و محصول در حلال واکنش

۲. ممانعت فضایی لیگاندها و الکل مورد نظر

۳. ΔH° واکنش برای یونیزاسیون الکل

۴. قدرت پیوند آلكواکسیدهای فلزی

۵. حضور گروه های آلكواکسیدی انتهایی که به سهولت قابل جایگزین شدن باشند و یا

آلكواکسیدهای پل شده، که محکم و غیر قابل جایگزین شدن باشند .

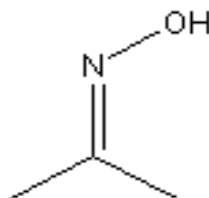
۶. الکترون دهنده گی ترکیباتی که به اکسیژن متصل شده اند .

طبق معادله (۲,۱) واکنش تبادل الکل منجر به تولید آلكواکسیدهای فلزی جدید با فرمول

عمومی $M(OR')_x$ می شود که این عمل با خارج کردن الکل های آزاد شده میسر می شود.

۳,۶,۱ واکنش با اکسیم ها

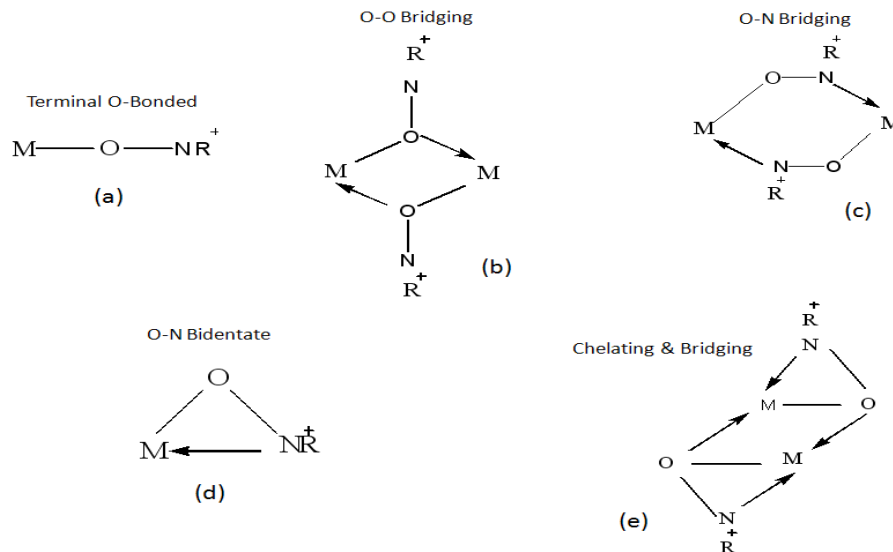
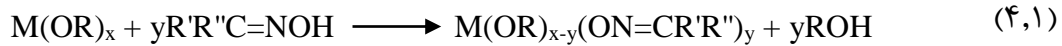
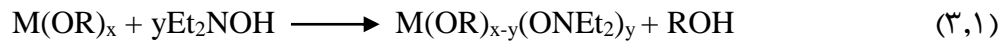
گروه عاملی اکسیم ، شکل (۴,۱) که از مشتقات ترکیبات اکسی ایمین ها محسوب می شود، دارای خصلت



شکل (۴,۱): گروه عاملی اکسیم

آمفوتری با خواص بازی ضعیف ناشی از نیتروژن و قدرت اسیدی متوسط به خاطر گروه هیدروکسیل می باشد. دی اتیل هیدروکسی آمین Et_2NOH باز ضعیف تری نسبت به NH_3 و یا NEt_3 می باشد که این خود به دلیل خصلت الکترون کشندگی گروه OH متصل به آن می باشد. هر دو این ترکیبات دارای یک خصلت مشترک می باشند که آن توانایی در کوئوردیناسیون به وسیله اکسیژن تنها و یا اکسیژن و نیتروژن با همدیگر می باشد (شکل ۵,۱) [۳۱].

واکنش کلی این ترکیبات با آلکواکسیدهای فلزی به صورت زیر می‌باشد:



شکل (۵,۱): شیوه های اتصال در اکسیم های ساده و دی هیدروکسی آمین ها [۳۱]

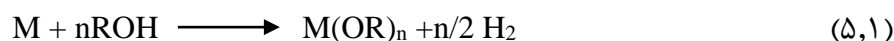
۷,۱ روش های تهیه آلکواکسیدها

پیوند فلز-اکسیژن در این ترکیبات باعث حساسیت و واکنش پذیری شدید آنها با رطوبت هوا می‌گردد. بنابراین در واکنش های هیدرولیتیکی شرکت کرده و منجر به تشکیل هیدروکسید های فلزی و اکسیدهای هیدراته می‌شود. بنابراین برای تهیه این دسته از ترکیبات، اطمینان از خشک بودن تمامی مواد و لوازم بکار رفته شامل حلال ها، معرف ها، واکنشگرها، وسایل و... الزامی می‌باشد. تنها استثنا برخی از مشتقات آلکواکسیدهای پلاتینیم میباشد که در آن پیوند آلکواکسید-فلز حتی در محلول های قلیایی رقیق هم بسیار پایدار است. به طور کلی روش تهیه انتخاب شده برای هر آلکواکسید فلزی

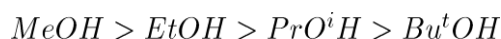
وابسته به الکترونگاتیویته اتم فلز یا شبه فلز بوده و روشهای مختلفی متناسب با شرایط واکنش مربوط بکار می رود.

۱،۷،۱ واکنش مستقیم فلز با الکل

در این واکنش ماهیت فلز و الکل بسیار مهم است. عناصری که دارای الکتروپوزیتیویته بالا با ظرفیت والانس حداکثر سه هستند، مانند فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و لانتانیدها، به آسانی با الکل مورد نظر واکنش داده و از طریق آزاد کردن گاز هیدروژن، آلکوکسید فلزی مورد نظر تشکیل می گردد [۳۲].



واکنش الکل ها با فلزاتی با الکتروپوزیتیویته پایین تر مانند منیزیم و آلومینیوم احتیاج به کاتالیزگری مانند I_2 و یا $HgCl_2$ دارد. علاوه بر این ماهیت الکل هم حائز اهمیت می باشد (شاخه دار بودن الکل و خصلت اسیدی آن). شاخه دار بودن آلکیل ترتیب زیر را نسبت به واکنش با فلزات قلیایی نشان می دهند:



۲،۷،۱ واکنش هالید فلزات با الکل

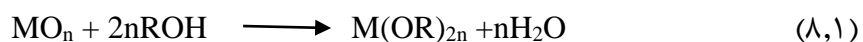
برای تهیه آلکوکسیدهای شبه فلزی مانند B و Si روش متداول به کار رفته، واکنش هالیدهای آنها خصوصا کلرید آنها با الکل مناسب می باشد. زمانی که فلز الکتروپوزیتیویته بالایی دارد، جانشینی کلرید با گروه آلکوکسید به طور کامل انجام نمی شود [۳۳]. در چنین شرایطی به استثنای فلزات بسیار الکتروپوزیتیو گروه قلیایی می توان از واکنش در حضور بازهایی مثل آمونیاک، پیریدین و یا

آلکوکسید فلز قلیایی، استخلاف را به طور کامل انجام داد. برای عناصر با الکتروپوزیتیویته پایین می توان واکنش (۶,۱) را در نظر گرفت :



۳,۷,۱ واکنش هیدروکسید یا اکسید فلزی با الکل

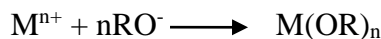
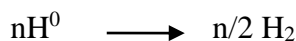
هیدروکسیدها و اکسیدهای غیر فلزی و شبه فلزی مانند اکسی اسیدها یا انیدریداسیدها عمل می کنند و از واکنش با الکل ها تولید آب می کنند [۳۴].



به دلیل حساسیت بالای آلکوکسیدها به رطوبت و آب، برای تکمیل واکنش آب تولید شده در طول واکنش باید پیوسته خارج گردد. به این منظور می توان از حلال های آلی استفاده کرد که با آب تشکیل آزنوتروپ دوتایی می دهند.

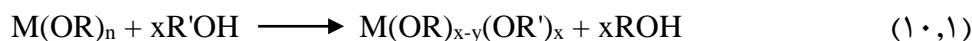
۴,۷,۱ روش الکتروشیمیایی

در این روش آلکوکسید مورد نظر از حل کردن آندی فلزاتی مثل Ti, Pd, Nb, Co, Ni و Cu یا شبه فلزاتی مثل Si و Ge در حضور یک الکترولیت رسانا و الکل خشک حاصل می گردد. در این واکنش ها چون محصول جانبی، گاز هیدروژن می باشد پس هیچگونه ناخالصی ایجاد نمی کند و این خود از مزایای این روش می باشد [۳۵].



۵,۷,۱ روش جابجایی الکل

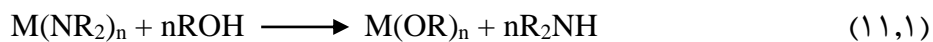
از این روش هنگامی استفاده می شود که احتیاج به آلکوکسید فلزی با زنجیر بلندتر است و از جابجایی گروه آلکوکسی آلکوکسید فلزی با الکل مربوطه که بیش از نیاز در ظرف آزمایش وجود دارد، آلکوکسید مورد نظر تهیه می شود.



برای خارج کردن الکل اضافی در مواردی که نقطه جوش الکل R'OH زیاد بالا نباشد می توان تحت خلا حلال و الکل اضافی را خارج نمود ولی در صورت بالا بودن نقطه جوش (R'OH) نسبت به ROH به کمک تقطیر جز به جز الکل اضافی خارج می گردد. در هر صورت عواملی مانند: عوامل فضایی، قابلیت تعویض گروه آلکوکسید با الکل مورد نظر، میزان حلالیت، خروج حلال فرارتر، جداسازی در حلال بی اثر همگی در این واکنش حائز اهمیت می باشند [۳۶]. می توان گفت که هر چه گروه آلکوکسی دارای شاخه های کمتری باشد مثل متوکسی (MeO) و هرچه الکل R'OH انشعابات کمتری داشته باشد، سرعت انجام واکنش افزایش می یابد. در نهایت هم برای تکمیل واکنش می توان از حلالی بی اثر مثل بنزن و تولوئن که نقطه جوش بالاتری از الکل های اولیه و محصول دارند استفاده کرد.

۶,۷,۱ واکنش دی آلکیل آمید فلزی با الکل

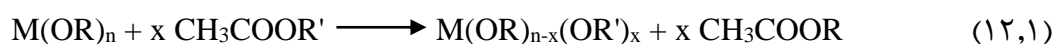
از این روش هنگامی که فلز مرکزی تمایل زیادی به جذب اکسیژن نسبت به نیتروژن داشته باشد استفاده می شود. این روش بسیار طولانی می باشد. از طرفی واکنشگرها و محصولات هم بسیار حساس می باشند و احتیاج به دقت بالایی در طول واکنش دارد. ولی چون فراریت دی آلکیل آمین ها بالا می باشد پس می توان به راحتی آنها را از محیط واکنش خارج نمود که از مزایای این روش است [۳۷].



از سال ۱۹۶۰، واکنش های جانشینی دی آلکیل آمیدهای فلزی با الکل ها روشی بسیار آسان و متنوع برای تهیه آلکوکسیدهای همولپتیک فلزات مختلف، خصوصا در حالت عدد اکسایش پایین بوده است.

۷,۷,۱ واکنش جابجایی استر (ترانس استریفیکاسیون)

در این روش از تبادل گروه آلکوکسی یک آلکوکسید فلزی با یک گروه آلکوکسی استر، مشتق آلکوکسید فلزی مورد نظر حاصل می گردد. سپس استر حاصل از محیط واکنش خارج می-گردد [۳۸,۳۹]، مهروترا و همکارانش برای تهیه ترشیو بوتیل آلکوکسیدهای برخی از عناصر از جمله آلومینیوم [۴۰]، آهن [۴۱]، تیتانیوم [۳۸] و لانتانیدها [۴۱] از این روش استفاده کردند .

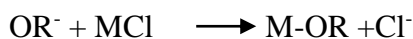


۸،۷،۱ واکنش بخارات اتم فلزی با الکل

اگر چه پیشرفت تکنولوژی بخار اتم فلزی در طی سه دهه گذشته بسیار وسیع بوده و از آن برای تهیه گروه گسترده ای از ترکیبات آلی فلزی که به روش های معمولی تهیه نمی شوند استفاده می شد ولی استفاده از این روش برای تهیه آلکواکسید های فلزی و مشتقات آنها زیاد قابل توجه و چشمگیر نمی باشد [۴۲] در سال ۱۹۹۰، لاپرت^۳ و همکارانش [۴۳]، کاربرد این روش را برای تهیه ترکیباتی که دارای پیوند M-O-C می باشند بوسیله جداسازی آریلوکسید فلز قلیایی خاکی نشان دادند.

۹،۷،۱ واکنش کلریدهای فلزی یا نیترات های دوتایی با الکل در حضور باز

براساس مشاهدات اولیه [۴۴،۴۵،۴۶] مشخص گردیده است که به استثنای چند هالید فلزی و یا شبه فلزی اغلب آنها، حتی تحت شرایط رفلاکس هم به ندرت حلال کافت می شوند. بنابراین برای تهیه آلکواکسیدهای جور هسته فلزی، استفاده از یک باز مثل آمونیاک، پیریدین، تری آلکیل آمین و یا آلکواکسیدهای فلزات قلیایی لازم می باشد. آلکواکسیدهای فلزی با یونیزاسیون مستقیم تولید آنیون می کنند. درحالیکه بازها (B) غلظت آنیون آلکواکسید را طبق معادلات زیر افزایش می دهند .



^۳ Lappert

۱,۹,۷,۱ روش آمونیاک

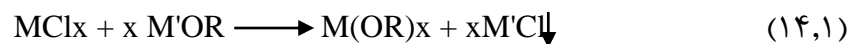
برای تهیه محدوده گسترده ای از آلکواکسیدهای فلزات اصلی و واسطه و شبه فلزات می توان از افزایش آمونیاک به مخلوط هالید فلزی و الکل استفاده نمود [۴۴,۴۵,۴۶,۴۷] استفاده از آمونیاک نسبت به بقیه بازها سودمندتر می باشد زیرا :

۱. با عبور آمونیاک از مخلوط واکنش هالید فلزی به خصوص کلرید فلزی و الکل، گرمایی حاصل می گردد که به علت خنثی شدن HCl به وسیله آمونیاک می باشد و سرد شدن مخلوط واکنش خود دلیلی از تکمیل واکنش می باشد .
۲. NH₄Cl رسوب کرده را به آسانی می توان صاف نمود .
۳. آمونیاک اضافی به راحتی تبخیر و خارج می گردد .

البته باید دقت داشت که به خاطر حساسیت اغلب آلکواکسیدهای فلزی واکنش باید کاملاً در شرایط خشک و عاری از رطوبت انجام گیرد.

۱,۷,۹,۲ روش آلکواکسید سدیم یا پتاسیم

اگر چه روش آمونیاک برای تهیه بسیاری از آلکواکسیدهای فلزی سودمند می باشد ولی در موارد خاصی مثل تهیه آلکواکسیدهای قلع و یا روی، چون محصولات حاصل همراه با ناخالصی می باشند می توان از این روش استفاده کرد. در این روش از هالیدهای فلزی و آلکواکسید های سدیم و پتاسیم در حضور الکل اضافه و یک حلال بی اثر مثل تولوئن یا بنزن استفاده می شود .



۸,۱ کاربردهای آلکواکسیدهای فلزی

آلکواکسیدهای فلزی بسته به نوع فعالیت شیمیایی، فراریت و حلالیت درحلال های آلی کاربردهای متفاوتی دارند. برای مثال درتهیه کاتالیزورها، تهیه مواد سرامیکی و شیشه ای فعالیت شیمیایی آنها حائز اهمیت می باشد. در صورتی که در کاربرد این دسته از ترکیبات به عنوان پیش ماده ای درحلال- های آلی برای استفاده در روش های انباشت بخارات شیمیایی و یا انباشت اکسیدهای فلزی خالص و یا فرایند سل-ژل، فراریت و حلالیت این دسته از ترکیبات اهمیت دارد.

۱,۸,۱ لایه های نازک اکسید فلزات

۱,۱,۸,۱ انباشت اکسیدهای فلزی به روش MOCVD

در این روش از آلکواکسیدهای فلزی فرار به عنوان پیش ماده استفاده می شود. اساس این روش تجزیه حرارتی پیش ماده ها در دمای پایین برای تشکیل اکسید فلزی بر سطح زیر لایه می باشد. آلکواکسیدهای فلزی به دلیل تجزیه آسان در دماهای پایین و فراریت بالا به طور گسترده ای قابل استفاده در این روش می باشند [۴۸]. یکی از مزایای دیگر این روش، سرعت انباشت بر سطح وسیعی از زیر لایه می باشد که باعث گستردگی کاربرد آن در صنایع الکترونیک شده است [۴۹،۵۰،۵۱].

۲,۱,۸,۱ پوشاندن افشانه ای و تبخیر سریع محلول های آلکواکسیدهای فلزی

این روش نیز شامل انباشت لایه های اکسید فلزی بر روی زیر لایه و سپس گرماکافت می باشد، باز هم آلکواکسید فلزی فرار به عنوان پیش ماده مورد نیاز می باشد. چون اغلب آلکواکسیدهای فلزی الیگومر به فرم $[M(OR)_x]_n$ فراریت چندانی ندارند. می توان با تغییر در ساختار آلکواکسید (به عنوان مثال با جایگزین کردن گروه آلکیل مناسب) آن ها را در حلال های آلی فرار حل نمود. این روش برای تهیه اکسیدهای فلزی مخلوط مناسب می باشد، چون نسبت استیوکیومتری از طریق غلظت اولیه

آلکوکسید فلزی تعیین می شود. این تکنیک از نظر اصول مشابه تکنیک سل-ژل می باشد که برای تهیه مواد توده‌ای مناسب است. ولی به علت اینکه مسیر تجزیه و هیدرولیز کاملاً واضح نمی باشد، محدودیت وجود دارد و باز هم روش سل-ژل برای تهیه لایه های نازک اکسید فلزات ترجیح داده می-شود [۵۲].

۲,۸,۱ آلکواکسیدهای فلزی به عنوان کاتالیزور

آلکواکسیدهای فلزی همچنین به عنوان کاتالیزور در محدوده وسیعی از واکنش‌های هموزن به کار برده می‌شوند. به عنوان نمونه می‌توان به کاربرد این ترکیبات در الیگومریزاسیون کاتالیزوری آلکن-ها [۵۳]، اپوکسیداسیون نامتقارن الکل‌های آلیلی [۵۴]، سولفواکسیداسیون ترکیبات آلی گوگردار و الیگومریزاسیون آلکن‌ها و آلکین‌ها اشاره کرد [۵۵]. این ترکیبات همچنین به عنوان کاتالیزور در واکنش اکسایش Et₂S در روغن‌ها و تثبیت CO از طریق ایجاد آلکیل کرینات [۵۶]، استفاده شده‌اند.

۳,۸,۱ کاربرد آلکواکسیدها در فرایند سل-ژل

اگر چه فرایند سل-ژل ابتدا با پیش‌ماده‌های معدنی مثل کلریدها، نیترات‌ها، سولفات‌ها و ... ابداع شد، اما اکنون آلکواکسیدهای فلزی از مهمترین پیش ماده‌ها در این فرایند محسوب می‌شوند. چون محصول بسیار خالص‌تری تولید می‌کنند. استفاده از آلکواکسیدها در این فرایند به سال ۱۸۴۶ یعنی همزمان با تهیه نخستین ترکیب آلکواکسیدی باز می‌گردد. در آن زمان ابلمن^۴ مشاهده کرد که تترا-اتیل اورتوسیلیکات سنتزی او یا همان تترا اتوکسی سیلان به مرور زمان، به آرامی با رطوبت هوا واکنش داده و جامد شیشه‌ای را به دست می‌دهد. در حال حاضر فرآورده‌های گوناگونی مثل قطعه‌های پوشش داده شده، پودرهای نانو، الیاف، اکسیدهای فلزی ساده (Ta₂O₅, MgO, Al₂O₃, Y₂O₃, TiO₂) و مرکب (پروسکیت‌ها و اسپینل‌ها)، سرامیک‌های متخلخل، ابررساناها، عدسی‌ها،

^۴ Ebelmen

کاتالیزورها، دی الکتریک های جامد، سرامیک های فرو الکتریک و پیزو الکتریک (PbTiO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , BaTiO_3) سرامیک های اپتیکی و ... همگی حاصل این فرایند با پیش ماده های آلکواکسیدی هستند. این موضوع به علت واکنش پذیری زیاد آلکواکسیدهای فلزی نسبت به آب است که منجر به فرایند آبکافت و پلیمر شدن پیچیده ای می گردد [۵۷، ۵۸]. از دیگر کاربردهای آلکواکسیدهای فلزی می توان به تهیه پوشش های ضد آب و ضد حریق اشاره نمود که کاربردهای بسیاری در صنایع گوناگون دارند [۵۸].

۹.۱ آلکواکسیدهای دو فلزی

آلکواکسیدهای دو فلزی شامل انواع جور هسته و ناجور هسته می باشند. اولین بار در سال ۱۹۲۹، میروین^۵ و برزین^۶ [۵۹] تشکیل نمک های آلکواکسو را برای $\text{K}^+\text{Al}(\text{OR})_4^-$ گزارش کردند و پس از آن رشد چشمگیری در این زمینه صورت گرفت. مهروترا اصطلاح آلکواکسیدهای دو فلزی ناجور هسته را برای این دسته از ترکیبات بکار برد [۶۰]، تا بین این دسته از ترکیبات و گونه های پلیمریزه شده سیستم هایی با فلز یکسان مانند $[\text{M}(\text{OR})_x]_n$ تمایز قائل شود. در حال حاضر نیز از اصطلاح آلکواکسیدهای ناجور هسته استفاده می شود که شامل ترکیباتی هستند که در آن مشتقات آلکواکسو دو یا چند فلز مختلف به وسیله لیگاندهای پل دهنده آلکواکسو، کلرو و یا اکسو در کنار یکدیگر قرار می گیرند. خواص شیمیایی این دسته از ترکیبات مشابه انواع جفت های جور هسته آنها می باشد و معمولاً به عنوان پیش ماده برای تهیه شیشه ها و مواد سرامیکی کاربرد دارند.

^۵ Meerwein

^۶ Bersin

با توجه به موضوعات مطرح شده در بخش‌های ۶,۱ و ۷,۱ مشخص گردید که آلکواکسیدهای فلزی اغلب ترکیباتی حساس و بسیار واکنش پذیر هستند که گاهی موجب ایجاد سختی‌هایی در شناسایی آن‌ها می‌گردد. از سوی دیگر اغلب آلکواکسیدها یا مایع هستند یا اگر جامد می‌شوند در حلال‌های معمولی نامحلول هستند و این خود شناسایی آن‌ها را پیچیده تر می‌کند. از اینرو جهت تسهیل در امر شناسایی این ترکیبات سعی می‌شود با استفاده از لیگاندهای کیلیت ساز هم واکنش‌پذیری آن‌ها کاهش داده شود و هم امکان تهیه این ترکیبات جامد با قابلیت انحلال مناسب که امکان ایجاد تک بلور داشته باشند، فراهم گردد. در این تحقیق نیز به همین دلیل تعدادی از آلکواکسیدهای وانادیوم، تیتانیوم و زیرکونیوم با لیگاندهای آروماتیک دارای گروه عاملی اکسیم واکنش داده شدند و محصولات حاصل از این فرایند مورد شناسایی قرار گرفتند که در ادامه به طور کامل مورد بحث و بررسی قرار خواهند گرفت.

فصل دوم

تجربہ

۲,۱ دستگاهها

برای تهیه طیف های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ از دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته مدل Bruker DRX-300 MHz استفاده گردید. طیف های فرسرخ با دستگاه های Shimadzu IR -470 و bomem MB-series FTIR با استفاده از قرص KBr تهیه گردیدند و نقطه ذوب ترکیبات با دستگاه Electro Thermal 9200 مورد اندازه گیری قرار گرفت.

۲,۲ مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده در مراحل مختلف تهیه لیگاندها و کمپلکسها در سنتزهای مختلف شامل تولوئن، کلروفرم، دی کلرومتان، هگزان، اتانول، ایزوپروپیل الکل، دی اتیل اتر، دی متیل سولفوکساید، پنتا اکسید فسفر، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید، ۲-هیدروکسی-۱- نفتالدهید، ۲-هیدروکسی استوفنون، بنزوفنون، استوفنون، زیرکونیوم بوتوکسید، پنتا اکسید وانادیوم، تیتانیوم کلراید از شرکت مرک خریداری شدند و به همان صورت مورد استفاده قرار گرفتند.

۳,۲ خشک کردن حلالها

۱,۳,۲ تولوئن، هگزان، اتر

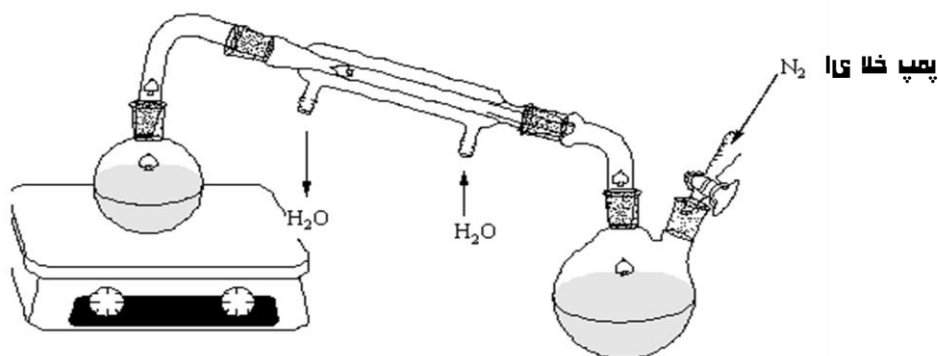
برای خشک کردن این حلالها در حضور سدیم و بنزوفنون تا تغییر رنگ محلول به آبی رفلاکس انجام شد. سپس حلال خشک تقطیر و جمع آوری گردید.

۲,۳,۲ دی کلروفرم، دی کلرومتان

خشک کردن حلال‌های کلردار با نیم ساعت رفلکس آنها در حضور P_2O_5 انجام و سپس حلال خشک تقطیر و جمع آوری گردید.

۳,۳,۲ دی متیل سولفوکساید

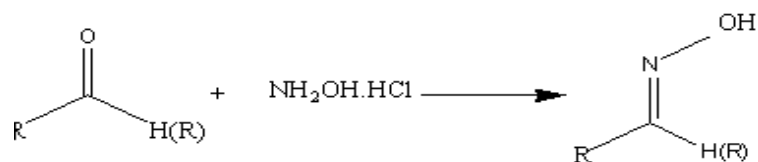
این حلال به مدت ۲۴ ساعت روی سدیم هیدروکسید نگهداری گردید و سپس تقطیر آن مطابق شکل (۱,۲) در فشار کاهش یافته انجام گردید و حاصل تقطیر در مجاورت گاز نیتروژن نگهداری شد.



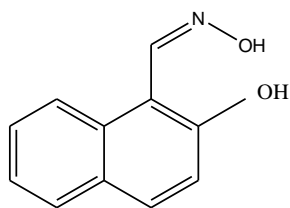
شکل (۱,۲): شمای دستگاه تقطیر

۴,۲ تهیه لیگاندها

واکنش کلی تهیه اکسیم‌ها از آلدهید یا کتون مربوطه به صورت شکل (۲,۲) انجام می‌گیرد:



شکل (۲,۲): واکنش کلی تهیه اکسیم



۱،۴،۲ تهیه لیگاند ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدوکسیم (2hno)

از آنجا که در منابع روش مشخصی برای سنتز ترکیب فوق یافت نشد، از تلفیق روش های استفاده شده برای سنتز ترکیبات مشابه برای این واکنش طبق زیر استفاده گردید [۶۲،۶۱].

۰/۰۳۵ مول هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در حدود ۵ میلی لیتر آب مقطر حل گردید و سپس قطره قطره به محلول ۰/۰۲۱ مول ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدئید در ۵ میلی لیتر اتانول، ضمن هم خوردن افزوده شد و محلولی به رنگ زرد روشن حاصل گردید. از محلول کربنات سدیم ۱۰ درصد برای بازی کردن محلول تا pH=۸ استفاده گردید. در این مرحله به علت گرمازا بودن واکنش از حمام آب و یخ برای سرد کردن محتویات بشر استفاده شد. افزایش کربنات سدیم در ابتدا همراه با حباب های حاصل از خروج گاز بود و رنگ محلول به سبز متمایل گردید، که البته پس از اتمام افزایش کربنات سدیم رسوب مخلوط با مایع سفید رنگی بدست آمد که بوسیله قیف بوختر صاف شد. رسوب سفید رنگ روی صافی در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و با حدود ۳۰ میلی لیتر اسید استیک غلیظ اسیدی شد تا pH به حدود ۴ رسید و سپس رسوب سفید حاصل دوباره با قیف بوختر صاف شد. سپس در اتانول متبلور گردید و بلورهای سبز کمرنگ سوزنی شکل با نقطه ذوب °C ۱۵۷ پس از ۱۲ ساعت به دست آمد. این ترکیب بوسیله ¹H NMR و ¹³C NMR (شکل ۱،۳ و ۲،۳) مورد شناسایی قرار گرفت.

نتایج حاصل از NMR:

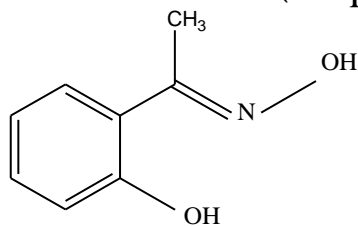
¹H – NMR (d₆-DMSO, ppm) : 7-8 [HONCHC₁₀H₆OH],

9/05 [S, ¹H, HONCHC₁₀H₆OH] , 10/5-11/5 [HONCHC₁₀H₆OH]

¹³C NMR – NMR (d₆-DMSO, ppm) : 109-132 [HONCHC₁₀H₆OH]

و کربن حلقه آروماتیک متصل به گروه هیدروکسیل. [HONCHC₁₀H₆OH] 147 & 158

۲,۴,۲ تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم (2hapo)



در این مورد نیز روش سنتزی برای این ترکیب موجود نبود و با توجه به منابع و البته چندین بار تکرار تهیه این ترکیب و بررسی نتایج روش فعلی انتخاب گردید [۶۲،۶۱].

در یک ارلن محلولی شامل ۲/۴۳۲ گرم هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی لیتر اتانول تهیه شد. سپس ۳۰ میلی لیتر کربنات سدیم ۱۰ درصد به آن افزوده شد. و در انتها ۳-۴ قطره از ۲- هیدروکسی استوفنون به محتویات ارلن افزوده شد و حدود ۳ ساعت هم زده شد. سپس در مرحله بعد با ۳ میلی لیتر اسید استیک غلیظ pH محلول به ۴ کاهش یافت. پس از ۱۲ ساعت بلورهای سفید و براق با نقطه ذوب $116-118^{\circ}\text{C}$ جمع آوری شدند. این ترکیب بوسیله $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ و IR (شکل ۳، ۳، ۳، ۴، ۳ و ۵، ۳) مورد شناسایی قرار گرفت و برای بررسی بیشتر برای آنالیز X-Ray فرستاده شد.

نتایج حاصل از IR و NMR:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 2.3 [S,3H, HON(C)(CH₃)C₆H₄OH]

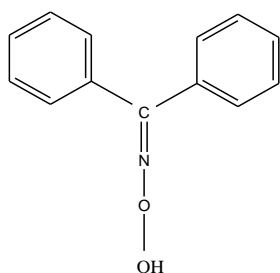
6.9-7.5 [HON(C)(CH₃)C₆H₄OH], 8.06 [S,1H, HON(C)(CH₃)C₆H₄OH]

11.4 [S,1H, HON(C)(CH₃)C₆H₄OH]

$^{13}\text{C-NMR-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 64.7 [HON(C)(CH₃)C₆H₄OH]

117-130 [HON(C)(CH₃)C₆H₄OH], 159 [HON(C)(CH₃)C₆H₄OH]

FTIR (KBr, cm^{-1}): 941.15 [...N-OH], 1634 [C=NOH], 3334 [O-H]



۳,۴,۲ تهیه لیگاند بنزوفنون اکسیم (bpo)

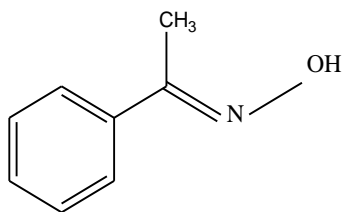
۲/۵ گرم بنزوفنون در ۵ میلی لیتر اتانول ضمن هم خوردن بوسیله مگنت و به همراه حرارت در حمام آب گرم (حدود 40°C) حل شد. محلول ۱/۵ گرم هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر قطره قطره به محلول فوق افزوده شد. سپس محلول سود شامل ۲/۸ گرم سود در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر روی حمام آب سرد به آن اضافه گردید که موجب ایجاد رسوبات سفید رنگ شد. محتویات بشر به یک بالون منتقل شد و در دمای 90°C به مدت ۱۰ دقیقه رفلاکس شد که حاصل آن محلول شفاف زرد رنگی بود. سپس محتویات بالون به یک ارلن حاوی ۷/۵ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر منتقل شد که بلافاصله رسوبات سفید ایجاد شدند. پس از حدود ۱۰ دقیقه هم خوردن مخلوط رسوبات با قیف بوخنر صاف گردید و ۲۰ دقیقه در آون دمای 50°C قرار گرفت تا خشک شود. درانتها از کلروفرم برای بلورگیری استفاده شد و بلورهای سفید با نقطه ذوب 142°C به دست آمد [۶۱]. محصول در یک ظرف در بسته پر شده با گاز نیتروژن، نگهداری گردید چون در غیر اینصورت به مرور زمان حضور اکسیژن و رطوبت هوا موجب تجزیه آن به بنزوفنون و اسید نیتریک می شود. این ترکیب بوسیله $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ (شکل ۶,۳ و ۸,۳) و IR (شکل ۷,۳) مورد شناسایی قرار گرفت.

نتایج حاصل از IR و NMR :

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 7.3 -8.6 [$\text{HONCC}_{12}\text{H}_{10}$]

$^{13}\text{C-NMR} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 127-170 [$\text{HONCC}_{12}\text{H}_{10}$], 196 [$\text{HONCC}_{12}\text{H}_{10}$]

FTIR (KBr, cm^{-1}): 920 [...N-OH], 1630 [C=NOH], 2880-3055 [O-H]



۴,۴,۲ تهیه لیگاند استوفنون اکسیم (apo)

محلول ۲/۴۳۲ گرم هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به محلول ۲/۳ میلی لیتر استوفنون حل شده در ۵ میلی لیتر اتانول، حین هم خوردن آرام آرام اضافه شد. در ادامه افزایش محلول هیدروکسیل آمین هیدروکلراید رسوبات سفید رنگی ایجاد شد. بعد از یک ساعت، ۲۵ میلی لیتر محلول ۲۵ درصد کربنات سدیم به مخلوط فوق اضافه گردید. پس از ۱۲ ساعت هم خوردن مخلوط ۲ میلی لیتر اسید استیک غلیظ به محلول اضافه گردید تا pH محلول از ۸ به ۴ رسید، رسوبات صاف شده و در کلروفرم نوبلور گردید [۶۱،۶۲]. بلورها بوسیله $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ (شکل - های ۹،۳ و ۱۰،۳) و IR (شکل ۱۱،۳) مورد شناسایی واقع گردید.

نتایج حاصل از IR و NMR:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 2.4-2.7 [$\text{HON}(\text{C})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$],

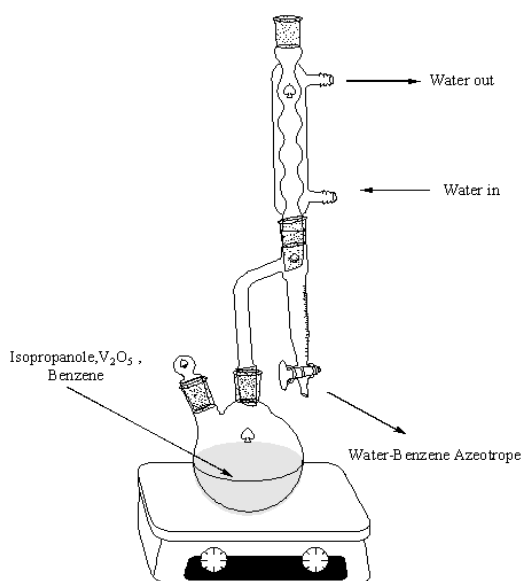
7-8 [$\text{HON}(\text{C})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$]

IR (KBr, cm^{-1}): 931 [...N-OH], 1640 [$\text{C}=\text{NOH}$], 2890-3220 [O-H]

۵,۲ تهیه آکوآکسیدها

۱,۵,۲ تهیه وانادیوم ایزوپروپوآکسید به روش واکنش اکسید فلز با الکل

در یک بالون ۶ گرم (۰/۰۳۳mol) پودر نارنجی رنگ اکسید وانادیوم V_2O_5 ریخته شد و سپس ۳۸ میلی لیتر ایزوپروپانول به آن افزوده شد، و دستگاه مطابق شکل (۳,۲) آماده گردید.



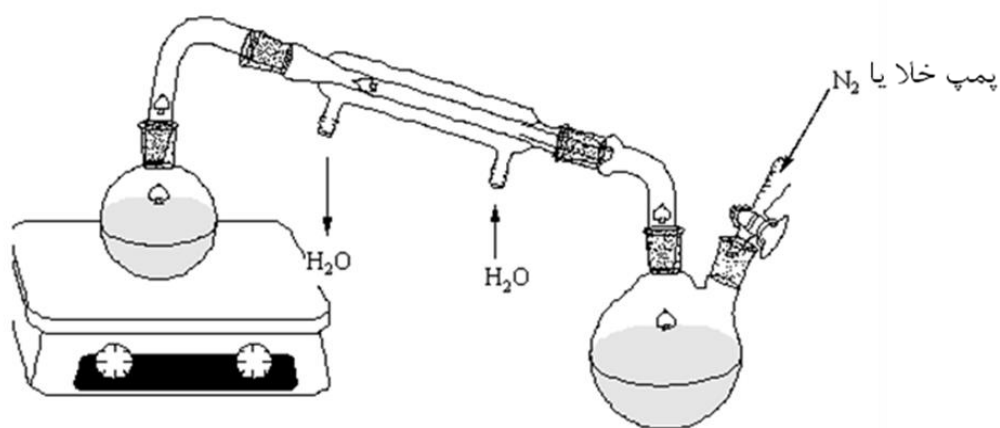
شکل (۳,۲): شمای دستگاه جداسازی آزنوتروپ آب-بنزن در تهیه آکوآکسید وانادیوم

از طریق رابط دین استارک^۷ حدود ۱۰۰ میلی لیتر بنزن به بالون اضافه شد. آرام آرام حرارت دادن به بالون آغاز گردید و پس از یک ساعت رفلکس اولین قطرات آب در انتهای دین استارک جمع شدند. پس از ۱۲ ساعت رفلکس و جمع شدن ۱/۵ میلی لیتر آب واکنش خاتمه یافت و محصول طبق معادله (۱,۲) تشکیل شد:



^۷ Dean Stark

در مرحله بعد برای جداسازی آلکوکسید وانادیوم تهیه شده، پس از مدتی کنار گذاشتن بالون محتوی محصول و ته نشین شدن مقدار اضافی V_2O_5 وارد واکنش نشده، محلول شفاف رویی به وسیله سرنگ خارج شد و محتویات آن به بالون دیگری که با گاز نیتروژن پر شده بود منتقل گردید و حلال باقی مانده در فشار پایین خارج گردید. برای خالص سازی محصول مورد نظر از تقطیر در فشار کاهش یافته استفاده شد. بدین منظور دستگاه تقطیر مطابق شکل (۴،۲) آماده شد.



شکل (۴،۲): شمای دستگاه تقطیر وانادیوم ایزوپروپوکسید

در ابتدا هر دو بالون از هوا، تخلیه شده و سپس با گاز نیتروژن پر شد. به علت بالا بودن دمای جوش برای حرارت دادن از حمام روغن سیلیکون استفاده شد، سپس فشار در فلاسک شلینک کاهش داده شد. پس از دقایقی جوشش محلول آغاز شد و آرام آرام قطرات زرد روشن آلکوکسید وانادیوم ایزوپروپوکسید خالص وارد فلاسک شلینک شد. پس از اتمام تقطیر، طبق محاسبات انجام شده، ۵۸/۶۶ میلی لیتر تولوئن بوسیله سرنگ درجو نیتروژن، به عنوان حلال آلکوکسید به فلاسک افزوده شد تا محلول ۰/۴ مولار تهیه گردد. از این محلول به عنوان پیش ماده برای تهیه مشتقات وانادیوم ایزوپروپوکسید استفاده گردید.

۲,۵,۲ تهیه تیتانیوم اتواکسید

تیتانیوم تترا اتواکسید طبق روش های موجود در منابع از واکنش تیتانیوم تتراکلرید و اتانول در حضور آمونیاک خشک در حلال تولوئن بر پایه واکنش (۲,۲) تهیه شد :



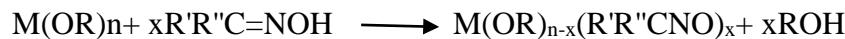
۱۵ میلی لیتر تیتانیوم کلرید که به صورت مایعی دودکننده است ، به بالون سه دهانه در مجاورت گاز نیتروژن منتقل شد، سپس حلال تولوئن به آن اضافه گردید و ۸۵ میلی لیتر اتانول خشک از طریق Dropping funnel قطره قطره به بالون سه دهانه حاوی تیتانیوم کلرید افزوده شد. در نتیجه واکنش گرمای تهیه آلکواکسید ، ظرف واکنش گرم شده و رنگ محلول به قرمز تیره تغییر پیدا می کند. HCl تولید شده در حین واکنش، به وسیله وارد کردن گاز آمونیاک به محلول واکنش با تولید رسوب آمونیوم کلرید سفید رنگ خارج شد. سپس مخلوط به وسیله سوزن انتقال^۸ منتقل شده و رسوب آمونیوم کلرید صاف گردید. پس از جدا کردن حلال و اتانول اضافی، مایع ویسکوز بیرنگ حاصل در فشار کاهش یافته تقطیر شد. این ترکیب به عنوان پیش ماده در تهیه مشتقات تیتانیوم اتواکسید به کار برده شد. تهیه این ترکیب به وسیله ^۱HNMR (شکل ۱- پیوست) تایید شد [۶۲].

۶,۲ تهیه کمپلکس های آلکواکسیدها

به دلیل حساسیت آلکواکسیدهای فلزی به رطوبت تمامی مراحل این سنتزها می بایست در اتمسفر نیتروژن خشک صورت گیرد. به این منظور از تکنیک Schelink Line استفاده گردید، همچنین تمامی حلالها و لوازم مورد استفاده می بایست عاری از رطوبت باشند. برای تهیه این مشتقات از

⁸ Needle transfer

آلکواکسیدها و لیگاندهای مختلف به نسبت استوکیومتری ۱:۱ به صورت واکنش (۳,۲) استفاده شده است. برای شناسایی ترکیبات تهیه شده از NMR بهره گرفته شد.



M: Ti, R: Et

R': H, CH₃, Phenyl

M: V, R: ⁱpr

R'': Phenyl, 2-hydroxy naphthalene, 2-hydroxy phenyl

M: Zr, R: ⁿBu

(۳,۲)

۱,۶,۲ تهیه کمپلکس بنزوفنون اکسیم وانادیوم ایزوپروپواکسید (ترکیب ۱)

محلول ۰/۷۹ گرم بنزوفنون اکسیم در ۴ میلی لیتر کلروفرم تهیه شد و به مخلوط ۱ میلی لیتر وانادیوم ایزوپروپواکسید ۰/۴ مولار و ۵ میلی لیتر تولوئن افزوده شد. جامد حاصل از خروج حلال از مخلوط نارنجی کدر ایجاد شده، درحلال‌هایی از قبیل دی کلرومتان، کلروفرم و هگزان نامحلول بوده و برای حل کردن آن از ۲/۵ میلی لیتر دی متیل سولفواکسید خشک استفاده گردید و محلول شفاف قرمز قهوه‌ای حاصل در دمای محیط نگهداری شد. پس از یک هفته بلورهای ریز قهوه‌ای رنگ تشکیل شد. این بلورها پس از انحلال در DMSO دوتره به صورت محلول به وسیله ¹HNMR و ¹³CNMR (شکل های ۱۲,۳ و ۱۳,۳، شکل های ۲ و ۳-پیوست) مورد شناسایی قرار گرفتند.

نتایج حاصل از IR و NMR:

¹H – NMR (d₆-DMSO, ppm): 1-1.3 [OCH(CH₃)₂] or [(CH₃)₂(C)O(C)(CH₃)₂]

7.5-7.8 VO(Oⁱpr)_x[HONCC₁₂H₁₀]_y

FTIR (KBr, cm⁻¹): 1010 [V-O]

۲,۶,۲ تهیه کمپلکس استوفنون اکسیم وانادیوم ایزوپروپوآکسید (ترکیب ۲)

۰/۰۶ گرم لیگاند استوفنون اکسیم در ۵ میلی لیتر کلروفرم خشک حل شد. و به مخلوط ۱ میلی لیتر وانادیوم ایزوپروپوآکسید ۰/۴ مولار و ۵ میلی لیتر تولوئن اضافه شد. که موجب ایجاد محلول کدر زرد رنگی شد. حلال در فشار پایین خارج شد و جامد حاصل در ۲ میلی لیتر دی متیل سولفواکسید خشک و ۰/۵ میلی لیتر دی کلرومتان حل شد و محلول سبز تیره شفاف حاصل در دمای محیط نگهداری شد. بلورهای سبز بسیار ریز از این ترکیب به دست آمدند که به وسیله IR (شکل ۱۷,۳) و پس از انحلال در دی متیل سولفواکسید دوتره به صورت محلول به وسیله $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ (شکل های ۱۵,۳، ۱۶,۳ و شکل ۴ پیوست) مورد شناسایی قرار گرفت.

نتایج حاصل از IR و NMR :

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, ppm) : 1-1.2 [OCH(CH₃)₂],

7-7.7 VO(Oⁱpr) [HON(C)(CH₃)C₆H₅]

$^{13}\text{C-NMR}$ – NMR (d_6 -DMSO, ppm) : 125-130 VO(Oⁱpr) [HON(C)(CH₃)C₆H₅]

FTIR (KBr, cm⁻¹): 1010 [V-O]

۳,۶,۲ تهیه کمپلکس ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدوکسیم تیتانیوم اتواکسید

(ترکیب ۳)

۱ میلی لیتر محلول تیتانیوم اتواکسید ۰/۸ مولار به بالون حاوی ۲ میلی لیتر تولوئن خشک درجو نیتروژن اضافه شد. سپس ۰/۱۴ گرم لیگاند ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدوکسیم (نسبت مولی ۱:۱) حل شده در ۴ میلی لیتر تولوئن خشک و ۲ میلی لیتر اتر خشک، به محتویات بالون حین هم خوردن افزوده شد که موجب تغییر رنگ محلول به قرمز تیره گشت. پس از دوساعت از انجام واکنش حلال در

فشار پایین توسط پمپ خارج گردید و جامد پفکی شکل حاصل در ۲ میلی لیتر کلروفرم خشک حل شد و محلول شفاف قرمز رنگ به یخچال منتقل گردید. این ترکیب به صورت محلول به وسیله ^1H NMR و ^{13}C NMR (شکل های ۱۹,۳ و ۲۰,۳ و شکل ۵ و ۶-پیوست) مورد شناسایی قرار گرفت.

نتایج حاصل از NMR:

^1H – NMR (CDCl_3 , ppm) : 0.8-1.7 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2[\text{ONCHC}_{10}\text{H}_6\text{O}]$

3.7-4.7 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2[\text{ONCHC}_{10}\text{H}_6\text{O}]$,

6.8-8.1 ppm $\text{Ti}(\text{OEt})_2[\text{ONCHC}_{10}\text{H}_6\text{O}]$

^{13}C NMR – NMR (CDCl_3 , ppm) : 17-19 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2[\text{ONCHC}_{10}\text{H}_6\text{O}]$

50-62 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2[\text{ONCHC}_{10}\text{H}_6\text{O}]$,

120-132.5 $\text{Ti}(\text{OEt})_2[\text{ONCHC}_{10}\text{H}_6\text{O}]$

۴,۶,۲ تهیه کمپلکس ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم تیتانیوم اتواکسید (ترکیب ۴)

۱ میلی لیتر تیتانیوم اتوکسید (۰/۸ مولار) به بالون محتوی ۵ میلی لیتر تولوئن خشک منتقل شد ۰/۱۲ گرم از بلورهای سفید رنگ لیگاند ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم سنتز شده با نسبت مولی ۱:۱ نسبت به آلکواکسید در ۳ میلی لیتر کلروفرم خشک حل شد و به بالون افزوده شد. رنگ محلول بلافاصله به نارنجی تغییر یافت. حلال بوسیله پمپ در فشار پایین خارج گردید و جامد پفکی نارنجی روشن ایجاد شده در ۳ میلی لیتر دی کلرومتان خشک حل شده و در یخچال نگهداری شد. (پس از آزمایش حلال-های مختلف از قبیل دی کلرومتان، کلروفرم، هگزان و اتر، دی کلرومتان به عنوان حلال تبلور مناسب انتخاب شد). این ترکیب به صورت محلول به وسیله ^1H NMR و ^{13}C NMR (شکل های ۲۲,۳ و ۲۳,۳) مورد شناسایی قرار گرفت.

نتایج حاصل از NMR :

^1H – NMR (CDCl_3 , ppm) : 1.2-1.4 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 [\text{ON}(\text{C})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]$

3.5-3.8 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 [\text{ON}(\text{C})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]$,

6.5-7.5 $\text{Ti}(\text{OEt})_2 [\text{ON}(\text{C})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]$

^{13}C NMR – NMR (CDCl_3 , ppm) : 18.3 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 [\text{ON}(\text{C})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]$

58.5 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2 [\text{ON}(\text{C})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]$

130 $\text{Ti}(\text{OEt})_2 [\text{ON}(\text{C})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]$

۵,۶,۲ تهیه کمپلکس بنزوفنون اکسیم تیتانیوم اتوکسید (ترکیب ۵)

۰/۱۶ گرم لیگاند بنزوفنون اکسیم حل شده در ۴ میلی لیتر کلروفرم خشک به محلول ۱ میلی لیتر تیتانیوم اتواکسید ۰/۸ مولار در ۵ میلی لیتر تولوئن در جو نیتروژن افزوده شد. به دنبال این افزایش رنگ محلول به طلایی متمایل شد. پس از خروج حلال در فشار پایین، ۳/۵ میلی لیتر دی کلرومتان به عنوان حلال تبلور اضافه شده و محلول شفاف طلایی رنگ به یخچال منتقل گردید. بلورهای ریز ایجاد شده بسیار ناپایدار بود به طوری که امکان بررسی آن‌ها فراهم نشد و به صورت محلول به وسیله ^{13}C NMR و ^1H NMR (شکل های ۲۵,۳ و ۲۶,۳، ۹ و ۱۰-پیوست) مورد شناسایی قرار گرفت.

نتایج حاصل از NMR :

^1H – NMR (CDCl_3 , ppm) : 1.2-1.4 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$

4.2-4.6 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$, 7.2-7.4 $\text{Ti}(\text{OEt})_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$

^{13}C NMR – NMR (CDCl_3 , ppm) : 15-20 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$

70-75 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$, 128-138 $\text{Ti}(\text{OEt})_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$

۶,۶,۲ تهیه کمپلکس ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدوکسیم زیر کونیوم بوتواکسید
(ترکیب ۶)

۰/۲۲۱ گرم از لیگاند مورد نظر در حدود ۵ میلی لیتر تولوئن و چند قطره اتر تا شفاف شدن محلول، حل شد و در مجاورت اتمسفر نیتروژن به مخلوط ۰/۶ میلی لیتر (۱/۲۷×۱۰^{-۳}) زیر کونیوم آلکواکسید در حدود ۴ میلی لیتر تولوئن افزوده شد، محلول زرد پررنگی بلافاصله ایجاد شد که حلال آن در فشار پایین خارج گشت و جامد پفکی شکل حاصل در ۴ میلی لیتر دی کلرومتان حل شده و در یخچال نگهداری شد. این ترکیب به صورت محلول به وسیله ¹HNMR و ¹³CNMR (شکل های ۲۸,۳ و ۲۹,۳ و ۱۱-پیوست) مورد شناسایی قرار گرفت.

نتایج حاصل از NMR:

¹H – NMR (CDCl₃, ppm): 0.8-2.4 Zr(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₂[ONCHC₁₀H₆O]

3.5-3.7 Zr(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₂[ONCHC₁₀H₆O],

7.1-7.3 Zr(ⁿBu)₂[ONCHC₁₀H₆O]

¹³CNMR – NMR (CDCl₃, ppm): 13-19 Zr(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₂[ONCHC₁₀H₆O]

125-130 Zr(ⁿBu)₂[ONCHC₁₀H₆O]

۷,۶,۲ تهیه کمپلکس ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم زیر کونیوم بوتواکسید
(ترکیب ۷)

در تهیه این کمپلکس ۰/۱۹۳ گرم لیگاند در حدود ۵ میلی لیتر کلروفرم حل شده و سپس با نسبت مولی ۱:۱ به مخلوط ۰/۶ میلی لیتر (۱/۲۷×۱۰^{-۳} mol) آلکواکسید در ۴ میلی لیتر تولوئن اضافه گردید. حلال محلول طلائی رنگ حاصل در فشار پایین خارج گشت و جامد حاصل در ۳ میلی لیتر دی

کلرومتان حل شد به یخچال منتقل شد. این ترکیب نیز به صورت محلول به وسیله $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ (شکل های ۱۲، ۳۱، ۳ و ۱۳-پیوست) مورد شناسایی قرار گرفت.

نتایج حاصل از NMR :

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 0.74-2.3 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2[\text{ON}(\text{C})(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]$

3.5-3.8 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2[\text{ONCHC}_{10}\text{H}_6\text{O}]$,

6.7-7.9 $\text{Zr}(\text{nBu})_2[\text{ONCHC}_{10}\text{H}_6\text{O}]$

۸,۶,۲ تهیه کمپلکس بنزوفنون اکسیم زیرکونیم بوتواکسید (ترکیب ۸)

مطابق تهیه کمپلکس های پیشین ۰/۲۵۱ گرم لیگاند به نسبت مولی ۱:۱ با ۰/۶ میلی لیتر آلکواکسید وارد واکنش شد و جامد حاصل پس از خروج حلال در ۳ میلی لیتر کلروفرم خشک، ۰/۳ میلی لیتر دی کلرومتان و چند قطره اتر حل شد تا محلول شفافی حاصل شود و سپس در یخچال گذاشته شد. این ترکیب نیز به صورت محلول به وسیله $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ (شکل های ۳۳، ۳ و ۳۴، ۳ و ۱۴ و ۱۵-پیوست) مورد شناسایی قرار گرفت.

نتایج حاصل از NMR :

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 0.8-1 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$

1.4-1.5 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$,

3.5-4.5 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$, 7.4-7.8 $\text{Zr}(\text{nBu})_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$

$^{13}\text{C-NMR} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 14-37 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$,

69-71 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$, 126-138 $\text{Zr}(\text{nBu})_3[\text{ONCC}_{12}\text{H}_{10}]$

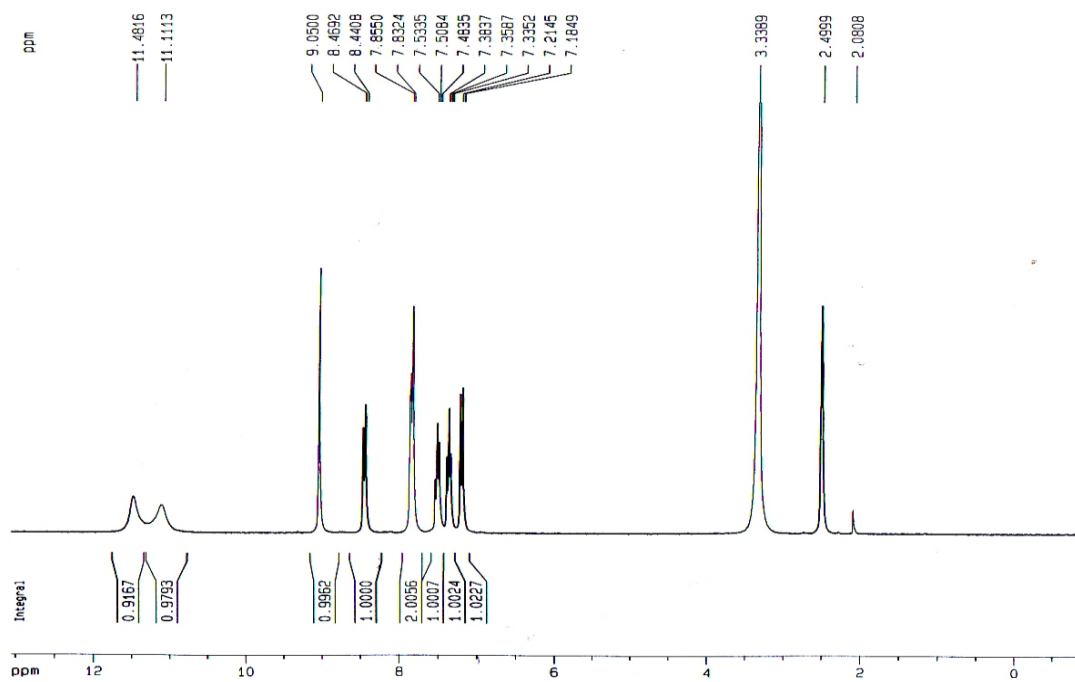
فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

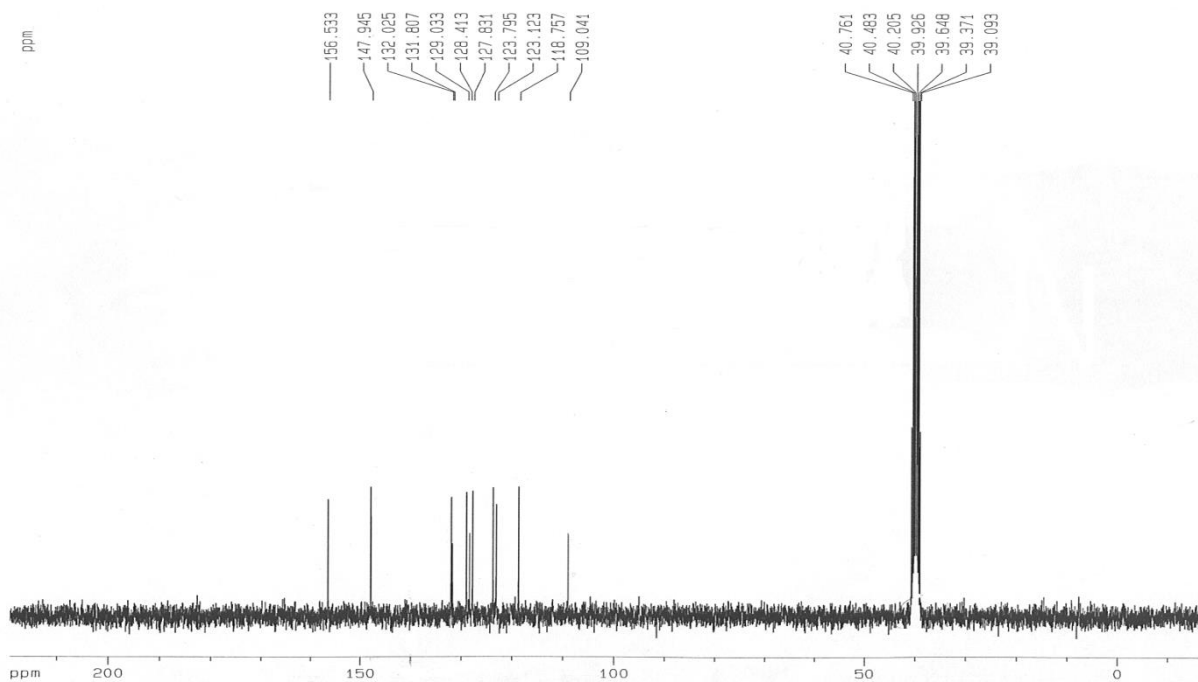
۱,۳ شناسایی لیگاندهای تهیه شده

۱,۱,۳ شناسایی لیگاند ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدوکسیم (2hno)

در طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب که در شکل (۱,۳) ارائه شده است. نوارهای محدوده ۷-۸ppm مربوط به پروتون‌های حلقه آروماتیک می باشد. نوار یکتایی بلند در ناحیه ۹ppm به پروتون کربن گروه اکسیم نسبت داده شد که سطح زیر نوار هم به خوبی با یک پروتون معادل است. دو نوار موجود در ناحیه ۱۰/۵-۱۱/۵ppm به پروتون هیدروکسیل گروه اکسیم و هیدروکسیل متصل به حلقه آروماتیک نسبت داده شدند که به علت اتصال پروتون به اتم اکسیژن دانسیته الکترونی پروتون در این ترکیبات کاهش یافته و در میدان‌های پایین تر ظاهر شده اند. همچنین پهن شدن این نوارها به علت قابلیت تعویض پذیری این دو پروتون می باشد. طیف $^{13}\text{CNMR}$ این ترکیب مطابق شکل (۲,۳) به طور واضحی حضور ۱۱ نوع کربن را در محدوده ۱۰۹-۱۶۰ppm ترکیب تایید می کند. نوارهای محدوده ۱۰۹-۱۳۲ppm مربوط به کربن‌های حلقه های آروماتیک و دو نوار محدوده ۱۴۷ppm و ۱۵۸ppm به کربن گروه عاملی اکسیم و کربن متصل به OH روی حلقه نسبت داده می شود [۶۳].



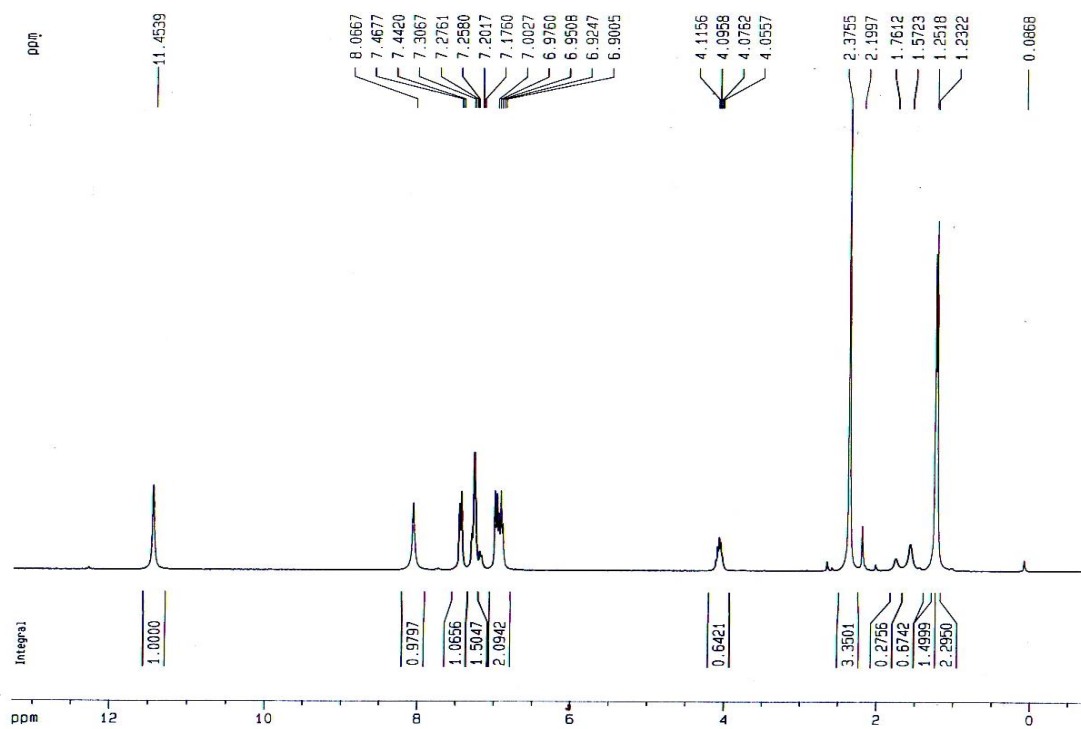
شکل (۱,۳): طیف ^1H NMR ترکیب 2hno



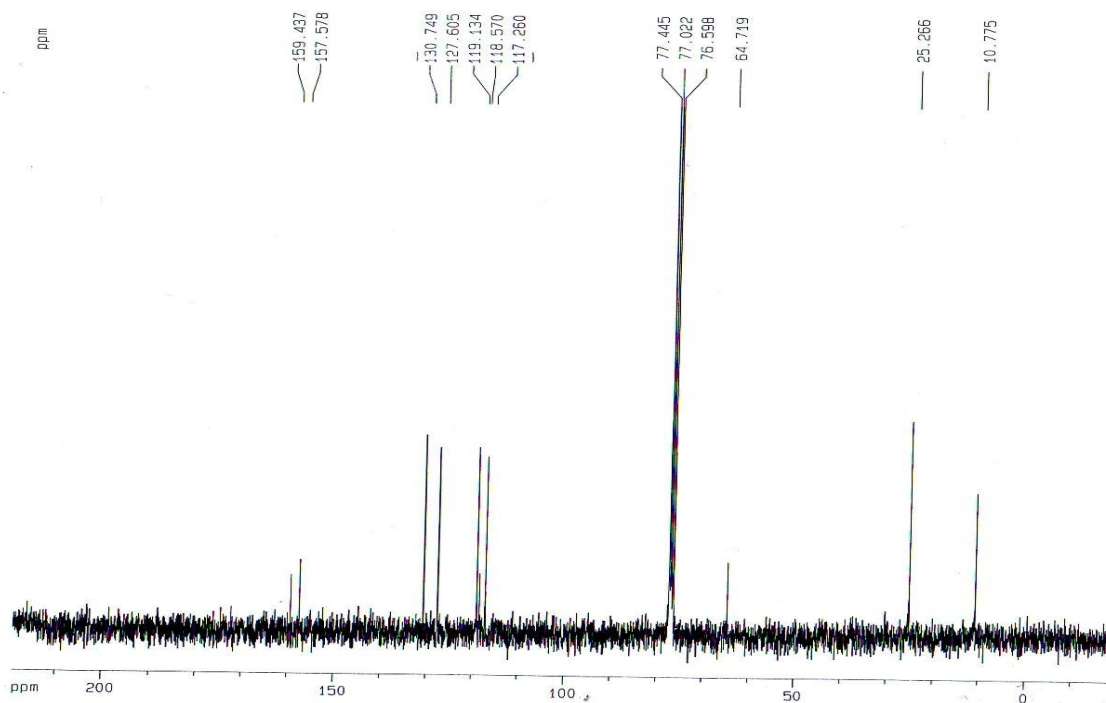
شکل (۲,۳): طیف ^{13}C NMR ترکیب 2hno

۲,۱,۳ شناسایی لیگاند ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم (2hapo)

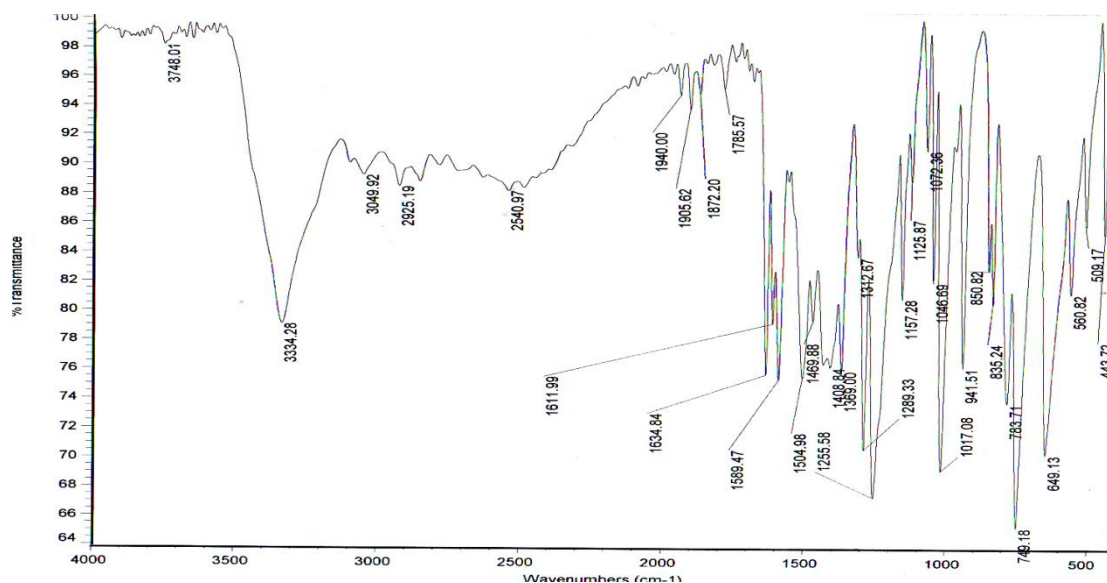
در طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم، شکل (۳,۳) نوار ظاهر شده در ناحیه ۲/۳ ppm به پروتون‌های گروه متیل متصل به کربن گروه اکسیم نسبت داده می شود. دسته نوار بین ۶/۹-۷/۵ ppm مربوط به هیدروژن‌های حلقه آروماتیک می باشد. نوار یکتایی در ناحیه ۸/۰۶ ppm مربوط به پروتون متصل به اتم اکسیژن گروه عاملی اکسیم و نوار یکتایی که در ۱۱/۴ ppm مشاهده می شود مربوط به پروتون متصل به اکسیژن گروه OH روی حلقه آروماتیک است. این دو هیدروژن به علت اتصال به اتم اکسیژن دچار کاهش دانسیته بار شده و جا بجایی شیمیایی بیشتری پیدا کرده اند. سطح زیر نوارها نیز با انواع پروتون های تشخیص داده شده مطابقت دارد. در طیف $^{13}\text{CNMR}$ ، شکل (۴,۳) نوار ۶۴/۷ ppm مربوط به کربن گروه متیل می باشد. در محدوده ۱۱۷-۱۳۰ ppm نوارهای کربن‌های حلقه آروماتیک شامل ۵ نوع مشاهده می شود. دو نوار موجود در ۱۵۹ ppm و ۱۵۷ ppm به کربن متصل به OH روی حلقه و کربن گروه عاملی اکسیم نسبت داده می شود. طیف IR این ترکیب در شکل (۵,۳) نوارهای مشخصه گروه عاملی اکسیم را در $941/15\text{ cm}^{-1}$ ، 1634 cm^{-1} و نوار پهنی در 3334 cm^{-1} به ترتیب مربوط به اتصال یگانه نیتروژن به اکسیژن، پیوند دوگانه کربن و نیتروژن و گروه هیدروکسیل، نشان می دهد [۶۳].



شکل (۳،۳): طیف ^1H NMR ترکیب 2hapo



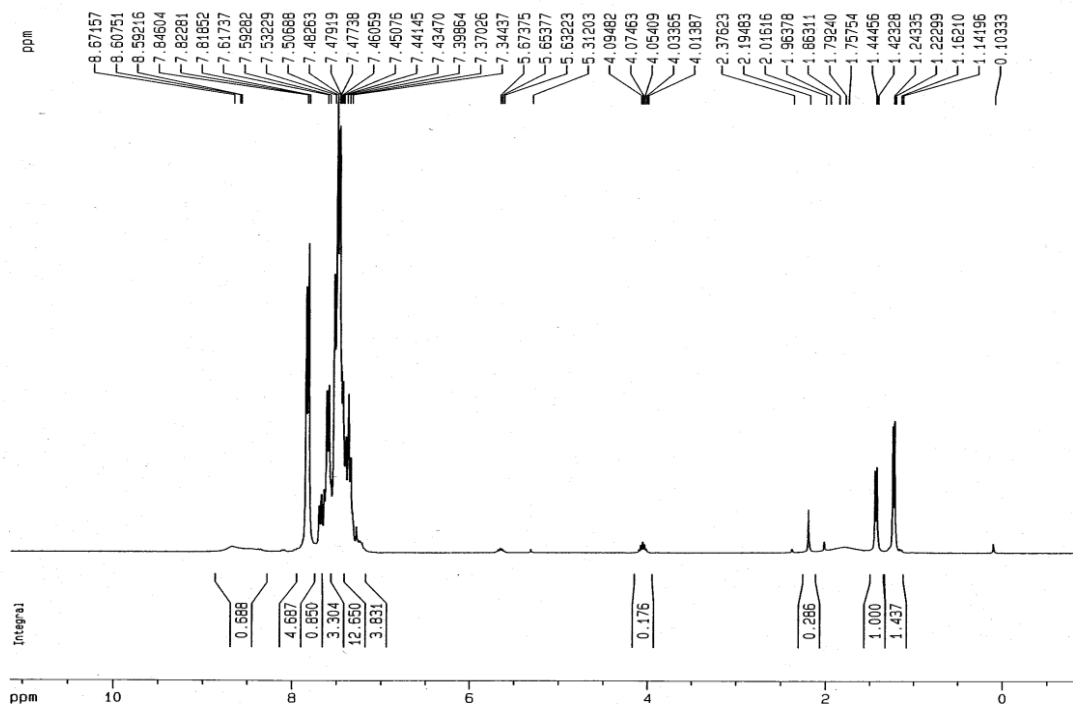
شکل (۴،۳): طیف ^{13}C NMR ترکیب 2hapo



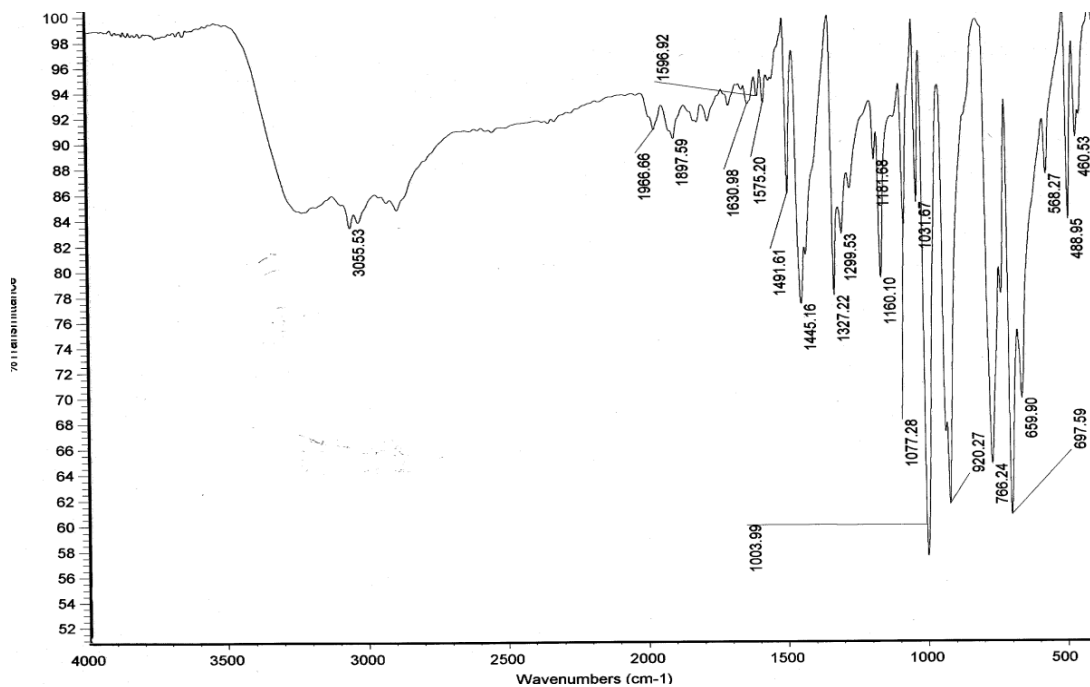
شکل (۵,۳): طیف IR ترکیب 2hapo

۳,۱,۳ شناسایی لیگاند بنزوفنون اکسیم (bpo)

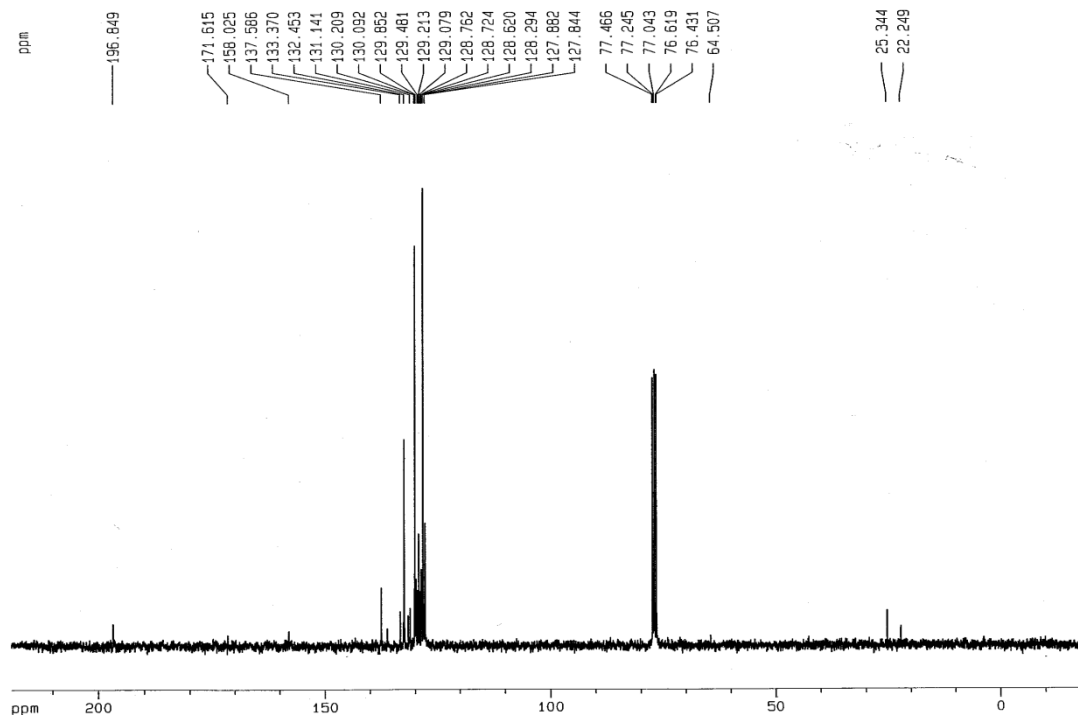
طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب که در شکل (۶,۳) نشان داده شده است، شامل نوارهایی در ناحیه ۶/۸-۷/۳ ppm می باشد که مربوط به پروتون های حلقه آروماتیک و همچنین پروتون گروه اکسیم می باشد که به دلیل همپوشانی با پروتون های حلقه قابل تفکیک نیست و برای اثبات آن از طیف IR این ترکیب در شکل (۷,۳) کمک گرفته شده است. نوارهای مشخصه گروه عاملی اکسیم به ترتیب زیر مشاهده می شوند: نوار 920 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی پیوند یگانه نیتروژن-اکسیژن، نوار 1630 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی اتصال دوگانه کربن- نیتروژن و نوار پهن حدود $3055-2880\text{ cm}^{-1}$ مویده وجود گروه هیدروکسیل اکسیم می باشد. همچنین حذف شدن نوار محدوده 700 cm^{-1} نشان دهنده تبدیل گروه کربونیل به اکسیم است. البته طیف $^{13}\text{CNMR}$ این ترکیب نیز در شکل (۸,۳) با نشان دادن نوارهای مربوط به کربن های حلقه آروماتیک در ناحیه $170-127\text{ ppm}$ و همچنین نوار حدود 96 ppm مربوط به کربن گروه اکسیم، این نکته را تایید می کند [۶۳].



شکل (۶,۳): طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب bpo



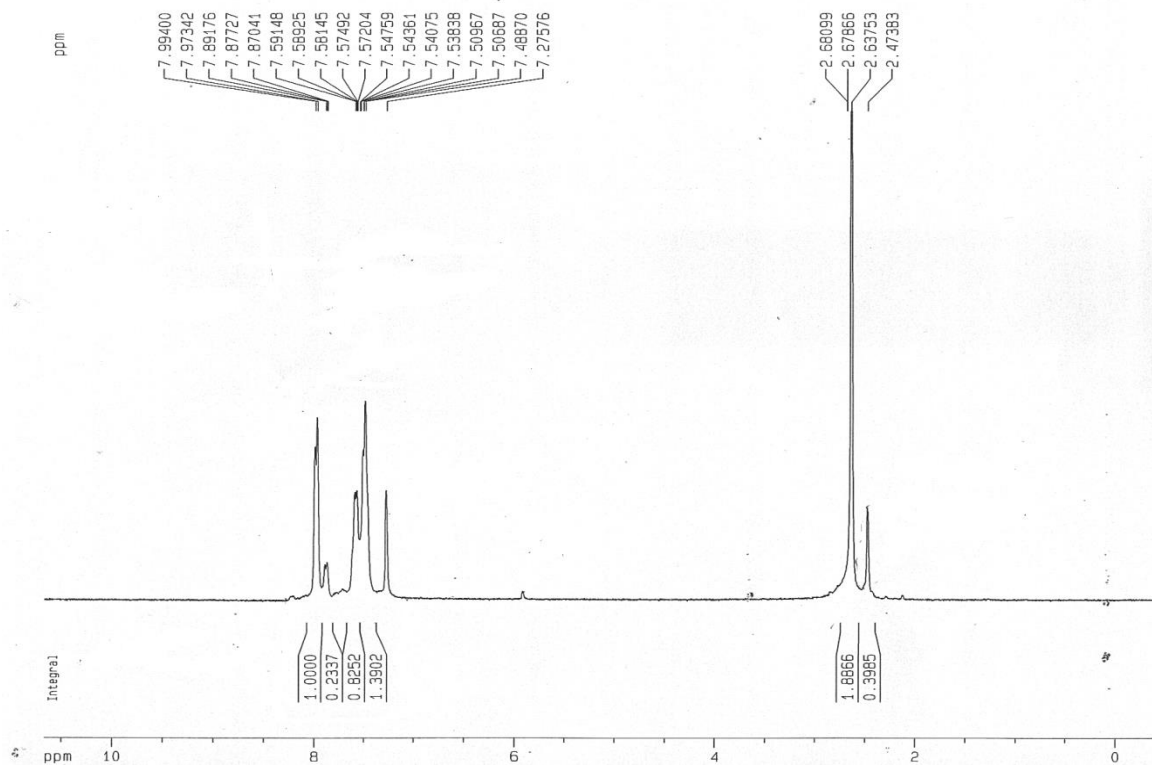
شکل (۷,۳): طیف IR ترکیب bpo



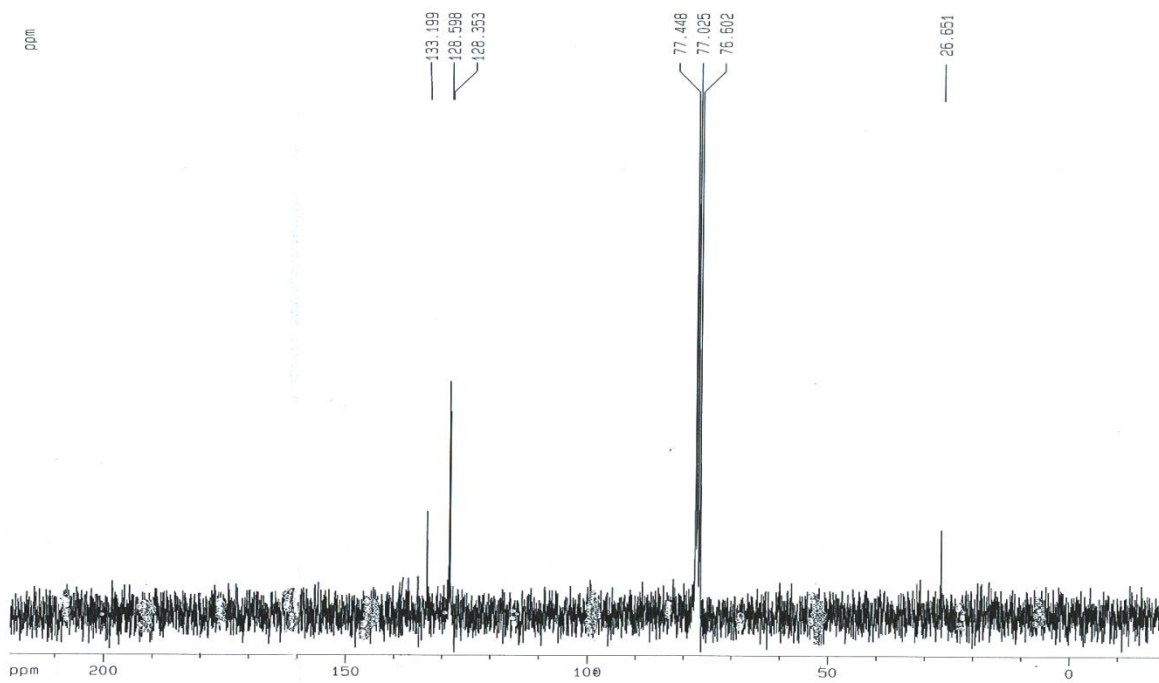
شکل (۸,۳): طیف ^{13}C NMR ترکیب bpo

۴,۱,۳ شناسایی لیگاند استوفنون اکسیم (apo)

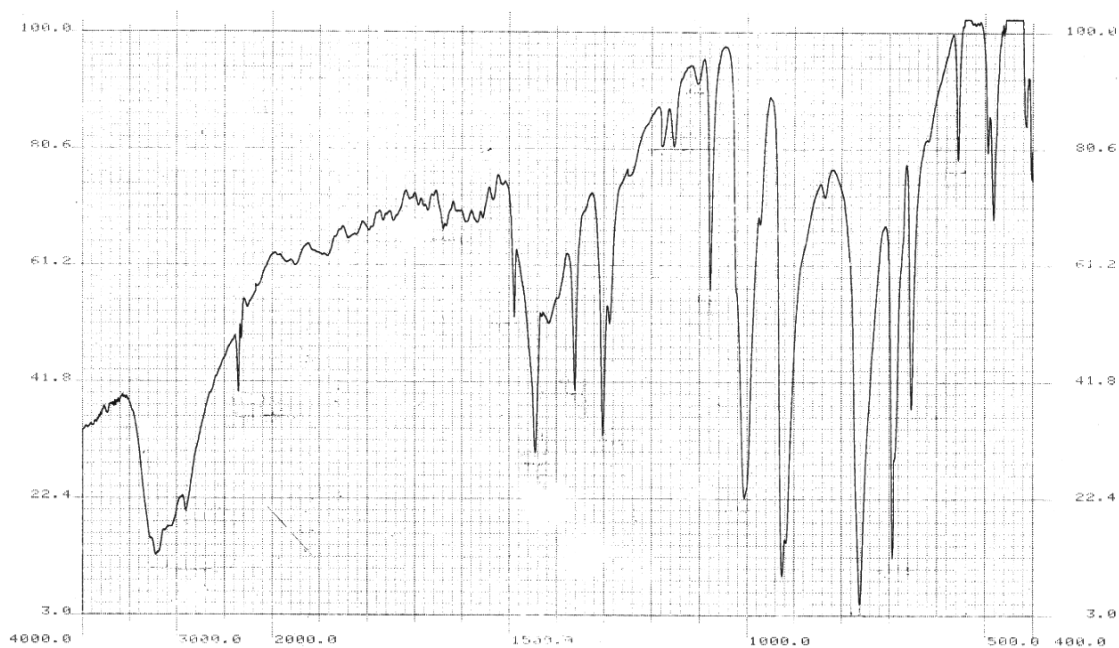
در طیف ^1H NMR این ترکیب در شکل (۹,۳) دو نوار یکتایی در ناحیه ۲/۴-۲/۷ ppm مشاهده می شود. این نوارها مربوط به متیل متصل به کربن گروه عاملی اکسیم می باشند که به علت آرایش فضایی متفاوت گروه متیل و هیدروکسیل نسبت به یکدیگر به صورت دو نوار ظاهر شده اند. در ناحیه ppm ۷-۸ نوارهای چندتایی مربوط به پروتون های حلقه آروماتیک و نیز پروتون اکسیم که در همین ناحیه قرار دارد، مشاهده می شود. در طیف ^{13}C NMR این ترکیب نیز نوار ۲۶/۶ ppm مربوط به کربن متیل و نوارهای ۱۲۸-۱۳۴ ppm به کربن های حلقه آروماتیک نسبت داده شد. برای تایید از طیف IR نیز، شکل (۱۱,۳)، بهره گرفته شد. در این طیف نوارهای مشخصه گروه عاملی اکسیم مربوط به فرکانس کششی نیتروژن-اکسیژن، اتصال دوگانه کربن-نیتروژن و نوار پهن گروه هیدروکسیل به ترتیب در 931 cm^{-1} ، 1640 cm^{-1} و $2890-3220\text{ cm}^{-1}$ دیده می شوند [۶۳].



شکل (۹،۳): طیف ¹H NMR ترکیب apo



شکل (۱۰،۳): طیف ¹³C NMR ترکیب apo



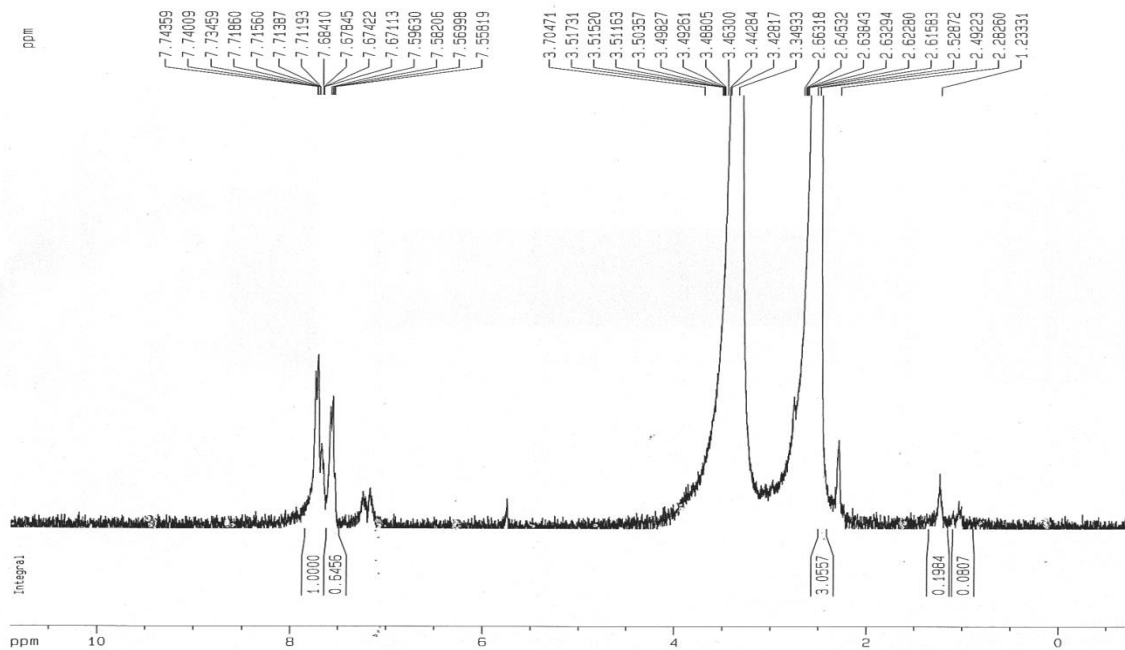
شکل (۱۱،۳): طیف IR ترکیب apo

۲،۳ شناسایی کمپلکس‌های آلکواکسیدی تهیه شده

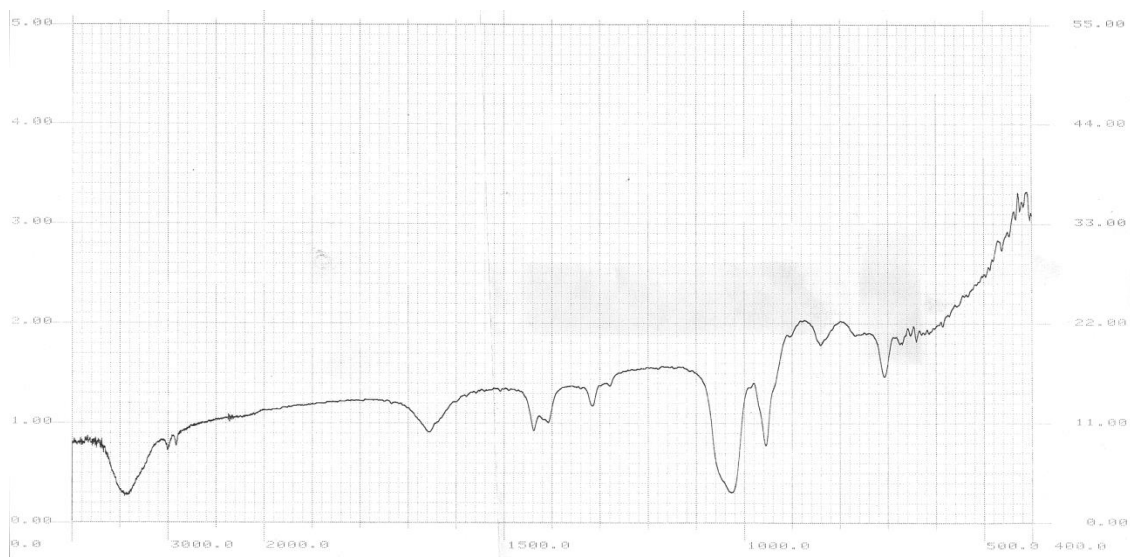
۱،۲،۳ شناسایی ترکیب بنزوفنون اکسیم وانادیوم ایزوپروپوآکسید (ترکیب ۱)

در طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۱، در شکل (۱۲،۳) نوارهای $2/28\text{ppm}$ ، $2/4-2/6\text{ ppm}$ به ترتیب مربوط به دی متیل سولفواکسید کوئوردینه و دی متیل سولفوکسید آزاد می باشد. در ناحیه $7/5-7/8\text{ ppm}$ نوارهای مربوط به حلقه آروماتیک لیگاند مشاهده می شود. نوارهای ناحیه $1-1/3\text{ ppm}$ می تواند مربوط به پروتون های متیل گروه ایزوپروپیل باشد که در این صورت پروتون CH متصل به اکسیژن گروه ایزوپروپیل به علت همپوشانی با نوار مربوط به آب دی متیل سولفوکسید در $3/3-3/8\text{ppm}$ مشاهده نمی شود، در این حالت ساختار شکل (۱۴،۳-الف) پیشنهاد می شود. احتمال دیگر مربوط به حضور گروه دی ایزوپروپیل اثر در ترکیب باشد که در این صورت نوارهای ناحیه $1-1/3\text{ppm}$ مربوط به پروتون های متیل اثر می باشد. طیف IR نیز نوار پهنی در حدود 1010 cm^{-1} مربوط به اتصال یگانه

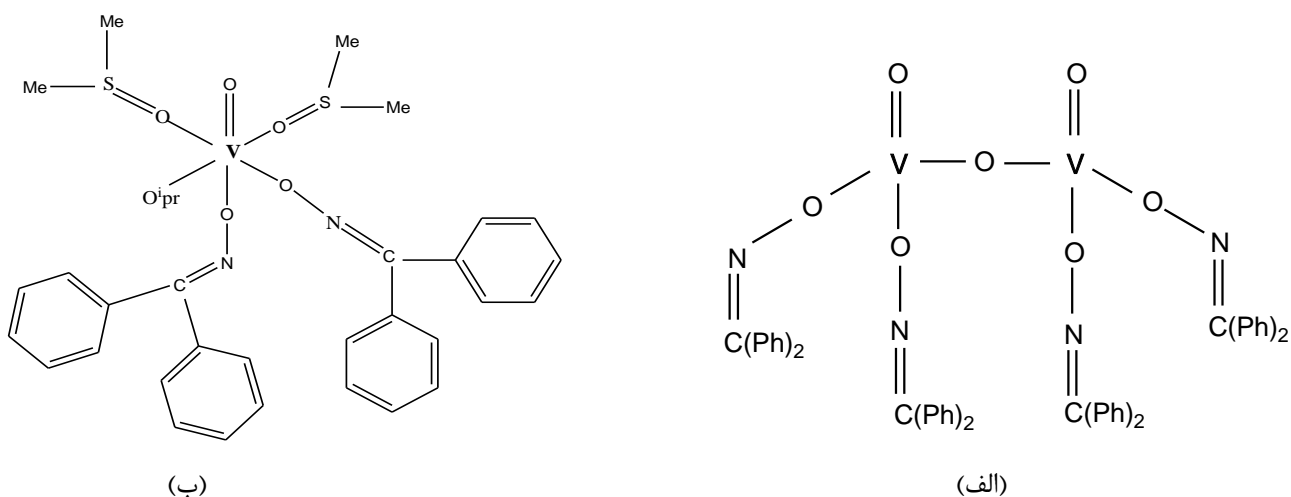
وانادیوم به اکسیژن را نشان می دهد، شکل (۱۳،۳) [۶۴]. در این حالت ساختاری مطابق شکل (۱۴،۳) - (ب) برای این ترکیب پیش بینی می گردد که با توجه به نتایج IR احتمال وجود این ساختار بیشتر به نظر می رسد.



شکل (۱۲،۳): طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱



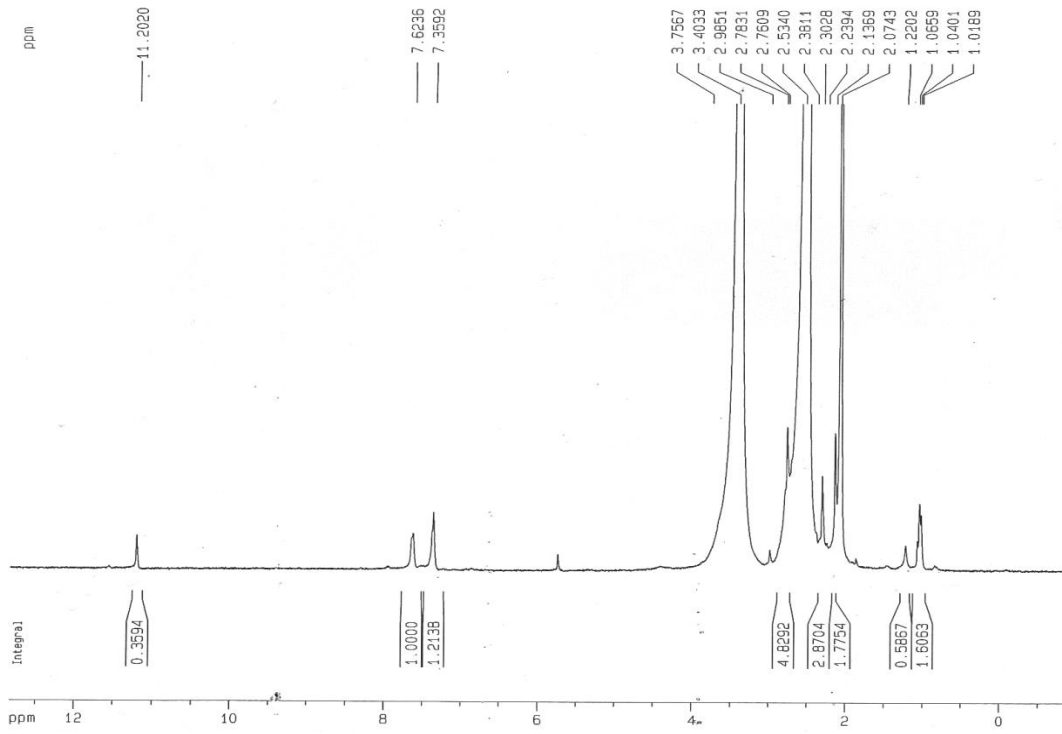
شکل (۱۳،۳): طیف IR ترکیب ۱



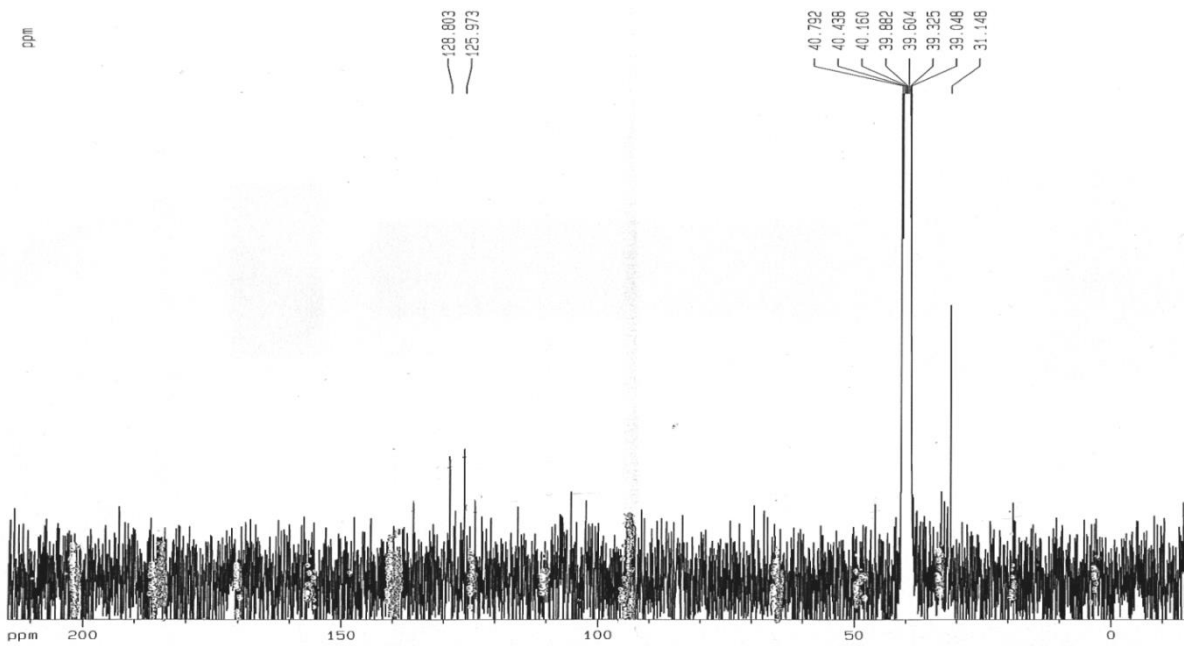
شکل (۱۴،۳): ساختارهای پیش بینی شده برای ترکیب ۱

۲،۲،۳ شناسایی ترکیب استوفنون اکسیم وانادیوم ایزوپروپواکسید (ترکیب ۲)

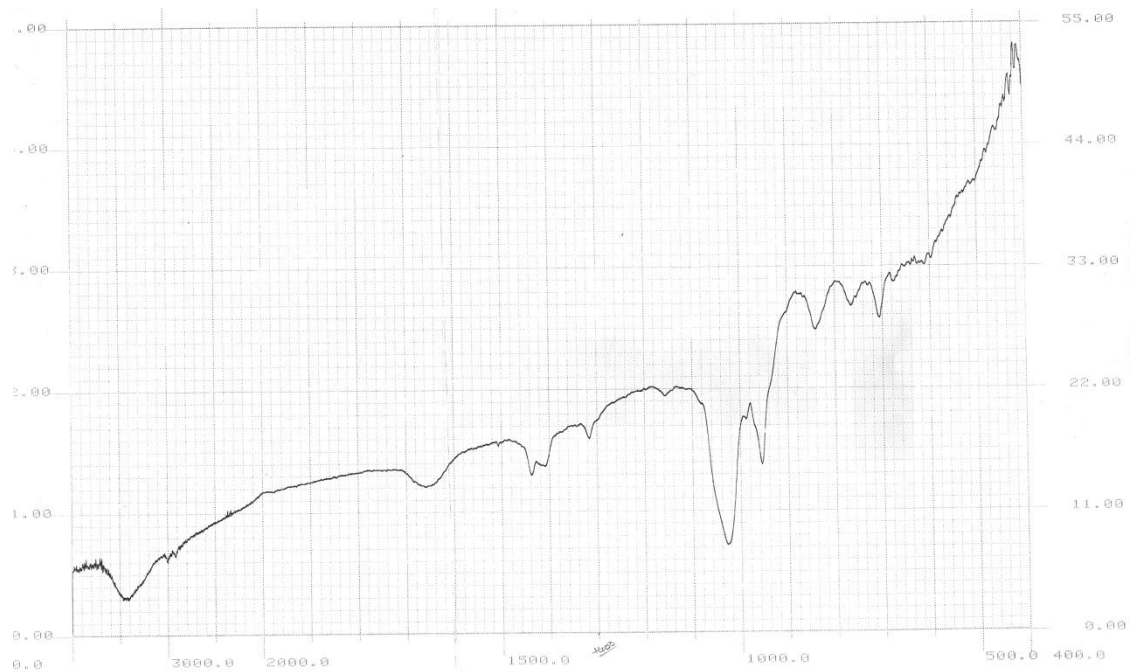
در طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲ که در شکل (۱۵،۳) نشان داده شده است، نوارهای $1-1/2$ ppm مربوط به پروتون‌های متیل ایزوپروپواکسید، نوار تیز در ناحیه $2/3$ ppm مربوط به پروتون‌های دی متیل سولفوکسید کوئوردینه و نوار پهن در ناحیه $2/3-2/7$ ppm مربوط به پروتون‌های دی متیل سولفواکسید آزاد می باشد. نوارهای ظاهر شده در $7-7/7$ ppm به پروتون‌های حلقه آروماتیک نسبت داده شد. پروتون‌های متیل لیگاند استوفنون اکسیم نیز در محدوده $2-2/2$ ppm دیده می شوند. آنچه در طیف $^{13}\text{C NMR}$ ، شکل (۱۶،۳)، قابل مشاهده است، کربن متیل گروه اکسیم در 131 ppm است که نسبت به لیگاند آزاد کمی ناپوشیده تر شده است، کربن‌های مربوط به دی متیل سولفوکسید در $39-41$ ppm و کربن‌های حلقه آروماتیک لیگاند در $125-130$ ppm می باشد. طیف IR این ترکیب در شکل (۱۷،۳)، نوار پهنی در حدود 1010 cm^{-1} مربوط به اتصال یگانه وانادیوم به اکسیژن را نشان می دهد [۶۴]. با توجه به این نتایج ساختارهای شکل (۱۸،۳) برای این ترکیب پیش بینی می شود.



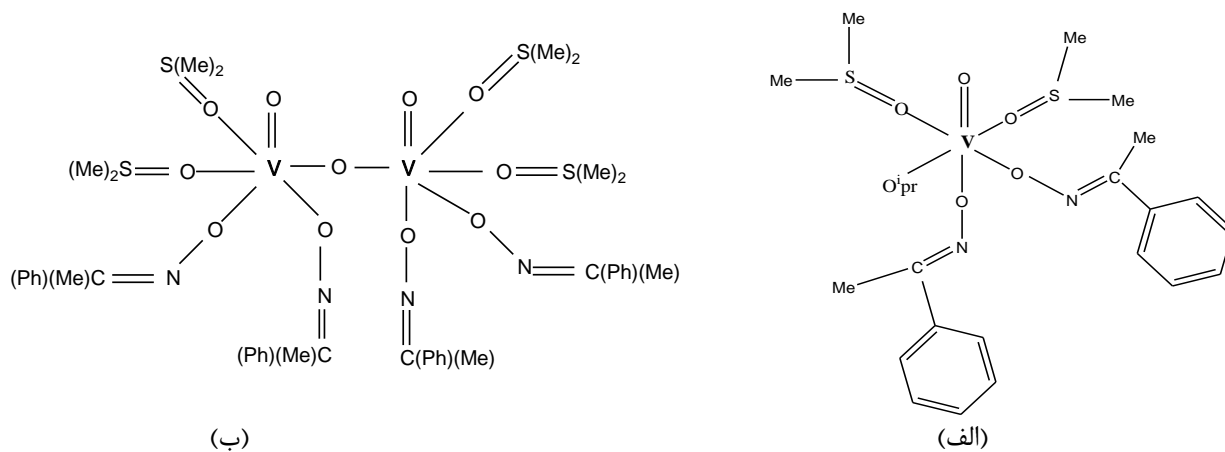
شکل (۱۵,۳): طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲



شکل (۱۶,۳): طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۲



شکل (۱۷،۳): طیف IR ترکیب ۲

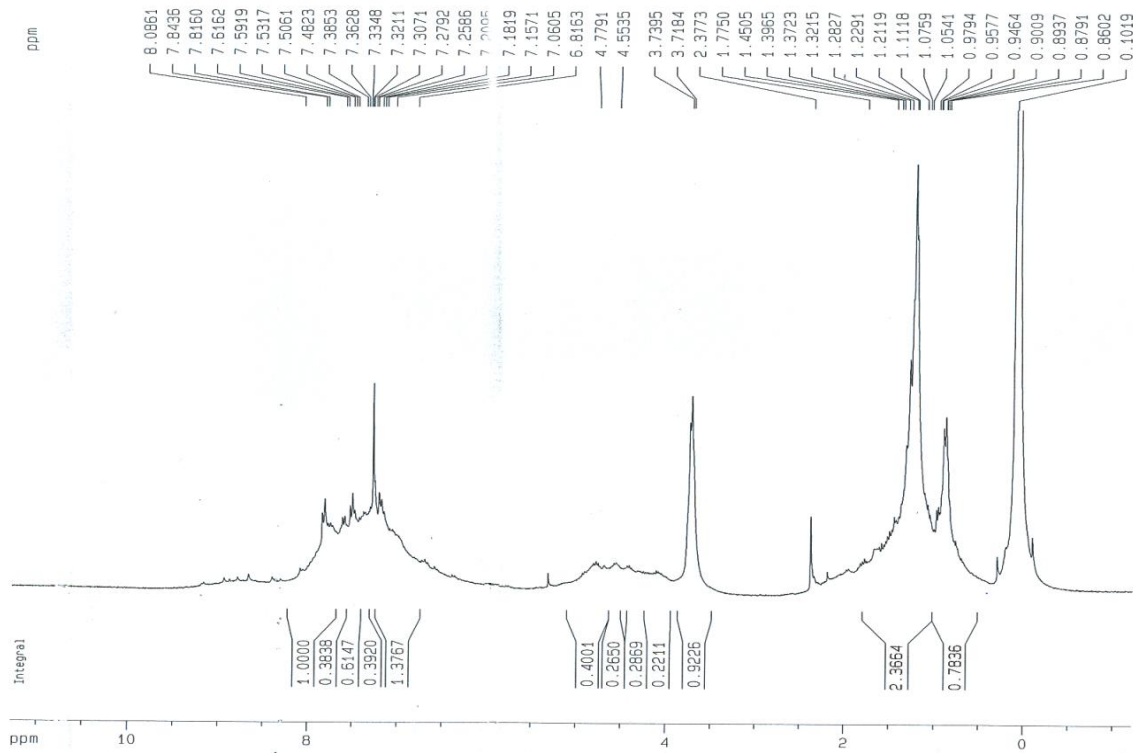


شکل (۱۸،۳): ساختارهای پیش بینی شده ترکیب ۲

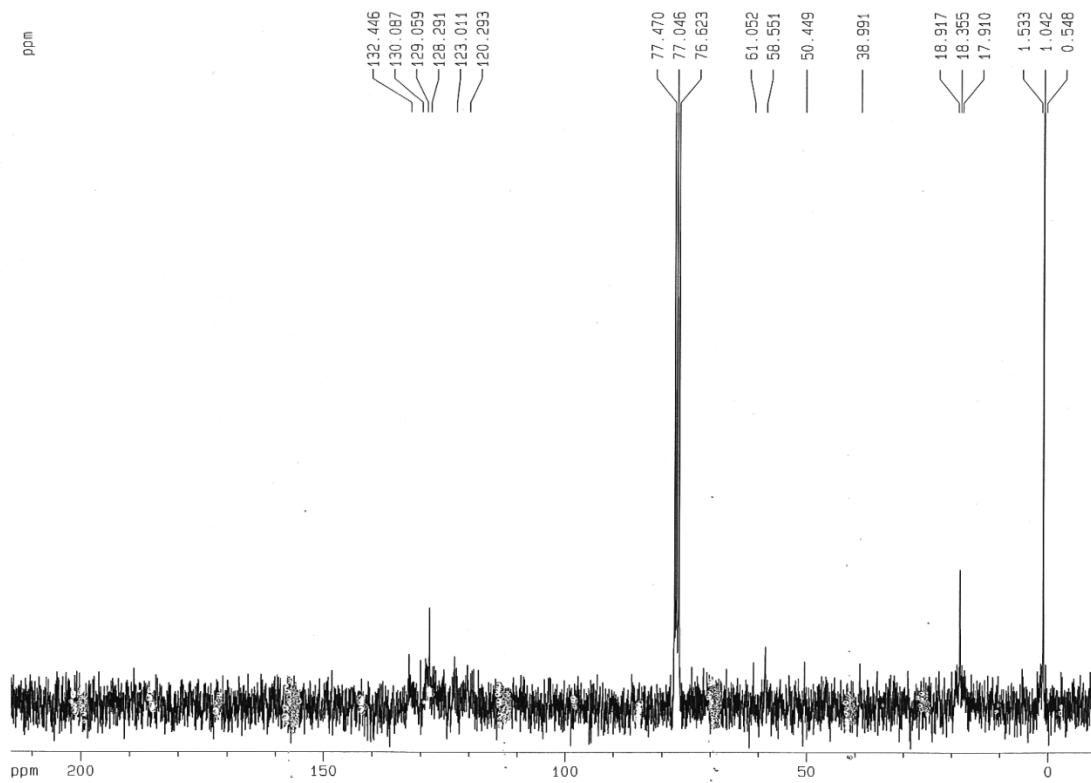
۳،۲،۳ شناسایی ترکیب ۲-هیدروکسی-۱-نفتالیدوکسیم تیتانیوم اتوکسید

(ترکیب ۳)

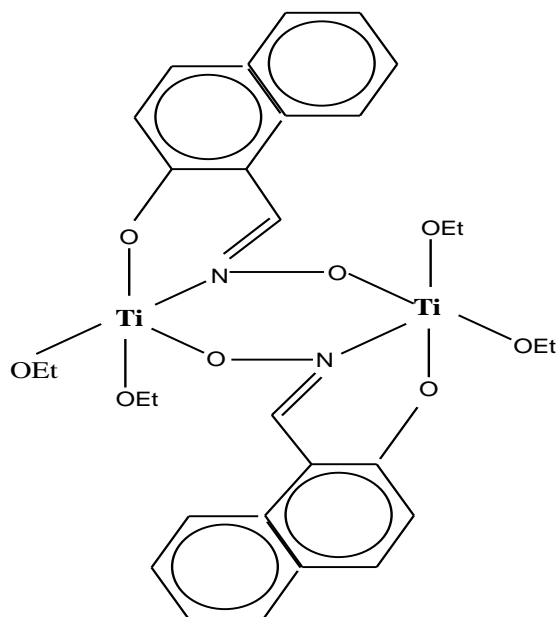
طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب مورد نظر، شکل (۱۹،۳)، دسته ای از نوارها را در ppm ۰/۸-۱/۷ نشان می دهد که با توجه به مقایسه با طیف تیتانیوم اتوکسید (شکل ۱-پیوست) مربوط به پروتون های متیل گروه اتوکسی می باشد. نوارهای مشاهده شده در ppm ۳/۷-۴/۷ نیز با توجه به شکل ۱-پیوست، مربوط به پروتون های متیلن گروه اتوکسی می باشد. همچنین نوارهای ظاهر شده در محدوده ppm ۶/۸-۸/۱ به پروتون های حلقه آروماتیک و همچنین پروتون متصل به کربن گروه اکسیم نسبت داده می شوند. نوارهای مربوط به پروتون هیدروکسیل اکسیم و هیدروکسیل روی حلقه آروماتیک در طیف کمپلکس مشاهده نمی شود که همراه با محاسبات سطح زیر نوارها، اتصال لیگاند به صورت دو دندان را تایید می کند. طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب، شکل (۲۰،۳)، نیز سه نوار مربوط به کربن متیل گروه اتوکسی را در ppm ۱۷-۱۹ نشان می دهد، که احتمالاً به خاطر وجود آرایش های مختلف فضایی به صورت سه نوع دیده می شوند، همچنین سه نوع کربن مربوط به متیلن گروه اتوکسی در فاصله ppm ۵۰-۶۲ مشاهده می شود. نوارهایی که در فاصله ppm ۱۲۰-۱۳۲/۵ ظاهر شده اند به کربن های حلقه آروماتیک لیگاند نسبت داده می شوند و کربن اکسیم که احتمالاً در محدوده ppm ۱۹۰-۲۰۰ می بایست مشاهده شود، به دلیل شدت پایین نوارها، به وضوح قابل مشاهده نیست. با توجه به محاسبات انجام شده و بررسی ساختارهای مشابه [۶۲،۶۵] ساختاری به صورت شکل (۲۱،۳) و با ایجاد پل اکسیمی پیشنهاد می شود. البته تلاش برای تهیه بلور از ترکیب مورد نظر و ارائه ساختار دقیق آن نیز ادامه دارد.



شکل (۱۹،۳): طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۳



شکل (۲۰،۳): طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۳



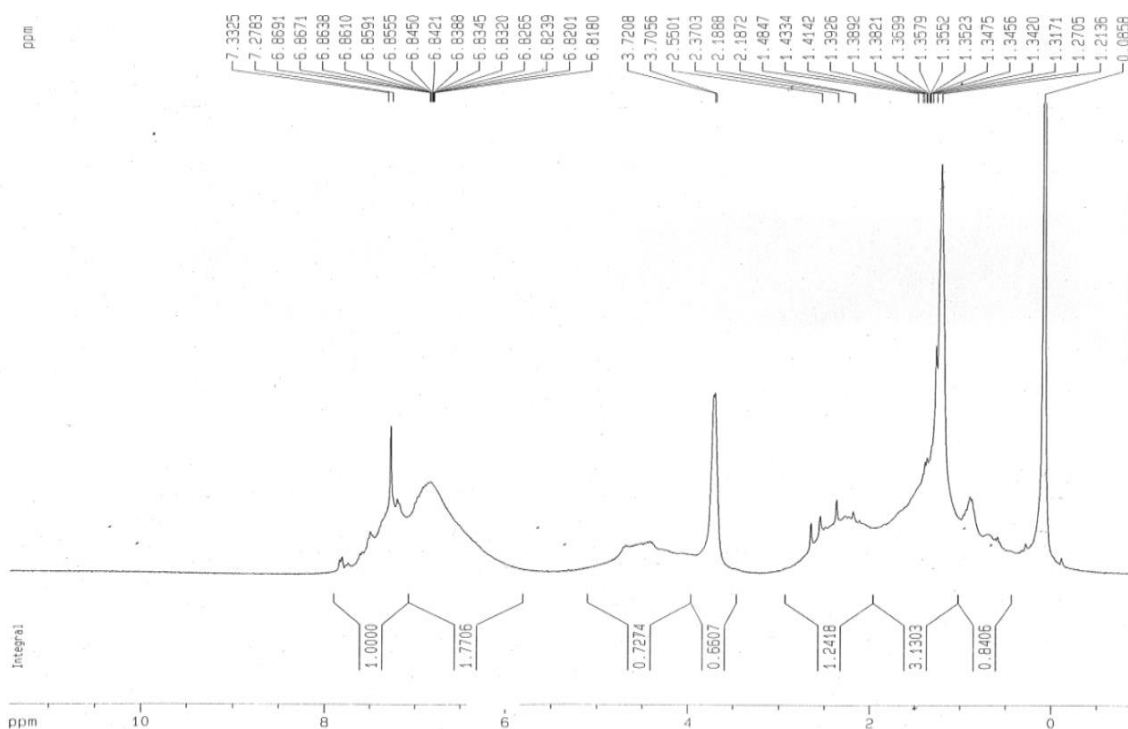
شکل (۲۱،۳): ساختار پیش بینی شده ترکیب ۳

۴،۲،۳ شناسایی ترکیب ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم تیتانیوم اتوکسید

(ترکیب ۴)

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب که در شکل (۲۲،۳) نشان داده شده است مجموعه نوارهای ظاهر شده در جابجایی شیمیایی محدوده $1/4-1/2$ ppm به پروتون های متیل اتواکسی نسبت داده شدند. پروتون های گروه متیل لیگاند نیز با توجه به طیف لیگاند آزاد، شکل (۳،۳)، می بایست شامل نوارهای محدوده $2-3$ ppm باشند. همچنین نوارهایی که در جابجایی شیمیایی $3/7-5$ ppm دیده می شوند به متیلن گروه اتواکسی نسبت داده شدند که به علت اتصال به اتم اکسیژن در جابجایی شیمیایی بالاتری ظاهر شده اند. مجموعه ای از نوارهای چندتایی در محدوده $6/5-7/5$ ppm مربوط به پروتون های حلقه آروماتیک می باشند. اما حضور نوار مربوط به کلروفرم غیر دوتره در همین محدوده پیچیدگی هایی در محاسبات ایجاد می کند. البته با توجه به سطح زیر نوارها و همچنین عدم مشاهده نوار مربوط به پروتون گروه اکسیم و پروتون گروه هیدروکسیل متصل به حلقه آروماتیک احتمال

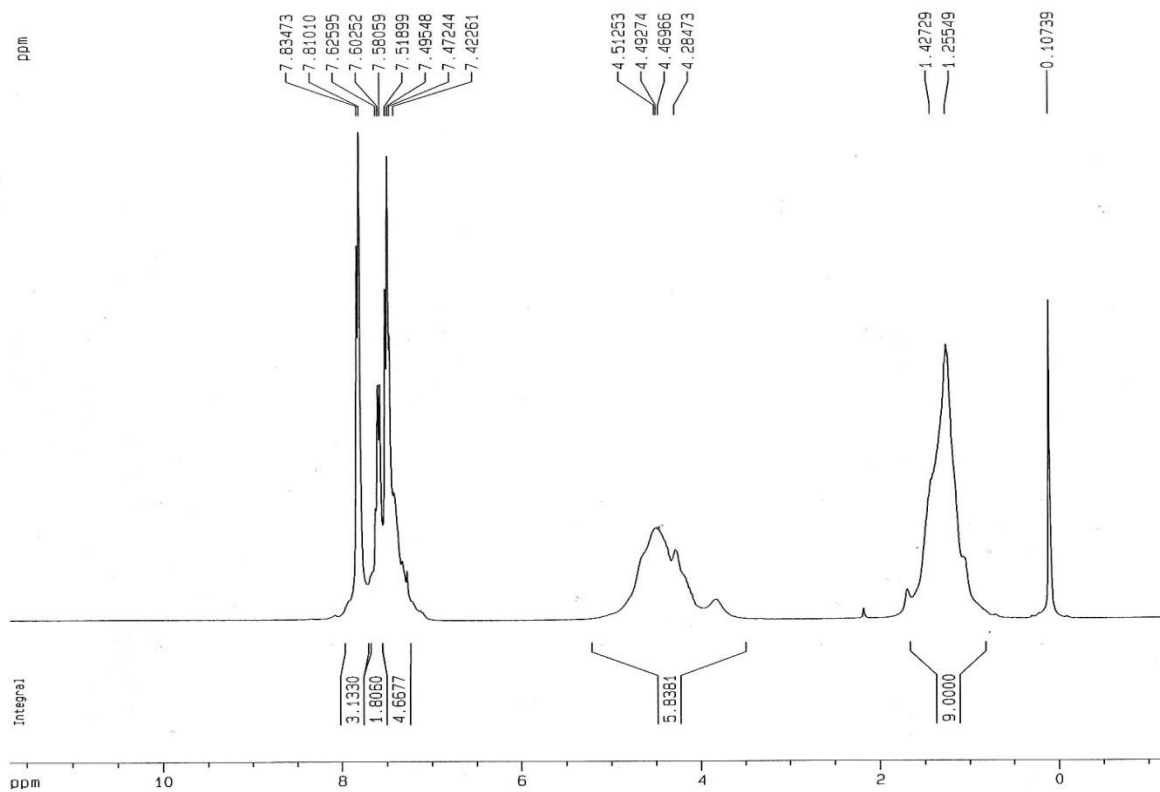
اتصال یک لیگاند به صورت دو دندان و باقی ماندن دو گروه اتوکسی تقویت می شود. در طیف ^{13}C NMR ترکیب مورد نظر، شکل (۲۳،۳)، نیز کربن‌های متیل در ۱۸/۳ ppm و کربن متیلن اتواکسی در ۵۸/۵ ppm و کربن‌های حلقه آروماتیک در محدوده ۱۳۰ ppm ظاهر شده اند. البته شدت پایین نوارها در این طیف‌بینی موجب عدم وضوح مشاهده کربن‌های حلقه و همچنین کربن گروه اکسیم شده است. با توجه به تمامی این موارد و نیز ساختارهای مشابه مشاهده شده [۶۲،۶۵] ساختار شکل (۲۴،۳) برای این ترکیب پیش بینی می شود.



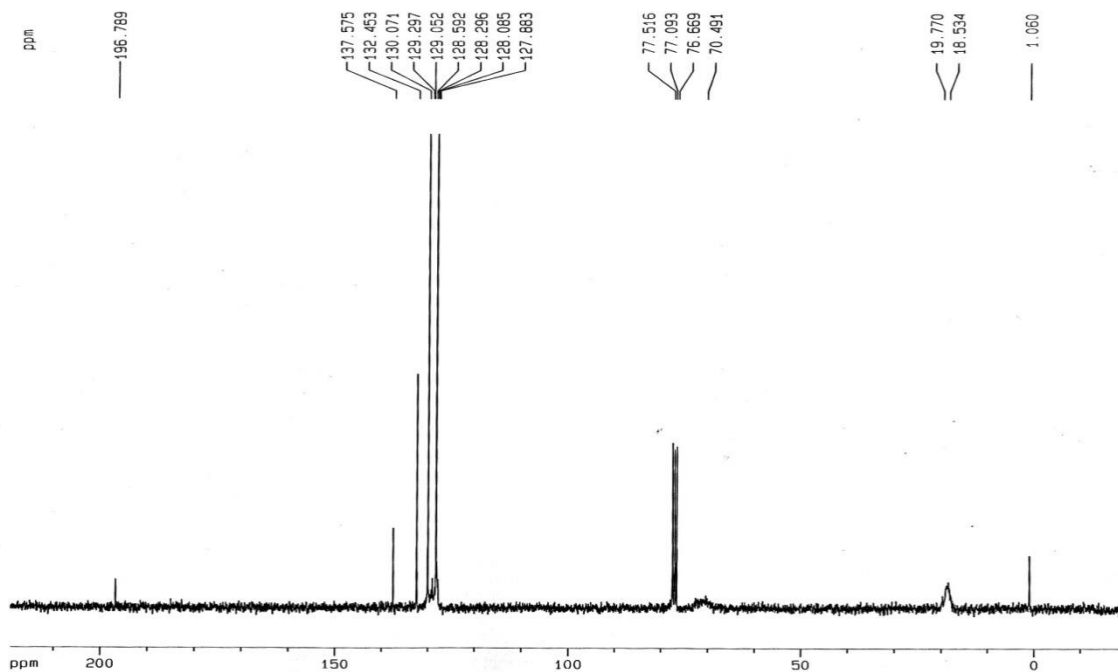
شکل (۲۴،۳): طیف ^1H NMR ترکیب ۴

۵,۲,۳ شناسایی ترکیب بنزوفنون اکسیم تیتانیوم اتواکسید (ترکیب ۵)

طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب، شکل (۲۵,۳)، سه دسته نوار را به طور مشخص نشان می دهد. دسته اول شامل نوارهایی هستند که در فاصله $1-1/7\text{ppm}$ ظاهر شده اند، مربوط به پروتون های متیل گروه اتواکسی می باشند که احتمالاً به خاطر تفاوت موقعیت، به صورت نوارهایی که با یکدیگر همپوشانی کرده و یک نوار پهن را ایجاد کرده اند، دیده می شوند. دسته بعدی نوارهایی در فاصله $3/8-5\text{ppm}$ مربوط به پروتون های متیلن گروه های اتواکسی می باشد. نوارهای ناحیه $7-8\text{ppm}$ به پروتون های حلقه آروماتیک لیگاند نسبت داده شدند. با توجه به سطح زیر نوارها، اتصال یک لیگاند بنزوفنون اکسیم به فلز و باقی ماندن سه گروه اتوکسی روی تیتانیوم قابل پیش بینی است. طیف $^{13}\text{CNMR}$ این ترکیب، شکل (۲۶,۳)، نیز با نشان دادن کربن های متیل اتواکسی در حدود $15-20\text{ppm}$ و نوارهای ضعیف مربوط به کربن های متیلن گروه اتواکسی در محدوده $70-75\text{ppm}$ احتمال فوق را تأیید می کند. کربن های حلقه آروماتیک به صورت ۴ نوع مجزا که مربوط به ۴ نوع کربن حلقه های آروماتیک لیگاند بنزوفنون اکسیم هستند، در فاصله $128-138\text{ppm}$ قابل مشاهده اند. نوار 196ppm نیز مربوط به کربن گروه عاملی اکسیم لیگاند می باشد که به دلیل کاهش دانسیته الکترونی ناپوشیده تر است و در میدان های پایین تر ظاهر شده است. با توجه به نتایج طیف بینی و نیز ساختارهای مشابه [۶۲,۶۵] ساختارهای نشان داده شده در شکل (۲۷,۳) برای این ترکیب پیش بینی می شوند. البته با توجه به نتایج به دست آمده در مورد $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ با همین لیگاند [۶۶] به نظر می رسد که ساختار شماره ۳ اهمیت بیشتری داشته باشد.

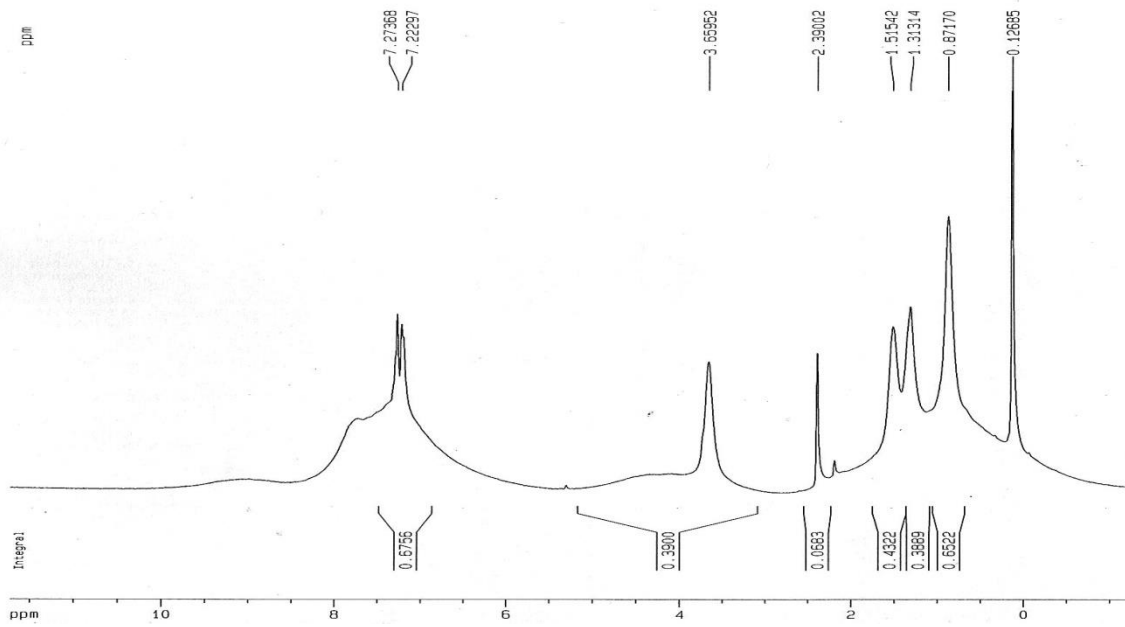


شکل (۲۵،۳): طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۵

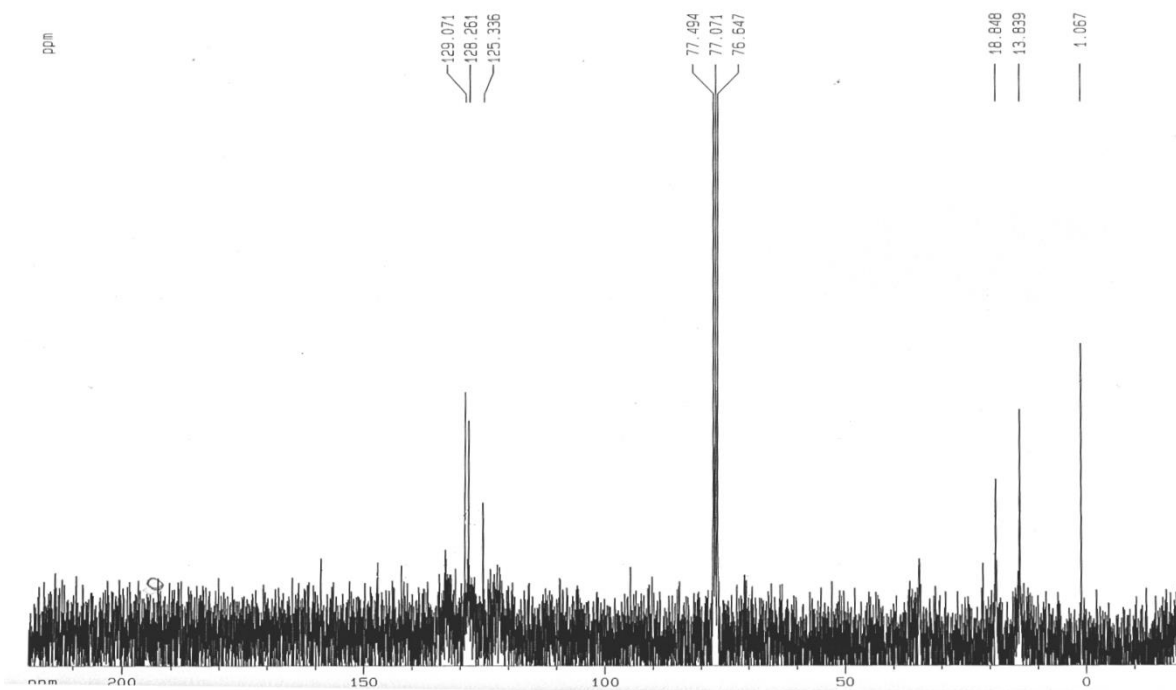


شکل (۲۶،۳): طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۵

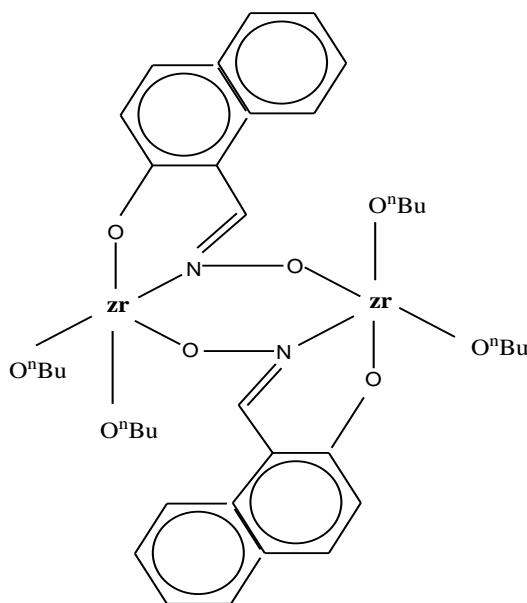
پیوست). بدین ترتیب با توجه به بررسی‌های انجام شده ساختار شکل (۳،۳۰) برای این ترکیب پیشنهاد می‌شود.



شکل (۳،۲۸): طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۶



شکل (۳،۲۹): طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۶

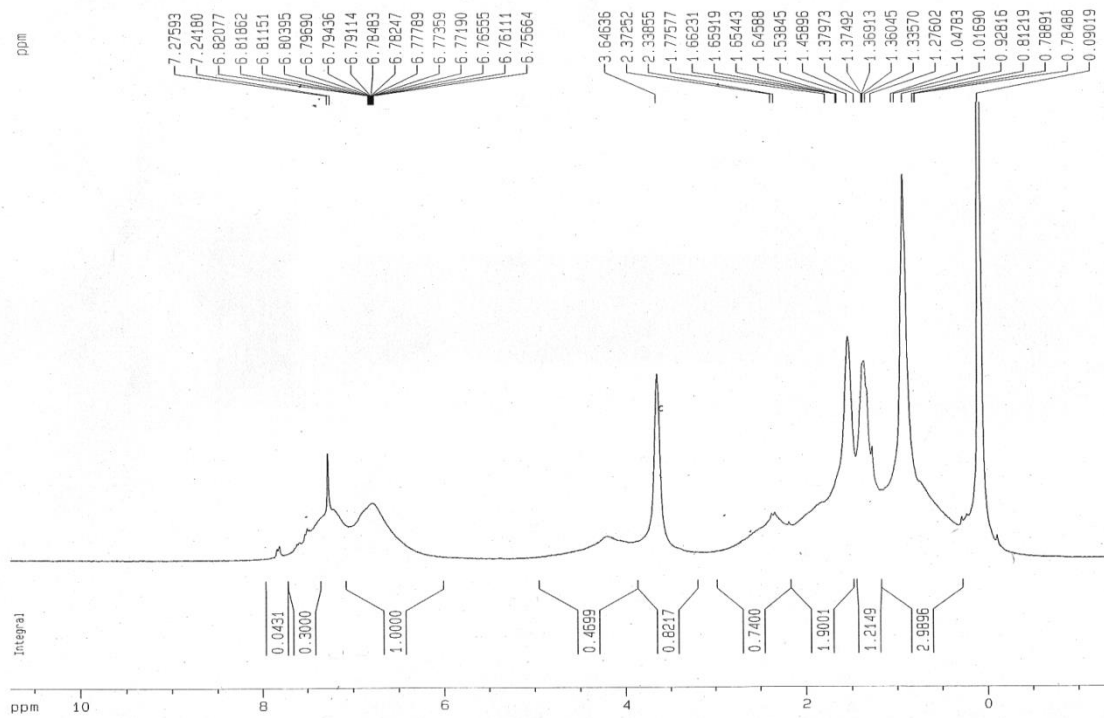


شکل (۳، ۳۰): ساختار پیش بینی شده ترکیب ۶

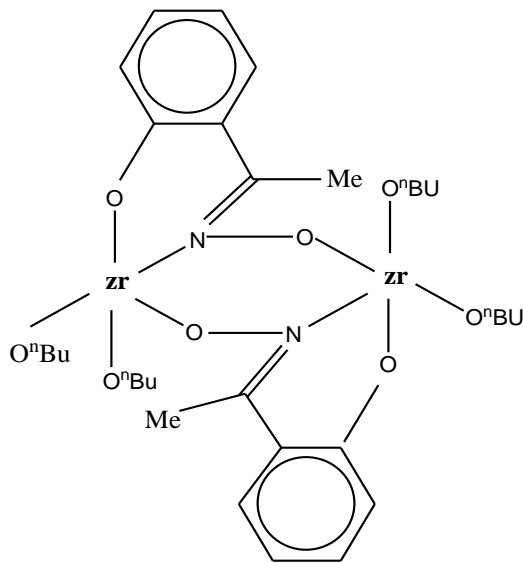
۷، ۲، ۳ شناسایی ترکیب ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم زیرکونیوم بوتوکسید

(ترکیب ۷)

در طیف $^1\text{H NMR}$ این کمپلکس در شکل (۳، ۳۱) نوارهایی در ناحیه $2/3 - 0/74$ ppm مشاهده می-شوند که به مجموعه پروتون‌های متیل متصل به لیگاند و گروه $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ بوتواکسید نسبت داده شد. نوارهای ظاهر شده در $3/5 - 4$ ppm مربوط به هیدروژن‌های CH_2 متصل به اتم اکسیژن گروه بوتواکسید می باشد که به دلیل اتصال به اتم اکسیژن در میدان‌های پایین تر دیده می شوند. پروتون‌های حلقه آروماتیک در محدوده $6/7 - 7/9$ ppm ظاهر شده اند. نوارهای مربوط به پروتون هیدروکسیل اکسیم و هیدروکسیل متصل به حلقه آروماتیک لیگاند در این طیف مشاهده نمی‌شوند که اتصال لیگاند به فلز را به صورت دو دندان نشان می دهد که البته سطح زیر نوارها نیز این نکته را تایید می کند. با توجه به این نتایج، ساختار پیشنهادی برای این ترکیب در شکل (۳، ۳۲) نشان داده شده است.



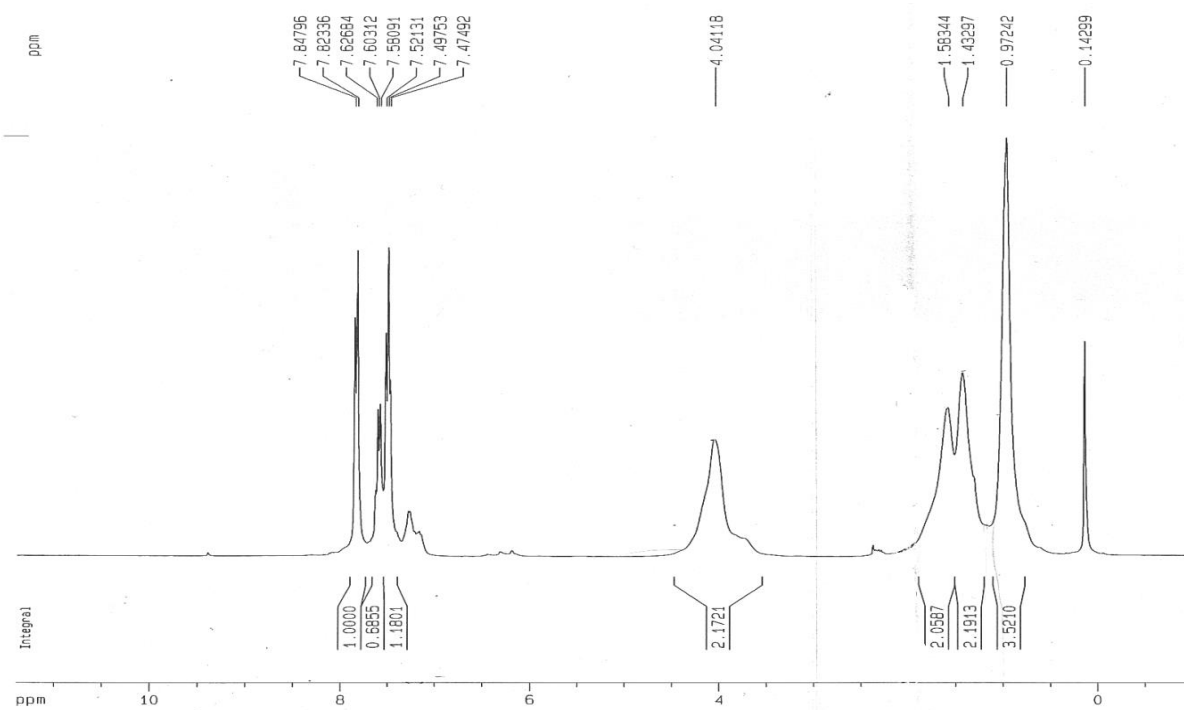
شکل (۳۱،۳): طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۷



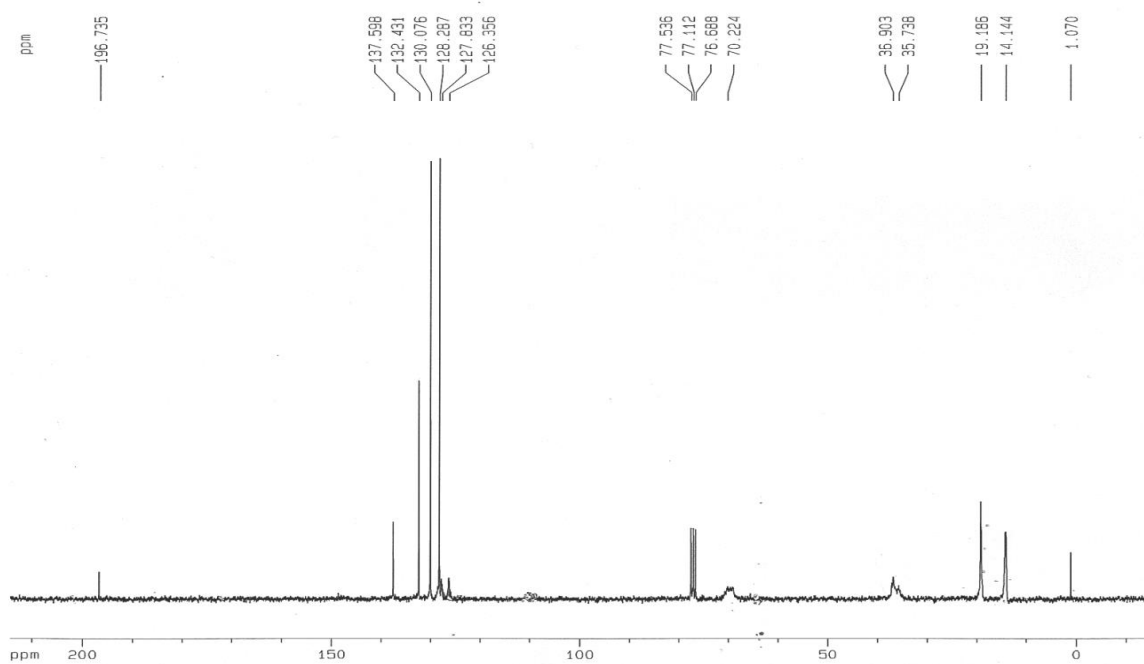
شکل (۳۲،۳): ساختار احتمالی ترکیب ۷

۸,۲,۳ شناسایی ترکیب بنزوفنون اکسیم زیرکونیوم بوتواکسید (ترکیب ۸)

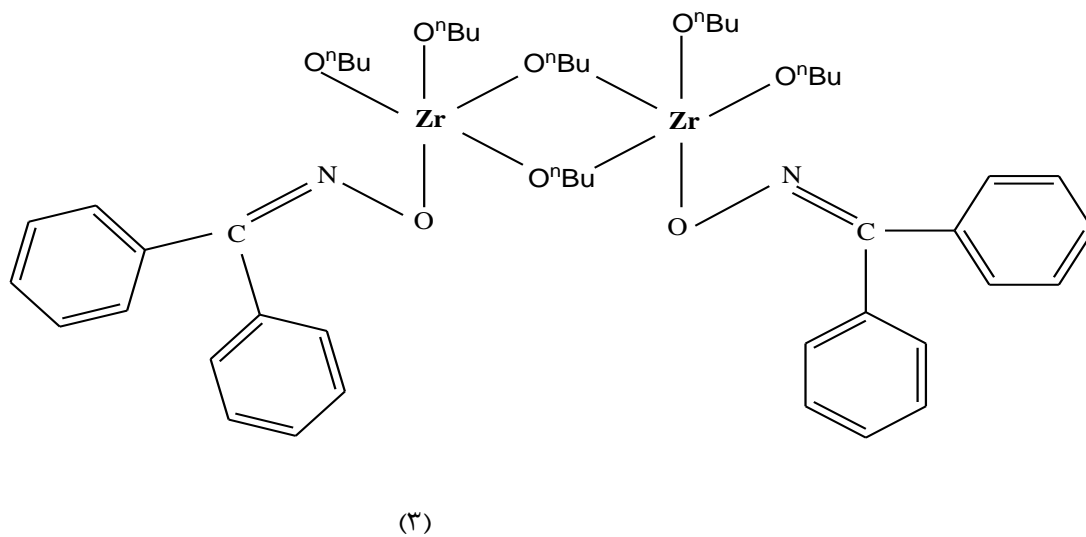
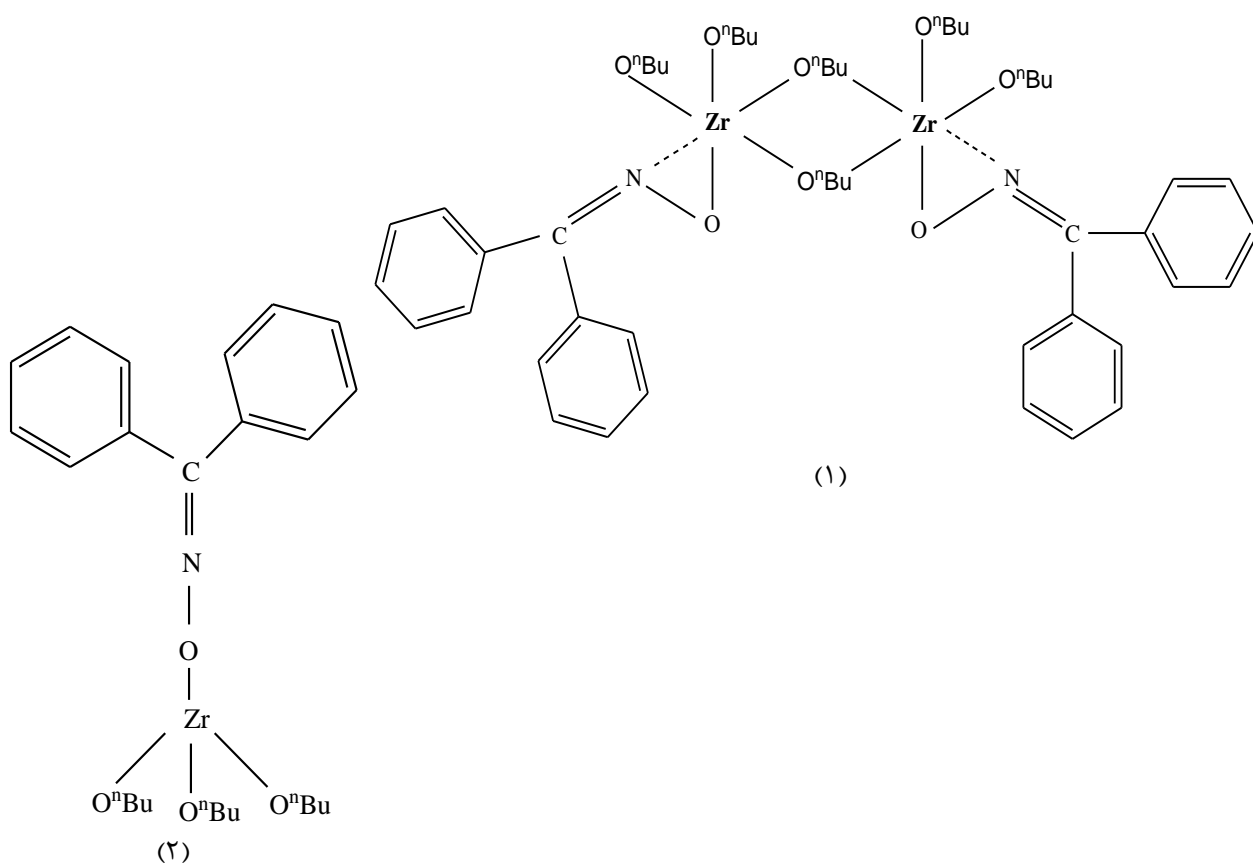
طیف $^1\text{HNMR}$ این ترکیب، شکل (۳۳,۳)، شامل ۴ دسته نوار می باشد، اولین دسته در $۰/۸-۱\text{ppm}$ مربوط به پروتون‌های متیل گروه بوتواکسید می باشد. دسته دوم نوارهایی در $۱/۴-۱/۵\text{ppm}$ هستند. این دو نوار مربوط به CH_2CH_2 گروه بوتواکسید می باشند. نوار پهن در جابجایی شیمیایی محدوده $۳/۵-۴/۵\text{ppm}$ به پروتون‌های CH_2 متصل به اکسیژن گروه بوتواکسید نسبت داده شد که بدلیل دانسیته الکترونی کمتر در میدان‌های پایین تر نسبت به سایر پروتون‌های بوتواکسید مشاهده می‌شوند. نوارهای ناحیه $۷/۴-۷/۸\text{ppm}$ یعنی چهارمین دسته نوارها، مربوط به پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک لیگاند هستند. در طیف $^{13}\text{CNMR}$ شکل (۳۴,۳) در فاصله $۱۴-۳۷\text{ppm}$ نوارهای مربوط به کربن‌های $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ گروه بوتواکسید و نوارهای محدوده $۶۹-۷۱\text{ppm}$ نیز به کربن CH_2 متصل به اتم اکسیژن می باشد. همچنین کربن‌های آروماتیک بخوبی در $۱۲۶-۱۳۸\text{ppm}$ قابل مشاهده‌اند. با توجه به نتایج طیف‌بینی‌ها نسبت یک به یک برای اتصال لیگاند به نظر می‌رسد و ساختارهای ارائه شده شکل (۳۵,۳) برای این ترکیب پیشنهاد می‌شوند. البته با توجه به نتایج اخیر در مورد کمپلکس $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ با این لیگاند [۶۶] ساختار شماره ۱ احتمال بیشتری دارد.



شکل (۳۳،۳): طیف ^1H NMR ترکیب ۸



شکل (۳۴،۳): طیف ^{13}C NMR ترکیب ۸

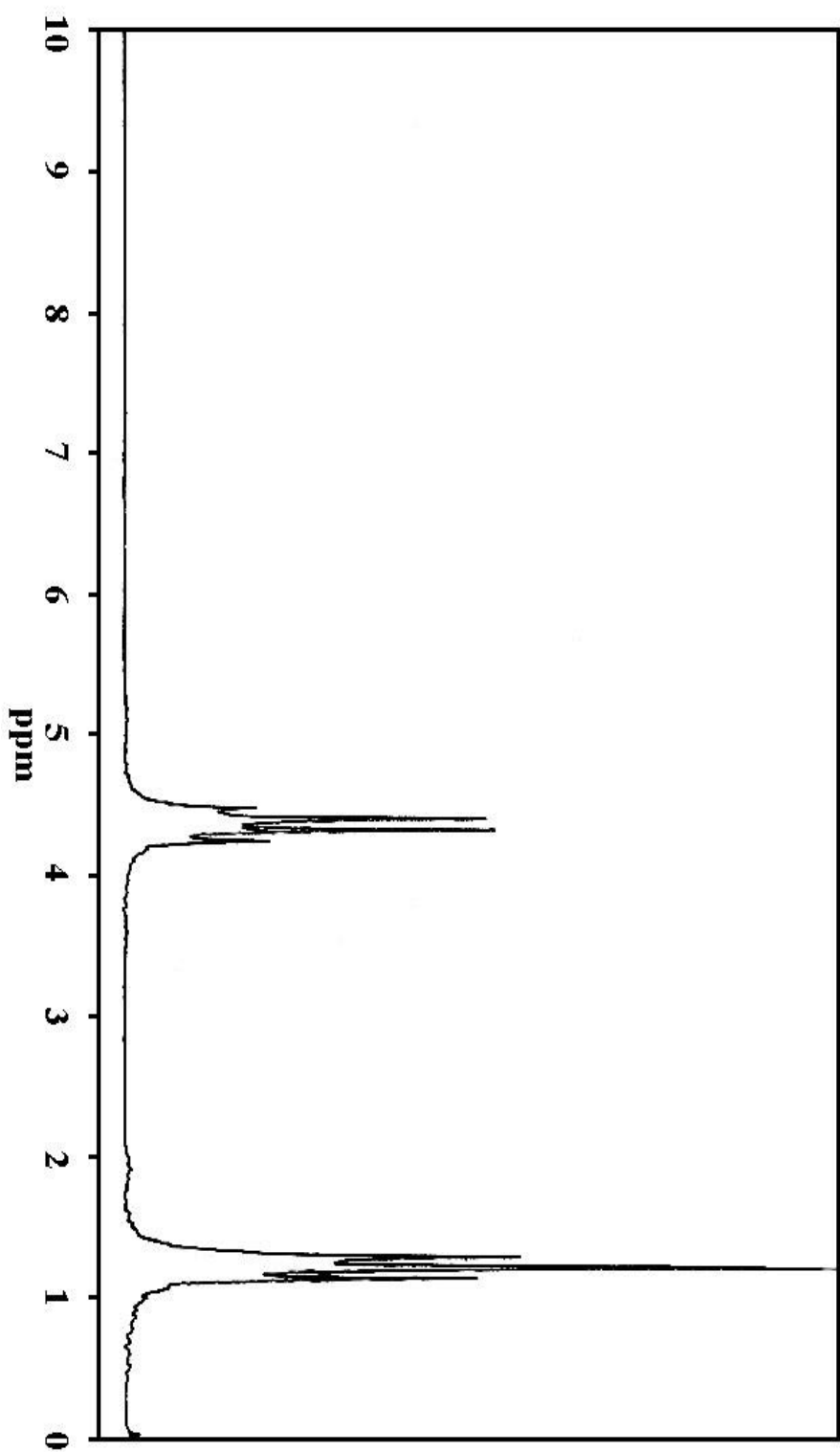


شکل (۳،۳): ساختارهای پیش بینی شده ترکیب ۸

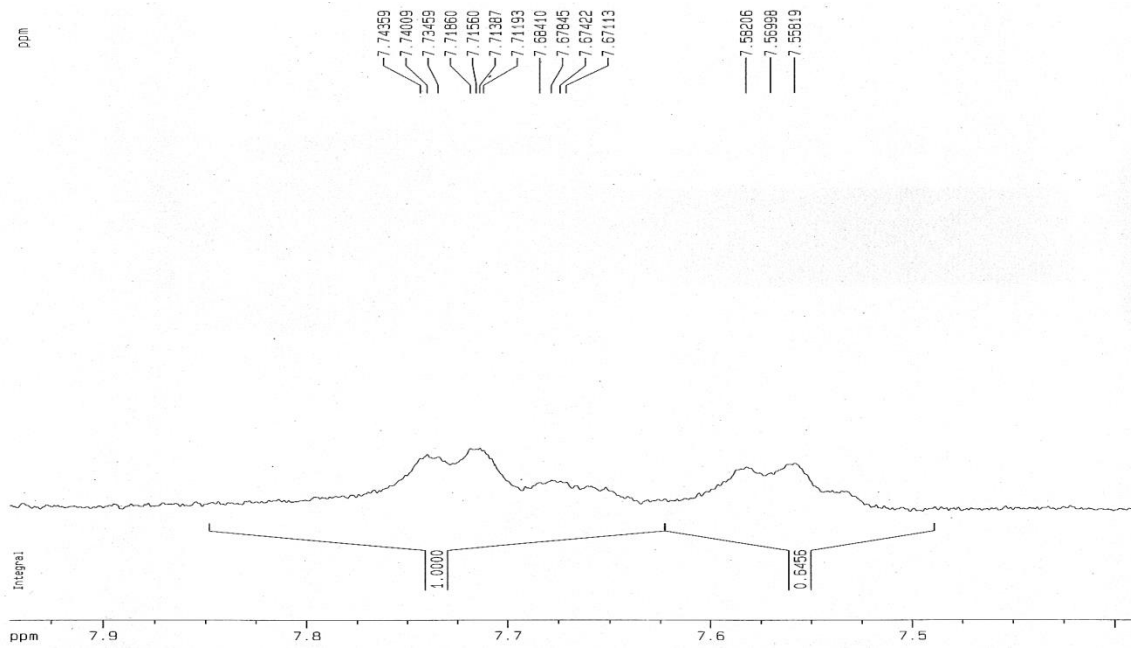
آینده‌نگری

- تلاش جهت تهیه تک بلور از کمپلکس‌های تهیه شده با تغییر نوع حلال
- بررسی واکنش آلکواکسیدهای دیگر فلزات با لیگاندهای تهیه شده
- استفاده از لیگاندهای اکسیمی دیگر که دارای گروه‌های الکترون کشنده مثل هالوژن‌ها
الکترون دهنده مثل متیل در موقعیت‌های مختلف حلقه آروماتیک باشند و یا جایگزینی حلقه
آروماتیک با پیریدین
- تلاش جهت تهیه آلکواکسیدهای دو یا چند فلزی و تهیه بلور از آنها جهت بررسی
خصوصیات آنها
- استفاده از کمپلکس‌های تهیه شده در فرایند سل-ژل جهت تهیه اکسیدهای فلزی با
خصوصیات و کاربردهای ویژه

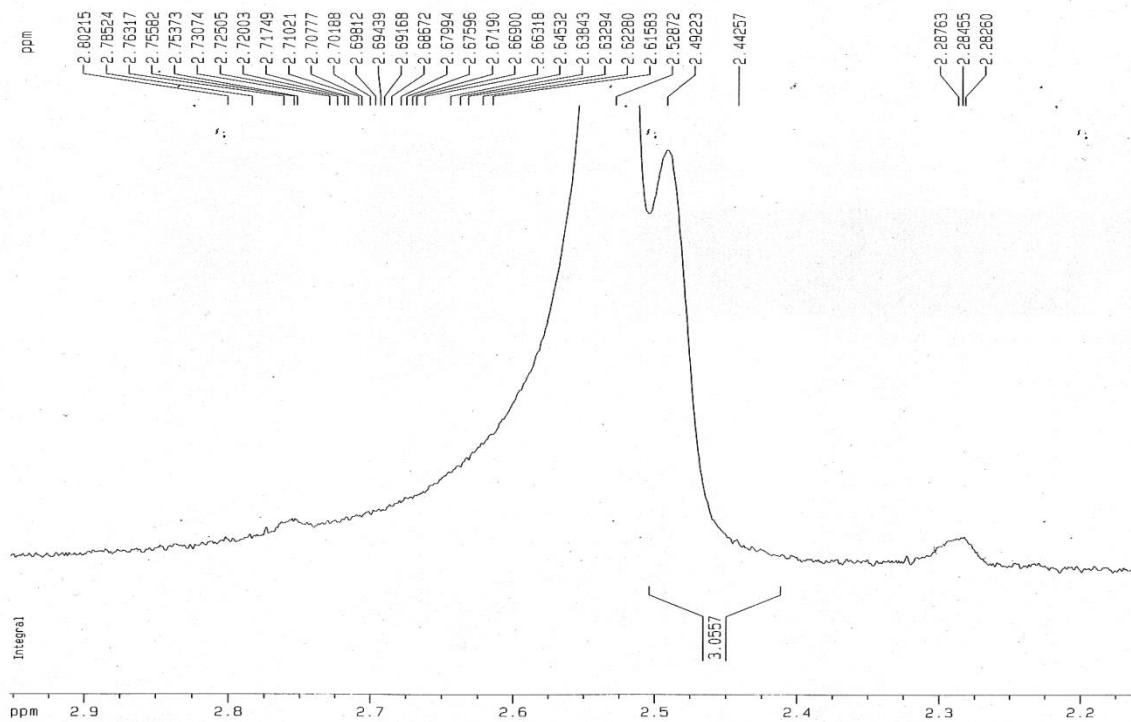
پیوست



شکل ۱- طیف ^1H NMR تیتانیوم اتوکسید

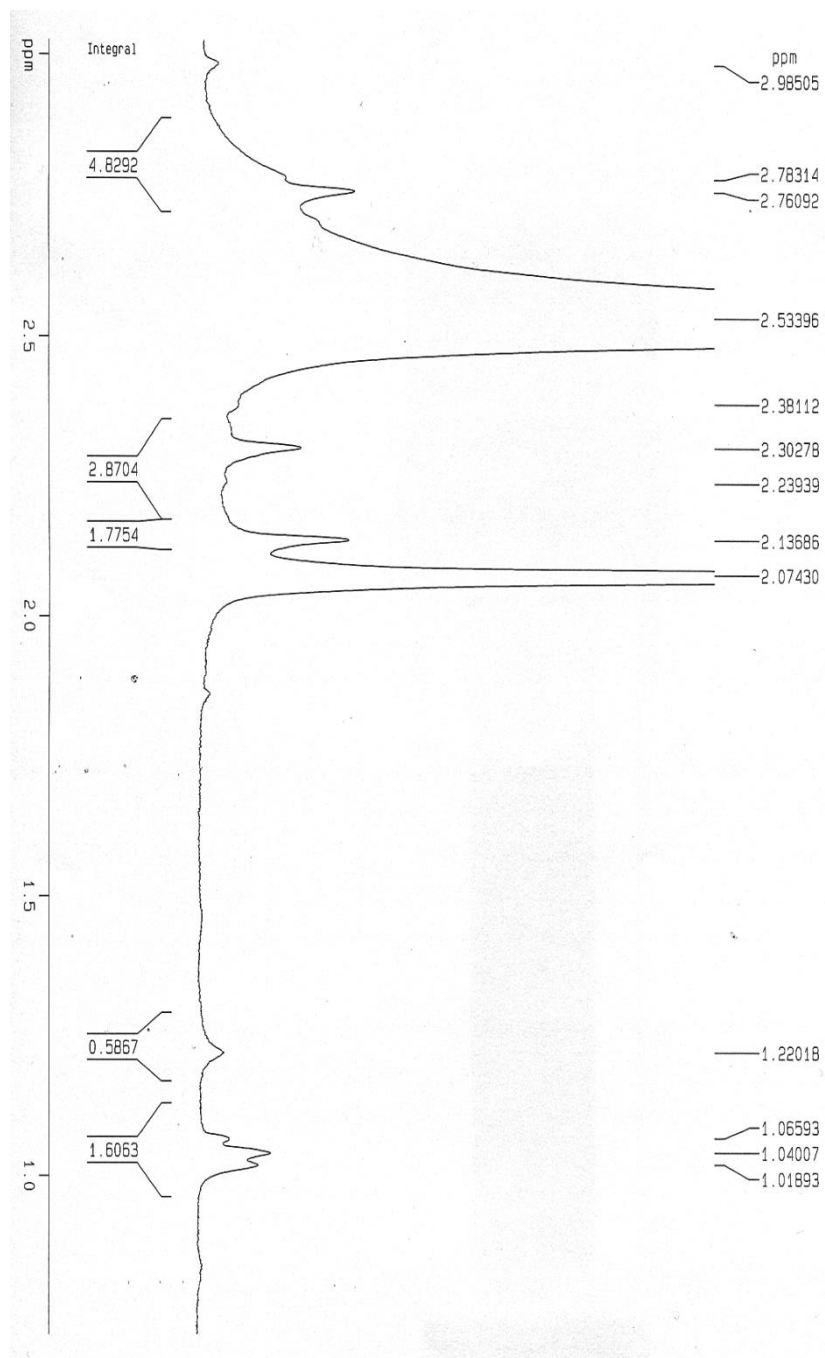


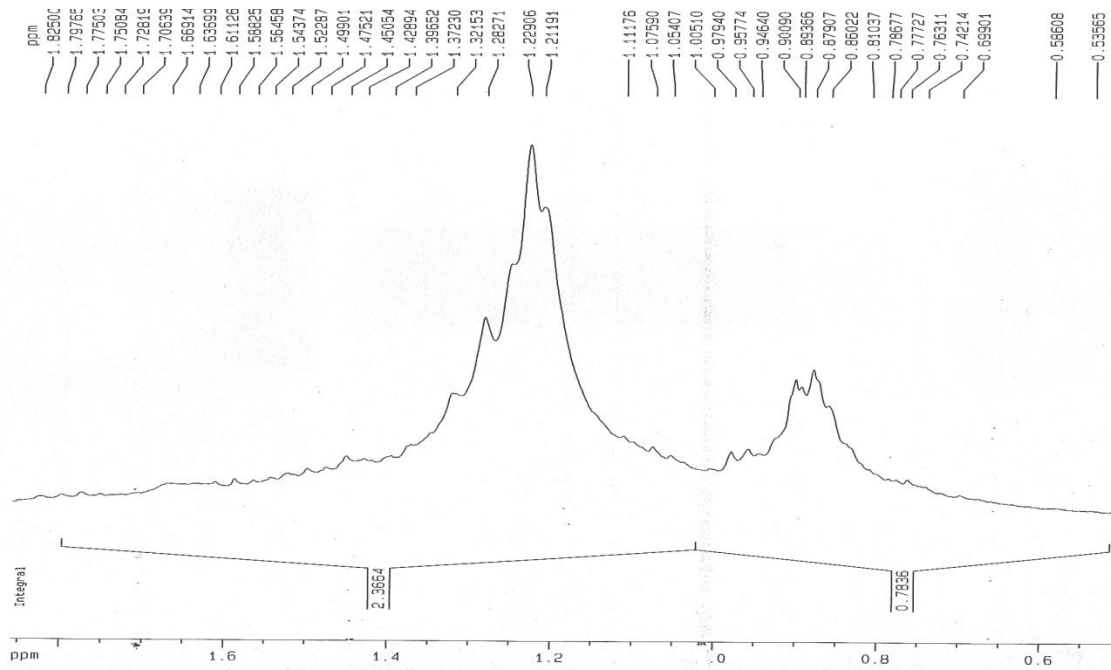
شکل ۲- طیف گسترده ¹H NMR ترکیب ۱



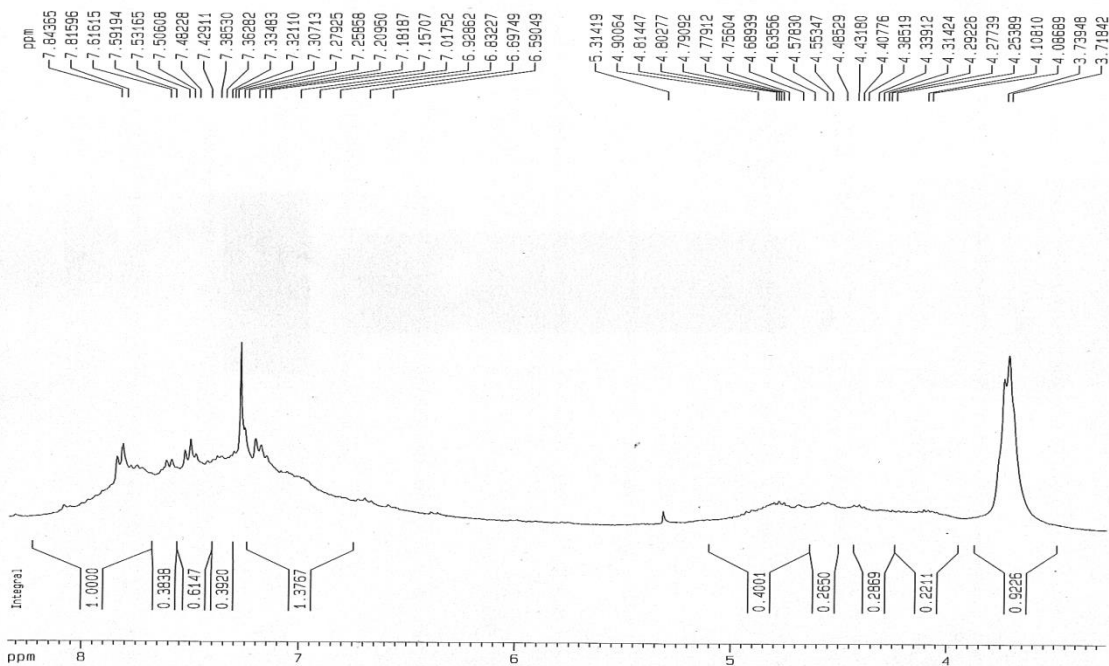
شکل ۳- طیف گسترده ¹H NMR ترکیب ۱

شکل ۴- طیف گسترده ^1H NMR ترکیب ۲

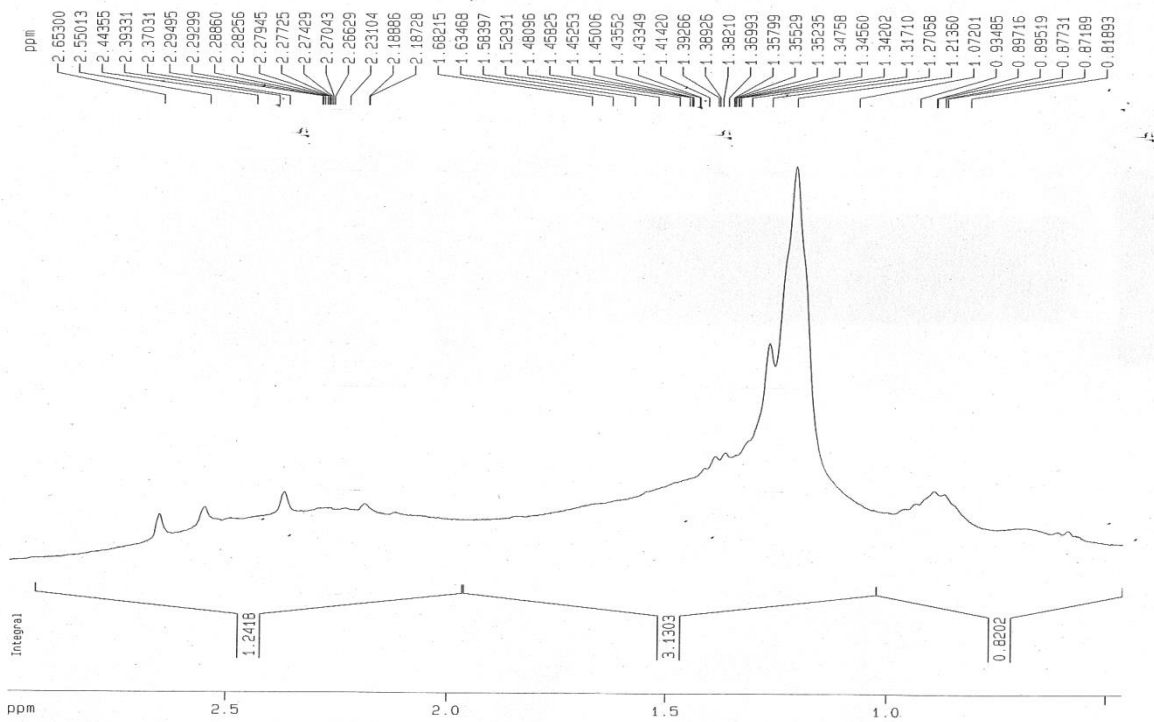




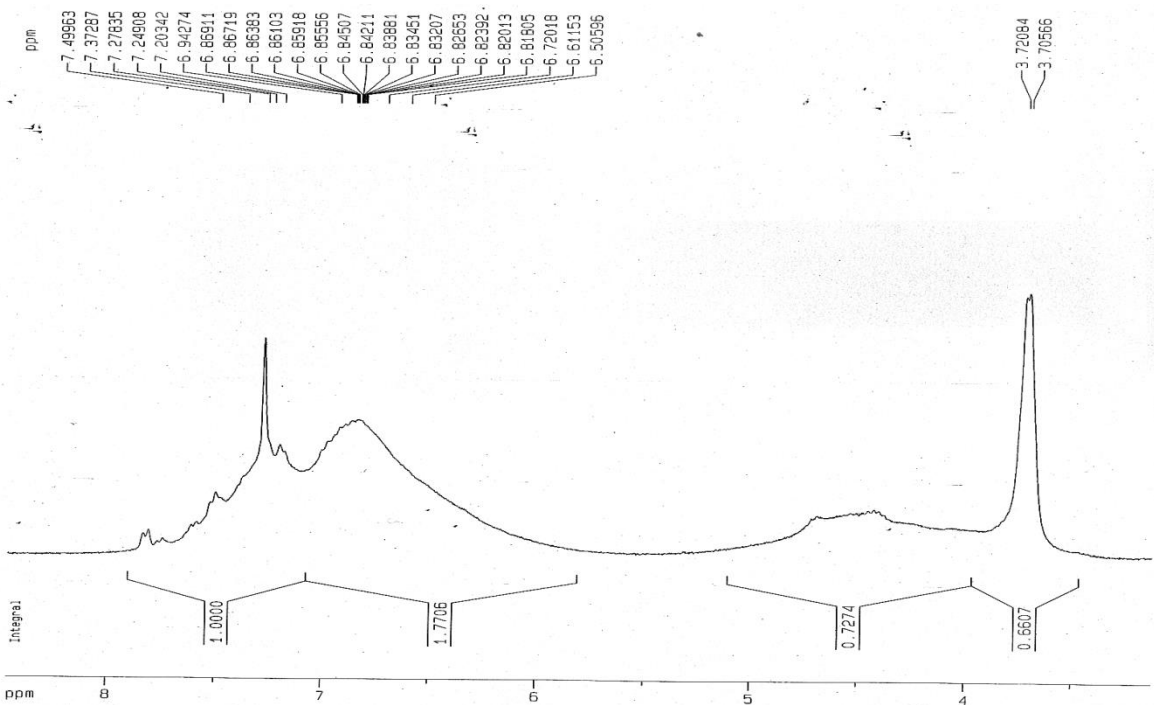
شکل ۵- طیف گسترده ^1H NMR ترکیب ۳



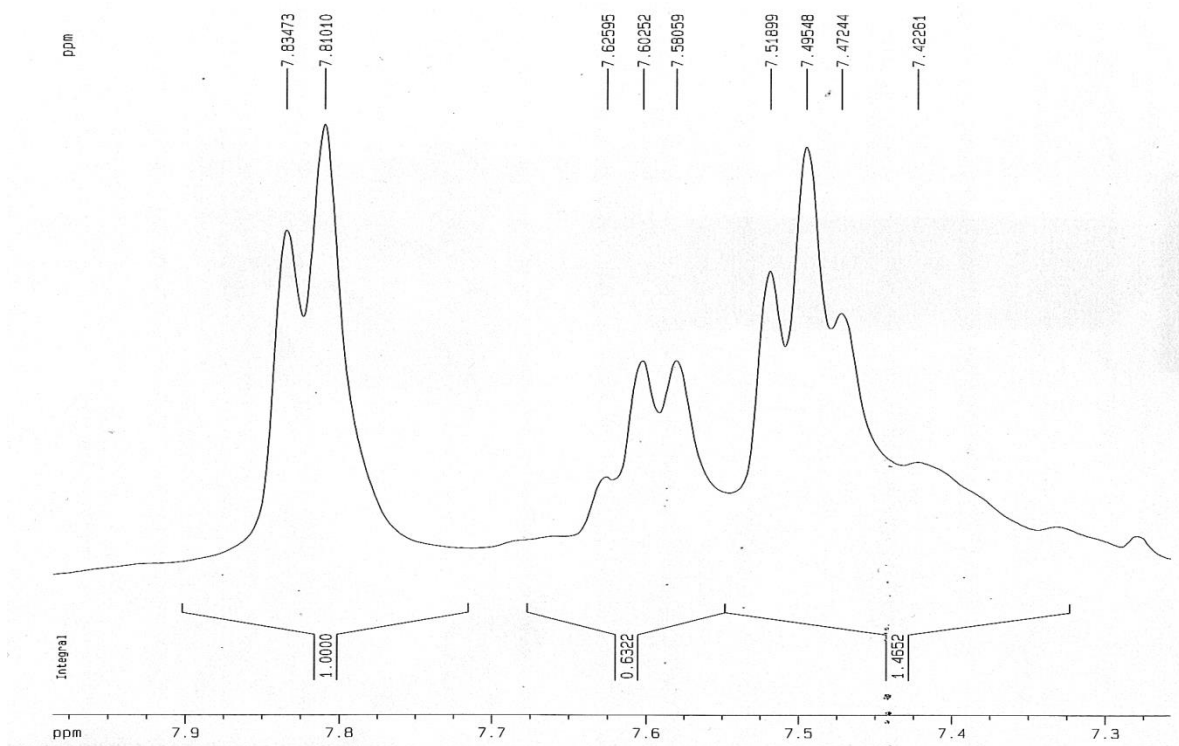
شکل ۶- طیف گسترده ^1H NMR ترکیب ۳



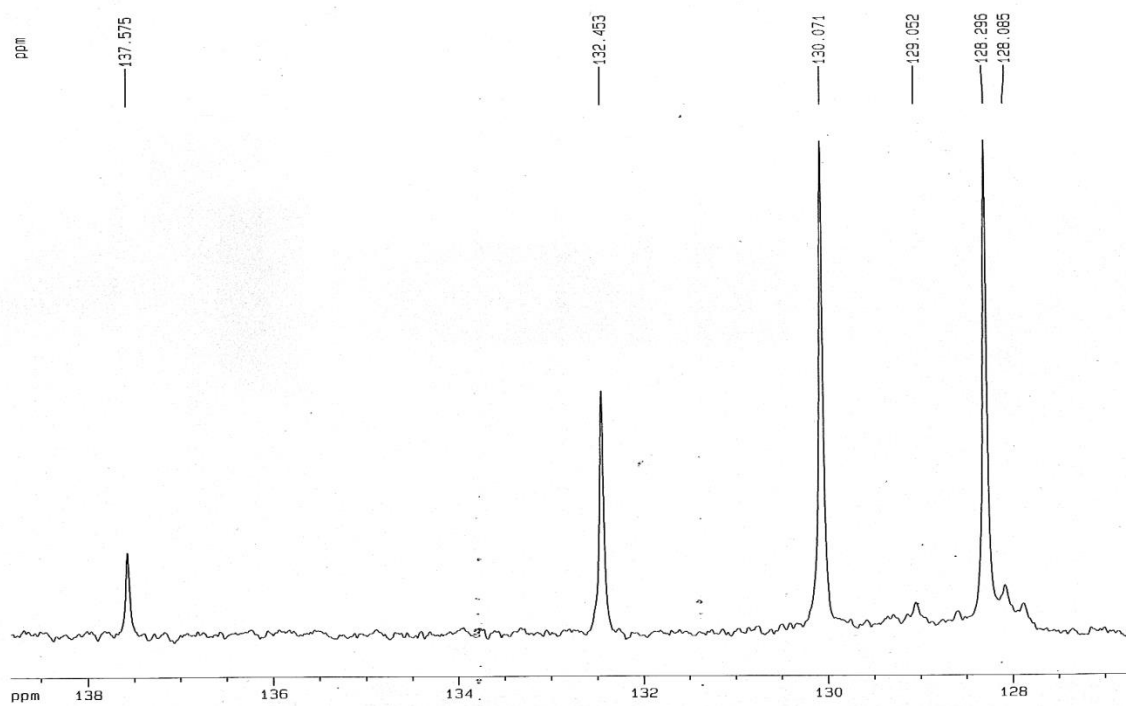
شکل ۷- طیف گسترده ^1H NMR ترکیب ۴



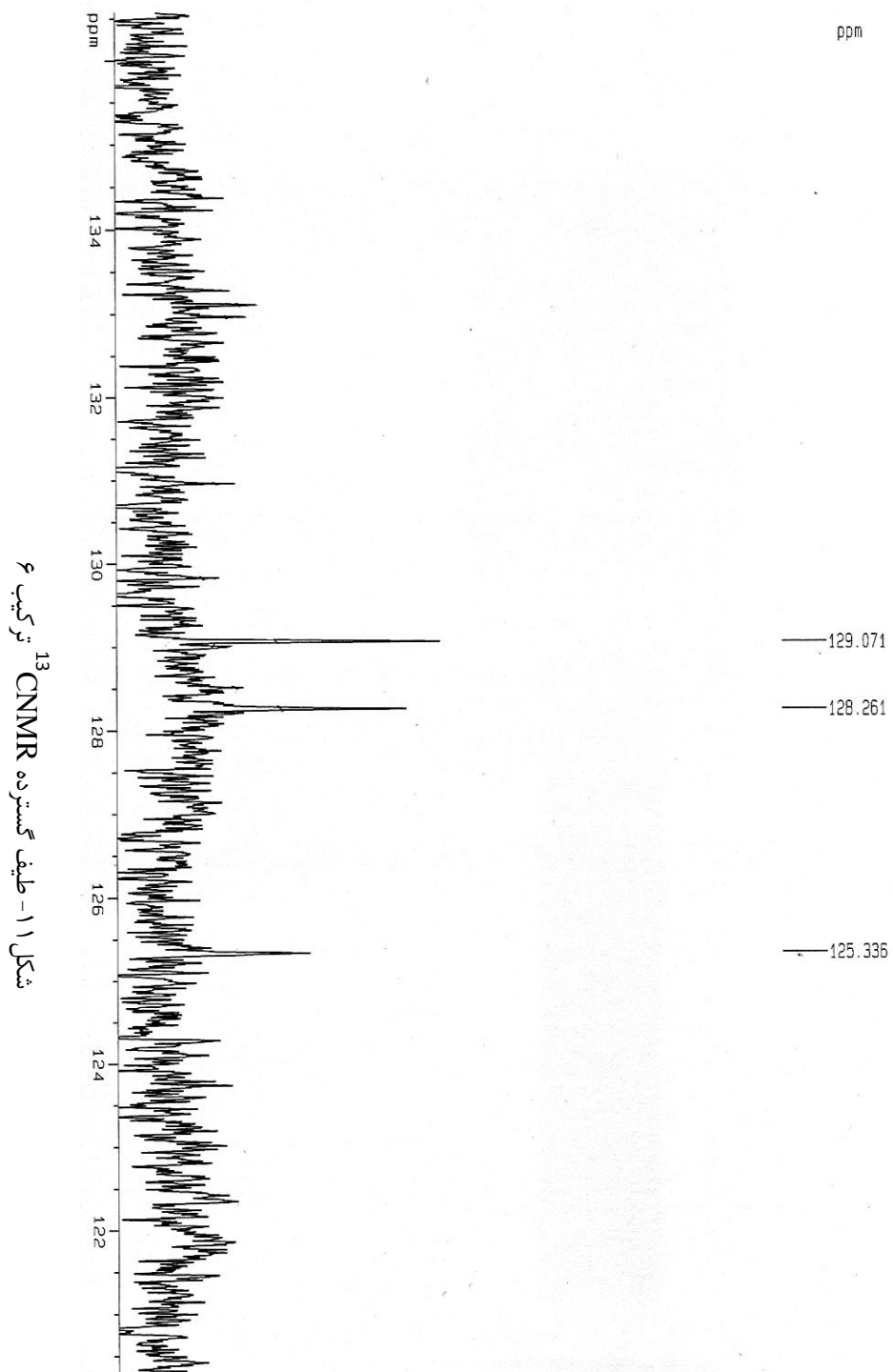
شکل ۸- طیف گسترده ^1H NMR ترکیب ۴



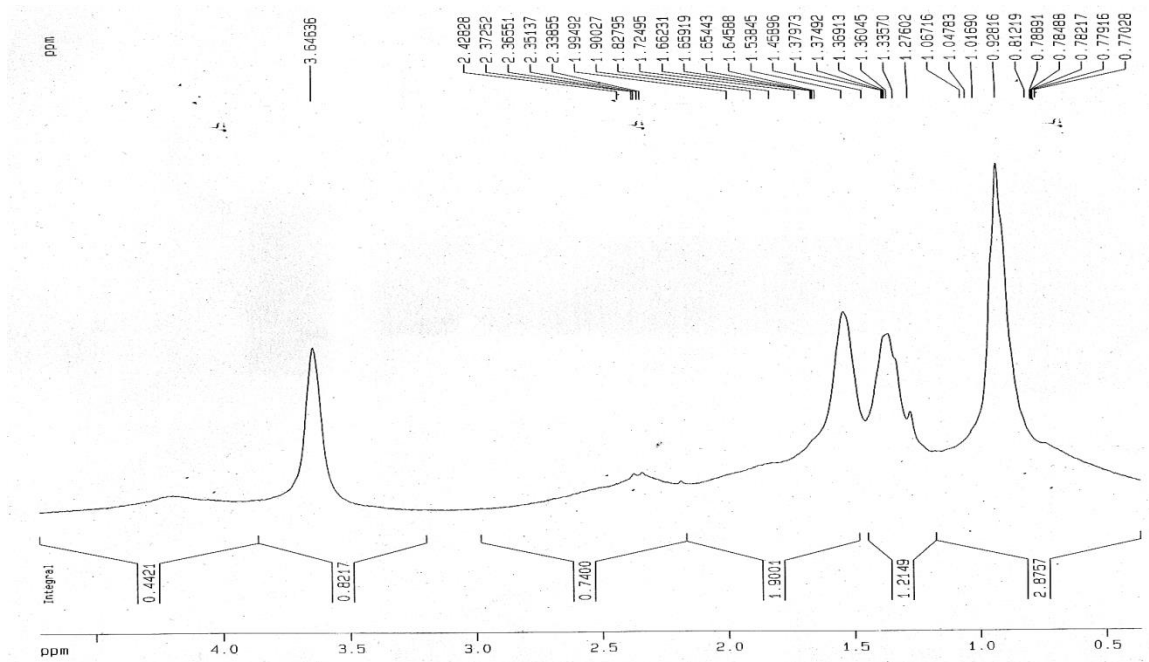
شکل ۹- طیف گسترده ^1H NMR ترکیب ۵



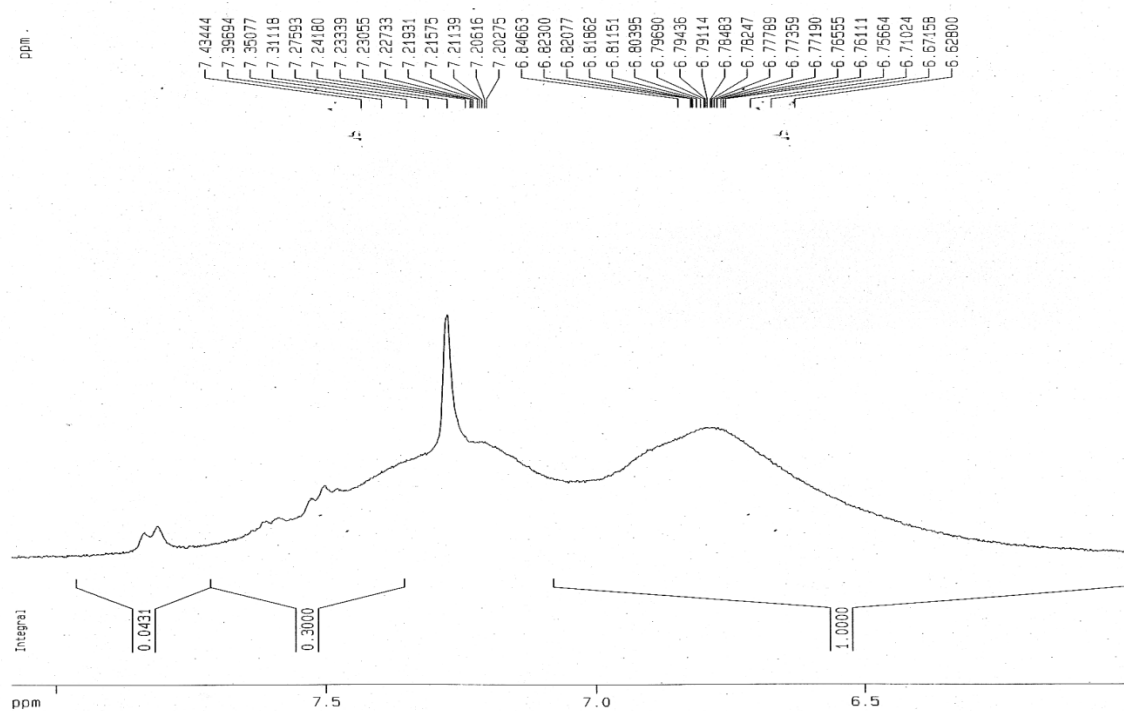
شکل ۱۰- طیف گسترده ^{13}C NMR ترکیب ۵



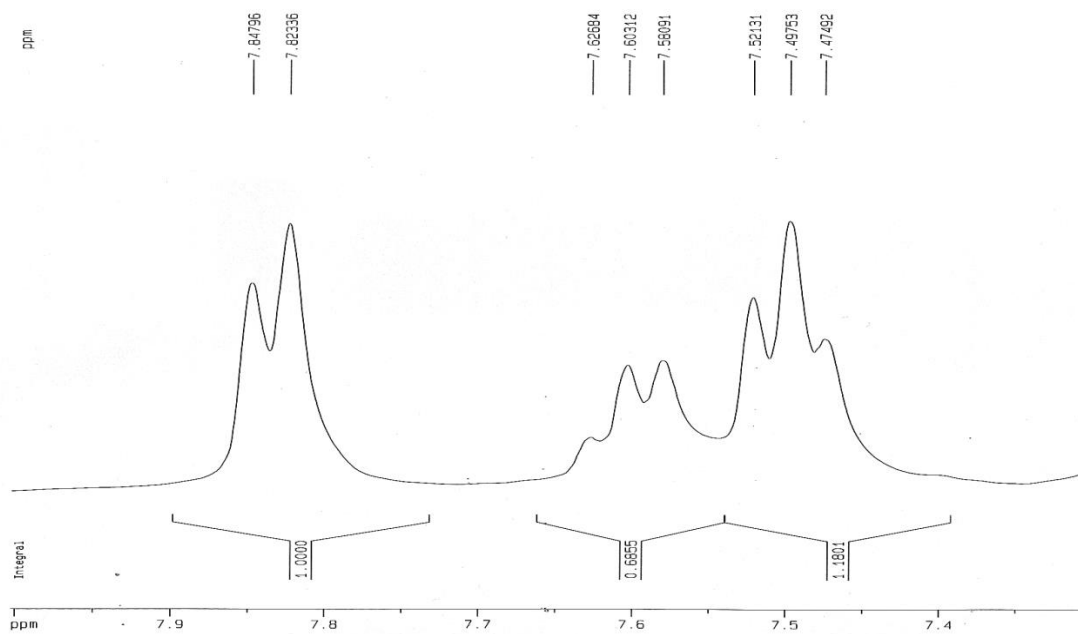
شکل ۱۱- طیف گسترده ^{13}C NMR ترکیب ۴



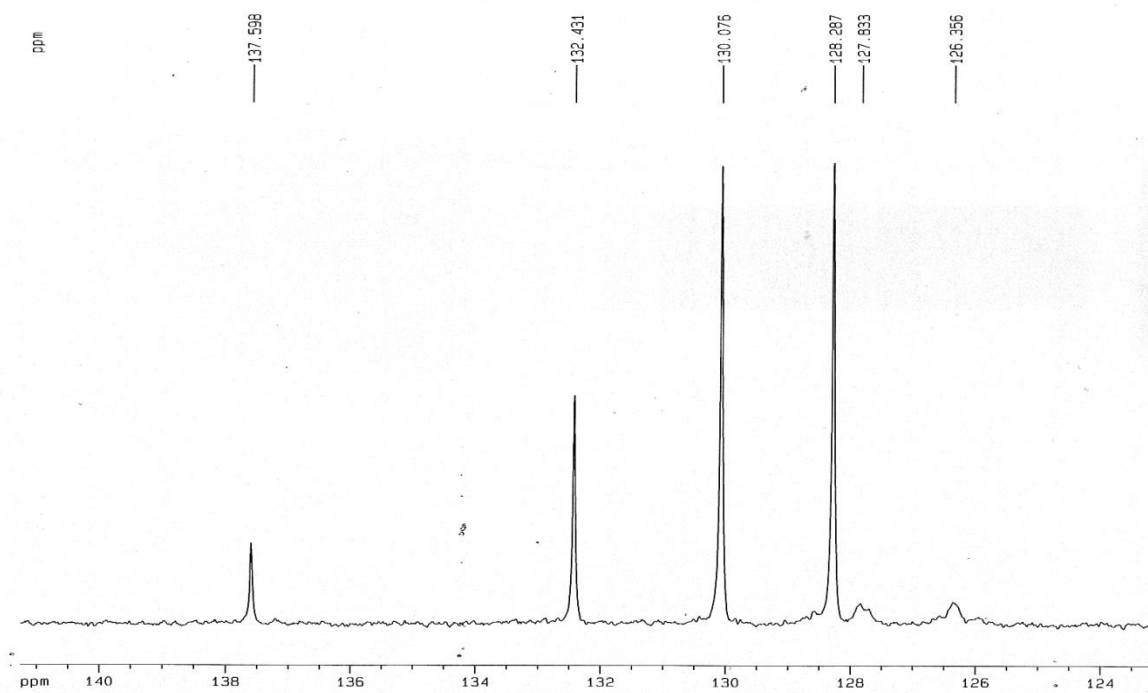
شکل ۱۲- طیف گسترده ^1H NMR ترکیب ۷



شکل ۱۳- طیف گسترده ^1H NMR ترکیب ۷



شکل ۱۴- طیف گسترده ^1H NMR ترکیب ۸



شکل ۱۵- طیف گسترده ^{13}C NMR ترکیب ۸

- [1] R. C. Mehrotra, A. Singh, and S. Sogani, *Chem. Rev.*, 1994, 94, 1643.
- [2] L. L. Hench, and J. K. West, *Chem. Rev.*, 1990, 90, 33.
- [3] K. G. Caulton, and L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.*, 1990, 90, 969.
- [4] R. C. Mehrotra, *Chemtracts.*, 1990, 2, 359.
- [5] C. Sanchez and J. Livage, *newblock New J. Chem.*, 1990, 14, 513.
- [6] R. C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, 1954, 31, 85.
- [7] D. C. Bradley, *Chem. Rev.*, 1989, 89, 1317
- [8] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, J. D. Swanwick, and W. Wardlaw, *J. Chem.Soc.*, 1953, 2025.
- [9] K. Tadanga, T. Minami, N. Tohge, *Chem.Lett.*, 1994, 1507.
- [10] C. G. Barraclough, D. C. Bradley, J. Lewis, and I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* 1961, 2601. 7
- [11] H. E. Bryndza and W. Tam, *Chem. Rev.*, 1998, 88, 1163
- [12] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell and A. Singh, in *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals.*, Academic Press, 2001.
- [13] D.C. Bradley, in *Inorganic Polymers.*, Polymers (F.G.A. Stone and W.A.G. Graham, eds), p. 410, Academic Press, London, 1962. 8, 21
- [14] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, , *Prog. Solid State Chem.*, 1998, 18, 259.
- [15] D.C. Bradley, *Prog. Inorg. Chem.*, 1960, 2, 303.
- [16] R.C. Mehrotra, , *Inorg. Chim. Acta.*, 1967, 1, 99.
- [17] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.*, 1976, 9, 273.
- [18] D.P. Gaur, G. Srivastava, and R.C. Mehrotra, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1973, 398, 72.
- [19] R.C. Mehrotra and V.D. Gupta, *Indian J. Chem.*, 1967, 5, 643.
- [20] . D.P. Gaur, G. Srivastava, and R.C. Mehrotra, *J. Organomet. Chem.*, 1974, 65, 195.

- [21] R.C. Mehrotra and R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London,1983.
- [22] R.C. Mehrotra and R. Bohra, and D.P. Gaur, *Metal Diketones- and Allied Derivatives*, Academic Press, London,1978.
- [23] A.R. Siedle, in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, R.D. Gillard, and J.A. McCverty, eds), Vol. 2, 365, Pergamon Press, Oxford,1987.
- [24] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, and D.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London,1978.
- [25] .P. Tandon, *New Trends in the Chemistry of Schiff Base and Allied Derivatives*, Presidential Address, 74th Indian Science Congress, Bangalore,1987.
- [26] A. Singh, V.D. Gupta, G. Srivastava, and R.C. Mehrotra, *J. Organomet. Chem.*,1974, 64, 145.
- [27] . R.C. Mehrotra, A.K. Rai, A. Singh, and R. Bohra, *Inorg. Chim. Acta.*,1975,13,91.
- [28] R. C. Mehrotra, and A. Singh, *prog. Inorg. Chem.*, 1997, 46, 239.
- [29] C. Sanchez, and J. Livage, *New J. Chem.*, 1990, 14, 513.
- [30] D. C. Bradley, *Coord. Chem. Rev.*, 1967, 2, 299.
- [31] A. Singh, C. K. Sharma, A. K. Rai, V. D. Gupta, and R. C. Mehrotra, *J. Chem.Soc. A.*, 1971, 2440
- [32] W. J. Evans, M. A. Greci, and J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 5221.
- [33] D. C. Bradely, M. A. Saad, and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 2002, 1954.
- [34] R. Choukroun, A. Dia, and D. Gervais, *Inorg. Chim. Acta.*, 1979, 34, 2011.
- [35] E. P. Kovsman, S. I. Andruserva, L. I. Solov jeva, *J. Sol-Gel Sic. and Tech.*,1994, 2, 61.
- [36] I. Shiihava, W. T. Schwarts Jr, H. W. Post, *Chem. Rev.*, 1961, 1, 61.
- [37] N. W. Mitzel, S. Parsons, A. J. Blake, and D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc.*,1996, 2089.
- [38] R. C. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 2266.
- [39] R. H. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 2673.
- [40] R. C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, 1953, 30, 585.

- [41] N. Sepanj, M. Sc Thesis, Shahid Beheshti University of Tehran, Tehran, Iran, 2002.
- [42] W. J. Power and G. A. Ozin, *adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1982, 23, 140.
- [43] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless and B. Royo, *Chem. Commun.*, 1990, 141.
- [44] D. C. Bradley, *preparative Inorganic Reactions*, 1965, 169.
- [45] R. C. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1967, 1, 99.
- [46] D. C. Bradley, *prog. Inorg. Chem.*, 1960, 2, 303.
- [47] R. C. Mehrotra and A. Singh, *Prog. Inorg. Chem.*, 1997, 46, 239.
- [48] M. Valet and D. M. Hoffman, *Chem. Matter.*, 2001, 13, 2135.
- [49] L. G. Habert- Pfalzgrat, *New J. Chem.*, 1987, 11, 663.
- [50] D. C. Bradley, *Chem. Rev.*, 1989, 89, 1317.
- [51] P. Obrien, in *Inorganic Material S. D. W. Bruce and D. O hare (eds), Ch. 9, John Wiley Sons 1992. Chem. Rev.*, 1989, 89, 1317.
- [52] R. C. Mehrotra, and A. Singh, *prog. Inorg. Chem.*, 1997, 46, 239.
- [53] S. S. Tandon, L. K. Thompson, J. N. Bridson, V. Mckee, and A. J. Downard, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 4635.
- [54] M. J. Granns, B. F. Hoskins, and R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem., Commun.*, 1990, 1644.
- [55] K. S. Mazdivasni, C. T. Lynch, and J. S. Smith, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 342.
- [56] H. Schmidbaur, O. Kumberger, and K. Riede, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 3101.
- [57] D.C. Bradley, *Coord. Chem. Rev.*, 1967, 2, 299.
- [58] D.C. Bradley, B. N. Chakravarti and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2381.
- [59] M. Shibasaki, H. Sasai, and T. Aria, *Angew. Chem., Int Ed. Engl.*, 1997, 36, 1236.
- [60] R. C. Mehrotra, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1988, 121, 81.
- [61] Vogel A. I. (1978), "*Text book of practical organic chemistry*", 4th edition, Longman, New York, London, 218.
- [62] M. Mirzaee, Ph.D. Thesis, Shahid Beheshti University of Tehran, Tehran, Iran, 2006.

[۶۳] پاپویدا، لیمن ک، کوپیزج، (۱۳۷۹)، "نگرشی بر طیف سنجی"، موثق ب، انتشارات علمی فنی، تهران.

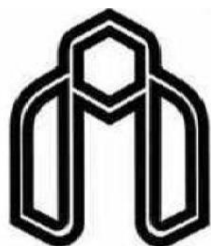
[64] W. Pribsch. and D. Rehder, *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 3013.

[63] M. Faghani, M. Sc. Thesis, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran, 2011.

[64] R. Doosti, M. Sc. Thesis, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran, 2011.

Abstract

Metal Alkoxides with general formula of $M(OR)_n$, are derivatives of alcohols or metal hydroxides. Metal alkoxides are so reactive because of the polar metal-oxygen bond and reduction of their reactivity with chelating ligands are subject of desire and interest. In this research, $VO(OiPr)_3$, $Ti(OEt)_4$ and $Zr(OnBu)_4$ were stabilized by 2-hydroxy-1-naphthaldoxime, 2-hydroxy acetophenon oxime, acetophenon oxime and methanon diphenyl oxime. All stabilized alkoxides were characterized by 1H , ^{13}C NMR and IR spectroscopy and according to these analysis, some structures have been proposed for them.



Shahrood University Of Technology
Faculty of Chemistry

**Preparation and Characterization of Some
V, Zr & Ti
Alkoxide Complexes with Oxime Ligands**

Mina Arefian

Supervisor:

Dr.Mahdi Mirzaee

Advisor:

Dr. M. H. Alizadeh

September2011