

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی (گرایش معدنی)

تحت عنوان:

سنتز و شناسایی تعدادی از کمپلکس‌های فلزات سنگین، تیتانیم (IV)،

زیرکونیم (IV) و هافنیم (IV) با α -کتو و دی‌کتوایلیدها

استاد راهنما:

پروفسور سید جواد صابونچی

استاد مشاور:

دکتر صادق صالح‌زاده

۱۳۸۸/۱۰/۲۰

پژوهشگر:

فائقه حسینی فشمی

تایید شده است
تایید شده است

تابستان ۸۸

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب پایان نامه در مجلات، کنفرانس ها و یا سخنرانی ها باید نام دانشگاه بوعلی سینا (استاد یا اساتید راهنمای پایان نامه) و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود، در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

عنوان :

سنتر و شناسایی تعدادی از کمپلکس‌های فلزات سنگین، تیتانیوم (IV)، زیرکونیم (IV) و هافنیم (IV) با α -کتو و دی کتوایلیدها

استاد راهنما:

پروفسور سید جواد صابونچی

استاد مشاور:

صادق صالح زاده

توسط:

فائقه حسینی فشمی

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱- استاد راهنما: پروفسور سید جواد صابونچی (رئیس کمیته) - استاد شیمی معدنی

۲- استاد مشاور: دکتر صادق صالح زاده - دانشیار شیمی معدنی

۳- استاد مدعو: پروفسور حسن کی پور - استاد شیمی معدنی

۴- استاد مدعو: پروفسور اردشیر خزائی - استاد شیمی آلی



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی
جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد
فائده حسینی فشمی
در رشته شیمی (گرایش معدنی)

عنوان:

سنتز و شناسایی تعدادی از کمپلکس‌های فلزات سنگین، تیتانیم (IV)، زیرکونیم (IV) و هافنیم (IV) با α -کتو و دی کتوآلیله‌ها

به ارزش ۸ واحد در روز یکشنبه ۱۴/۴/۸۸ ساعت ۱۴ در محل آمفی تئاتر ۲
و با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و با نمره ۱۹/۸۴ درجه عالی
به تصویب رسید.

کمیته ارزیابی پایان نامه:

- ۱- استاد راهنما: پروفسور سید جواد صابونچی (رئیس کمیته) استاد شیمی معدنی
- ۲- استاد مشاور: دکتر صادق صالح زاده دانشیار شیمی معدنی
- ۳- استاد مدعو: پروفسور حسن کی پور استاد شیمی معدنی
- ۴- استاد مدعو: پروفسور اردشیر خزائی استاد شیمی آلی

تقدیم به

پدر، خورشید و مهر زندگانیم

و مادرم، فرشته مهربانی

الهی! مالدکن تا دانش انکم، نه زردبانی باشد برای فزونی تکبر و غرور، نه حلقه‌ای برای اسارت و نه دستبندی برای تجارت، بلکه گامی باشد برای تجلیل از تو و متعالی ساختن زندگی خود و دیگران.

باساس از استاد راهنمای عزیزم، جناب آقای پروفور صابونچی، که همواره با حمایت‌های علمی و معنوی و مساعدت‌های بی‌دریغ خویش انجام این مهم را برای من امکان پذیر ساخته‌اند.

سپاس فراوان دارم از استاد مشاور عزیزم جناب آقای دکتر صالح زاده که دانشه‌ایشان را بی‌دریغ در اختیارم گذاشتند. از استادان گرامی، پروفور حسن کی پور و پروفور اردشیر خزانلی که زحمت قرأت و داوری این پایان نامه را پذیرفتند صمیمانه سپاسگزارم. بانگشکر از پدرم، که اگر یاری دستان پر توان و گام‌های استوارش نبود، در هزاران راه زندگی ره‌گم کرده‌ای می‌ش بودم و اگر اینک بر بام ایستاده‌ام، چهره‌ام روشن از روشنائی اوست.

بانگشکر از مادرم، که سرچشمه هر چه پایی، خلوص، از خودگذشتگی و عشق رادر وجود نازنین ایشان می‌جویم. باسپاس از خواهران عزیز و برادر مهربانم که همواره شادی و بخشش محطات زندگی‌م بوده‌اند و محبت و صفایشان امید را در من زنده نگاه می‌دارد. همچنین از جناب آقای دکتر صابان ناینده محترم تحصیلات تکلیفی در جلد دفاعیه صمیمانه سپاسگزارم. سپاس فراوان دارم از دکتر عزیزبان ریاست محترم دانشکده شیمی و سرکار خانم دکتر درگیان به پاس زحمات زیادی که در این مدت تحمل شدند. همچنین از آقایان، زبردیان، مصفا، سجادی و چارودولی و خانم هارنجبران و قاضی صمیمانه سپاسگزارم. از تمامی دوستان عزیزم در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شیمی آلی، شیمی فیزیک، شیمی تجزیه، شیمی کاربردی به ویژه آزمایشگاه‌های تحقیقاتی معدنی که همواره یاریم نمودند صمیمانه سپاسگزار می‌نمایم.

و در نهایت سپاس از هریاری دهنده‌ای که وسعت بهرامی اش حق به قدر محظای مرا به پاسی ابدی موقوف نمود.

فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

۱-۱- ایلید	۲
۲-۱- آسیل ایلیدها	۲
۳-۱- روش‌های تهیه ایلیدهای فسفردار	۵
۱-۳-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها از واکنش آلکیل هالیدها	۵
۲-۳-۱- تهیه فسفونیم ایلید با استفاده از کاربین	۶
۳-۳-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها با افزایش به بنزاین	۶
۴-۳-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها به کمک فسفین آزین‌ها	۷
۵-۳-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها از طریق افزایش به اولفین‌ها و آلکین‌ها	۷
۶-۳-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها با استفاده از واکنش تری‌فنیل فسفین، دی‌متیل استیلن	
دی‌کربوکسیلات و آمیدها	۸
۴-۱- اهمیت مطالعه کمپلکس‌های آسیل ایلید	۱۰
۵-۱- روش‌های اتصال ایلیدهای پایدار کربونیلی با فلزهای واسطه	۱۱
۱-۵-۱- اتصال از طریق کربن متین:	۱۳
۱-۱-۵-۱- کوئوردینه شدن با فلزات نیکل، مولیبدن و تنگستن	۱۳
۲-۱-۵-۱- کوئوردینه شدن با فلزات طلا و نقره	۱۴
۳-۱-۵-۱- کوئوردینه شدن با فلزات رودیم و روتینم	۱۵
۴-۱-۵-۱- کوئوردینه شدن با فلزات آهن، جیوه و کبالت	۱۶
۵-۱-۵-۱- کوئوردینه شدن با فلزات پلاتین و پالادیم	۱۸
الف) اتصال از طریق کربن ایلید	۱۸
ب) ارتوفلزدار شدن	۲۰

۲۳ (ج) سیستم‌های کی‌لیت دهنده
۲۶ ۱-۵-۲- اتصال از طریق اکسیژن کربونیل
۳۰ ۱-۵-۳- اتصال یونی بین نمک‌های فسفونیم حاصل از ایلیدها و نمک‌های فلزی
۳۱ ۱-۶-۶- مروری بر واکنش‌های تیتانیم، زیرکونیم و هافنیم
۳۳ ۱-۷-۷- آسیلاسیون ایلیدها
۳۵ ۱-۸-۸- تشکیل کلاستر

فصل دوم: کارهای تجربی

۳۸ ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها
۳۸ ۲-۲- سنتز کمپلکس‌های پاراکلروفنیل متیلن تری فنیل فسفوران
۳۸ ۲-۲-۱- سنتز کمپلکس $[C_{26}H_{21}ClOP]_2[Zr_2Cl_{10}]$
۳۹ ۲-۲-۲- سنتز کمپلکس $[C_{26}H_{21}ClOP]_2[Ti_2Cl_{10}]$
۴۰ ۲-۲-۳- سنتز کمپلکس $[C_{26}H_{21}ClOP]_2[Hf_2Cl_{10}]$
۴۰ ۲-۳-۳- سنتز کمپلکس‌های پاراکلروفنیل متیلن تری پارا تولیل فسفوران
۴۰ ۲-۳-۱- سنتز کمپلکس $[C_{29}H_{27}ClOP]_2[Zr_2Cl_{10}]$
۴۱ ۲-۳-۲- سنتز کمپلکس $[C_{29}H_{27}ClOP]_2[Ti_2Cl_{10}]$
۴۲ ۲-۳-۳- سنتز کمپلکس $[C_{29}H_{27}ClOP]_2[Hf_2Cl_{10}]$
۴۲ ۲-۴-۴- آسیلاسیون ایلیدها
۴۲ ۲-۴-۱- سنتز لیگاند $[Ph_3PC(COCH_3)COC_6H_4-Cl]$
۴۳ ۲-۴-۲- سنتز لیگاند $[(p-tolyl)_3PC(COCH_3)COC_6H_4-Cl]$
۴۴ ۲-۴-۳- سنتز لیگاند $[(p-tolyl)_3PC(COCH_3)COC_6H_4-OMe]$
۴۴ ۲-۴-۴- سنتز لیگاند $[Ph_3PC(COCH_3)_2]$
۴۵ ۲-۵-۵- سنتز کمپلکس $[Ph_3PC(COCH_3)_2]_2ZrCl_4$

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۴۷	۱-۳- مقدمه:	۴۷
۴۹	۲-۳- سنتز کمپلکس‌های پاراکلروفنیل متیلن تری فنیل فسفوران	۴۹
۴۹	۱-۲-۳- سنتز کمپلکس (A) $[C_{26}H_{21}ClOP]_2 [Zr_2Cl_{10}]$	۴۹
۵۱	۲-۲-۳- سنتز کمپلکس (B) $[C_{26}H_{21}ClOP]_2 [Ti_2Cl_{10}]$	۵۱
۵۴	۳-۲-۳- سنتز کمپلکس (C) $[C_{26}H_{21}ClOP]_2 [Hf_2Cl_{10}]$	۵۴
۵۶	۳-۳- سنتز کمپلکس‌های پاراکلروفنیل متیلن تری پارا تولیل فسفوران	۵۶
۵۶	۱-۳-۳- سنتز کمپلکس (D) $[C_{29}H_{27}ClOP]_2 [Zr_2Cl_{10}]$	۵۶
۵۹	۲-۳-۳- سنتز کمپلکس (E) $[C_{29}H_{27}ClOP]_2 [Ti_2Cl_{10}]$	۵۹
۶۱	۳-۳-۳- سنتز کمپلکس (F) $[C_{29}H_{27}ClOP]_2 [Hf_2Cl_{10}]$	۶۱
۶۴	۴-۳- آسیلاسیون ایلیدها	۶۴
۶۴	۱-۴-۳- سنتز لیگاند (G) $[Ph_3PC(COCH_3)COC_6H_4-Cl]$	۶۴
۶۶	۲-۴-۳- سنتز لیگاند (H) $[(p\text{-tolyl})_3PC(COCH_3)COC_6H_4-Cl]$	۶۶
۷۱	۳-۴-۳- سنتز لیگاند (I) $[(p\text{-tolyl})_3PC(COCH_3)COC_6H_4-OMe]$	۷۱
۷۳	۴-۴-۳- سنتز لیگاند (J) $[Ph_3PC(COCH_3)_2]$	۷۳
۷۶	۵-۳- سنتز کمپلکس (K) $[Ph_3PC(COCH_3)_2]_2ZrCl_4$	۷۶
۷۸	۶-۳- بحث و بررسی نتایج	۷۸

پیوست

منابع

چکیده انگلیسی

جدول (۱-۱) - مقایسه فرکانس کششی گروه کربونیل ایلیدها با ترکیبات کربونیل دار متناظر....	۴
جدول (۲-۱) - داده های ^{31}P NMR دو ایلید پایدار شده و نمک فسفونیم مربوطه	۴
جدول (۳-۱) - عدد موجی $\text{C}=\text{O}$ در ایلید و کمپلکس های رودیم آن	۱۵
جدول (۴-۱) - داده های ^1H NMR و ^{31}P NMR رودیم و روتنیم	۱۶
جدول (۱-۳) - آنالیز عنصری ترکیب A.....	۴۹
جدول (۲-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب A در حلال DMSO در دمای 25°C	۵۰
جدول (۳-۳) - داده های ^{13}C NMR ترکیب A در حلال DMSO در دمای 25°C	۵۱
جدول (۴-۳) - آنالیز عنصری ترکیب B.....	۵۲
جدول (۵-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب B در حلال DMSO در دمای 25°C	۵۲
جدول (۶-۳) - داده های ^{13}C NMR ترکیب B در حلال DMSO در دمای 25°C	۵۳
جدول (۷-۳) - آنالیز عنصری ترکیب C.....	۵۴
جدول (۸-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب C در حلال DMSO در دمای 25°C	۵۵
جدول (۹-۳) - داده های ^{13}C NMR ترکیب C در حلال DMSO در دمای 25°C	۵۶
جدول (۱۰-۳) - آنالیز عنصری ترکیب D.....	۵۷
جدول (۱۱-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب D در حلال DMSO در دمای 25°C	۵۷
جدول (۱۲-۳) - داده های ^{13}C NMR ترکیب D در حلال DMSO در دمای 25°C	۵۸
جدول (۱۳-۳) - آنالیز عنصری ترکیب E.....	۵۹
جدول (۱۴-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب E در حلال DMSO در دمای 25°C	۶۰
جدول (۱۵-۳) - داده های ^{13}C NMR ترکیب E در حلال DMSO در دمای 25°C	۶۱
جدول (۱۶-۳) - آنالیز عنصری ترکیب F.....	۶۲
جدول (۱۷-۳) - داده های ^1H NMR ترکیب F در حلال DMSO در دمای 25°C	۶۲

جدول (۳-۱۸) - داده‌های ^{13}C NMR ترکیب F در حلال DMSO در دمای 25°C	۶۳
جدول (۳-۱۹) - آنالیز عنصری ترکیب G.....	۶۴
جدول (۳-۲۰) - داده‌های ^1H NMR ترکیب G در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۶۵
جدول (۳-۲۱) - داده‌های ^{13}C NMR ترکیب G در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۶۶
جدول (۳-۲۲) - آنالیز عنصری ترکیب H.....	۶۷
جدول (۳-۲۳) - داده‌های ^1H NMR ترکیب H در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۶۷
جدول (۳-۲۴) - داده‌های ^{13}C NMR ترکیب H در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۶۸
جدول (۳-۲۵) - داده کریستال و پالایش ساختار ترکیب H.....	۶۹
جدول (۳-۲۶) - طول پیوند (\AA) و زاویه پیوند ($^\circ$) ترکیب H.....	۷۰
جدول (۳-۲۷) - آنالیز عنصری ترکیب I.....	۷۱
جدول (۳-۲۸) - داده‌های ^1H NMR ترکیب I در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۷۲
جدول (۳-۲۹) - داده‌های ^{13}C NMR ترکیب I در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۷۳
جدول (۳-۳۰) - آنالیز عنصری ترکیب J.....	۷۴
جدول (۳-۳۱) - داده‌های ^1H NMR ترکیب J در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۷۴
جدول (۳-۳۲) - داده‌های ^{13}C NMR ترکیب J در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۷۵
جدول (۳-۳۳) - آنالیز عنصری ترکیب K.....	۷۶
جدول (۳-۳۴) - داده‌های ^1H NMR ترکیب K در حلال CD_3OD در دمای 25°C	۷۷
جدول (۳-۳۵) - داده‌های ^{13}C NMR ترکیب K در حلال CD_3OD در دمای 25°C	۷۸

- شکل (۱-۱)- مشارکت ساختارهای یونی آسیل ایلیدها از روی داده‌های گشتاور دوقطبی ۴
- شکل (۲-۱)- کئوردینه شدن کربن ایلید به فلز ۱۱
- شکل (۳-۱)- کئوردینه شدن کربن به همراه ارتو فلزدار شدن ۱۲
- شکل (۴-۱)- کئوردینه شدن اکسیژن ایلید به فلز ۱۲
- شکل (۵-۱)- اتصال یونی بین نمک‌های فسفونیم و نمک‌های فلزی ۱۲
- شکل (۶-۱)- کئوردینه شدن کربن به همراه تشکیل پل بین دو هسته فلز ۱۲
- شکل (۷-۱)- ساختار کمپلکس‌های طلا و نقره ۱۴
- شکل (۸-۱)- برهم کنش هترو اتم ایلید با هالوژن‌ها ۲۳
- شکل (۹-۱)- ساختار کریستال $TiCl_4(BPPY-O)(THF)$ ۲۸
- شکل (۱۰-۱)- ساختار کریستال زیرکونیم و هافنیم با دی متیل سولفوکسید ۳۲
- شکل (۱-۳)- شمای کلی واکنش ۴۸
- شکل (۲-۳)- ساختار پیشنهادی ترکیب A ۴۹
- شکل (۳-۳)- ساختار پیشنهادی ترکیب B ۵۲
- شکل (۴-۳)- ساختار پیشنهادی ترکیب C ۵۴
- شکل (۵-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب D ۵۷
- شکل (۶-۳)- ساختار پیشنهادی ترکیب E ۵۹
- شکل (۷-۳)- ساختار پیشنهادی ترکیب F ۶۲
- شکل (۸-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب G ۶۴
- شکل (۹-۳)- ساختار پیشنهادی ترکیب H ۶۷
- شکل (۱۰-۳)- ساختار کریستال ترکیب H ۷۰
- شکل (۱۱-۳)- ساختار پیشنهادی ترکیب I ۷۱
- شکل (۱۲-۳)- ساختار پیشنهادی ترکیب J ۷۴
- شکل (۱۳-۳)- ساختار پیشنهادی ترکیب K ۷۶

طیف (۱) - طیف FT-IR ترکیب (A)	۸۰
طیف (۲) - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (A) در حلال DMSO-d_6	۸۰
طیف (۳) - طیف $^{31}\text{P NMR}$ ترکیب (A) در حلال DMSO-d_6	۸۱
طیف (۴) - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (A) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۱
طیف (۵) - طیف FT-IR ترکیب (B)	۸۱
طیف (۶) - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (B) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۲
طیف (۷) - طیف $^{31}\text{P NMR}$ ترکیب (B) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۳
طیف (۸) - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (B) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۳
طیف (۹) - طیف FT-IR ترکیب (C)	۸۴
طیف (۱۰) - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (C) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۴
طیف (۱۱) - طیف $^{31}\text{P NMR}$ ترکیب (C) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۵
طیف (۱۲) - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (C) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۵
طیف (۱۳) - طیف FT-IR ترکیب (D)	۸۶
طیف (۱۴) - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (D) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۶
طیف (۱۵) - طیف $^{31}\text{P NMR}$ ترکیب (D) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۷
طیف (۱۶) - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (D) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۷
طیف (۱۷) - طیف FT-IR ترکیب (E)	۸۸
طیف (۱۸) - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (E) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۸
طیف (۱۹) - طیف $^{31}\text{P NMR}$ ترکیب (E) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۹
طیف (۲۰) - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (E) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۸۹
طیف (۲۱) - طیف FT-IR ترکیب (F)	۹۰
طیف (۲۲) - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (F) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۹۰

طیف (۲۳) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (F) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۹۱
طیف (۲۴) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (F) در حلال DMSO-d_6 در دمای 25°C	۹۱
طیف (۲۵) - طیف FT-IR ترکیب (G)	۹۲
طیف (۲۶) - طیف ^1H NMR ترکیب (G) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۹۲
طیف (۲۷) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (G) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۹۳
طیف (۲۸) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (G) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۹۳
طیف (۲۹) - FT-IR ترکیب (H)	۹۴
طیف (۳۰) - طیف ^1H NMR ترکیب (H) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۹۴
طیف (۳۱) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (H) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۹۵
طیف (۳۲) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (H) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۹۵
طیف (۳۳) - طیف FT-IR ترکیب (I)	۹۶
طیف (۳۴) - طیف ^1H NMR ترکیب (I) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۹۶
طیف (۳۵) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (I) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۹۷
طیف (۳۶) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (I) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۹۷
طیف (۳۷) - طیف FT-IR ترکیب (J)	۹۸
طیف (۳۸) - طیف ^1H NMR ترکیب (J) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۹۸
طیف (۳۹) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (J) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۹۹
طیف (۴۰) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (J) در حلال CDCl_3 در دمای 25°C	۹۹
طیف (۴۱) - طیف FT-IR ترکیب (K)	۱۰۰
طیف (۴۲) - طیف ^1H NMR ترکیب (K) در حلال CD_3OD در دمای 25°C	۱۰۰
طیف (۴۳) - طیف ^{31}P NMR ترکیب (K) در حلال CD_3OD در دمای 25°C	۱۰۱
طیف (۴۴) - طیف ^{13}C NMR ترکیب (K) در حلال CD_3OD در دمای 25°C	۱۰۱

مقدمه

ایلیدهای فسفردار، کربانیون‌های پایدار هستند که در آنها گروه فسفونیم به طور مستقیم به کربن آنیونی وصل شده است و به صورت (آلکیل، آریل، $R, R', R'' = H$) $R_3P=CR'R''$ می‌باشند. هر قدر ایلید از طریق کربانیون پایدارتر شود، فعالیت آن کمتر خواهد شد. فسفونیم ایلیدها اغلب رنگین هستند و گشتاور دو قطبی برخی از آنها دلیل بر دو قطبی بودن آنهاست. از طرفی رفتار انحلال پذیری آنها مشابه ترکیبات کووالان می‌باشد. ایلیدها معمولاً در حلال‌های آلی مانند اتر، بنزن و کلروفرم محلول بوده ولی در آب نامحلول می‌باشند.

α -استیل ایلیدها به صورت (آلکیل، آریل، $R, R' = H$) $R_3P=C(COCH_3)COR'$ می‌باشند. این ترکیبات که به منظور گسترش واکنشگرها سنتز شده بودند یک اکسیژن اضافی برای کئوردیناسیون دارند و می‌توانند در شرایط متفاوت به طرق مختلف به فلز کئوردینه شوند.

در این پروژه هدف تهیه کمپلکس‌های تیتانیم (IV)، زیرکونیم (IV) و هافنیم (IV) با α -کتو ایلیدها و لیگاندهای جدید فسفردار، α -استیل-پارا کلرو فنیل متیلن تری فنیل فسفوران، α -استیل-پارا کلرو فنیل متیلن تری پارا تولیل فسفوران، α -استیل-پارا متوکسی فنیل متیلن تری پارا تولیل فسفوران و کمپلکس زیرکونیم (IV) با α, α -دی استیل متیلن تری فنیل فسفوران می‌باشد. لیگاندهای مذکور طی یک مرحله از α -کتو ایلید و انیدرید استیک سنتز شدند.

برای بررسی واکنش‌های انجام شده از تکنیک طیف‌سنجی IR، NMR و میکروآنالیز استفاده

گردید.

این پایان نامه از سه فصل تشکیل شده است:

فصل اول، در مورد ایلیدها و آسیل ایلیدها، فعالیت و واکنش‌دهی آسیل ایلیدها و نوع اتصال آنها به فلزات واسطه، معرفی ایلیدهای فسفردار، و مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه پروژه، واکنش‌های تیتانیم(IV)، زیرکونیم(IV) و هافنیم(IV) و آسیلاسیون ایلیدها و اتصال دی کتو ایلیدها به فلزات واسطه بحث شده است.

فصل دوم، در رابطه با کارهای تجربی شامل سنتز کمپلکس‌ها و لیگاندها بحث شده است.

فصل سوم، شامل بررسی طیف‌های $^{31}\text{P NMR}$ ، $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ ، FT-IR، و میکروآنالیز

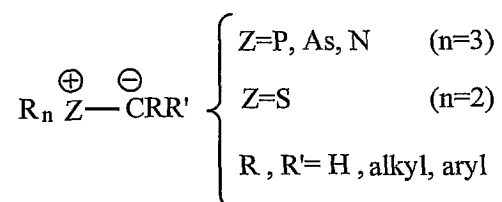
به دست آمده از ترکیبات سنتز شده و نتیجه‌گیری از این اطلاعات می‌باشد.

فصل اول:

مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

۱-۱- ایلید^۱

اصطلاح ایلید نخستین بار توسط ویتگ^۲ در سال ۱۹۴۴ در متون آلمانی به کار برده شد. ایلید به ترکیبی گفته می‌شود که در آن کربانیون به طور مستقیم به یک هترواتم (به جز کربن و هیدروژن) دارای بار مثبت، متصل باشد و حداقل در یکی از شکل‌های رزونانسی مولکول، بارهای مثبت و منفی به ترتیب به وسیله هترواتم و کربن حمل شود، ضمن اینکه قاعده هشت‌تایی هر اتم نیز کامل باشد.



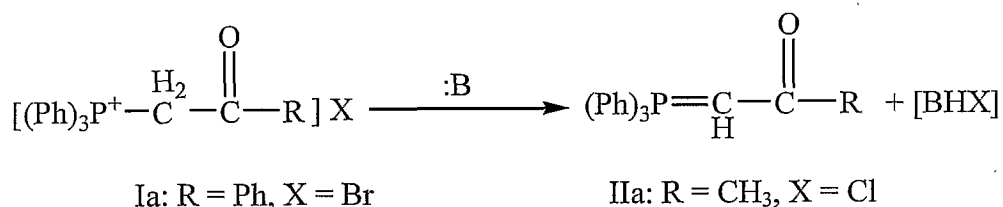
اگر Z اتم فسفر، آرسنیک، نیتروژن و یا گوگرد باشد، به ترتیب ایلیدهای فسفر، آرسنیک، نیتروژن و یا گوگرد را خواهیم داشت و از آنجایی که فسفر ایلیدها لیگاندهای برجسته‌ای می‌باشند، در زمینه‌های سنتزی، کاتالیکی و تئوری شیمی فلزات واسطه مورد توجه‌اند.

۱-۲- آسیل ایلیدها

با توجه به تعریف ایلید به نظر می‌رسد که ایلیدها با وجود خنثی بودن خصلت کربانیونی دارند و این خصلت تقریباً مسئول بیشتر واکنش‌های مورد مطالعه آن‌ها می‌باشد. پایداری ایلیدها به پایداری بارهای مثبت و منفی دو نیمه مولکول بستگی دارد و اگر چه پایداری بار مثبت حائز اهمیت است اما به طور عمده پایداری بار منفی در آن نقش دارد. از طرف دیگر، فعالیت ایلیدها با پایداری آنیون نسبت معکوس دارد به طوری که هر چه ایلید از طریق نامستقر بودن بار منفی پایدارتر شود فعالیت آن کم‌تر شده، این پدیده در واکنش‌های آلی به عنوان هسته‌خواه و در

1. ylide
2. Wittig

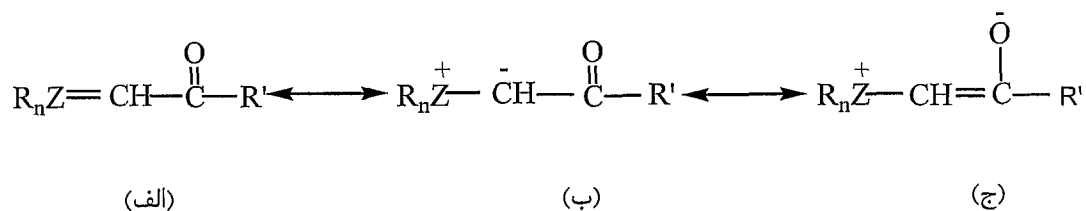
واکنش‌های آلی-فلزی به عنوان باز لوئیس به چشم می‌خورد. به عنوان مثال اگر چه $R_3P=CH_2$ با فلز کربونیل‌ها واکنش می‌دهد و محصولات جانشینی یا افزایشی را تولید می‌کند [۱]، اما آسیل ایلیدهای پایدار مانند $R_3PCHCOR$ چنین واکنشی را انجام نمی‌دهند [۲]. یکی از راه‌های پایدار کردن ایلیدها استفاده از گروه کربونیل در مجاورت کربن متیلن است. به همین ترتیب مایکل و کهلر^۱ در سال ۱۸۹۹ توانستند از محلول آبی یک باز بر روی نمک‌های هالید فسفونیم زیر آسیل ایلیدهای متناظر را سنتز کنند (واکنش ۱-۱) [۳].



واکنش (۱-۱)

اگر چه آن‌ها ایلیدهای فوق را به صورت ترکیب حلقوی با فسفر ۵ ظرفیتی نمایش دادند ولی در اثر کارهای بعدی کرونگ^۲ [۴] و ویتینگ [۵] شیمی ایلیدها آشکارتر و طیف IR آن‌ها با پیشنهاد ساختار مناسب تفسیر شد [طرح ۱-۱ (ب)].

در آسیل ایلیدها علاوه بر دو شکل رزونانسی متداول ایلن (الف) و ایلید (ب) شکل رزونانسی سومی به نام بتائینیک (ج) نیز وجود دارد (طرح ۱-۱) [۶،۷].



طرح (۱-۱)

1. Kohler
2. Krohnke