



دانشکده شیمی  
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
شیمی (گرایش معدنی)

تحت عنوان:

سنتز و شناسایی تعدادی از کمپلکس‌های فلزات سخت، تیتانیم (IV)،  
زیرکونیم (IV) و هافنیم (IV) با  $\alpha$ -کتو و دی‌کتوایلیدها

استاد راهنما:  
پروفسور سید جواد صابونچی

استاد مشاور:  
دکتر صادق صالح‌زاده

پژوهشگر:  
پریسا شهریاری

شهریور ۸۸

نام خانوادگی: شهریاری	نام: پریسا
عنوان پایان نامه: سنتز و شناسایی تعدادی از کمپلکس‌های فلزات سخت، تیتانیوم (IV)، زیرکونیوم (IV) و هافنیم (IV) با $\alpha$ -کتو و دی‌کتوایلیدها	
استاد راهنما: پروفسور سید جواد صابونچی استاد مشاور: دکتر صادق صالح زاده	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	گرایش: معدنی
دانشگاه: بوعلی سینا	دانشگاه: شیمی
تعداد صفحه: ۱۲۲	
واژه‌های کلیدی: زیرکونیوم، تیتانیوم، هافنیم، $\alpha$ -کتو ایلید، استیک انیدرید و دی‌کتوایلید	
چکیده: در این پروژه شش کمپلکس جدید از واکنش تیتانیوم (IV)، زیرکونیوم (IV) و هافنیم (IV) با پارانیتروفنیل متیلن تری فنیل فسفوران و پارانیتروفنیل متیلن تری پاراتولیل فسفوران سنتز و توسط $^1\text{H NMR}$ ، $^{31}\text{P NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ و آنالیز عنصری شناسایی گردیدند. همچنین سه لیگاند $\alpha$ -استیل $\alpha$ -پارانیتروفنیل متیلن تری فنیل فسفوران، $\alpha$ -استیل $\alpha$ -بنزوئیل متیلن تری پاراتولیل فسفوران و $\alpha$ -استیل $\alpha$ -بنزیل استات تری فنیل فسفوران و کمپلکس‌های تیتانیوم (IV) آن‌ها سنتز و توسط $^1\text{H NMR}$ ، $^{31}\text{P NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ ، طیف جرمی و آنالیز عنصری شناسایی گردیدند. لیگاندها و کمپلکس‌های حاصل عبارتند از:	
1) $[\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{OP}]_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$	7) $[(P\text{-tolyl})_3\text{PC}(\text{COCH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5]$
2) $[\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{OP}]_2[\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}]$	8) $[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{COCH}_3)\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]$
3) $[\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{OP}]_2[\text{Hf}_2\text{Cl}_{10}]$	9) $[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{COCH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph})]$
4) $[\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{OP}]_2[\text{Zr}_2\text{Cl}_{10}]$	10) $[\{\text{Ph}_3\text{PC}(\text{COCH}_3)\text{COC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\}\text{TiCl}_4]$
5) $[\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{OP}]_2[\text{Ti}_2\text{Cl}_{10}]$	11) $[\{(P\text{-tolyl})_3\text{PC}(\text{COCH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5\}\text{TiCl}_4]$
6) $[\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{OP}]_2[\text{Hf}_2\text{Cl}_{10}]$	12) $[\{\text{Ph}_3\text{PC}(\text{COMe})(\text{COOCH}_2\text{Ph})\}\text{TiCl}_4]$

## فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

- ۱-۱-۱- 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 ..... ۱۷
- ۵-۱-۵-۱- کوئوردینه شدن با فلزات پلاتین و پالادیم ..... ۱۸
- الف) اتصال از طریق کربن ایلید ..... ۱۸
- ب) ارتوفلزدار شدن ..... ۲۱

- ج) سیستم‌های کی‌لیت دهنده ..... ۲۳
- ۱-۵-۲- اتصال از طریق اکسیژن کربونیل ..... ۲۶
- ۱-۵-۳- اتصال یونی بین نمک‌های فسفونیم حاصل از ایلیدها و نمک‌های فلزی ..... ۳۰
- ۱-۶- مروری بر واکنش‌های لیگاندهای پارانیتروفنیل متیلن تری فنیل فسفوران و پارانیتروفنیل متیلن تری پاراتولیل فسفوران ..... ۳۱
- ۱-۶- مروری بر واکنش‌های تیتانیم، زیرکونیم و هافنیم ..... ۳۲
- ۱-۷- آسیلاسیون ایلیدها ..... ۳۴
- ۱-۸- تشکیل کلاستر ..... ۳۶

### فصل دوم: کارهای تجربی

- ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها ..... ۳۹
- ۲-۲- خشک کردن حلال‌ها ..... ۳۹
- ۲-۲-۱- خشک کردن کلروفرم ..... ۳۹
- ۲-۲-۲- خشک کردن استن ..... ۳۹
- ۲-۲-۳- خشک کردن دی‌اتیل‌اتر ..... ۴۰
- ۲-۲-۴- خشک کردن دی‌کلرومتان ..... ۴۰
- ۲-۲-۵- خشک کردن THF ..... ۴۰
- ۲-۳- سنتز لیگاندها ..... ۴۰
- ۲-۳-۱- پارانیتروفنیل متیلن تری فنیل فسفوران (Y<sub>1</sub>) ..... ۴۰
- ۲-۳-۲- پارانیتروفنیل متیلن تری پاراتولیل فسفوران (Y<sub>2</sub>) ..... ۴۱
- ۲-۳-۳- ایلید بنزوئیل متیلن تری پاراتولیل فسفوران (Y<sub>3</sub>) ..... ۴۲
- ۲-۳-۴- ایلید بنزیل استات تری فنیل فسفوران (Y<sub>4</sub>) ..... ۴۲
- ۲-۴۳- سنتز کمپلکس‌های پارانیتروفنیل متیلن تری فنیل فسفوران ..... ۴۳

- ۴۳..... [C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] سنتز کمپلکس ۱-۴-۲
- ۴۴..... [C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>[Ti<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] سنتز کمپلکس ۲-۴-۲
- ۴۴..... [C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>[Hf<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] سنتز کمپلکس ۳-۴-۲
- ۴۵..... پارانیتروفنیل متیلن تری پارا تولیل فسفوران سنتز کمپلکس های ۵-۲
- ۴۵..... [C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] سنتز کمپلکس ۱-۵-۲
- ۴۶..... [C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>[Ti<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] سنتز کمپلکس ۲-۵-۲
- ۴۶..... [C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>[Hf<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] سنتز کمپلکس ۳-۵-۲
- ۴۷..... آسیلاسیون ایلیدها ۶-۲
- ۴۷..... [(*P*-tolyl)<sub>3</sub>PC(COCH<sub>3</sub>)COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] سنتز لیگاند ۱-۶-۲
- ۴۸..... [Ph<sub>3</sub>PC(COCH<sub>3</sub>)COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>] سنتز لیگاند ۲-۶-۲
- ۴۸..... [Ph<sub>3</sub>PC(COCH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)] سنتز لیگاند ۳-۶-۲
- ۴۹..... سنتز کمپلکس های تیتانیم ۷-۲
- ۴۹..... [ {(*P*-tolyl)<sub>3</sub>PC(COCH<sub>3</sub>)COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} TiCl<sub>4</sub>] سنتز کمپلکس ۱-۷-۲
- ۵۰..... [ {Ph<sub>3</sub>PC(COCH<sub>3</sub>)COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>} TiCl<sub>4</sub>] سنتز کمپلکس ۲-۷-۲
- ۵۰..... [ {Ph<sub>3</sub>PC(COCH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph)} TiCl<sub>4</sub>] سنتز کمپلکس ۳-۷-۲

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۵۳..... مقدمه: ۱-۳
- ۵۵..... پارانیتروفنیل متیلن تری فنیل فسفوران سنتز کمپلکس های ۲-۳
- ۵۵..... (A) [C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>OP]<sub>2</sub>[Zr<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] کمپلکس ۱-۲-۳
- ۵۷..... (B) [C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>OP]<sub>2</sub>[Ti<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] کمپلکس ۲-۲-۳
- ۶۰..... (C) [C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>OP]<sub>2</sub>[Hf<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>] کمپلکس ۳-۲-۳

- ۶۲..... ۳-۳- کمپلکس‌های پارانیتروفنیل متیلن تری پارا تولیل فسفوران
- ۶۲..... ۱-۳-۳- کمپلکس (D)  $[C_{29}H_{27}NO_2OP]_2[Zr_2Cl_{10}]$
- ۶۵..... ۲-۳-۳- کمپلکس (E)  $[C_{29}H_{27}NO_2OP]_2[Ti_2Cl_{10}]$
- ۶۷..... ۳-۳-۳- کمپلکس (F)  $[C_{29}H_{27}NO_2OP]_2[Hf_2Cl_{10}]$
- ۷۱..... ۴-۳- آسیلاسیون ایلیدها
- ۷۱..... ۱-۴-۳- لیگاند (G)  $[(P\text{-tolyl})_3PC(COCH_3)COC_6H_5]$
- ۷۳..... ۲-۴-۳- لیگاند (H)  $[Ph_3PC(COCH_3)COC_6H_4NO_2]$
- ۷۶..... ۳-۴-۳- لیگاند (I)  $[Ph_3PC(COCH_3)(CO_2CH_2Ph)]$
- ۸۳..... ۵-۳- کمپلکس‌های تیتانیم
- ۸۳..... ۱-۵-۳- کمپلکس (J)  $[{(P\text{-tolyl})_3PC(COCH_3)COC_6H_5}TiCl_4]$
- ۸۴..... ۲-۵-۳- کمپلکس (K)  $[{Ph_3PC(COCH_3)COC_6H_4NO_2}TiCl_4]$
- ۸۶..... ۳-۵-۳- کمپلکس (L)  $[{Ph_3PC(COCH_3)(CO_2CH_2Ph)}TiCl_4]$
- ۸۸..... ۶-۳- بحث و بررسی نتایج

پیوست

منابع

چکیده انگلیسی

- شکل (۱-۱) - آشکاری مشارکت شکل‌های یونی آسیل ایلیدها از روی داده‌های گشتاور دو قطبی... ۵
- شکل (۲-۱) - کئوردینه شدن کربن ایلید به فلز ..... ۱۱
- شکل (۳-۱) - کئوردینه شدن کربن ایلید 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 ایلید به همراه تشکیل پل بین دو هسته فلز ..... ۱۳
- شکل (۷-۱) - ساختار کمپلکس‌های طلا و نقره ..... ۱۵
- 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 سولفو کسید ..... ۳۳
- شکل (۱-۳) - شمای کلی واکنش ..... ۵۴
- شکل (۲-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب A ..... ۵۵
- شکل (۳-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب B ..... ۵۸
- شکل (۴-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب C ..... ۶۰
- شکل (۵-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب D ..... ۶۳
- شکل (۶-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب E ..... ۶۵
- شکل (۷-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب F ..... ۶۸
- شکل (۸-۳): ساختار پیشنهادی ترکیب G ..... ۷۱
- شکل (۹-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب H ..... ۷۴
- شکل (۱۰-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب I ..... ۷۷
- شکل (۱۱-۳) - شمای ORTEP ساختار کریستالی ترکیب I ..... ۸۲
- شکل (۱۲-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب J ..... ۸۳
- شکل (۱۳-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب K ..... ۸۴
- شکل (۱۴-۳) - ساختار پیشنهادی ترکیب L ..... ۸۶



- جدول (۱-۱) - مقایسه فرکانس کششی گروه کربونیل ایلیدها با ترکیبات کربونیل دار متناظر .... ۴
- جدول (۲-۱) - داده های  $^{31}\text{P}$  NMR دو ایلید پایدار شده و نمک فسفونیم مربوطه ..... ۴
- جدول (۳-۱) - عدد موجی  $\text{C}=\text{O}$  در ایلید و کمپلکس های آن ..... ۱۶
- جدول (۴-۱) - داده های  $^1\text{H}$  NMR و  $^{31}\text{P}$  NMR رودیم و روتنیم ..... ۱۶
- جدول (۱-۳) - آنالیز عنصری ترکیب A ..... ۵۵
- جدول (۲-۳) - داده های  $^1\text{H}$  NMR ترکیب A در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۶
- جدول (۳-۳) - داده های  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب A در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۷
- جدول (۴-۳) - آنالیز عنصری ترکیب B ..... ۵۸
- جدول (۵-۳) - داده های  $^1\text{H}$  NMR ترکیب B در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۸
- جدول (۶-۳) - داده های  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب B در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۵۹
- جدول (۷-۳) - آنالیز عنصری ترکیب C ..... ۶۰
- جدول (۸-۳) - داده های  $^1\text{H}$  NMR ترکیب C در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۱
- جدول (۹-۳) - داده های  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب C در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۲
- جدول (۱۰-۳) - آنالیز عنصری ترکیب D ..... ۶۳
- جدول (۱۱-۳) - داده های  $^1\text{H}$  NMR ترکیب D در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۴
- جدول (۱۲-۳) - داده های  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب D در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۴
- جدول (۱۳-۳) - آنالیز عنصری ترکیب E ..... ۶۵
- جدول (۱۴-۳) - داده های  $^1\text{H}$  NMR ترکیب E در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۶
- جدول (۱۵-۳) - داده های  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب E در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۷
- جدول (۱۶-۳) - آنالیز عنصری ترکیب F ..... ۶۸
- جدول (۱۷-۳) - داده های  $^1\text{H}$  NMR ترکیب F در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۶۸
- جدول (۱۸-۳) - داده های  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب F در حلال DMSO در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۰

- جدول (۳-۱۹) - آنالیز عنصری ترکیب G ..... ۷۱
- جدول (۳-۲۰) - داده‌های  $^1\text{H NMR}$  ترکیب G در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۲
- جدول (۳-۲۱) - داده‌های  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب G در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۳
- جدول (۳-۲۲) - آنالیز عنصری ترکیب H ..... ۷۴
- جدول (۳-۲۳) - داده‌های  $^1\text{H NMR}$  ترکیب H در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۴
- جدول (۳-۲۴) - داده‌های  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب H در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۶
- جدول (۳-۲۵) - آنالیز عنصری ترکیب I ..... ۷۷
- جدول (۳-۲۶) - داده‌های  $^1\text{H NMR}$  ترکیب I در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۷
- جدول (۳-۲۷) - داده‌های  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب I در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۷۹
- جدول (۳-۲۸) - داده کریستال و پالایش ساختار ترکیب I ..... ۸۱
- جدول (۳-۲۹) - طول پیوند ( $\text{\AA}$ ) و زاویه پیوند ( $^\circ$ ) ترکیب I ..... ۸۲
- جدول (۳-۳۰) - آنالیز عنصری ترکیب J ..... ۸۳
- جدول (۳-۳۱) - داده‌های  $^1\text{H NMR}$  ترکیب J در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۸۴
- جدول (۳-۳۲) - آنالیز عنصری ترکیب K ..... ۸۵
- جدول (۳-۳۳) - داده‌های  $^1\text{H NMR}$  ترکیب K در حلال  $\text{CD}_3\text{OD}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۸۵
- جدول (۳-۳۴) - آنالیز عنصری ترکیب L ..... ۸۶
- جدول (۳-۳۵) - داده‌های  $^{13}\text{H NMR}$  ترکیب L در حلال  $\text{CD}_3\text{OD}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۸۷

- طیف (۱) - طیف FT-IR ترکیب (A) ..... ۹۰
- طیف (۲) - طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب (A) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۰
- طیف (۳) - طیف  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (A) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۱
- طیف (۴) - طیف  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (A) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $55^\circ\text{C}$  ..... ۹۱
- طیف (۵) - طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب (A) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۲
- طیف (۶) - طیف FT-IR ترکیب (B) ..... ۹۲
- طیف (۷) - طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب (B) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۳
- طیف (۸) - طیف  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (B) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۳
- طیف (۹) - طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب (B) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۴
- طیف (۱۰) - طیف FT-IR ترکیب (C) ..... ۹۴
- طیف (۱۱) - طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب (C) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۵
- طیف (۱۲) - طیف  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (C) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۵
- طیف (۱۳) - طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب (C) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۶
- طیف (۱۴) - طیف FT-IR ترکیب (D) ..... ۹۶
- طیف (۱۵) - طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب (D) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۷
- طیف (۱۶) - طیف  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (D) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۷
- طیف (۱۷) - طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب (D) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۸
- طیف (۱۸) - طیف FT-IR ترکیب (E) ..... ۹۸
- طیف (۱۹) - طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب (E) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۹
- طیف (۲۰) - طیف  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (E) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۹۹
- طیف (۲۱) - طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب (E) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۰
- طیف (۲۲) - طیف FT-IR ترکیب (F) ..... ۱۰۰

- طیف (۲۳) - طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب (F) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۱
- طیف (۲۴) - طیف  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (F) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۱
- طیف (۲۵) - طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب (F) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۲
- طیف (۲۶) - طیف FT-IR ترکیب (G) ..... ۱۰۲
- طیف (۲۷) - طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب (G) در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۳
- طیف (۲۸) - طیف  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (G) در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۳
- طیف (۲۹) - طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب (G) در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۴
- طیف (۳۰) - طیف FT-IR ترکیب (H) ..... ۱۰۴
- طیف (۳۱) - طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب (H) در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۵
- طیف (۳۲) - طیف  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (H) در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۵
- طیف (۳۳) - طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب (H) در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۶
- طیف (۳۴) - طیف FT-IR ترکیب (I) ..... ۱۰۶
- طیف (۳۵) - طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب (I) در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۷
- طیف (۳۶) - طیف  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (I) در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۷
- طیف (۳۷) - طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب (I) در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۸
- طیف (۳۸) - طیف FT-IR ترکیب (J) ..... ۱۰۸
- طیف (۳۹) - طیف Mass ترکیب (J) در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۹
- طیف (۴۰) - طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب (J) در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۰۹
- طیف (۴۱) - طیف  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (J) در حلال  $\text{CDCl}_3$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۱۰
- طیف (۴۲) - طیف FT-IR ترکیب (K) ..... ۱۱۰
- طیف (۴۳) - طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب (K) در حلال  $\text{CD}_3\text{OD}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۱۱
- طیف (۴۴) - طیف  $^{31}\text{P NMR}$  ترکیب (K) در حلال  $\text{CD}_3\text{OD}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۱۱

- طیف (۴۵) - طیف  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب (K) در حلال  $\text{CD}_3\text{OD}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۱۲
- طیف (۴۶) - طیف FT-IR ترکیب (L) ..... ۱۱۲
- طیف (۴۷) - طیف  $^1\text{H}$  NMR ترکیب (L) در حلال  $\text{CD}_3\text{OD}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۱۳
- طیف (۴۸) - طیف  $^{31}\text{P}$  NMR ترکیب (L) در حلال  $\text{CD}_3\text{OD}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۱۳
- طیف (۴۹) - طیف  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب (L) در حلال  $\text{CD}_3\text{OD}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$  ..... ۱۱۴

## 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، کلروفرم محلول بوده، ولی در آب نامحلول می‌باشند.

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

در این پروژه هدف تهیه کمپلکس‌های تیتانیوم (IV)، زیرکونیوم (IV) و هافنیم (IV) با  $\alpha$ -کتو ایلیدها و همچنین تهیه لیگاندهای جدید فسفردار،  $\alpha$ -استیل  $\alpha$ -پارانیترو فنیل متیلن تری فنیل فسفوران،  $\alpha$ -استیل  $\alpha$ -بنزوئیل متیلن تری پاراتولیل فسفوران و  $\alpha$ -استیل  $\alpha$ -بنزیل استات تری فنیل فسفوران و کمپلکس‌های تیتانیوم (IV) آن‌ها بود. لیگاندهای مذکور طی یک مرحله از  $\alpha$ -کتو ایلیدها و انیدرید استیک سنتز شدند.

برای بررسی واکنش‌های انجام شده از تکنیک‌های طیف‌سنجی IR، NMR و طیف‌جرمی و تکنیک 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، نوع اتصال آنها به فلزات واسطه، معرفی ایلیدهای فسفردار، مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه پروژه، واکنش‌های تیتانیوم (IV)، زیرکونیوم (IV) و هافنیم (IV)، آسیلاسیون ایلیدها و اتصال دی کتو ایلیدها به فلزات واسطه بحث شده است.

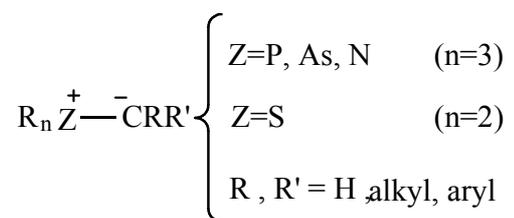
فصل دوم، در مورد کارهای تجربی شامل خشک کردن حلال‌ها، سنتز کمپلکس‌ها و لیگاندها، بحث شده است.

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

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

۱-۱- ایلید<sup>۱</sup>

اصطلاح ایلید نخستین بار توسط ویتینگ<sup>۲</sup> در سال ۱۹۴۴ در متون آلمانی به کار برده شد [۱]. 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. به عبارت دیگر، پایداری کربانیون عامل تعیین کننده پایداری ایلید است و هرچه کربانیون پایدارتر باشد ایلید پایدارتر خواهد بود. 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 می‌شود، این پدیده در واکنش‌های آلی به عنوان هسته‌خواه و در واکنش‌های آلی-فلزی به عنوان باز لوئیس به چشم می‌-

<sup>1</sup> Ylide

<sup>2</sup> Wittig



جدول ۱-۱ سهم عمده شکل سوم در هیبرید رزونانسی را نشان می‌دهد [۹]. همان‌طور که مشاهده می‌شود کاهش فرکانس کششی گروه کربونیل از نمک فسفونیم به ایلید نشان‌دهنده یگانه‌بودن پیوند بین کربن و اکسیژن و سهم عمده بتائینیک در شکل‌های رزونانسی است.

مطالعه طیف  $^{31}\text{P}$  NMR آسیل ایلیدها و نمک‌های فسفونیم متناظرشان هم نشان می‌دهد که پیوند کربن-فسفر به میزان زیادی خصلت یگانه دارد و کم‌تر خصوصیات پیوند دوگانه را از خود نشان می‌دهد (جدول ۱-۲) [۱۰].

جدول (۱-۱): مقایسه فرکانس کششی گروه کربونیل ایلیدها با ترکیبات کربونیل دار متناظر

ترکیب	کتون	ترکیب برمه	نمک فسفونیم	ایلید: فرم بتائینیک
$\nu_{(\text{CO})} \text{ cm}^{-1}$	۱۶۸۵	۱۶۸۰	۱۶۶۵	۱۵۳۵

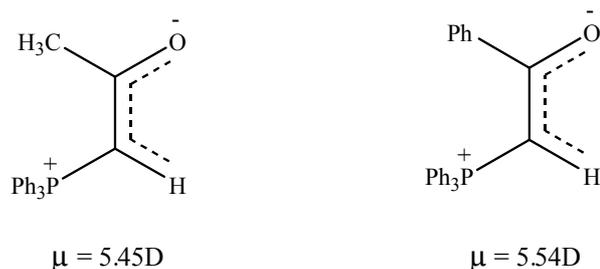
جدول (۱-۲): داده های  $^{31}\text{P}$  NMR دو ایلید پایدار شده و نمک فسفونیم مربوطه

ترکیب	$\text{PPh}_3=\text{CHCOOEt}$	$\text{PPh}_3^+\text{CH}_2\text{COOEt}$	$\text{PPh}_3=\text{CHCOPh}$	$\text{PPh}_3^+\text{CH}_2\text{COPh}$
$\delta(\text{ppm})$	۱۹/۱	۱۹/۷	۱۶/۱	۱۶/۲

همان‌طور که مشاهده می‌شود جابه‌جایی فسفر در ایلید و نمک متناظر تفاوت زیادی ندارد و گویای دانسیته الکترونی نسبتاً مشابه روی فسفر دو ترکیب است.

داده های گشتاور دو قطبی آسیل ایلیدها هم مشارکت شکل‌های یونی را کاملاً آشکار می‌کند

(شکل ۱-۱) [۱۱].



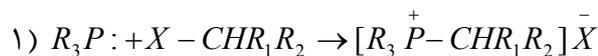
شکل (۱-۱)

### ۱-۳-۱- روش‌های تهیه ایلیدهای فسفردار

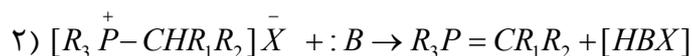
اغلب فسفونیم ایلیدهای شناخته شده تا قبل از سال ۱۹۴۹، تری فنیل فسفونیم ایلید بودند. با توسعه سنتز اولفینی توسط ویتینگ و شولکف<sup>۱</sup> در سال ۱۹۵۴ اهمیت ایلیدها آشکار و سنتز ایلیدهای گوناگون آغاز شد. روش‌های تهیه ایلیدهای فسفردار [۱۲] عبارت است از:

#### ۱-۳-۱-۱- تهیه فسفونیم ایلیدها از واکنش آلکیل هالیدها

تهیه فسفرایلید از آلکیل هالید شامل فرآیند دو مرحله‌ای است (واکنش‌های ۱-۲ و ۱-۳). در مرحله اول نوکلئوفیل  $R_nZ$  به آلکیل هالید حمله کرده و نمک فسفونیم را تولید می‌کند و سپس هیدروژن اسیدی موقعیت  $\alpha$  به وسیله باز خنثی می‌شود.



واکنش (۲-۱)



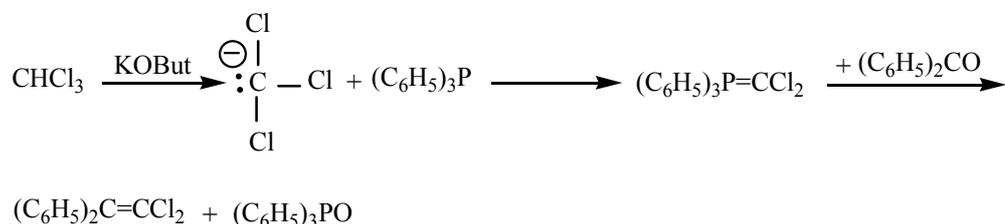
واکنش (۳-۱)

<sup>۱</sup> Schollkopf

از تفاوت‌های قابل ذکر ایلیدهای معمولی با آسیل ایلیدها و استر ایلیدها این است که مرحله خنثی‌سازی ایلیدهای پایدار راحت‌تر است به طوری که هرچه ایلید (کربانیون) پایدارتر باشد می‌توان از باز ضعیف‌تری استفاده کرد زیرا کربانیون پایدارتر متناظر با باز ضعیف‌تر و اسید مزدوج اونیوم قوی‌تر است، در حالی که برای تهیه ایلید  $\text{PPh}_3=\text{CH}_2$  نیاز به باز سدیم آمید داریم [۱۳]. برای تهیه آسیل ایلیدها محلول آبی  $\text{NaOH}$  یا  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  کافیست.

### ۱-۳-۲- تهیه فسفونیم ایلید با استفاده از کاربین

اسپیزال<sup>۱</sup> و همکارانش نخستین کسانی بودند که این روش را شرح دادند، آن‌ها از افزایش کلروفرم به مخلوط سرد تری‌فنیل فسفین و پتاسیم ترشیاری بوتوکسید در هپتان، تعلیق قهوه‌ای رنگی ایجاد کردند که در حضور بنزوفنون، ۱،۱-دی‌کلرو ۲،۲-دی‌فنیل اتن و تری‌فنیل فسفین اکسید به دست آمد (واکنش ۴-۱) [۱۴].



واکنش (۴-۱)

### ۱-۳-۳- تهیه فسفونیم ایلیدها با افزایش به بنزاین

سی‌فرث<sup>۲</sup> و بورلیچ<sup>۳</sup> در سال ۱۹۶۳ با استفاده از ارتو برمو فلئورو بنزن با ملغمه لیتیم یا منیزیم در تتراهیدروفوران، بنزاین را تهیه کردند که در حضور متیل دی‌فنیل فسفین با راندمان ۲۱ درصد منجر به تشکیل محصول قرمز رنگ می‌شود (واکنش ۵-۱) [۱۵].

<sup>۱</sup> Spezial

<sup>۲</sup> Seferth

<sup>۳</sup> Burlitch