



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

تهیه و شناسایی کمپلکس های آلکواکسیدهای فلزی با لیگاندهای آروماتیک و اکسیمی به عنوان پیش ماده نانو سرامیک ها

دانشجو: محمود نوروزی

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور:

دکتر مصطفی محمدپور امینی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۱

تعهد نامه

اینجانب **محمود نوروزی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی (معدنی) دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه‌ی تهیه و شناسایی کمپلکس های آلکواکسیدهای فلزی با لیگاندهای آروماتیک و اکسیمی به عنوان پیش ماده نانو سرامیک ها به راهنمایی دکتر 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 پژوهش های 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 بافت های 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.

امضای دانشجو

تاریخ

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) 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.

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی‌کرانش مرا نیز در برگرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در گستره علم و معرفت بردارم. اکنون که به یاری خداوند متعال، این دوران پر خاطره از علم اندوزی را به پایان رسانده‌ام، هر چند واژه‌های رایج آن نیست که لطف و محبت و بزرگواری آنانی را که در تمام دوران زندگی‌ام جرحه‌نوش دریای مهر و محبتشان بوده‌ام به تصویر بکشم، اما به رسم ادب و احترام، در ابتدا از استاد محترم و بزرگوaram، جناب آقای دکتر مهدی میرزایی که در طول این مسیر، افزون بر راهنمایی‌های علمی، همچون دوست و برادری مهربان، همواره مرا یاری کرده و مرا غرق در محبت خود نمودند، و نیز استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمد مصطفی پورانی که صمیمانه و صادقانه در پیشبرد این پروژه از پیچ‌گلی دریغ نکردند، تشکر و قدردانی نمایم. امید است روزی پانگه‌وی محبت‌های این دو بزرگوar باشم.

بر خود واجب می‌دانم زحمات پدر و مادر مهربانم و دو برادر عزیز و دوست داشتیم را که همواره راه‌کشی مشکلاتم در تمام مراحل زندگی بوده‌اند و راضی‌بودن این مسیر را برایتان هموار نمودند، ارج نهاده و مراتب تشکر قلبی و باطنی را از الطاف و مهربانی‌های این فرشتگان ابراز می‌دارم.

و همچنین از استاد محترم، جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که به نوعی در طول دوره کارشناسی ارشد از راهنمایی‌ها و کمک‌هایشان بهره‌مند شدم، و همچنین کارشناسان آزمایشگاه‌ها از صمیم قلب تشکر می‌نمایم.

و در پایان از دوستان خوبم در دانشگاه صنعتی شاهرود به ویژه خانم‌های آملی، میرا برایی، دوستی، و آقایان زارع، نوری، سعید نوروزی و همچنین دوست و بکارگرمی در دانشگاه شهید بهشتی خانم مسارا رفغان که بودن‌همی این عزیزان، یاری‌گر من در این دوره بود صمیمانه تشکر می‌کنم.

امید است پایان این پروژه، آغازی برای پی‌مودن مسیری دیگر از زندگی در کنار این عزیزان باشد.

تقدیم به ...

پدر و مادر،

و او که بودنش، آرامش بخش

زندگیم است،

و دکتر مهدی میرزایی

و به تمامی دانش پژوهان.

لیست مقاله‌های برگرفته از پایان نامه

- ✓ **Synthesis and Spectroscopic Study of Nb, Ti and Al Alkoxides with Aromatic Oximes**

14th Iranian Inorganic Chemistry Conference, 28–29 August (شهریور ماه ۱۳۹۱)

- ✓ **Preparation and Characterization of VO(OⁱPr)₃ and Al(OⁱPr)₃ with Some Aromatic Iminic Ligands**

14th Iranian Inorganic Chemistry Conference, 28–29 August (شهریور ماه ۱۳۹۱)

- ✓ **Synthesis and Characterization of Niobium Pentaethoxide Complex with N-(2-hydroxyethyl)-2-oxy-1-naphthaldimine**

14th Iranian Inorganic Chemistry Conference, 28–29 August (شهریور ماه ۱۳۹۱)

چکیده

آلکواکسیدهای فلزی با فرمول عمومی $M(OR)_n$ ، به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیست و پیش‌ماده برای تهیه‌ی سرامیک‌ها به شکل لایه‌ها و الیاف نازک، به روش‌های CVD یا سل-ژل بکار می‌روند. دیده شده است که بیشتر آلکواکسیدهای فلزی در برابر گروه هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر هستند و به سادگی با رطوبت هیدرولیز می‌شوند. بنابراین پایدارسازی آن‌ها با لیگاندهای کی‌لیت‌کننده یا گروه‌های حجیم، در فرآیند سل-ژل مورد توجه است. در این پروژه، ۸-هیدروکسی کوئینولین، متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم (MPKO) و ۱-(هیدروکسی‌ایمین)-۱-نفتیل اتان به عنوان لیگاندهای کی‌لیت‌کننده و تری فنیل متانول به عنوان یک لیگاند حجیم برای پایدار سازی $Ti(O^iPr)_4$ ، $Hf(O^iPr)_4$ و $Nb(OEt)_5$ بکار گرفته شد. این آلکواکسیدهای پایدار شده، با طیف سنجی‌های FT-IR و 1H NMR شناسایی شدند. همچنین ساختار بلوری کمپلکس‌های (۲) $[Ti(O^iPr)(OCPh_3)_3]$ ، (۳) $[Hf_2(O^iPr)_6(OC_9H_6N)_2]$ و (۴) $[Nb_4O_4(OC_2H_5)_8(C_7H_7N_2O)_4].3CH_2Cl_2]$ به وسیله‌ی پراش پرتو X از تک بلور تعیین گردید. کمپلکس (۲) در شبکه‌ی بلوری مکعبی با گروه فضایی $Pa\bar{3}$ و ۸ واحد فرمولی با بعد $a=21.187(3) \text{ \AA}$ متبلور می‌شود. ساختار این کمپلکس از یک کاتیون تیتانیوم چهار وجهی انحراف یافته که یک گروه ایزوپروپوآکسی و سه لیگاند تری فنیل متانول به آن کوئوردینه شده‌اند، ساخته شده است. کمپلکس (۳) در شبکه-ی بلوری مونوکلینیک با گروه فضایی $C2/c$ و ۴ واحد فرمولی با ابعاد $a=19.6922(10) \text{ \AA}$ ، $b=12.8395(8) \text{ \AA}$ ، $c=16.2160(7) \text{ \AA}$ و زاویه‌ی $\beta=105.697(4)^\circ$ متبلور می‌شود. ساختار این کمپلکس از دو کاتیون هافنیم هشت وجهی انحراف یافته ساخته شده است که دو گروه ایزوپروپوآکسی، میان آن‌ها پل شده و در یک یال مشترک‌اند. همچنین دو گروه ایزوپروپوآکسی و یک لیگاند ۸-هیدروکسی کوئینولین بر روی هر اتم Hf دیده می‌شود. کمپلکس (۴) در شبکه بلوری مونوکلینیک با گروه فضایی $C2/c$ و ۴ واحد فرمولی با ابعاد $a=12.111(2) \text{ \AA}$ ، $b=18.849(4) \text{ \AA}$ ، $c=27.992(4) \text{ \AA}$ و زاویه‌ی $\beta=96.29(3)^\circ$ متبلور می‌شود. ساختار این کمپلکس از چهار کاتیون نایوبیوم دو هرمی پنج ضلعی انحراف یافته ساخته شده است که در سه یال مشترک‌اند و لیگاندهای اکسو میان آن‌ها پل شده‌اند. دو گروه اتواکسی نیز بر روی هر اتم Nb در موقعیت‌های محوری قرار گرفته‌اند. همچنین چهار لیگاند MPKO در این ساختار وجود دارد که دو تا از آن‌ها با اتم‌های نیتروژن پیریدیل و اکسیمات به یک اتم Nb و با اتم اکسیژن اکسیمات به اتم Nb دیگر، کوئوردینه کرده‌اند. درحالی‌که دو لیگاند MPKO دیگر، با اتم‌های اکسیژن و نیتروژن اکسیمات به شکل مثلثی به یک اتم Nb کوئوردینه شده‌اند.

واژگان کلیدی: تیتانیوم ۲-پروپوآکسید، هافنیم ۲-پروپوآکسید، نایوبیوم اتواکسید، تری فنیل متانول، ۱-(هیدروکسی‌ایمینو)-۱-نفتیل اتان، ۸-هیدروکسی کوئینولین، متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم، پراش سنجی پرتو X از تک بلور.

فهرست

عنوان.....صفحه

۱- دیباچه

- ۱-۱- آلکواکسیدهای فلزی..... ۲
- ۲-۱- ویژگی های آلکواکسیدهای فلزی..... ۳
- ۱-۲-۱- ویژگی های فیزیکی و ساختاری..... ۳
- ۲-۲-۱- ویژگی های شیمیایی..... ۷
- ۱-۲-۲-۱- واکنش هیدرولیز..... ۷
- ۲-۲-۲-۱- واکنش جابجایی الکل ها..... ۸
- ۳-۲-۲-۱- واکنش با گلیکول ها..... ۸
- ۴-۲-۲-۱- واکنش با β -دی کتون ها و β -کتواسترها..... ۹
- ۵-۲-۲-۱- واکنش با شیف-باز ها..... ۹
- ۶-۲-۲-۱- واکنش با آلکانول آمین ها..... ۹
- ۷-۲-۲-۱- واکنش با اکسیم ها..... ۱۰
- ۳-۱- روش های تهیه آلکواکسیدها..... ۲۰
- ۱-۳-۱- واکنش فلزات با الکل ها..... ۲۰
- ۲-۳-۱- واکنش هالیدهای فلزی با الکل ها..... ۲۱
- ۳-۳-۱- واکنش هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی با الکل ها..... ۲۱
- ۴-۳-۱- واکنش های جابجایی الکل (الکولیز) آلکواکسیدهای فلزی و شبه فلزی..... ۱۴
- ۴-۱- کاربردهای آلکواکسیدهای فلزی..... ۲۳
- ۱-۴-۱- تهیه ی لایه های نازک اکسیدهای فلزی..... ۲۳

- ۲۴-۲-۴-۱- تهیه ی سرامیک ها و شیشه ها..... ۲۴
- ۲۷-۳-۴-۱- کاتالیز گر در فرآیندهای آلی..... ۲۷
- ۲۷-۵-۱- آلکواکسیدهای تیتانیوم..... ۲۷
- ۳۰-۶-۱- آلکواکسیدهای هافنیم..... ۳۰
- ۳۴-۷-۱- آلکواکسیدهای نایوبیوم..... ۳۴

۲- بخش تجربی

- ۳۹-۱-۲- دستگاه ها..... ۳۹
- ۳۹-۲-۲- مواد اولیه..... ۳۹
- ۴۰-۳-۲- خشک کردن حلال ها و گازها..... ۴۰
- ۴۱-۴-۲- تهیه لیگاندها..... ۴۱
- ۴۱-۱-۴-۲- تهیه لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم..... ۴۱
- ۴۳-۲-۴-۲- تهیه لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان..... ۴۳
- ۴۶-۳-۴-۲- تهیه لیگاند ۱-نفتالیدوکسیم..... ۴۶
- ۴۷-۴-۴-۲- تهیه لیگاند ۲'-N-هیدروکسی استوفنون-N-(۲-هیدروکسی اتیل) ایمین..... ۴۷
- ۴۸-۵-۴-۲- تهیه لیگاند N-(۲'-هیدروکسی استوفنون)-N-بنزیل ایمین..... ۴۸
- ۵۰-۵-۲- تهیه آلکواکسیدها..... ۵۰
- ۵۰-۱-۵-۲- تهیه نایوبیوم پنتا اتواکسید..... ۵۰
- ۵۴-۲-۵-۲- تهیه هافنیم تترا ایزوپروپواکسید..... ۵۴
- ۵۵-۳-۵-۲- تهیه آلومینیوم تری ایزوپروپواکسید..... ۵۵
- ۵۵-۴-۵-۲- تهیه وانادیوم اکسی تری ایزوپروپواکسید..... ۵۵
- ۵۷-۶-۲- تهیه کمپلکس از آلکواکسیدها..... ۵۷
- ۵۷-۱-۶-۲- تهیه کمپلکس از تیتانیوم ایزوپروپواکسید با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان (کمپلکس ۱)..... ۵۷

۵۸..... ۲-۶-۲- تهیه کمپلکس از تیتانیوم ایزوپروپوکسید با لیگاند تری فنیل متانول (کمپلکس ۲).....

۶۰..... ۲-۶-۳- تهیه کمپلکس از هافنیم ایزوپروپوکسید با لیگاند ۸-هیدروکسی کوئینولین (کمپلکس ۳).....

۶۲..... ۲-۶-۴- تهیه کمپلکس از نایوبیوم اتواکسید با لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم (کمپلکس ۴).....

۳- بحث و نتیجه گیری

۶۵..... ۳-۱- شناسایی لیگاندهای تهیه شده.....

۶۵..... ۳-۱-۱- شناسایی لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم.....

۶۷..... ۳-۱-۲- شناسایی لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان.....

۷۳..... ۳-۱-۳- شناسایی لیگاند ۱- نفتالیدوکسیم.....

۷۵..... ۳-۱-۴- شناسایی لیگاند ۲'-N-هیدروکسی استوفنون-N-(۲-هیدروکسی اتیل) ایمین.....

۷۷..... ۳-۱-۵- شناسایی لیگاند N-(۲'-هیدروکسی استوفنون)-N-بنزیل ایمین.....

۷۹..... ۳-۲- شناسایی کمپلکس های تهیه شده از آلکواکسیدهای فلزی.....

۷۹..... ۳-۲-۱- شناسایی کمپلکس $Ti(O^iPr)_4$ با لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان (کمپلکس ۱).....

۸۶..... ۳-۲-۲- شناسایی کمپلکس ۲- پروپوکسی-تریس-(تری فنیل متوکسی) تیتانیم (IV) (کمپلکس ۲).....

۳-۲-۳- شناسایی کمپلکس بیس (μ_2 -۲- پروپوکسو-O',O)-بیس (۸-کوئینولینولاتو-O,N)-تتراکیس (۲- پروپوکسی)-دی-

۹۴..... هافنیم (کمپلکس ۳).....

۴-۲-۳- شناسایی کمپلکس بیس- $\{(\mu_3\text{-اکسو})-(\mu_2\text{-اکسو})-(\mu_2\text{-متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N',N})-(\text{متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N})\}$ -تترا(اتوکسی)-دی نایوبیوم(V) {دی کلرومتان تری سولوات (کمپلکس ۴).....

۱۰۴.....

۱۱۹..... ۳-۳- نتیجه گیری.....

۱۲۰..... ۴-۳- آینده نگری.....

۱۲۱..... پیوست ۱.....

۱۲۴..... پیوست ۲.....

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: درجه تجمع مولکولی، ساختار هندسی و عدد کوئوردیناسیون پیشنهادی برای آلکواکسیدهای فلزی..... ۶
- جدول ۱-۲: نقطه جوش و درجه تجمع مولکولی برخی از آلکواکسیدهای نایوبیوم Nb(OR)_5 ۳۴
- جدول ۱-۲: داده‌های بلورشناسی لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان..... ۴۵
- جدول ۲-۲: داده‌های بلورشناسی ترکیب ۲- پروپوآکسی-تریس (تری فنیل متوکسی) تیتانیوم (IV) (کمپلکس ۲)..... ۵۹
- جدول ۳-۲: داده‌های بلورشناسی ترکیب بیس (۲- μ_2 - پروپوکسو- O' , O)-بیس (۸- کوئینولینولاتو- O, N)-
تتراکیس (۲- پروپوکسی)-دی-هافنیم (کمپلکس ۳)..... ۶۱
- جدول ۴-۲: داده‌های بلورشناسی ترکیب بیس $\{(\mu_3\text{-اکسو})-(\mu_2\text{-اکسو})-(\mu_2\text{-متیل})\}$ -۲-پیریدیل کتون
اکسیماتو- O, N', N -(متیل)-۲-پیریدیل کتون اکسیماتو- O, N -(تترا(اتوکسی)-دی نایوبیوم (V))
دی کلرومتان تری سولوات (کمپلکس ۴)..... ۶۳
- جدول ۱-۳: پیش‌بینی ساختارهای گوناگون کمپلکس $\text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4$ با لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان بر پایه
مقایسه سطح زیر نوارهای طیف $^1\text{H NMR}$ ۸۱
- جدول ۲-۳: طول (Å) و زاویه‌های ($^\circ$) پیوندی کمپلکس ۲ و مقایسه آن‌ها با برخی ساختارهای گزارش شده مشابه..... ۹۱
- جدول ۳-۳: طول (Å) و زاویه‌های ($^\circ$) پیوندی برخی ساختارهای گزارش شده مشابه کمپلکس ۲..... ۹۱
- جدول ۴-۳: طول (Å) و زاویه‌های ($^\circ$) پیوندی کمپلکس ۳ و مقایسه آن‌ها با برخی ساختارهای گزارش شده مشابه..... ۹۸
- جدول ۵-۳: طول (Å) و زاویه‌های ($^\circ$) پیوندی کمپلکس ۴..... ۱۱۰
- جدول ۶-۳: طول (Å) و زاویه‌های ($^\circ$) پیوندی کمپلکس ۴ و مقایسه آن‌ها با برخی ساختارهای گزارش شده دیگر..... ۱۱۱
- جدول ۷-۳: طول (Å) و زاویه‌های ($^\circ$) پیوندی کمپلکس ۴ و مقایسه آن‌ها با برخی ساختارهای گزارش شده دیگر..... ۱۱۲

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: نمایش ساده‌ای از گروه اکسیم..... ۱۰
- شکل ۲-۱: ایزومری Z-E گروه اکسیم با فرض اولویت R_1 به R_2 ۱۳
- شکل ۳-۱: تشکیل پیوند هیدروژنی در اکسیم‌ها..... ۱۳
- شکل ۴-۱: شیوه‌های گوناگون کوئوردیناسیون اکسیم‌ها، تایید شده با کریستالوگرافی..... ۱۴
- شکل ۵-۱: ساختار مولکولی متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم $2\text{-NC}_5\text{H}_4(\text{Me})\text{C=NOH}$ ۱۵
- شکل ۶-۱: ساختار مولکولی کمپلکس‌های $[\text{R}_4\text{Sn}_2\{\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{py}\}_2\text{O}]_2$ ، $(\text{R} = \text{}^n\text{Bu, Et})$ ۱۶
- شکل ۷-۱: ساختار مولکولی $\text{Ni}(\text{2-pyridine aldoxime})_2\text{Cl}_2$:a و $\text{Ni}(\text{methyl 2-pyridyl ketone oxime})_2\text{Cl}_2$:b..... ۱۷
- شکل ۸-۱: ساختار مولکولی کمپلکس $[(\text{acac})_2\text{Zr}\{\text{ONC}(\text{Me})_2\text{-py}\}_2]$ ۱۸
- شکل ۹-۱: ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Co}\{(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NO}\}_3]$ ۱۹
- شکل ۱۰-۱: ساختار مولکولی کاتیون $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_3\{(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NO}\}_3]^+$ ۱۹
- شکل ۱۱-۱: فرآیند سل-ژل و فرآورده‌های آن..... ۱۷
- شکل ۱۲-۱: فرآیند سل-ژل..... ۱۹
- شکل ۱۳-۱: ساختار ترکیب $\text{Ti}[2,2'\text{-ethylene bis(6-tert-butyl-4-methylphenol)}]\text{Br}_2$ ۲۱
- شکل ۱۴-۱: ساختار ترکیب $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCHCCH}_3(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}))\text{Cl}]$ ۲۱
- شکل ۱۵-۱: ساختار ترکیب $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]$ ۲۲
- شکل ۱۶-۱: ساختار ترکیب $[\text{Hf}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{Pr}^i\text{OH})(\text{NC}_5\text{H}_5)]$ ۲۴
- شکل ۱۷-۱: ساختار ترکیب $\text{ICd}\{\text{Hf}_2(\text{O}^i\text{Pr})_9\}$ ۲۴
- شکل ۱۸-۱: ساختار ترکیب $[\text{Hf}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{tmhd})_2]$ ۲۵
- شکل ۱۹-۱: ساختار ترکیب $[\text{Hf}(\text{O}^i\text{Pr})(\text{thd})_2(\text{OH})]_2$ ۲۶
- شکل ۲۰-۱: ساختار مولکولی ترکیب $[\text{Nb}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4]$ ۲۹

- شکل ۱-۲۱: ساختار مولکولی ترکیب $[\text{Nb}(\mu\text{-OEt})(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]$ ۲۹
- شکل ۱-۲۲: ساختار لیگاندهای بکار گرفته شده برای تهیه کمپلکس‌ها..... ۳۷
- شکل ۲-۱: واکنش تهیه لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم..... ۴۲
- شکل ۲-۲: واکنش تهیه لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان..... ۴۴
- شکل ۲-۳: واکنش تهیه لیگاند ۱-نفتالدوکسیم..... ۴۶
- شکل ۲-۴: واکنش تهیه لیگاند N-۲'-هیدروکسی استوفنون-N-(۲-هیدروکسی اتیل) ایمین..... ۴۸
- شکل ۲-۵: واکنش تهیه لیگاند N-(۲'-هیدروکسی استوفنون)-N-بنزیل ایمین..... ۴۹
- شکل ۲-۶: افزودن حلال و اتانول به نایوبیوم کلرید به وسیله ی Dropping Funnel..... ۵۰
- شکل ۲-۷: گذراندن گاز آمونیاک خشک از محلول واکنش..... ۵۱
- شکل ۲-۸: فرآیند رفلکس محلول آلکوکسید..... ۵۲
- شکل ۲-۹: فرآیند رفلکس محلول آلکوکسید..... ۵۳
- شکل ۲-۱۰: تقطیر آلکوکسیدها در فشار کاهش یافته..... ۵۳
- شکل ۲-۱۱: تهیه وانادیوم اکسی تر ی ایزوپروپوکسید..... ۵۶
- شکل ۳-۱: طیف FT-IR لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم..... ۶۶
- شکل ۳-۲: طیف ^1H NMR لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم..... ۶۶
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان..... ۶۷
- شکل ۳-۴: طیف ^1H NMR لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان..... ۶۹
- شکل ۳-۵: ساختار ایزومرهای لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان..... ۶۹
- شکل ۳-۶: ساختار مولکولی لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان..... ۷۰
- شکل ۳-۷: پیوندهای هیدروژنی گوناگون لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان..... ۷۲
- شکل ۳-۸: طیف FT-IR لیگاند ۱-نفتالدوکسیم..... ۷۴

- شکل ۳-۹: طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند ۱-نفتالدوکسیم..... ۷۴
- شکل ۳-۱۰: طیف FT-IR لیگاند ۲'-N-هیدروکسی استوفنون-N-(۲-هیدروکسی اتیل) ایمین..... ۷۶
- شکل ۳-۱۱: طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند ۲'-N-هیدروکسی استوفنون-N-(۲-هیدروکسی اتیل) ایمین..... ۷۶
- شکل ۳-۱۲: طیف FT-IR لیگاند ۲'-N-هیدروکسی استوفنون-N-بنزیل ایمین..... ۷۸
- شکل ۳-۱۳: طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند ۲'-N-هیدروکسی استوفنون-N-بنزیل ایمین..... ۷۸
- شکل ۳-۱۴: طیف FT-IR کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان..... ۸۰
- شکل ۳-۱۵: طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان..... ۸۰
- شکل ۳-۱۶: ساختارهای کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان به صورت مونومر (a) ۴ کوئوردینه و (b) ۵ کوئوردینه..... ۸۲
- شکل ۳-۱۷: ساختارهای کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان به صورت دایمر (a) ۵ کوئوردینه و (b) ۶ کوئوردینه..... ۸۲
- شکل ۳-۱۸: ساختار تریمر ۶ کوئوردینه کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان..... ۸۳
- شکل ۳-۱۹: ساختارهای کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان به صورت تترامر (a) ۵ کوئوردینه و (b) ۶ کوئوردینه..... ۸۴
- شکل ۳-۲۰: ساختارهای کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند پل شده ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان به صورت تترامر (a) ۵ و ۶ کوئوردینه و (b) ۶ کوئوردینه..... ۸۵
- شکل ۳-۲۱: طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس ۲-پروپوآکسی-تریس-(تری فنیل متوکسی) تیتانیم(IV)..... ۸۷
- شکل ۳-۲۲: ساختار مولکولی کمپلکس ۲-پروپوآکسی-تریس-(تری فنیل متوکسی) تیتانیم(IV)..... ۸۹
- شکل ۳-۲۳: ساختار مولکولی ساده (a) و انباشته (b) کمپلکس ۲-پروپوآکسی-تریس-(تری فنیل متوکسی) تیتانیم(IV)..... ۹۰
- شکل ۳-۲۴: ساختار کمپلکس های a: $\text{Fe}(\text{OCPh}_3)_2(\text{THF})_2$ ، b: $\text{Mn}(\text{OCPh}_3)_2(\text{Py})_2$ ، c: $\text{Co}(\text{OCPh}_3)_2(\text{THF})_2$ ۹۰

۹۲.....La₂(OCPh₃)₄(μ₂-OCPh₃)₂:d

شکل ۳-۲۵: طیف FT-IR کمپلکس بیس (μ₂-۲-پروپوآکسو-O',O-بیس (۸-کوئینولینولاتو-O,N-تتراکیس

۹۵.....(۲-پروپوآکسی)-دی هافنیم

شکل ۳-۲۶: ساختار مولکولی کمپلکس بیس (μ₂-۲-پروپوآکسو-O',O-بیس (۸-کوئینولینولاتو-O,N-تتراکیس

۹۶.....(۲-پروپوآکسی)-دی هافنیم

شکل ۳-۲۷: ساختار مولکولی انباشته‌ی کمپلکس بیس (μ₂-۲-پروپوآکسو-O',O-بیس (۸-کوئینولینولاتو-O,N-تتراکیس

۹۷.....تتراکیس (۲-پروپوآکسی)-دی هافنیم

شکل ۳-۲۸: ساختار کمپلکس‌های e: Zr₂(OC₃H₇)₆(C₉H₆NO)₂ و f: Ti₂(OC₂H₅)₆(C₉H₆NO)₂.....۱۰۰

شکل ۳-۲۹: برهمکنش بین مولکولی کمپلکس بیس (μ₂-۲-پروپوآکسو-O',O-تتراکیس (۲-پروپوآکسی)-

بیس (۸-کوئینولینولاتو-O,N-دی هافنیم (کمپلکس ۳) در راستاهای گوناگون.....۱۰۳

شکل ۳-۳۰: طیف FT-IR کمپلکس بیس {-(μ₃-اکسو)-(μ₂-اکسو)-(μ₂-متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N',N-}

(متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N-تترا(اتوکسی)-دی نایوبیوم(V)) دی کلرومتان تری سولوات.....۱۰۵

شکل ۳-۳۱: طیف ¹H NMR کمپلکس بیس {-(μ₃-اکسو)-(μ₂-اکسو)-(μ₂-متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N',N-}

(متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N-تترا(اتوکسی)-دی نایوبیوم(V)) دی کلرومتان تری سولوات.....۱۰۶

شکل ۳-۳۲: ساختار مولکولی کمپلکس بیس {-(μ₃-اکسو)-(μ₂-اکسو)-(μ₂-متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N',N-}

(متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N-تترا(اتوکسی)-دی نایوبیوم(V)) دی کلرومتان تری سولوات.....۱۰۸

شکل ۳-۳۳: ساختار مولکولی انباشته‌ی کمپلکس بیس {-(μ₃-اکسو)-(μ₂-اکسو)-(μ₂-متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N',N-}

(O,N',N-متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N-تترا(اتوکسی)-دی نایوبیوم(V)) دی کلرومتان تری سولوات.....۱۰۹

شکل ۳-۳۴: ساختار کمپلکس‌های g: Nb₂O(OC₂H₅)₄(C₇H₅NO₂)₂ و h: Nb₂O(OC₂H₅)₄(C₁₁H₇NO₂)₂.....۱۱۳

i: Nb₄O₄(OC₃H₇)₈(C₆H₁₂O₂)₂ و j: Nb₂(OC₂H₅)₆(C₁₃H₁₀NO)₂.....۱۱۳

شکل ۳-۳۵: برهمکنش بین مولکولی N₃...H₃ در کمپلکس ۴.....۱۱۶

شکل ۳-۳۶: برهمکنش بین مولکولی O₃...H_{23A} و O₂...H_{23B} در کمپلکس ۴.....۱۱۷

شکل ۳-۳۷: برهمکنش بین مولکولی Cl₃...H_{22A} در کمپلکس ۴.....۱۱۸

فصل اول

دیاچہ

۱- دیباچه

۱-۱- آلکواکسیدهای فلزی

آلکواکسیدهای فلزی با فرمول عمومی $[M(OR)_x]_n$ نمایش داده می‌شوند. در این فرمول M نمایانگر فلز با عدد اکسایش x، R گروه آلکیل یا آریل و n درجه تجمع مولکولی می‌باشد. این ترکیب‌ها را می‌توان مشتق‌هایی از الکل‌ها (ROH)، یا هیدروکسیدهای فلزی $(M(OH)_x)$ دانست؛ به این صورت که هیدروژن الکلی با یک فلز (M)، یا هیدروژن گروه هیدروکسید با یک گروه آلکیل یا آریل (R) جایگزین شده است [۱].

اتم‌های فلز در آلکواکسیدهای فلزی نه تنها به سبب داشتن بار مثبت، بلکه به سبب داشتن اوربیتال‌های خالی با انرژی مناسب که توانایی گرفتن الکترون را دارند آماده حمله نوکلئوفیل می‌باشند [۲]. آلکواکسیدهای فلزی در مقایسه با ترکیب‌های سیلیکونی مشابه، واکنش‌پذیری بیشتری با بخار آب داشته و ساده‌تر آبکافت می‌شوند. به این سبب که فلزها افزون بر داشتن ویژگی الکترون دوستی بالاتر، دارای فضای کوئوردیناسیون بزرگتری نیز می‌باشند [۳].

نخستین آلکواکسیدهای گزارش شده، مشتق‌های آلکواکسی عناصری مانند سدیم، پتاسیم، بور و سیلیکون بودند. این آلکواکسیدها در سال ۱۸۴۶، زمانی که لیبیگ^۱ برای نخستین بار واکنش سدیم و پتاسیم را با اتانول مشاهده نمود گزارش شد.

تا سال ۱۹۵۰، یعنی بیش از ۱۰۰ سال پس از تهیه نخستین آلکواکسیدها، گزارش‌های پراکنده‌ای از شناسایی آلکواکسیدهای نوین در دسترس بود که یکی از مهمترین آن‌ها تهیه تری آلکواکسیدهای

¹ Leibig

آلومینیوم بوده است که نخستین بار ^۲ تریب^۲ و ^۳ گلاستون^۳ در سال ۱۸۸۱ گزارش نمودند. آن‌ها از واکنش آلومینیوم فلزی با اتانول، با کاتالیزگر ید اولین تری آلکواکسید آلومینیوم را تهیه کردند. سپس در سال ۱۸۹۳ آلکواکسیدهای آلومینیوم از واکنش ملقمه آلومینیوم با الکل اضافی و کاتالیزگر قلع تتراکلرید تهیه شدند.

مهمترین گام پژوهش در شیمی آلکواکسیدهای فلزی را در سال ۱۹۵۰ ^۴ بردلی^۴ برداشت. کارهای او بخش گسترده‌ای از عناصر جدول تناوبی از گروه III تا VIII و همچنین لانتانیدها و اکتینیدها را پوشش داد. اما از آن هنگام به بعد پیشرفت‌های سریعی در تهیه و شناسایی این دسته از ترکیب‌ها رخ داد، به گونه‌ای که در طی ۶۰ سال گذشته و به ویژه در دو دهه گذشته، شیمی آلکواکسیدهای بیشتر عناصر به صورت سیستماتیک مورد بررسی و شناسایی قرار گرفته است [۴]. دلیل این توجه، کاربردهای گسترده این ترکیب‌ها در نقش پیش‌ماده برای تهیه سرامیک‌های ویژه و اکسیدهای چندتایی و نیز به عنوان کاتالیزگر می‌باشد.

۱-۲- ویژگی‌های آلکواکسیدهای فلزی

۱-۲-۱- ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری

ویژگی‌های فیزیکی آلکواکسیدهای فلزی، به اندازه و نوع گروه آلکیل یا آریل، ظرفیت، شعاع یونی، استوکیومتری و درجه کوئوردیناسیون فلز وابسته است. از آنجا که الکترون‌گاتیویته اتم اکسیژن در مقیاس پائولینگ ۳/۵ است، در آلکواکسیدهایی که الکترون‌گاتیویته فلز آن‌ها ۱/۵-۱/۳ باشد، پیوندهای فلز-اکسیژن (M-OR)، می‌بایست تا ۶۵٪ ویژگی یونی داشته باشند. این ویژگی در فلزهای با

^۲ Tribe

^۳ Gladston

^۴ Bradley

الکترون‌گاتیویته کمتر ($1/2 - 0/9$) به 0.80% نیز می‌رسد. با این حال، بیشتر آلکواکسیدها، توانایی حل شدن و فشار بخار بالایی در حلال‌های آلی دارند و این رفتار نشانگر ویژگی کووالانسی پیوند فلز-اکسیژن به سبب کاهش قطبیت پیوند می‌باشد. این کاهش قطبیت سه دلیل می‌تواند داشته باشد:

الف) اثر القایی گروه‌های آلکیل یا آریل بر اتم اکسیژن که با افزایش شاخه‌های گروه آلکیل و یا با گروه‌های عاملی الکترون دهنده بر روی لیگاند، افزایش پیدا می‌کند.

ب) امکان انجام پیوندهای π برگشتی از اوربیتال‌های p اتم اکسیژن به اوربیتال‌های خالی d فلزات واسطه نخستین.

ج) گرایش آلکواکسیدهای فلزی به الیگومر شدن با ساخت پل‌های آلکواکسو که در تمام آلکواکسیدهای فلزی وجود دارد، مگر آنکه عوامل فضایی و الکترونی از آن جلوگیری کنند.

الیگومر شدن آلکواکسیدهای فلزی یا همان میزان تجمع این ترکیب‌ها نیز که به سبب جبران کمبود الکترون و افزایش عدد کوئوردیناسیون فلز انجام می‌شود، به چندین عامل بستگی دارد:

الف) با افزایش عدد اکسایش فلز، تجمع بیشتر می‌شود.

ب) با افزایش شعاع یونی فلز تشکیل پل آلکواکسو ساده‌تر شده و بدین ترتیب تجمع بیشتر می‌شود.

ج) با افزایش ازدحام فضایی گروه‌های آلکیل، تجمع مولکولی کاهش می‌یابد [۵].

بنابراین در یگ گروه، با افزایش اندازه اتمی، تجمع مولکولی افزایش یافته و فشار بخار کاهش می‌یابد. این در حالی است که با شاخه‌دار شدن گروه آلکیل، اثر القایی و ازدحام فضایی افزایش یافته و این پدیده سبب پایداری گرمایی، کاهش تجمع مولکولی و به دنبال آن افزایش فشار بخار می‌گردد که خالص سازی آن‌ها را با تقطیر ساده‌تر می‌نماید.

افزون بر این، آنچه درباره‌ی قطبیت پیوند فلز-اکسیژن و نیز درجه تجمع مولکولی بیان شد، می‌تواند به گونه‌ای دیگر در بررسی ساختار آلکواکسیدهای فلزی نمایان شود. همان‌گونه که بردلی در سال ۱۹۵۸، مدت‌ها پیش از آنکه تکنیک بلورشناسی بکار گرفته شود، بر اساس داده‌های جرم مولکولی، آنتالپی و آنتروپی، توانست یک تئوری ساختاری برای آلکواکسیدهای فلزی پیشنهاد کند [۶]. از دیدگاه او، ساختار برگزیده آن است که به فلز اجازه دهد به عدد کوئوردیناسیون و ساختار هندسی مناسب برسد، در حالیکه دارای کمترین میزان الیگومر شدن از راه تشکیل پل‌های آلکواکسو (μ_2 یا μ_3) باشد [۷]. در واقع بردلی تلاش کرد میزان تجمع مولکولی برای آلکواکسیدها را در حالت‌های اکسایش، عدد کوئوردیناسیون و ساختارهای هندسی گوناگون پیش‌بینی کند که برخی از آن‌ها در جدول ۱-۱ آورده شده است.

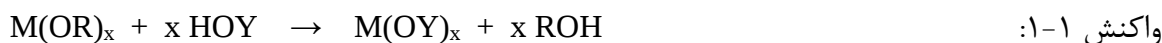
جدول ۱-۱: درجه تجمع مولکولی، ساختار هندسی و عدد کوئوردیناسیون پیشنهادی برای آلکواکسیدهای فلزی [۶]

Metal alkoxides $M(OR)_x$	Coordination number of M	Stereochemistry of M	Minimum degree of association
MOR	۲	OMO=۱۸۰°	۲
	۲	OMO=۱۲۰°	۳
	۳	Pyramidal	۴
M(OR) ₂	۳	Planar one OMO=۹۰°	۲
	۳	Planar OMO=۱۲۰°	۳
	۴	Tetrahedral	۳
	۴	Planar	۴
	۶	Octahedral	Initiate three-dimensional polymer
M(OR) ₃	۴	Tetrahedral	۲
	۴	Planar	۲
	۴ و ۶	Tetrahedral , Octahedral	۴
	۶	Octahedral	۸
M(OR) ₄	۵	Trigonal bipyramidal	۲
	۶	Octahedral	۳
	۸	Cubic	۴
M(OR) ₅	۶	Octahedral	۲
	۸	Cubic	۴
M(OR) ₆	۸	Cubic	۲

این بررسی‌ها نشان می‌دهد تجمع مولکولی پیش‌بینی شده با تئوری ساده بردلی، با داده‌های تجربی سازگار است.

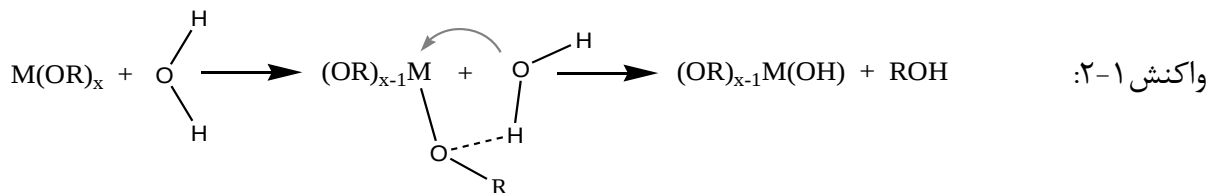
۱-۲-۲- ویژگی‌های شیمیایی

آلکواکسیدهای فلزی به سبب داشتن اتم اکسیژن با الکترونگاتیویته بالا و نیز فلزی که دارای اوربیتال‌های خالی با انرژی مناسب است، آماده‌ی حمله نوکلئوفیلی هستند. از سوی دیگر جفت الکترون‌های ناپیوندی اکسیژن آماده‌ی حمله الکتروفیلی نیز می‌باشند. این دو پدیده، آلکواکسیدهای فلزی را در میان ترکیب‌های فلزی-آلی بسیار واکنش‌پذیر می‌سازد. همچنین آلکواکسیدها به آسانی با شمار گسترده‌ای از ترکیب‌های آلی همچون الکل‌ها، گلیکول‌ها، کربوکسیلیک اسیدها، هیدروکسی اسیدها، β -دی‌کتون‌ها و آلکانول‌آمین‌ها که دارای گروه هیدروکسی می‌باشند (HOY) واکنش داده، با جابجایی گروه آلکواکسی ترکیب‌های گوناگونی بدست می‌دهند (واکنش ۱-۱) [۸].



۱-۲-۲-۱- واکنش هیدرولیز

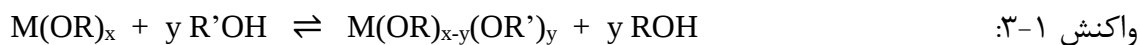
واکنش آلکواکسیدهای فلزی با آب "هیدرولیز" نامیده می‌شود [۹] که در این فرآیند گروه‌های آلکواکسی با گروه‌های اکسو و یا هیدروکسیل جایگزین می‌شوند. این واکنش یک فرآیند ساده نوکلئوفیلی است (واکنش ۲-۱) که فرآورده‌ی آن آلکواکسو هیدروکسو-فلز و الکل بوده و به ماهیت گروه آلکیل یا آریل، ماهیت حلال، غلظت ترکیب‌ها، نسبت آب به آلکواکسید فلزی و دما بستگی دارد.



این واکنش در تهیه سرامیک‌ها به روش سل-ژل بکار گرفته می‌شود که در آن آلکواکسیدهای فلزی (یا سایر پیش‌ماده‌ها) به شکلی کنترل شده هیدرولیز می‌شوند.

۱-۲-۲-۲- واکنش جابجایی الکل‌ها

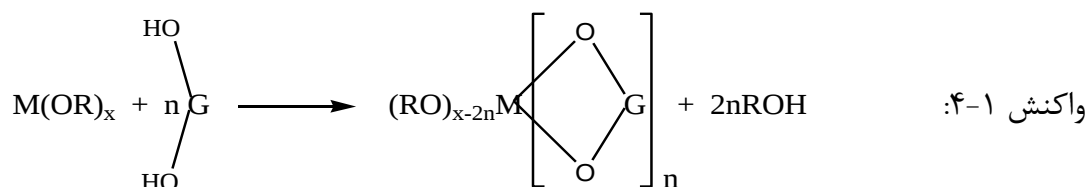
گروه‌های آلکواکسی در آلکواکسیدها بر اساس واکنش تعادلی ۱-۳ با الکل‌های گوناگون جابجا می‌شوند.



عوامل بسیاری بر واکنش جابجایی الکل اثرگذار هستند که از آن میان می‌توان موارد زیر را برشمرد: حلالیت واکنشگر و فرآورده در حلال واکنش، ممانعت فضایی لیگاندها و الکل، ΔH° واکنش یونیزاسیون الکل، قدرت پیوند فلز-اکسیژن، گروه‌های الکواکسیدی انتهایی (که به سادگی جایگزین می‌شوند) یا پل (که توانایی جایگزینی ندارند) و همچنین الکترون دهنده‌گی گروه‌های آلکیل یا آریل.

۱-۲-۲-۳- واکنش با گلیکول‌ها

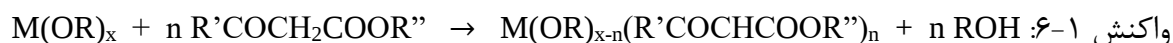
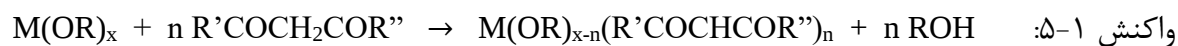
از واکنش گلیکول‌ها (دی‌هیدروکسی الکل‌ها) با آلکواکسیدهای فلزی، گلیکولات‌ها و یا گلیکولات آلکواکسیدها بدست می‌آیند (واکنش ۱-۴). علاقه به گلیکولات‌ها به این دلیل است که در مقایسه با آلکواکسیدهای مشابه خود گرایش بیشتری به پلیمر شدن دارند و نیز در برابر هیدرولیز پایدارتر هستند [۱۰].



(G گروه‌های آلکیل یا آلکن می‌باشد)

۱-۲-۴- واکنش با β -دی کتون ها و β -کتواسترها

فرم انولی β -دی کتون ها و β -کتواسترها سبب می شود که گروه های هیدروکسی آن ها به سادگی با آلکواکسیدهای فلزی واکنش دهند؛ که به ترتیب در واکنش ۱-۵ و ۱-۶ نشان داده شده اند [۱۱].



۱-۲-۵- واکنش با شیف-باز ها

همچون دیگر واکنش ها بازهای شیف نیز با گروه های آلکواکسی جایگزین می شوند. البته آن دسته از بازهای شیف که دارای گروه های OH یا SH باشند، کارآمدتر خواهند بود. اتم نیتروژن در بازهای شیف نیز می تواند به فلز مرکزی کوئوردینه شود و در این صورت ممکن است باز شیف به عنوان یک لیگاند دو، سه یا چند دندانه عمل کنند [۱۲].

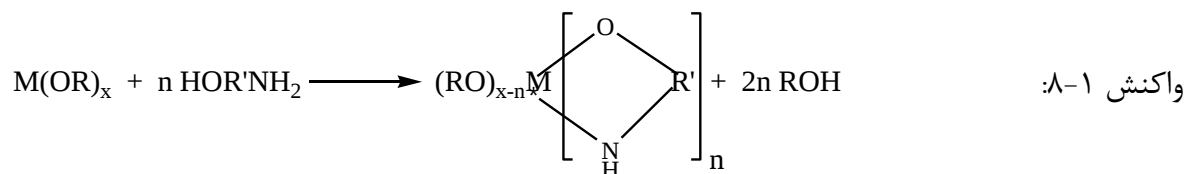
۱-۲-۶- واکنش با آلکانول آمین ها

مونو، دی یا تری آلکانول آمین ها از جایگزینی به ترتیب یک، دو یا سه اتم هیدروژن آمونیاک با گروه های $(CRR')_nOH$ که در آن R و R' آلکیل و n معمولاً ۲ می باشد، بدست می آیند [۱۳-۱۴].

آلکانول آمین ها با داشتن نیتروژن آمینی و گروه هیدروکسیل، می توانند مانند لیگاندهای چند دندانه رفتار کنند و ساختارهای گوناگونی را بسازند [۱۵]. در واکنش های آلکواکسیدها با آلکانول آمین ها دو پدیده مشاهده می شود، در برخی از این کمپلکس ها که تنها گروه های هیدروکسیل واکنش داده اند، ترکیب های ساده ای بر پایه واکنش ۱-۷ بدست می آید [۱۶].

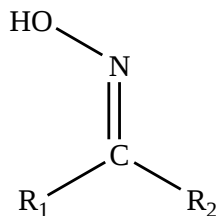


اما در گونه دیگری از واکنش‌ها هر دو گروه، هیدروکسیل و آمین، با گروه‌های آلکوکسی جایگزین شده (واکنش ۸-۱) و ترکیب‌های حلقوی را بدست می‌دهند.



۷-۲-۲-۱- واکنش با اکسیم‌ها

اکسیم ترکیبی است از گروه ایمین‌ها با فرمول عمومی $R_1R_2C=NOH$ ، که در آن R_1 یک گروه آلی است و R_2 می‌تواند هیدروژن یا گروه آلی باشد. اگر R_2 هیدروژن باشد، آلدوکسیم و اگر گروه آلی باشد، کتوکسیم (کتون اکسیم) خوانده می‌شود. در شکل ۱-۱ نمایش ساده‌ای از گروه اکسیم دیده می‌شود.



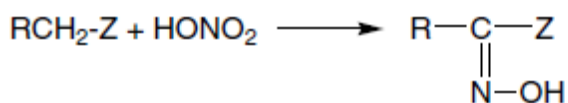
شکل ۱-۱: نمایش ساده‌ای از گروه اکسیم.

واژه‌ی "اکسیم" از نظر تاریخی به قرن نوزدهم بر می‌گردد که یک شیمیدان آلمانی به نام ویکتور میر^۵ نخستین اکسیم را تهیه کرد. وی دو واژه‌ی *imide* و *oxygen* را با هم آمیخت و واژه‌ی oximide را ساخت که بعدها برای سادگی، *oxime* نام گرفت.

بیشتر اکسیم‌ها بلورهای بی‌رنگ دارند که در آب به خوبی حل نمی‌شوند. اما گرم کردن در اسیدهای معدنی سبب هیدرولیز آن‌ها به پیش‌ماده‌ی کتونی (یا آلدیدی) و هیدروکسیل آمین می‌شود. بیشترین کاربرد آن‌ها در تهیه‌ی فرآورده‌ی صنعتی کاپرولاکتام (پیش‌ماده‌ی نایلون ۶) می‌باشد.

اکسیم‌ها را می‌توان به روش‌های زیر تهیه نمود [۱۷،۲۰]:

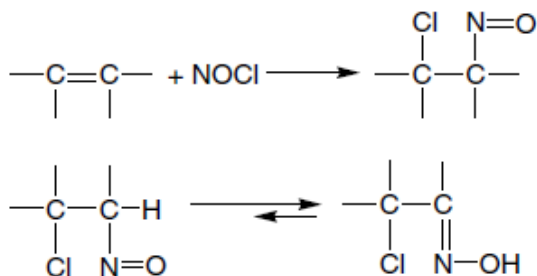
(۱) نیترو دار کردن کربن دارای هیدروژن فعال



(Z می‌تواند COOR', CHO, COR', CONR', CN, NO₂, SOR', SO₂R', SO₂OR' و گروه‌های مشابه باشد)

(۲) افزودن NOCl به الفین‌ها

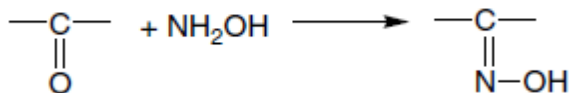
در این واکنش همیشه فرآورده‌ی نخستین، یک β-هالو نیتروزو است اما هنگامی که کربن دارای نیتروژن، بر روی خود، هیدروژن داشته باشد، ترکیب نیتروزو با واکنش توتومری به اکسیم تبدیل می‌شود.



⁵ Victor Meyer

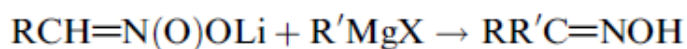
۳) افزودن هیدروکسیل آمین به آلدهیدها یا کتون‌ها

تهیه‌ی بیشتر لیگاندهای اکسیمی جدید با این شیوه انجام می‌شود. سرعت تشکیل اکسیم‌ها در pH=۴ به بیشترین مقدار خود می‌رسد و در pH بالاتر یا پایین‌تر، از سرعت واکنش کاسته می‌شود.



۴) افزودن واکنشگر گرینیارد به بازهای مزدوج ترکیبات نیترو

بازهای مزدوج ترکیبات نیترو (که از واکنش ترکیب نیترو با BuLi بدست می‌آیند) با واکنشگر گرینیارد در حضور $\text{ClHC=NMe}_2^+\text{Cl}^-$ واکنش داده و اکسیم‌ها را بدست می‌دهند.

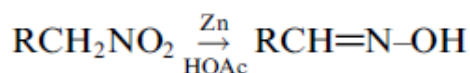


۵) اکسید/اسیون آمین‌های آلیفاتیک نوع اول

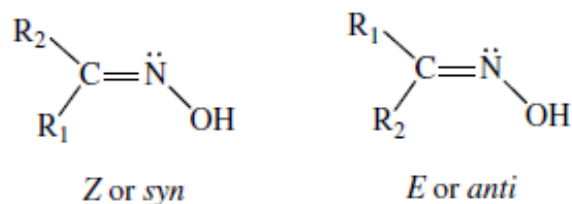
این آمین‌ها با اسید کارو (پروکسی مونو سولفوریک اسید H_2SO_5) یا با H_2O_2 در استیک اسید، می‌توانند به نیتروزو، اکسیده شوند. ترکیب نیتروزو، تنها زمانی که هیدروژن آلفا وجود نداشته باشد پایدار است. بودن هیدروژن آلفا سبب توتومری شدن ترکیب و ساخته شدن اکسیم خواهد شد.

۶) کاهش ترکیب‌های نیترودار آلیفاتیک

ترکیب‌های نیترو دارای هیدروژن آلفا می‌توانند با پودر Zn در استیک اسید، به اکسیم کاهیده شوند.

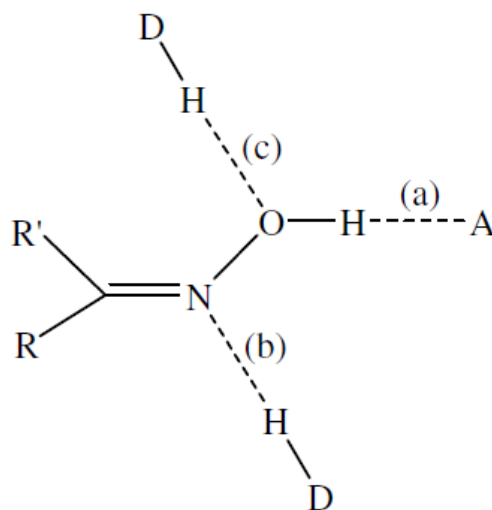


از دیدگاه ساختاری، اکسیم‌ها دو ایزومر فضایی سین و آنتی دارند (شکل ۲-۱) که آلدو اکسیم‌ها (بجز آروماتیک‌ها) فقط ایزومر آنتی دارند ولی برای کتو اکسیم‌ها هر دو ایزومر دیده شده است.



شکل ۲-۱: ایزومری Z-E گروه اکسیم با فرض اولویت R_1 به R_2 .

همچنین، اکسیم‌ها توانایی تشکیل سه گونه پیوند هیدروژنی دارند که در دو گونه از آن‌ها اتم‌های اکسیژن و نیتروژن با دهنده‌ی پیوند هیدروژنی^۶ (D) و در گونه‌ی دیگر، اتم هیدروژن با پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی^۷ (A) برهمکنش دارند (شکل ۳-۱) [۱۸،۲۰].

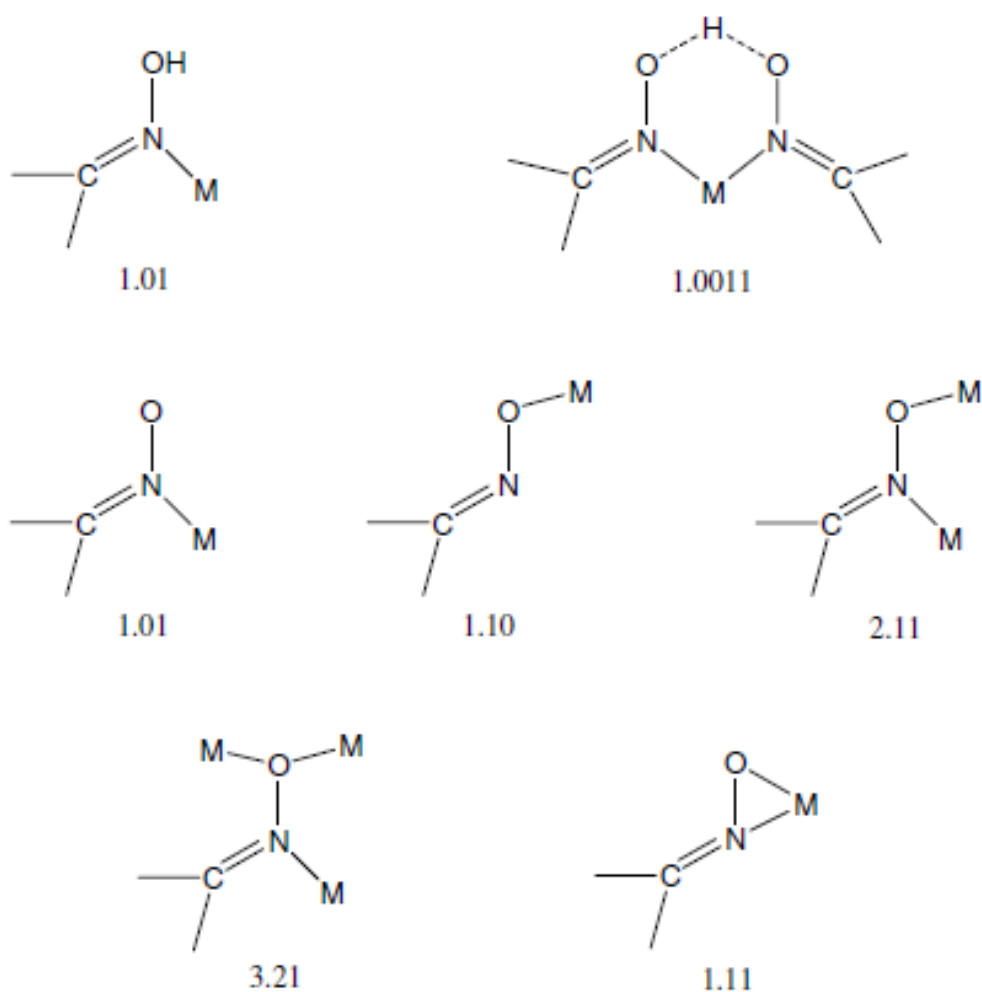


شکل ۳-۱: تشکیل پیوند هیدروژنی در اکسیم‌ها [۱۸،۲۰].

^۶ Hydrogen bond donor

^۷ Hydrogen bond acceptor

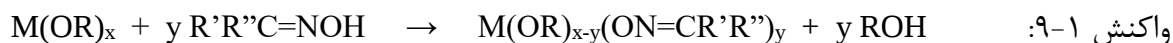
افزون بر این، اکسیم‌ها به سبب داشتن اتم نیتروژن بازی و گروه هیدروکسیل با پروتون اسیدی، دارای ویژگی آمفوتری هستند که می‌توانند با اتم اکسیژن یا نیتروژن به تنهایی و یا همزمان با هر دو، به فلز کوئوردینه شوند [۱۹]. بدین ترتیب، گروه اکسیم می‌تواند به شیوه‌های گوناگونی با یون فلزی پیوند دهد که در شکل ۴-۱ نمایش داده شده است [۲۰]. در این شکل برای نمایش شیوه‌های گوناگون پیوند، شماره‌گذاری هریس^۸ [۲۱] بکار گرفته شده است.



شکل ۴-۱: شیوه‌های گوناگون کوئوردیناسیون اکسیم‌ها، تایید شده با کریستالوگرافی [۲۰].

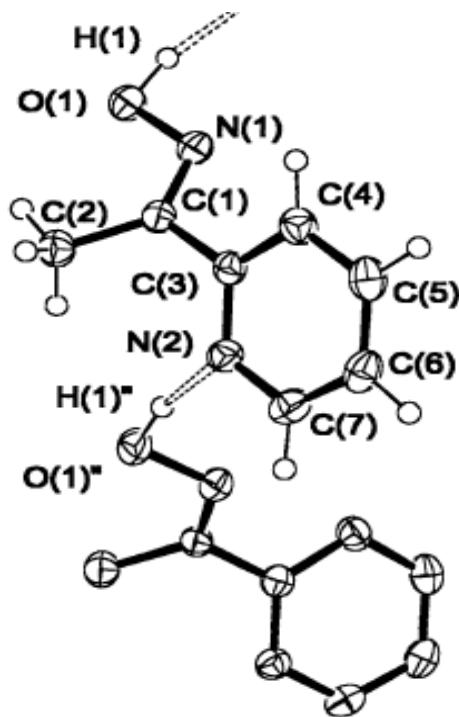
⁸ Harris notation

بنابر ویژگی‌های یاد شده درباره‌ی اکسیم‌ها، آن‌ها توانایی واکنش با آلکواکسیدهای فلزی را نیز دارند که در واکنش ۹-۱ نشان داده شده است.



در ادامه، ساختار متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم (یکی از اکسیم‌های بکار گرفته شده در این پژوهش) و برخی از کمپلکس‌های آن بررسی می‌شوند.

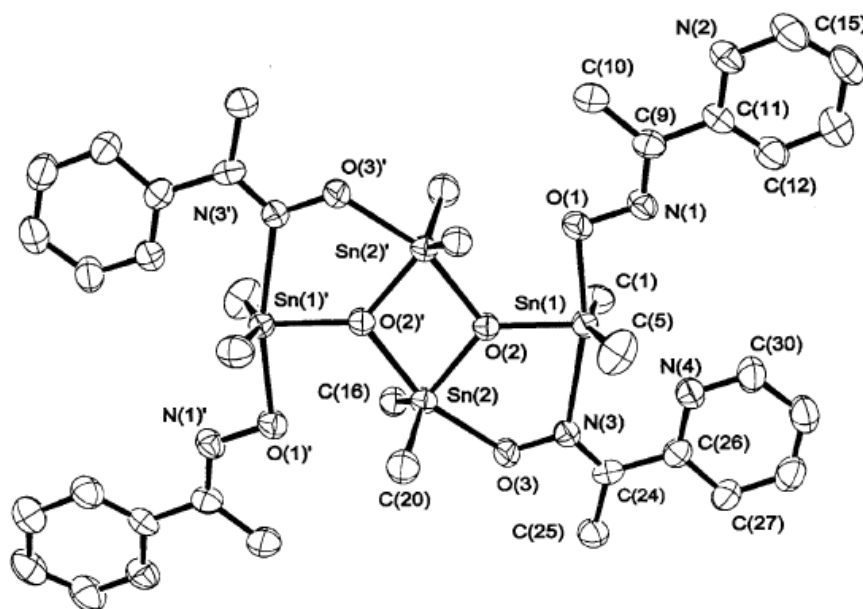
در سال ۲۰۰۲ شارما^۹ و همکارانش ساختار مولکولی متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم (MPKO) و همچنین دو کمپلکس قلع با آن را گزارش نمودند. در ساختار مولکولی لیگاند آزاد (شکل ۱-۵)، نیتروژن حلقه‌ی پیریدین و پروتون گروه اکسیم از لیگاند دیگر، به شکل زنجیره‌ای پیوند هیدروژنی برقرار کرده‌اند [۲۲].



شکل ۱-۵: ساختار مولکولی متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم $2\text{-NC}_5\text{H}_4(\text{Me})\text{C=NOH}$ [۲۲].

⁹ Vinita Sharma

در ساختار مولکولی کمپلکس‌های چهار هسته‌ای قلع با این لیگاند (شکل ۱-۶)، چهار لیگاند MPKO دیده می‌شود که به دو شکل کوئوردینه شده‌اند. دو تا از آن‌ها فقط با اکسیژن اکسیمی با فلز پیوند داده‌اند، ولی دوتای دیگر، با نیتروژن اکسیمی به یک فلز و با اکسیژن اکسیمی به فلز دیگر متصل شده‌اند و نیتروژن پیریدینی کوئوردینه نشده مانده است. در این گزارش، طول پیوند C=N در لیگاند آزاد (که با C(1)-N(1) مشخص است) با تشکیل کمپلکس تغییر چندانی نکرده است و میانگین آن برای کمپلکس‌ها نیز مانند لیگاند آزاد $1.278 \text{ \AA}$ بدست آمده است [۲۲].

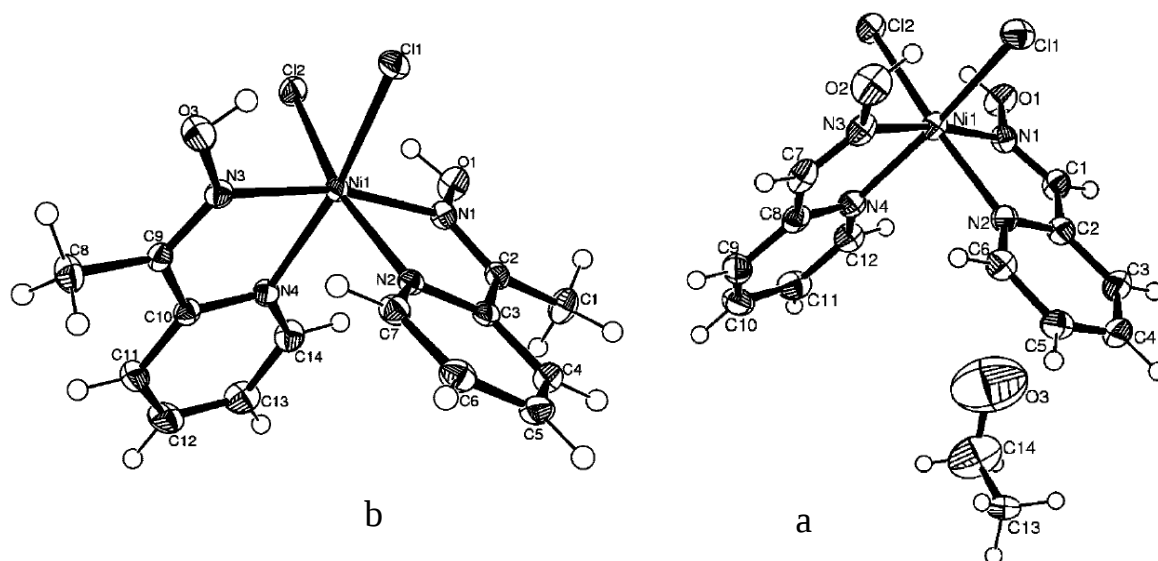


شکل ۱-۶: ساختار مولکولی کمپلکس‌های $[R_4Sn_2\{ON=C(Me)py\}_2O]_2$ ، $(R = nBu, Et)$. کربن‌های گروه‌های اتیل و

بوتیل و هیدروژن‌ها برای دید بهتر حذف شده‌اند. [۲۲].

اما بیشتر پژوهش‌های بر پایه‌ی اکسیم، به ویژه با لیگاندهای ۲-پیریدین آلدوکسیم و متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم، برای تهیه‌ی مولکول‌های مغناطیسی انجام شده است. ویژگی مهم این دو لیگاند آن است که هر دو اسکلت ۲-پیریدیل ایمین دارند و نیتروژن ایمینی دارای گروه‌های حجیم فضایی نیست. از واکنش

این دو لیگاند اکسیمی با $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، کمپلکس‌های $\text{Ni}(\text{2-pyridine aldoxime})_2\text{Cl}_2$ (شکل ۷-۱a) و $\text{Ni}(\text{methyl 2-pyridyl ketone oxime})_2\text{Cl}_2$ (شکل ۷-۱b) تشکیل می‌شوند که کارایی کاتالیستی دارند. در این ساختارها هر دو اتم نیتروژن به نیکل کوئوردینه می‌شوند در حالیکه اکسیژن، پروتونه باقی می‌ماند و در پیوند شرکت نمی‌کند [۲۳].

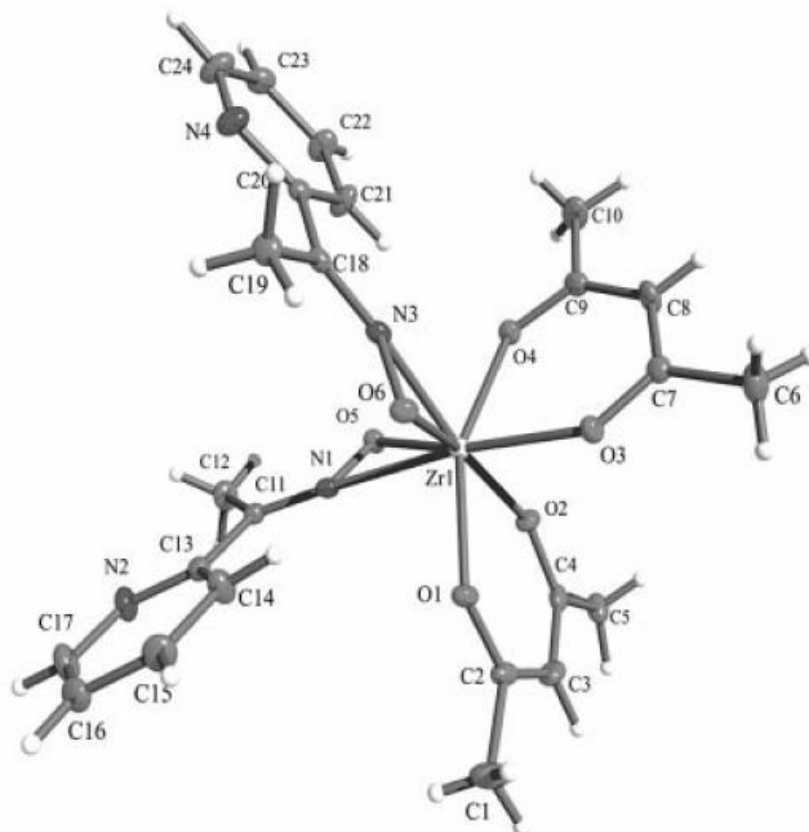


شکل ۷-۱: ساختار مولکولی a: $\text{Ni}(\text{2-pyridine aldoxime})_2\text{Cl}_2$ و b: $\text{Ni}(\text{methyl 2-pyridyl ketone oxime})_2\text{Cl}_2$ [۲۳].

در سال ۲۰۰۳ بوهر^{۱۰}، مهروترا^{۱۱} و همکارانشان کمپلکس مونومری از زیرکونیوم با لیگاند MPKO گزارش نمودند که در آن نیتروژن و اکسیژن اکسیمی در هر دو لیگاند MPKO، همزمان به شکل مثلی (به شیوه $\eta^2\text{-N,O}$) به فلز زیرکونیوم کوئوردینه شده‌اند (شکل ۸-۱). در این کمپلکس دو لیگاند acac نیز با هر دو اکسیژن خود به فلز متصل شده‌اند [۲۴].

¹⁰ Rakesh Bohra

¹¹ Ram C. Mehrotra

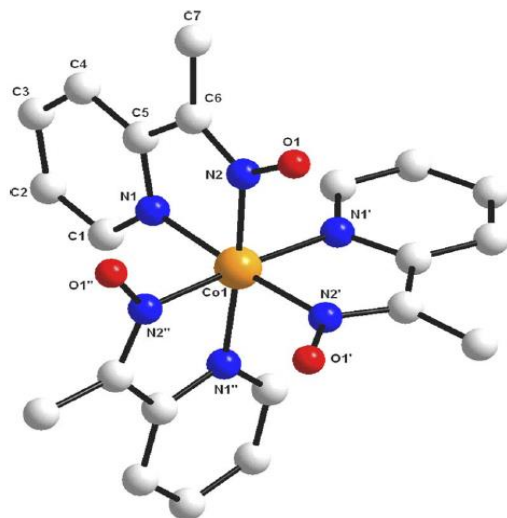


شکل ۸-۱: ساختار مولکولی کمپلکس $[(acac)_2Zr\{ONC(Me)_2-py\}_2]$ [۲۴].

در سال ۲۰۰۵ استاماتاتوس^{۱۲}، پرلپس^{۱۳} و همکارانشان ترکیبی با لیگاند MPKO گزارش نمودند که کمپلکس مونومری از کبالت (III) بود. در این ساختار، نیتروژن‌های پیریدینی و اکسیمی هر دو به یک فلز کوئوردینه شده‌اند و اکسیژن اکسیم، کوئوردینه نشده مانده است (شکل ۹-۱). بدین ترتیب سه لیگاند MPKO، هر کدام دارای یک بار منفی هستند که با Co^{3+} خنثی شده‌اند [۲۵].

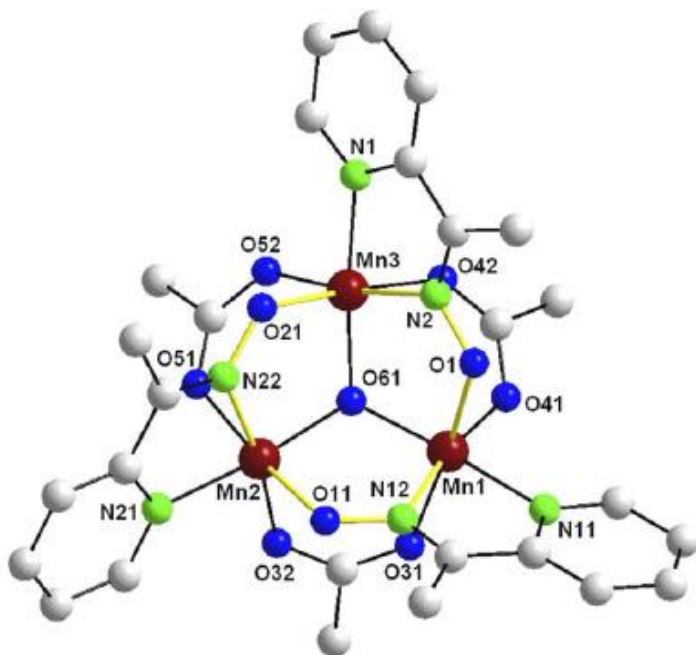
¹² Th.C. Stamatatos

¹³ S.P. Perlepes



شکل ۱-۹: ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Co}\{(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NO}\}_3]$ [۲۵].

این تیم پژوهشی، کمپلکس دیگری نیز به شکل سه هسته‌ای از منگنز با لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم (MPKO) تهیه کرده‌اند که در ساختار آن به ازای هر یون فلزی یک لیگاند MPKO و یک یون استات وجود دارد (شکل ۱-۱۰). در این کمپلکس، نیتروژن‌های پیریدینی و اکسیمی هر دو به یک فلز کوئوردینه شده‌اند و اکسیژن اکسیم با فلز دیگری پیوند داده است. [۲۶، ۲۰].



شکل ۱-۱۰: ساختار مولکولی کاتیون $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_3\{(\text{py})\text{C}(\text{Me})\text{NO}\}_3]^+$ [۲۶، ۲۰].

۱-۳- روش‌های تهیه آلکواکسیدها

بیشتر آلکواکسیدهای فلزی نسبت به رطوبت بسیار حساس هستند. بنابراین در هنگام کار کردن و یا تهیه آن‌ها، می‌بایست همه‌ی واکنشگرها، حلال‌ها و حتی اتمسفر پیرامون واکنشگرها و فرآورده‌ها خشک باشد. شیوه‌های تهیه آلکواکسیدهای فلزی یا شبه فلزی به الکترون‌گاتیویته بستگی دارد که در ادامه بیشتر بررسی می‌گردند.

۱-۳-۱ واکنش فلزات با الکل‌ها

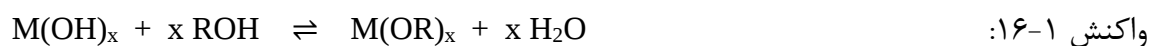
سرعت این واکنش به الکتروپوزیتیویته فلز و شاخه‌دار بودن الکل بستگی دارد. فلزات الکتروپوزیتیو با حداکثر ظرفیت ۳ (فلزات قلیایی، قلیلی خاکی و لانتانیدها)، به راحتی با الکل‌ها واکنش می‌دهند و با آزاد کردن هیدروژن، آلکواکسیدهای فلزی را بدست می‌دهند. برای تهیه آلکواکسیدهای فلزات با الکتروپوزیتیویته کم (مانند Mg و Al) یک کاتالیزگر نیاز می‌باشد که بیشتر I_2 یا $HgCl_2$ به کار گرفته می‌شود. کاتالیزگر، سطح اکسید شده‌ی فلز را پاک نموده، سبب واکنش آسان‌تر فلز با الکل می‌شود. همچنین با افزایش شاخه‌های گروه آلکیل سرعت واکنش کم می‌شود. آلکواکسیدهای فلزات قلیایی و آلومینیوم به این شیوه از واکنش فلز با الکل مربوطه تهیه می‌شوند.

۱-۳-۲- واکنش هالیدهای فلزی با الکل‌ها

در این شیوه، اتم‌های هالوژن یک هالید فلزی با گروه‌های آلكواکسو جایگزین می‌شوند. زمانیکه فلز الکتروپوزیتیویته به نسبت بالایی دارد به سبب تعادلی بودن واکنش، جایگزینی اتم هالوژن با گروه آلكواکسی بطور کامل انجام نمی‌گیرد. در این هنگام، یک باز همچون آمونیاک یا پیریدین و یا آلكواکسیدهای فلزات قلیایی، بکار گرفته می‌شود تا اتم هالوژن را به دام انداخته و جایگزینی گروه آلكواکسی کامل شود. آلكواکسیدهای تیتانیوم، زیرکونیوم، هافنیم، نایوبیوم و تانتالم به این شیوه از واکنش کلرید آن‌ها با الکل مربوطه تهیه می‌شوند.

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

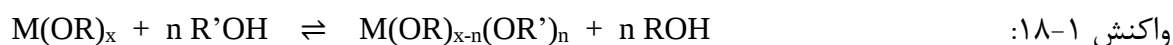
روش دیگر، به ویژه برای فلزهای الکترونگاتیو، واکنش هیدروکسید فلز (واکنش ۱-۱۶) یا اکسیدهای آنها (واکنش ۱-۱۷) با الکل‌ها است که نیاز به خارج کردن پیوسته آب تولید شده در واکنش دارد [۲۷].



به دلیل ماهیت برگشت‌پذیر این واکنش‌ها و هیدرولیز آسان بیشتر آلكواکسیدهای فلزی، خارج‌سازی پیوسته فراورده آب از واکنش به سبب افزایش بازده فراورده آلكواکسید نیاز می‌باشد. از این رو حلال‌های آلی که توانایی ساخت آزنوتروپ دوتایی با آب را دارند (همچون بنزن) بکار گرفته می‌شوند. آلكواکسیدهای وانادیوم به این شیوه از واکنش وانادیوم (V) اکسید با الکل مربوطه تهیه می‌شوند.

۱-۳-۴- واکنش‌های جابجایی الکل (الکولیز) آلکواکسیدهای فلزی و شبه فلزی

یکی از ویژگی‌های برجسته آلکواکسیدهای فلزی و شبه فلزی، توانایی آنها در جابجایی گروه آلکواکسی با الکل‌ها می‌باشد (واکنش ۱-۱۸). از این ویژگی، همواره برای تهیه آلکواکسیدهای جدید جور هسته یا ناجور هسته بهره گرفته شده است.



اگر نقطه جوش الکل وارد شونده ($R'OH$) بالاتر از الکل خارج شده (ROH) باشد، با خارج کردن ROH به شیوه‌ی تقطیر به سادگی می‌توان به فراورده رسید.

در واکنش الکولیز سه عامل بر سرعت و امکان جایگزینی الکل‌ها اثرگذار هستند. نخست، ممانعت فضایی گروه‌های آلکواکسی (OR با OR') و دوم، انرژی نسبی پیوند $O-H$ الکل‌ها؛ که هرچه بیشتر باشند وارد شدن سخت‌تر اما خارج شدن آسان‌تر خواهد بود. سوم، قدرت نسبی پیوندهای $M-O$ در آلکواکسیدها؛ که هرچه بیشتر باشد وارد شدن آسان‌تر اما خارج شدن سخت‌تر خواهد بود.

افزون بر شیوه‌های یاد شده، شیوه‌های دیگری نیز در تهیه آلکواکسیدها بکار گرفته می‌شوند اما به سبب کاربرد کمتر، تنها در اینجا نام برده می‌شوند. این شیوه‌ها عبارتند از: جابجایی استر، واکنش دی‌آلکیل آمیدهای فلزی با الکل‌ها، روش الکتروشیمیایی و واکنش کلریدهای فلزی یا نیترات‌های دوتایی با الکل‌ها در حضور یک باز.

۱-۴- کاربرد های آلکواکسید های فلزی

کاربرد آلکواکسید های فلزی به رفتار شیمیایی، فشار بخار و توانایی حل شدن آن ها در حلال های گوناگون بستگی دارد. این ترکیب ها کاربردهای گسترده ای در زمینه های گوناگون دارند همچون کاتالیز گر در واکنش های آلی و پیش ماده برای تهیه لایه های نازک اکسید های فلزی و سرامیک ها. رفتار شیمیایی آلکواکسید های فلزی در کاربردهای کاتالیزوری آن ها آشکار می گردد و فشار بخار و توانایی حل شدن آنها، در کاربردشان برای تهیه لایه های نازک اکسید های فلزی و یا فرآیند سل- ژل نمود می یابد.

۱-۴-۱- تهیه ی لایه های نازک اکسید های فلزی

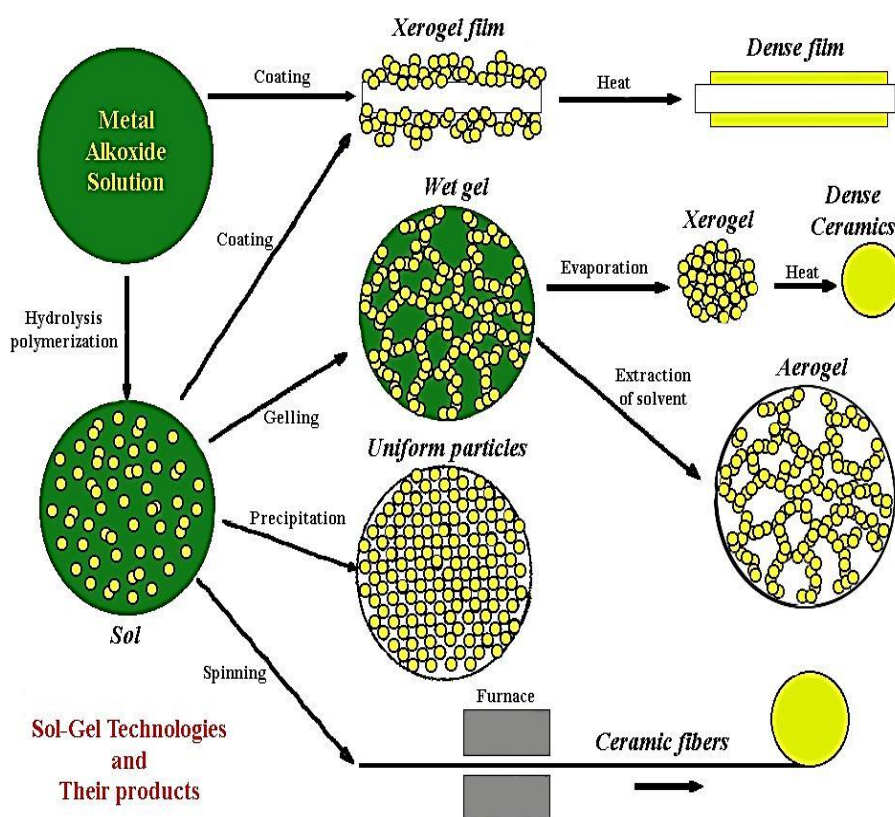
در سال های گذشته، بکارگیری لایه های نازک اکسید های فلزی در صنایع الکترونیک، برای تهیه نارساها، مواد با ثابت دی الکتریک بالا، ترکیب های پیزوالکتریک، مواد اپتیکی غیر خطی، ابررساناها و یون-رسانا های سریع، گسترش یافته است [۲۸]. یکی از شیوه های تهیه این لایه های نازک، انباشت بخارات شیمیایی ترکیب های فلزی-آلی (MOCVD)^{۱۴} می باشد [۲۹]. اما بکارگیری این پیش ماده در تکنیک CVD^{۱۵} به سبب در دسترس نبودن از نظر تجاری، ناشناخته بودن چگونگی تجزیه و هیدرولیز ساده ی آنها، محدود می باشد. یکی دیگر از شیوه های لایه نشانی، پوشاندن افشانه ای و تبخیر سریع محلول های آلکواکسید های فلزی است. گزارش های بسیاری از کاربردهای این تکنیک جهت تهیه پوشش های تک لایه یا چند لایه ی اکسید های فلزی وجود دارد [۳۰].

¹⁴ Metal-organic chemical vapor deposition

¹⁵ Chemical vapor deposition

۱-۴-۲- تهیهی سرامیک‌ها و شیشه‌ها

آلکواکسیدهای فلزی پیش‌ماده‌های مولکولی برای تهیه سرامیک‌های پیشرفته با فرآیند سل-ژل می‌باشند (شکل ۱-۱۱). در این شیوه، آلکواکسید فلزی در یک حلال مناسب (قابل مخلوط شدن با آب) هیدرولیز می‌شود تا محلول سل و سپس ژل بدست آید. در ادامه با خارج شدن حلال از ژل، ذره‌های هیدروکسید فلز شکل می‌گیرد. این ذره‌ها می‌توانند فشرده و سپس حرارت داده شوند تا اکسید فلز (سرامیک یا شیشه) بدست آید. بیشتر آلکواکسیدها به سرعت هیدرولیز می‌شوند بنابراین افزودنی‌های آلی برای کنترل سرعت هیدرولیز بکار گرفته می‌شوند. این افزودنی‌ها پلی‌آل‌ها، کربوکسیلیک اسیدها، β -دی‌کتون‌ها و یا ترکیب‌هایی از این دست می‌باشند.



شکل ۱-۱۱: فرایند سل-ژل و فراورده‌های آن [۳۱].

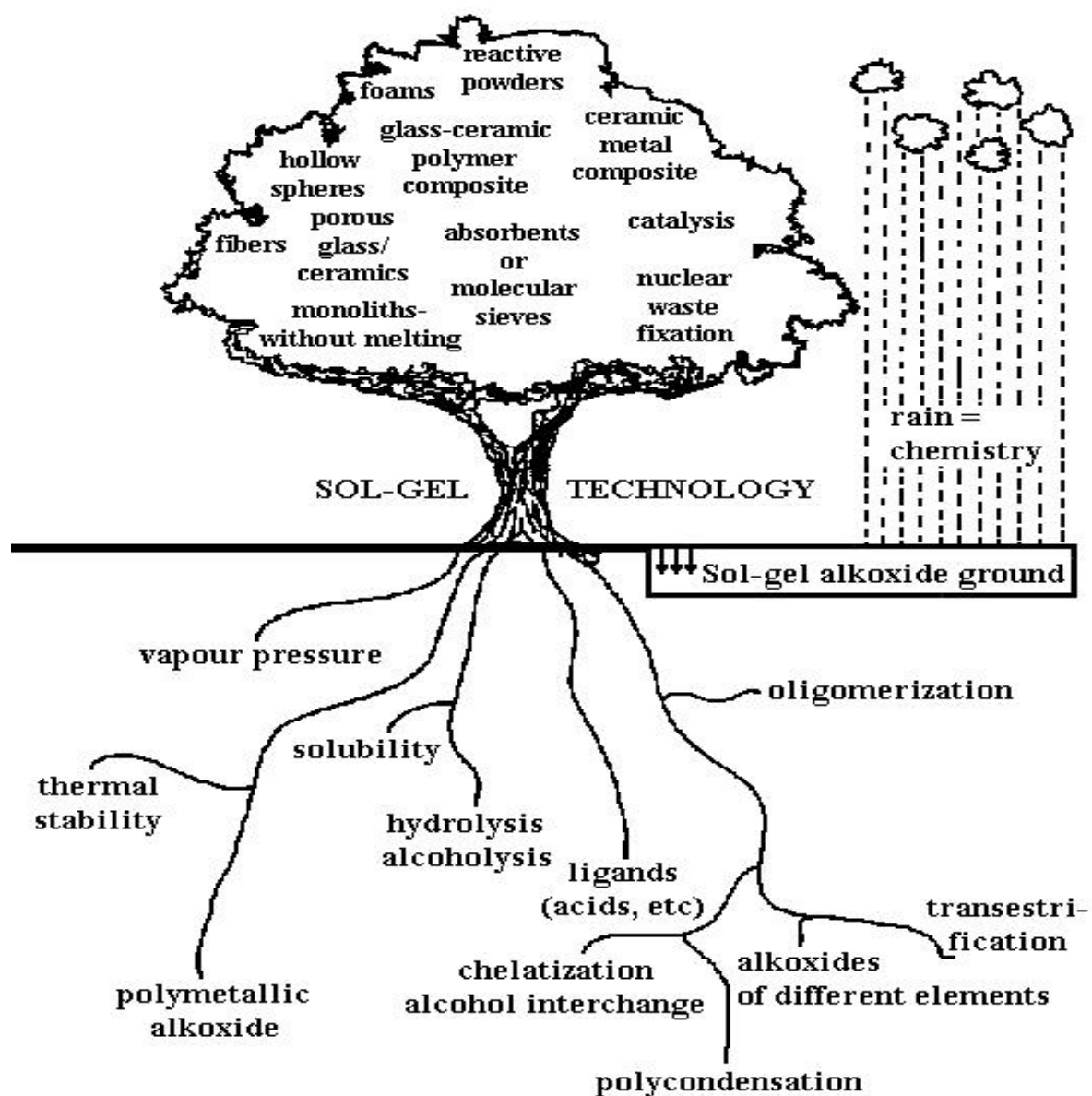
فرآیند سل-ژل برای آلکواکسیدهای فلزی با فشار بخار پایین که در روش MOCVD کاربرد ندارد و نیز برای تهیه اکسیدهای چندتایی که کنترل استوکیومتری بسیار مهم است، مناسب می‌باشد [۳۲-۳۳].

برتری فرآیند سل-ژل بر روش حرارت‌دهی مخلوط اکسیدها یا هیدروکسیدهای فلزی، بکارگیری پیش ماده‌های مایع و گذر از یک مرحله محلول است. بدین ترتیب خالص‌سازی پیش‌ماده ساده‌تر شده و اختلاط فلزها در حد مولکولی امکان‌پذیر می‌گردد. بنابراین فرآورده‌ی فرآیند سل-ژل بسیار خالص و یکنواخت بوده و دمای تشکیل اکسیدهای فلزی، در این روش بسیار کمتر است.

بکارگیری آلکواکسیدهای فلزی در فرآیند سل-ژل به سال ۱۸۴۶ (همزمان با تهیه نخستین ترکیب آلکواکسیدی) باز می‌گردد. در آن زمان ابلمن^{۱۶} مشاهده کرد که تترااتیل اورتوسیلیکات سنتزی او یا همان تترااتواکسی سیلان به مرور زمان و به آرامی با رطوبت هوا واکنش داده، جامد شیشه‌ای را بدست می‌دهد که بعدها در تهیه شیشه‌های ویژه بکار گرفته شد. هم‌اکنون فرآورده‌های گوناگونی همچون قطعه‌های پوشش داده شده، پودرهای نانو، الیاف^{۱۷} ها، اکسیدهای فلزی ساده و چندتایی، سرامیک‌های متخلخل، ابررساناها، عدسی‌ها، کاتالیزورها، سرامیک‌های اپتیکی، سرامیک‌های فروالکتریک و پیزوالکتریک ($\text{BaTiO}_3, \text{LiTaO}_3, \text{LiNbO}_3, \text{PbTiO}_3$)، و ... همگی دستاورد این فرآیند می‌باشند (شکل ۱-۱۲) [۳۴].

¹⁶ Ebelmen

¹⁷ Fiber



شکل ۱-۱۲: فرایند سل-ژل [۳۵].

۱-۴-۳- کاتالیزگر در فرآیندهای آلی

آلکواکسیدهای فلزی در بسیاری از واکنش‌های هموژن، همچون پلیمریزاسیون آلکن‌ها و آلکین‌ها، اپوکسیداسیون نامتقارن الکل‌های آللیک و سولفواکسیداسیون ترکیب‌های آلی گوگرد دار که در بسیاری از موارد، فضاویژه پیشرفت می‌کنند، در جایگاه کاتالیزگر بکار گرفته شده‌اند [۳۶].

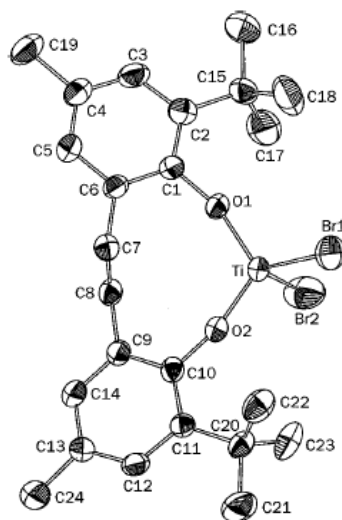
۱-۵- آلکواکسیدهای تیتانیوم

از میان تترا آلکواکسیدهای تیتانیوم، ترکیب تیتانیوم تترا متوکسید جامد بلوری سفید رنگ است و بقیه آن‌ها مایعات بی رنگ یا زرد رنگ با نقطه جوش بالا می باشند. آلکواکسیدهای سبک تر نسبت به گونه‌های سنگین تر آن، واکنش‌پذیری بیشتری نسبت به رطوبت هوا دارند و زودتر آبکافت می‌شوند. آلکواکسیدهای تیتانیوم را می‌توان آبکافت کرد و با فرآیند سل-ژل، تیتانیوم اکسید تهیه کرد.

تیتانیوم دارای دو ایزوتوپ فعال در NMR است که یکی ^{47}Ti با فراوانی ۷/۳٪ و اسپین $\frac{5}{2}$ و دیگری ^{49}Ti با فراوانی ۵/۵٪ و اسپین $\frac{9}{2}$ می‌باشد. به سبب فراوانی اندک و ممان چهارقطبی که سبب پهن شدن سیگنال‌ها می‌شود، بررسی NMR هسته تیتانیوم کمتر انجام شده است [۳۷]. بیشتر آلکواکسیدهای تیتانیوم فشار بخار بالایی دارند و به سادگی تقطیر می‌شوند. گرایش برای رسیدن به عدد کوئوردیناسیون شش و ساختار هشت‌وجهی در آلکواکسیدهای تیتانیوم بسیار دیده شده است [۳۷]. در ادامه، ساختار برخی از کمپلکس‌های گوناگون آلکواکسیدهای تیتانیوم بررسی می‌شود.

در شکل ۱-۱۳ ترکیبی مونومر از تیتانیوم با ساختار چهار وجهی گزارش شده است که در آن لیگاند (2,2'-ethylene bis(6-tert-butyl-4-methylphenol) به شکل دودندانه به تیتانیوم متصل گردیده است

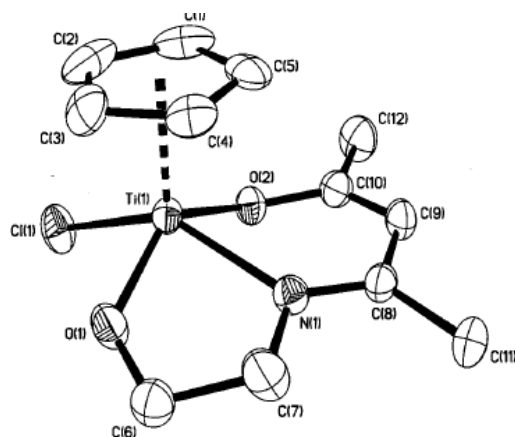
[۳۸].



شکل ۱-۱۳: ساختار ترکیب $\text{Ti}[2,2'\text{-ethylene bis(6-tert-butyl-4-methylphenol)}]\text{Br}_2$ [۳۸].

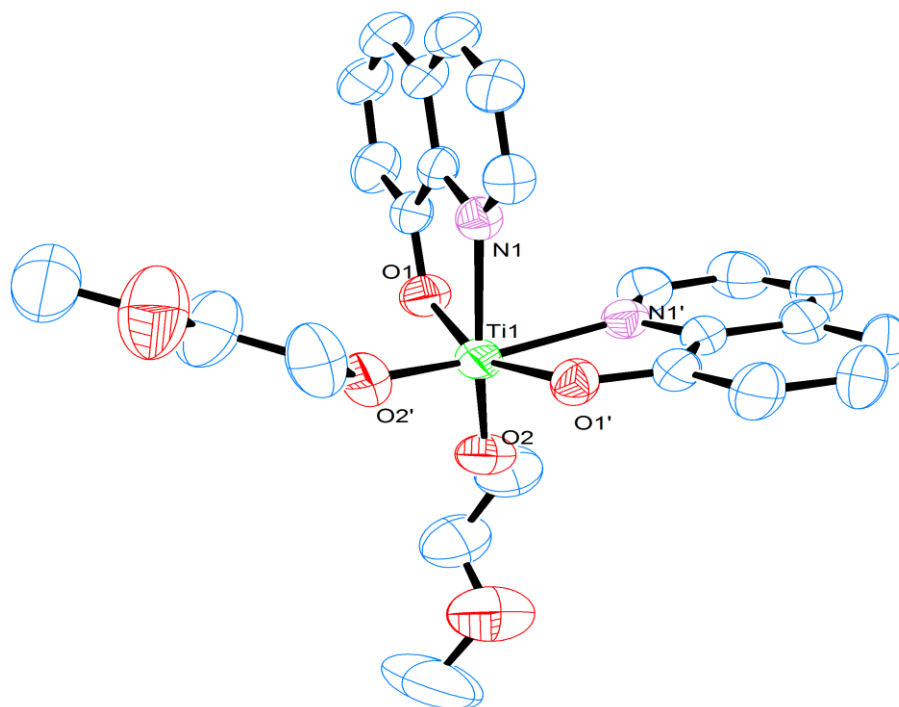
ترکیب مونومر دیگری از تیتانیوم با عدد کوئوردیناسیون پنج دیده شده است (شکل ۱-۱۴) که ترکیب ساختار هرم با قاعده‌ی مربع دارد که حلقه C_5H_5 در راس هرم و اتم کلر و لیگاند سه دندانه در راس‌های

قاعده‌ی مربع هستند [۳۹].



شکل ۱-۱۴: ساختار ترکیب $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCHCCH}_3(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}))\text{Cl}]$ [۳۹].

همچنین ترکیب مونومر دیگری از تیتانیوم به شکل شش کوئوردینه گزارش شده است (شکل ۱-۱۵) که ساختار هشت وجهی انحراف یافته دارد. در این ترکیب، اتم‌های اکسیژن و نیتروژن از هر دو لیگاند ۸-هیدروکسی کوئینولین به همراه دو اکسیژن از گروه متوکسی اتوکسید به اتم تیتانیوم متصل شده‌اند و ساختار هشت وجهی انحراف یافته را بدست داده‌اند [۴۰].



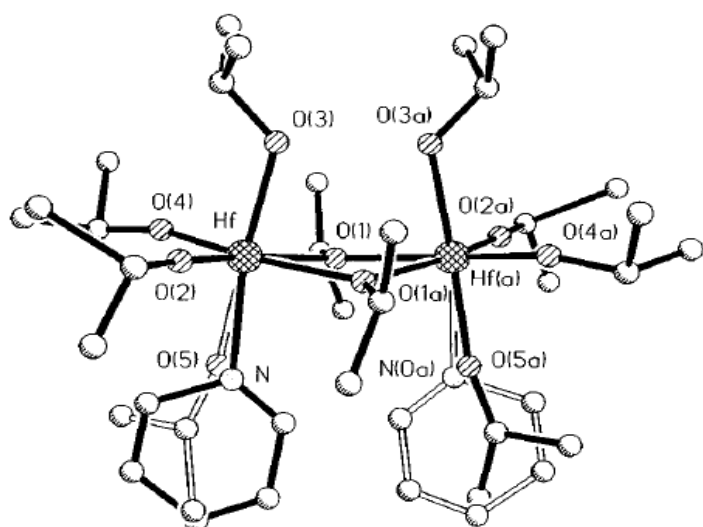
شکل ۱-۱۵: ساختار ترکیب $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]$ [۴۰].

۱-۶- آلکواکسیدهای هافنیم

از میان تترا آلکواکسیدهای هافنیم، تترا اتوکسید هافنیم دارای نقطه‌ی جوش بالاتری می‌باشد. افزون بر آن، بیشتر آلکواکسیدهای Hf نسبت به ترکیب‌های مشابه Zr خود نیز فشار بخار بالاتری دارند و زودتر به جوش می‌آیند [۴۱]. اما شیمی آلکواکسیدهای هافنیم به سبب شباهت ساختاری ترکیبات هافنیم با آلکواکسیدهای تیتانیوم و زیرکونیوم، کمتر بررسی شده‌است. همچنین اکسیدهای فلزی هافنیم با اینکه دارای ثابت دی‌الکتریک به نسبت بالایی هستند و کاربردهای زیادی دارند، ولی به سبب گران بودن ترکیب‌های دارای هافنیم، به شکل گسترده‌ای بکار گرفته نشده‌اند [۴۲-۴۳]. در ادامه، ساختار برخی از کمپلکس‌های گوناگون آلکواکسیدهای هافنیم بررسی می‌شود.

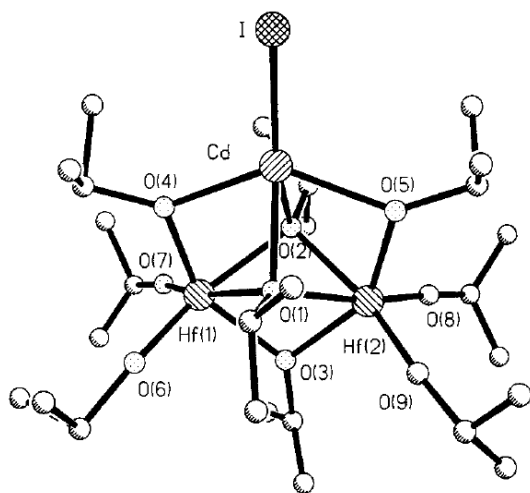
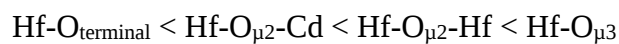
در شکل ۱-۱۶ ترکیبی دیمر از هافنیم با ساختار هشت وجهی پیرامون هر اتم هافنیم گزارش شده است که در آن دو گروه ایزوپروپوکسی میان دو هافنیم پل شده و یک لیگاند خنثی ($\text{Pr}^i\text{OH/pyridine}$) به همراه سه گروه ایزوپروپوکسید نیز به هر اتم هافنیم به شکل جداگانه متصل شده‌اند. انطباق $\text{Pr}^i\text{OH/pyridine}$ در ساختار این مولکول، سبب بی‌نظمی^{۱۸} شدن آن شده و بررسی زاویه‌ها و طول پیوندها را دشوار نموده است [۴۲].

¹⁸Disordered



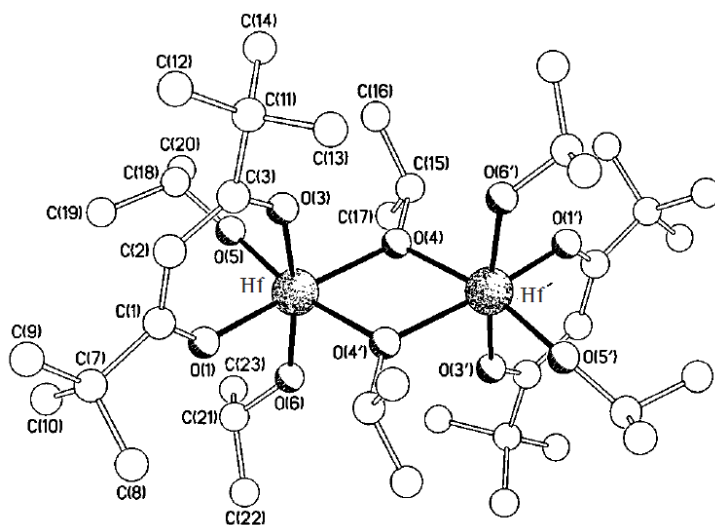
شکل ۱-۱۶: ساختار ترکیب $[Hf_2(O^iPr)_8(Pr^iOH)(NC_5H_5)]$ [۴۲].

ترکیب دایمر دیگری از هافنیم که اسکلت اصلی آن Hf_2O_3 است، در شکل ۱-۱۷ دیده می‌شود. در ساختار این مولکول هر دو اتم هافنیم شش کوئوردینه هستند که از حالت هشت وجهی منتظم، انحراف یافته‌اند و سه گروه ایزوپروپوکسی پل، این دو هافنیم را به هم متصل نموده است. به روشنی دیده شده است که طول پیوند $Hf-O^iPr$ در موقعیت‌های گوناگون نسبت به یکدیگر به گونه‌ی زیر می‌باشند [۴۳]:



شکل ۱-۱۷: ساختار ترکیب $[Cd\{Hf_2(O^iPr)_9\}]$ [۴۳].

شکل ۱-۱۸ باز هم ترکیبی دایمر دارای مرکز تقارن^{۱۹} از دو هافنیم شش کوئوردینه را نشان می‌دهد که فضای هندسی پیرامون هر اتم هافنیم، هشت وجهی انحراف یافته است. این ترکیب دارای دو لیگاند tmhd (۲،۲،۶،۶-تترا متیل هپتان-۵،۳-دی‌اون) کی‌لیت کننده به شکل η^2 ، چهار گروه ایزوپروپوکسی انتهایی و دو گروه ایزوپروپوکسی پل دوتایی است [۴۴].



شکل ۱-۱۸: ساختار ترکیب $[Hf_2(O^iPr)_6(tmhd)_2]$ [۴۴].

همچنین از مخلوط کردن ۱:۲ لیگاند Htmhd (۲،۲،۶،۶-تترا متیل هپتان-۵،۳-دی‌اون) با آلکواکسید $[Hf(O^iPr)_4(Pr^iOH)]_2$ و سپس میکروهیدرولیز ترکیب بدست آمده $[Hf(O^iPr)_3(thd)]_2$ ، فرآورده‌ای دایمر $([Hf(O^iPr)(thd)_2(OH)]_2)$ به شکل هافنیم‌های شش کوئوردینه جدا می‌گردد که هر اتم Hf ساختار هشت وجهی انحراف یافته دارد (شکل ۱-۱۹). در این ترکیب، دو لیگاند tmhd و یک گروه ایزوپروپوکسی بر روی هر اتم Hf قرار دارند و این دو اتم Hf با دو لیگاند هیدروکسو که میان آن‌ها پل شده‌اند، دو هشت وجهی مشترک در یک یال را ساخته‌اند [۴۵].

¹⁹Centrosymmetric

۷-۱- آلکواکسیدهای نایوبیوم

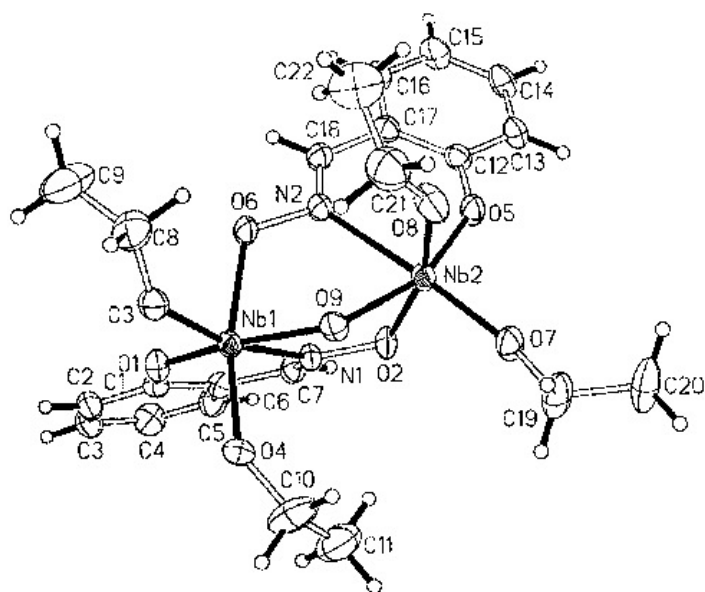
از میان پنتا آلکواکسیدهای نایوبیوم، پنتا متوکسید نایوبیوم یک جامد کریستالی سفید رنگ، با نقطه ذوب 60°C است اما دیگر آلکواکسیدهای نایوبیوم، بیشتر مایع و به رنگ زرد روشن با فشار بخار مناسبی هستند که می‌توان آن‌ها را در فشار ۰/۰۵-۱ mmHg تقطیر کرد. جدول ۱-۲ نقطه جوش برخی از آلکواکسیدهای نایوبیوم را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در الکل‌های زنجیره‌ای، با افزایش طول زنجیر، فشار بخار آلکواکسیدهای نایوبیوم کاهش و به دنبال آن نقطه جوش افزایش می‌یابد. این در حالی است که تجمع مولکولی در این حالت چندان دستخوش تغییر نمی‌شود. اما با شاخه‌دار شدن الکل‌ها، درجه تجمع مولکولی کاهش می‌یابد و این پدیده، افزایش فشار بخار و کاهش نقطه جوش آلکواکسیدهای نایوبیوم را در پی دارد. البته اگر افزایش شاخه‌ها روی کربن متصل به اکسیژن باشد این پدیده با شدت بیشتری مشاهده می‌شود و با دور شدن از کربن متصل به اکسیژن، از شدت این پدیده کاسته می‌شود [۴۶].

جدول ۱-۲: نقطه جوش و درجه تجمع مولکولی برخی از آلکواکسیدهای نایوبیوم Nb(OR)_5 .

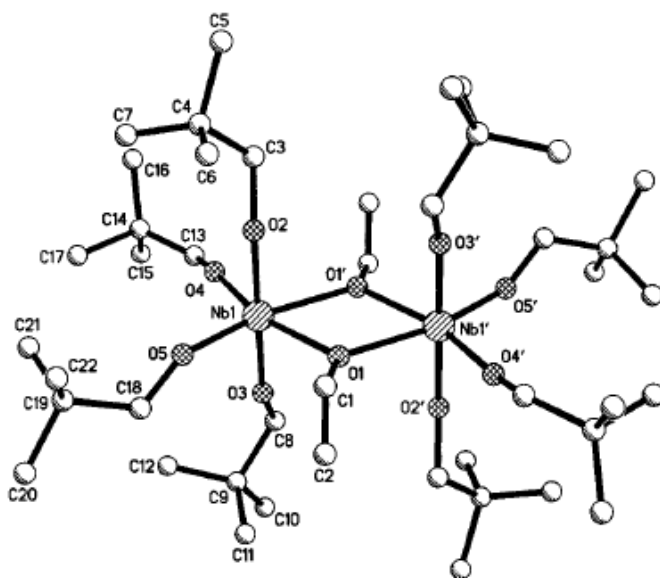
R	b.p. ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)	Molecular complexity
Me	153/0.1	2.11
Et	156/0.05	2.02
Pr ⁿ	166/0.05	2.02
Bu ⁿ	197/0.15	2.01
n-Pentyl	223/0.15	2.00
Me ₂ CH	60-70/0.1	1.00
Me ₃ C	110-120/0.3	1.00
Et ₂ CH	138/0.1	1.16
MePr ⁿ CH	137.5/0.1	1.03
Me ₂ CHCH ₂ CH ₂	199/0.1	1.81

گرایش اتم مرکزی برای افزایش عدد کوئوردیناسیون سبب تجمع آلکواکسیدهای فلزی می‌شود. اما لیگاندهای کیلیت‌ساز می‌توانند با پر کردن موقعیت‌های کوئوردیناسیون، از افزایش تجمع مولکولی در آلکواکسیدهای فلزی جلوگیری نمایند. در سال‌های گذشته پژوهش‌های گسترده‌ای برای تهیه کمپلکس‌های آلکواکسیدهای فلزی با لیگاندهای کیلیت‌ساز انجام گرفته است؛ چرا که با بکارگیری این لیگاندها پایداری آلکواکسیدهای فلزی در برابر هیدرولیز افزایش می‌یابد و افزون بر آن تهیه تک بلور از کمپلکس‌های بدست آمده نیز آسان‌تر می‌گردد [۴۷]. آلکواکسیدهای نایوبیوم در صورت نبود ازدحام فضایی، چون با تشکیل ساختار دایمر به عدد کوئوردیناسیون شش یا هفت می‌رسند، درجه تجمع دو را در ترکیبات جور هسته بر می‌گزینند [۱، ۴۰، ۴۸-۴۹] و ساختار هشت‌وجهی یا دو هرمی پنج‌ضلعی می‌سازند. ترکیب‌های $[Nb(OMe)_5]_2$ و $[Nb(O^iPr)_5]_2$ [۵۰]، مثال‌های ساده‌ی از این دست می‌باشند. کمپلکس دایمری از نایوبیوم با ساختار هشت‌وجهی انحراف‌یافته گزارش شده است (شکل ۱-۲۰) که در آن لیگاند سالیسیل آلدوکسیم به شکل سه دندان میان دو اتم Nb پل شده است [۵۱]. شکل ۱-۲۱ کمپلکس دایمر دیگری از نایوبیوم با ساختار هشت‌وجهی را نشان می‌دهد. در این ترکیب هتروپلپتیک^{۲۰} دوگونه گروه آلکواکسی وجود دارد که گروه کوچکتر اتواکسی میان اتم‌های Nb پل شده و گروه آلکواکسی بزرگتر به شکل انتهایی به اتم‌های Nb کوئوردینه شده است [۵۲].

²⁰ Heteroleptic

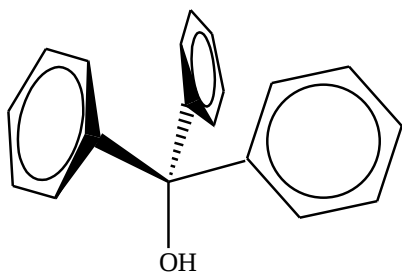


شکل ۱-۲۰: ساختار مولکولی ترکیب $[\text{Nb}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

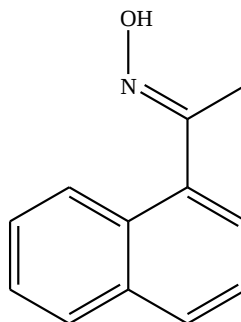


شکل ۱-۲۱: ساختار مولکولی ترکیب $[\text{Nb}(\mu\text{-OEt})(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

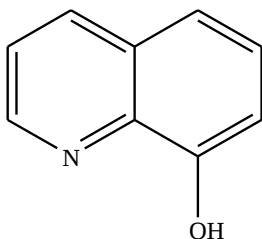
همان‌طور که گفته شد، تعیین ساختار آلکواکسیدهای فلزی به سبب گشودن دریچه‌ای به شناخت بیشتر ویژگی‌های آن‌ها، همواره مورد توجه بوده است. در این راه، بکارگیری لیگاندهای کی‌لیت‌کننده مناسب، پایداری آلکواکسیدهای فلزی در برابر هیدرولیز را افزایش می‌دهد و افزون بر آن تهیة تک بلور از کمپلکس‌های بدست آمده نیز آسان‌تر می‌گردد. از این رو در این پروژه تلاش گردید تا برخی از آلکواکسیدها (به ویژه آلکواکسیدهای Ti، Hf و Nb) تهیه شوند و با تشکیل کمپلکس‌های بلوری از آن‌ها، ساختارشان شناسایی گردد. در این راه، لیگاندهای گوناگونی بکار گرفته شد که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به تری فنیل متانول به عنوان یک لیگاند حجیم، ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان، ۸- هیدروکسی کوئینولین و متیل ۲- پیریدیل کتون اکسیم به عنوان لیگاندهای کیلیت‌ساز اشاره نمود (شکل ۱-۲۲). در ادامه، برخی از ترکیب‌های بدست آمده، گزارش و بررسی خواهند شد.



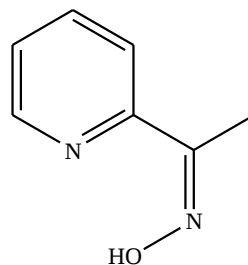
تری فنیل متانول



۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان



۸- هیدروکسی کوئینولین



متیل ۲- پیریدیل کتون اکسیم

شکل ۱-۲۲: ساختار لیگاندهای بکار گرفته شده برای تهیه کمپلکس‌ها.

فصل دوم

بخش تجربی

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه‌ها

طیف‌های FT-IR به وسیله دستگاه‌های Bomem MB series FT-IR یا Rayleigh WQF-510A FT-IR با قرص KBr تهیه گردیدند و نقطه ذوب ترکیب‌ها با دستگاه Electrothermal 9100 اندازه‌گیری شد. برای تهیه طیف‌های ^1H NMR از دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته مدل Bruker DRX-300 MHz کمک گرفته شد. همچنین برای آنالیز تک بلور، دستگاه‌های پراش پرتو X مدل STOE II IPDS 2T یا Bruker-Nonius×8 Apex II CCD area detector بکار گرفته شد.

۲-۲- مواد اولیه

نایوبوم(V) کلراید، هافنیم(IV) کلراید، تیتانیوم(IV) کلراید، وانادیوم(V) اکسید، جیوه(II) کلراید، نیکل(II) کلراید هگزا هیدرات، ۲-پیریدین کربالدهید اکسیم، متیل ۲-پیریدیل کتون، ۱-نفتالدهید، ۱-استیل نفتالدهید، ۲-هیدروکسی استوفنون، فسفر(V) اکسید، بنزوفنون، سدیم فلزی، آلومینیوم فلزی، سدیم استات، کلسیم کلراید، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید، اتانول آمین، آنیلین، بنزیل آمین، ۲-آمینو فنول، ۲-آمینو تیوفنول، ۲-هیدروکسی ۱-نفتالدهید، ۸-هیدروکسی کوئینولین، تری فنیل متانول، اسید استیک غلیظ، اسید کلریدریک غلیظ و نیز حلال‌ها همچون تولوئن، اتانول، متانول، ایزوپروپانول، n-هگزان، تترا هیدروفوران، دی متیل سولفواکساید، کلروفرم، دی کلرومتان، اتانول مطلق و دی اتیل اتر^۱ (اتر) از شرکت مرک خریداری گردید. تیتانیم ایزوپروپوکساید از شرکت فلوکا خریداری گردید و پس از

^۱ از این پس بجای دی‌اتیل اتر، همواره اتر بکار خواهد رفت.

تقطیر در فشار کاهش یافته جهت تهیه کمپلکس‌ها به کار رفت. ۸-هیدروکسی کوئینولین نیز برای خالص سازی بیشتر، از اتر نوبلور شد.

۲-۳- خشک کردن حلال‌ها و گازها

با توجه به واکنش پذیری بالای آلکواکسیدهای فلزی با بخار آب و هیدرولیز شدن سریع آن‌ها، حلال‌ها پیش از هر بار بکار گیری با روش‌های گزارش شده در منابع [۵۳] خشک گردیدند.

برای خشک کردن حلال‌های هیدروکربنی (بنزن، تولوئن، اتر، n-هگزان و تتراهیدروفوران)، تکه‌های سدیم فلزی به همراه بنزوفنون در حلال رفلاکس گردید تا رنگ آبی یا سبز که نشانه خشک بودن حلال است پدیدار شود. پس از آن، حلال تقطیر و جمع آوری شد.

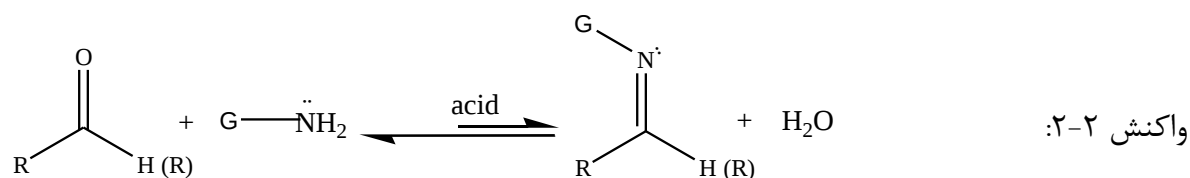
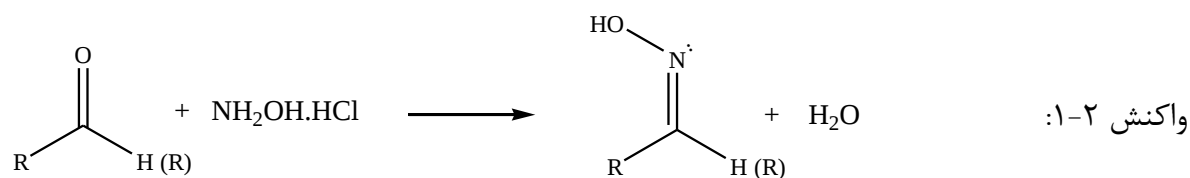
برای خشک کردن حلال‌های کلردار (کلروفرم و دی‌کلرومتان)، P_2O_5 به همراه حلال یک ساعت رفلاکس شد. سپس حلال خشک، تقطیر و جمع آوری گردید. خشک بودن این حلال‌ها، با محلولی از آلومینیوم ایزوپروپوکسید در تولوئن بررسی شد.

متانول با رفلاکس به همراه منیزیم و ید خشک شد. برای خشک کردن اتانول و ایزوپروپانول نیز پس از چند روز نگهداری بر روی مولکولارسیو^{۲۲} به آن‌ها آهک زنده (CaO) افزوده شد و چند روز دیگر نگهداری گردید. در پایان به آن‌ها تکه‌های سدیم فلزی اضافه شد و پس از کامل شدن واکنش، الکل خشک تقطیر و جمع آوری شد. همچنین گاز ازت، با عبور از ستونی به طول ۶۰ cm و قطر ۲ cm پر شده با سیلیکاژل خشک شد و گاز آمونیاک مصرفی نیز جهت تهیه پیش ماده‌های آلکواکسیدی با عبور از ستونی به طول ۱/۵ m و قطر ۲ cm حاوی پتاس و سدیم و سپس عبور از محلول آلومینیوم ایزوپروپوکسید در تولوئن خشک گردید.

²² Molecular sieve

۲-۴- تهیه لیگاندها

لیگاندهای بکار گرفته شده همگی از گروه لیگاندهای اکسیمی یا ایمینی هستند که از پیش‌ماده‌های کتونی یا آلدهیدی بدست آمده‌اند. واکنش ۱-۲ و ۲-۲ به ترتیب، تهیه اکسیم‌ها و ایمین‌ها را نشان می‌دهد:



(در واکنش ۲-۲، **G** می‌تواند هر گروهی باشد.)

۲-۴-۱- تهیه لیگاند متیل-۲-پیریدیل کتون اکسیم^{۲۳} (MPKO)

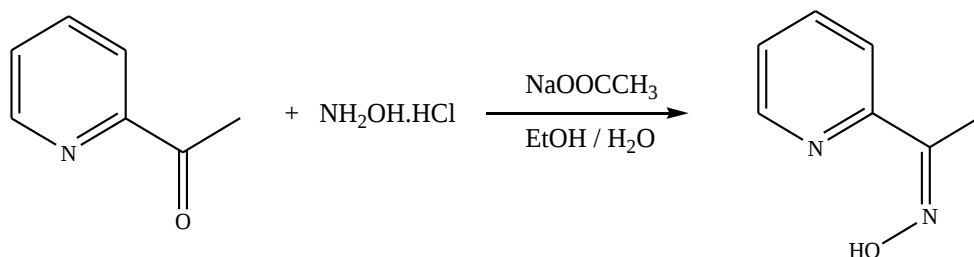
این لیگاند به دو روش تهیه شد:

در روش نخست، ۲۱/۵۸ میلی‌مول (۱/۵ گرم) هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در ۷ میلی‌لیتر آب مقطر به کمک گرما حل شد و به آرامی به محلول ۱۷/۸ میلی‌مول (۲ میلی‌لیتر) متیل-۲-پیریدیل کتون حل شده در ۴ میلی‌لیتر اتانول، هنگام هم خوردن، افزوده شد. سپس ۳۵/۶ میلی‌مول (۲/۹۲ گرم) سدیم استات حل شده در ۶ میلی‌لیتر آب مقطر به آن افزوده گردید که با پدیدار شدن رنگ صورتی ملایمی روی سطح

²³ Methyl 2-Pyridyl Ketone Oxime / 2-Acetylpyridine oxime / 1-(2-Pyridinyl)ethanone oxime

محلول همراه بود و با هم خوردن بیشتر در دمای $30-40^{\circ}\text{C}$ به رنگ هلویی تبدیل شد (شکل ۱-۲). پس از دو ساعت هم خوردن در دمای محیط، رسوب بدست آمده با کاغذ صافی جدا و خشک گردید. پس از بررسی حلالیت رسوب در حلال‌های گوناگون، مخلوط تترایدروفوران-کلروفرم با نسبت حجمی ۵ به ۱ برای بلورگیری برگزیده شد و پس از دو هفته در دمای 1°C - بلورهای میله‌ای شکل بی رنگ بدست آمد. نقطه ذوب بلور بدست آمده $124-125^{\circ}\text{C}$ بود که برای تهیه کمپلکس‌های فلزی بکار گرفته شد.

در روش دوم، $21/58$ میلی‌مول ($1/5$ گرم) هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در 3 میلی‌لیتر آب مقطر و 5 میلی‌لیتر اتانول به کمک گرما حل شد و به آرامی به محلول $17/8$ میلی‌مول (2 میلی‌لیتر) متیل ۲-پیریدیل کتون حل شده در 5 میلی‌لیتر اتانول هنگام هم خوردن، افزوده شد. سپس $35/6$ میلی-مول ($2/92$ گرم) سدیم استات حل شده در 6 میلی‌لیتر آب مقطر به آن افزوده گردید که با پدیدار شدن رنگ صورتی ملایمی همراه بود (شکل ۱-۲). این مخلوط با افزودن اندکی اتانول، همگن و به مدت 48 ساعت رفلکس شد و پس از خنک شدن بلورهای سوزنی شکلی بدست آمد. سپس مخلوط واکنش به همراه بلورها به قیف جداکننده منتقل شد و پس از افزودن 50 میلی‌لیتر آب مقطر، در دو مرحله به ترتیب با 40 و 30 میلی‌لیتر کلروفرم استخراج گردید و در پایان، فاز آلی بدست آمده با 80 میلی‌لیتر آب مقطر شستشو داده شد. سپس فاز آلی با کلسیم کلرید خشک شد و در 1°C - نوبلور گردید. نقطه ذوب این بلور 124°C بود که برای تهیه کمپلکس‌های فلزی بکار گرفته شد.



شکل ۱-۲: واکنش تهیه لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم.

داده‌های طیف نگاری:

داده‌های طیف FT-IR (شکل ۳-۱) (KBr , cm^{-1}): 3363 (O-H), 3055 (C-H آروماتیک), 2848 (C-H آلیفاتیک), 1589 (C=N اکسیم), 1437 - 1564 (C=C و C=N حلقه), 933 (N-O), 785 (خمشی خارج از صفحه C-H).

داده‌های طیف ^1H NMR (شکل ۳-۲، شکل ۱ پیوست ۲) (CHCl_3 , ppm): $2/42$ (3H, s, $-\text{CH}_3$), پروتون‌های آروماتیک: $7/28$ (1H, t), $7/70$ (1H, t), $7/84$ (1H, d), $8/65$ (1H, d), $9/87$ (1H, s, $-\text{OH}$).

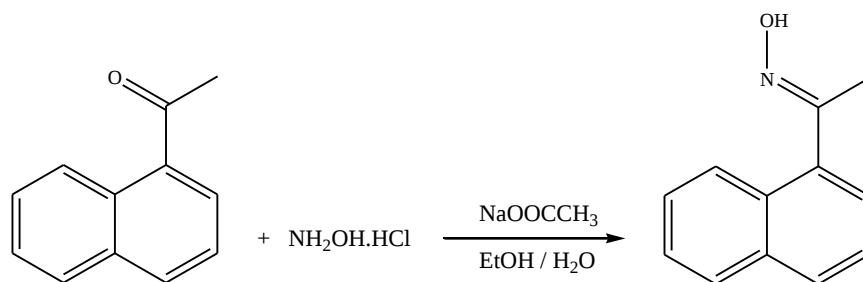
چندگانگی نوارهای NMR با s برای یکتایی، d برای دوتایی، t برای سه تایی و m برای چندتایی مشخص شده‌اند.

۲-۴-۲- تهیه لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان^{۲۴}

$39/5$ میلی‌مول ($3/81$ گرم) هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در 5 میلی‌لیتر آب مقطر و 10 میلی‌لیتر اتانول به کمک گرما حل شد و به آرامی به محلول $32/9$ میلی‌مول ($5/6$ گرم) ۱-استیل نفتالن حل شده در 5 میلی‌لیتر اتانول، هنگام هم خوردن، افزوده شد. سپس $65/8$ میلی‌مول ($5/4$ گرم) سدیم استات حل شده در 5 میلی‌لیتر آب مقطر و 8 میلی‌لیتر اتانول به آن افزوده گردید (شکل ۲-۲). در پایان این مرحله رنگ مایل به زرد کتون کم‌کم شیری و کدر گشت که پس از افزودن 15 میلی‌لیتر اتانول و 10 میلی‌لیتر آب مقطر دیگر، شفاف و بی‌رنگ شد. pH محلول با افزودن 2 قطره HCl غلیظ از 5 به $4/5$ رسانده و

²⁴ 1-(hydroxyimino)-1-naphthylethane / (1E)-N-Hydroxy-1-(1-naphthyl)ethanimine

سپس رفلکس شد. پیشرفت واکنش در زمان‌های گوناگون، با گروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شد. پس از ۱۳ ساعت رفلکس و خنک شدن محلول، بالن واکنش پر از بلورهای بی‌رنگ ورقه‌ای شد. سپس مخلوط واکنش به همراه بلورها به قیف جداکننده منتقل و پس از افزودن ۷۰ میلی‌لیتر آب مقطر، در سه مرحله به ترتیب با ۴۰، ۳۰ و ۲۰ میلی‌لیتر کلروفرم استخراج گردید و در پایان، فاز آلی بدست آمده با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر شستشو داده شد. سپس فاز آلی با کلسیم کلرید خشک شد و در 1°C - نوبلور گردید. بلورهای بی‌رنگ بلوکی شکل بدست آمده دارای نقطه ذوب $136-137^{\circ}\text{C}$ بود که برای تهیه کمپلکس‌های فلزی بکار گرفته شد.



شکل ۲-۲: واکنش تهیه لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان.

داده‌های طیف نگاری:

داده‌های طیف FT-IR (شکل ۳-۳) $(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: 3228 (O-H)، 3053 (C-H آروماتیک)، 2922 (C-H آلیفاتیک)، 1589 (C=N اکسیم)، 914 (N-O)، 775 و 804 (خمشی خارج از صفحه C-H).

داده‌های طیف ^1H NMR (شکل ۳-۴، شکل‌های ۲ و ۳ پیوست ۲) $(\text{CHCl}_3, \text{ppm})$: $1/65$ (OH، s، 1H)، $2/196$ ، $2/403$ و $2/410$ (3H، s، -CH₃)، $7/4-8/5$ (7H، m، Aromatic H).

این ترکیب با تکنیک‌های اسپکتروسکوپی FT-IR و ^1H NMR شناسایی شد. همچنین ساختار بلوری و مولکولی آن در دمای 293 کلوین به کمک پراش سنجی پرتو X از تک بلور (شکل ۳-۶) بررسی شد. این

ترکیب در سیستم بلوری اورتورومبیک^{۲۵} با گروه فضایی *Pbca* و λ واحد فرمولی با $R1=0.0377$ و $wR2=0.1117$ بلور شده است. ابعاد سلول واحد این بلور به ترتیب $a=7.0786(2) \text{ \AA}$ ، $b=9.0350(2) \text{ \AA}$ ، $c=31.5011(7) \text{ \AA}$ می باشد (جدول ۱-۲).

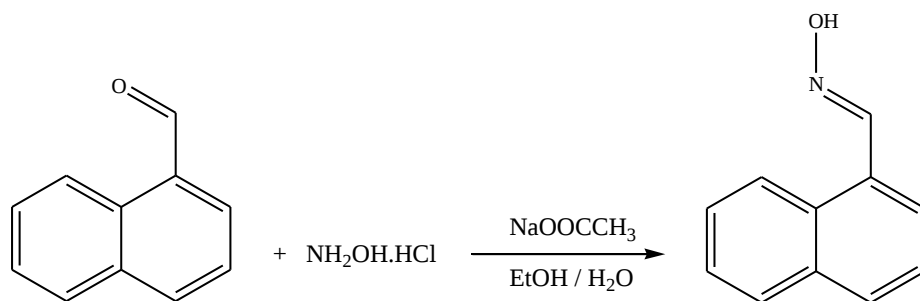
جدول ۱-۲: داده های بلورشناسی لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان.

Empirical Formula	C ₁₂ H ₁₁ N O
Formula Weight (g/mol)	185.23
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal System	Orthorhombic
Space Group	<i>Pbca</i>
Unit cell dimensions	
a (Å)	7.0786(2)
b (Å)	9.0350(2)
c (Å)	31.5011(7)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	90.00
Volume (Å ³)	2014.66(9)
Z	8
Temperature (K)	293(2)
Calculated Density (Mg/m ³)	1.228
F(000)	792
θ Range for data collection (°)	2.59 – 25.99
Index Ranges	$-8 \leq h \leq 8$, $-11 \leq k \leq 11$, $-38 \leq l \leq 38$
Data/Restraints/Parameters	1977/0/129
(Goodness of fit) GOF on F^2	0.972
Refinement Method	Full-matrix least squares on F^2
Final R indices for 4389 reflection with $[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0377$, $wR2 = 0.1117$

²⁵ Orthorhombic

۲-۴-۳- تهیه لیگاند ۱-نفتالدوکسیم^{۲۶}

۲۹/۵ میلی مول (۲/۰۵ گرم) هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به کمک گرما حل شد و به آرامی به محلول ۲۹/۲ میلی مول (۴/۵۶ گرم) ۱-نفتالدهید حل شده در ۲۰ میلی لیتر اتانول، هنگام هم خوردن، افزوده شد. سپس ۵۸/۴ میلی مول (۴/۸ گرم) سدیم استات حل شده در ۱۴ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده گردید که رنگ محلول، زرد تیره گشت (شکل ۲-۳). این محلول رفلکس شد و در زمان های گوناگون، پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شد. پس از ۴ ساعت رفلکس و خنک شدن محلول، بالن واکنش پر از بلورهای یشمی رنگ شد. سپس مخلوط واکنش به همراه بلورها به قیف جداکننده منتقل و پس از افزودن ۶۰ میلی لیتر آب مقطر، در دو مرحله به ترتیب با ۳۰ و ۲۰ میلی لیتر کلروفرم استخراج گردید. سپس فاز آلی بدست آمده با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو داده شد. در پایان، فاز آلی با کلسیم کلرید خشک و در 1°C - نوبلور گردید. بلورهای کرم رنگ سوزنی شکل دارای نقطه ذوب 101°C - 100°C بود که برای تهیه کمپلکس های فلزی بکار گرفته شد.



شکل ۲-۳: واکنش تهیه لیگاند ۱-نفتالدوکسیم.

²⁶ 1-Naphthaldoxime / (E)-N-Hydroxy-1-(1-naphthyl)methanimine

داده‌های طیف نگاری:

داده‌های طیف FT-IR (شکل ۳-۸) (KBr , cm^{-1}): 3386 (O-H), 3057 (C-H آروماتیک), 1618 ($\text{C}=\text{N}$ اکسیم), 949 (N-O), 773 و 802 (خمشی خارج از صفحه C-H).

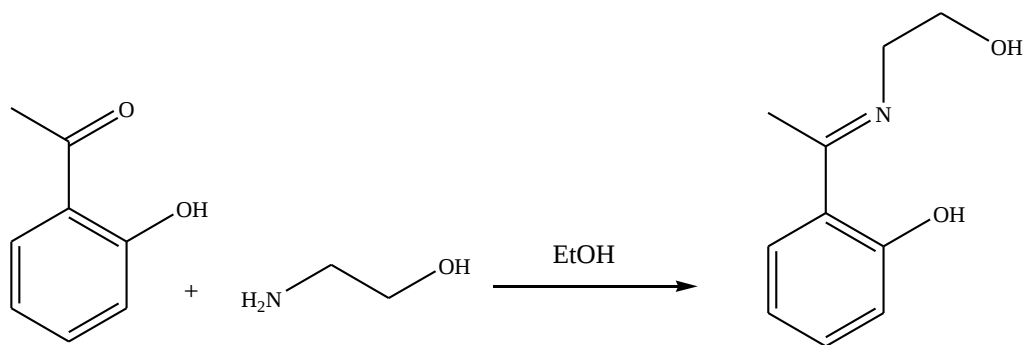
داده‌های طیف ^1H NMR (شکل ۳-۹, شکل ۴ پیوست ۲) (CHCl_3 , ppm): $2/19$ (OH, s, 1H), $7/53-8/5$ (Aromatic H, m, 7H), $8/83$ (CHNOH, s, 3H).

۲-۴-۴ - تهیه لیگاند N-۲'-هیدروکسی استوفنون-N-(۲-هیدروکسی اتیل)

ایمین^{۲۷}

۱۶/۶ میلی‌مول (۲ میلی‌لیتر) N-۲'-هیدروکسی استوفنون در ۵ میلی‌لیتر اتانول حل شد و ۱۶/۶ میلی‌مول (۱/۰۱۴ گرم) اتانول‌آمین هنگام هم خوردن، به آن افزوده شد (شکل ۲-۴). این محلول ۲۴ ساعت رفلکس شد که با تغییر رنگ محلول از زرد به قرمز روشن همراه بود. سپس در فشار کاهش یافته، حلال آن خارج گشت تا جامد قهوه‌ای رنگی به جا ماند. سپس ۵ میلی‌لیتر THF به آن افزوده و حل گردید. پس از یک روز در دمای محیط بلورهای بلوکی بی رنگ و شفاف بدست آمد. نقطه ذوب بلور بدست آمده 98°C بود که برای تهیه کمپلکس‌های فلزی بکار گرفته شد.

²⁷ N-(2'-hydroxyacetophenone)-N-(2-hydroxyethyl)imine



شکل ۲-۴: واکنش تهیه لیگاند ۲'-N-هیدروکسی استوفنون-N-(۲-هیدروکسی اتیل) ایمین.

داده‌های طیف نگاری:

داده‌های طیف FT-IR (شکل ۳-۱۰) (KBr , cm^{-1}): ۳۱۶۸ (O-H الکلی)، ۳۰۵۰ (C-H آروماتیک)، ۲۸۶۴ و ۲۹۲۲ (C-H آلیفاتیک)، ۱۶۰۶ (C=N)، ۱۱۴۹ (C-O فنلی)، ۱۰۶۵ (C-O الکلی)، ۱۰۱۶ (C-N)، ۷۷۱ (خمشی خارج از صفحه C-H).

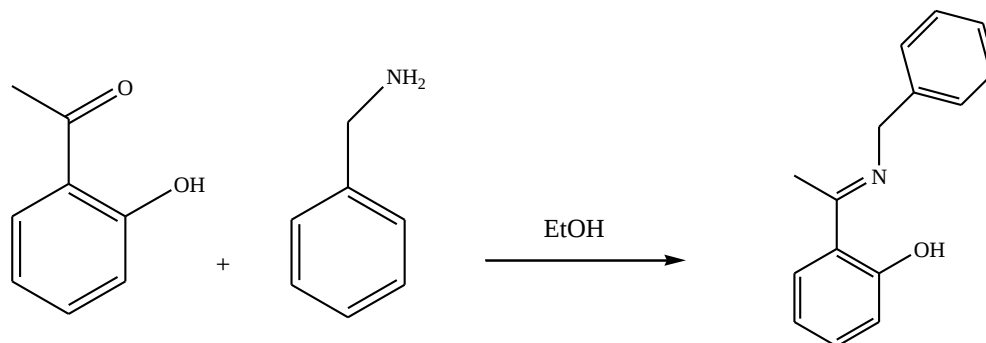
داده‌های طیف ^1H NMR (شکل ۳-۱۱، شکل‌های ۵ و ۶ پیوست ۲) (CDCl_3 , ppm): ۲/۱۸ (1H, s, -CH₂OH)، ۲/۳۷ (3H, s, -CH₃)، ۳/۷۴ (2H, t, -NCH₂-)، ۴/۰۰ (2H, t, -CH₂OH)، ۷/۵۱-۶/۷۳ (4H, m, Aromatic H)، ۱۶/۴ (1H, s, Ar-OH).

۲-۴-۵- تهیه لیگاند N-(۲'-هیدروکسی استوفنون)-N-بنزیل ایمین^{۲۸}

۱۶/۶ میلی‌مول (۲ میلی‌لیتر) ۲'-هیدروکسی استوفنون در ۲ میلی‌لیتر اتانول حل شد و ۱۶/۶ میلی‌مول (۱/۷۸ گرم) بنزیل‌آمین به آن افزوده شد (شکل ۲-۵). بلافاصله جامدی به رنگ زرد بدست آمد. سپس

²⁸ N-(2'-hydroxyacetophenone)-N-benzylimine / 2-(N-Benzylacetimidoyl)phenol / Oletimol / 2-(1-(Benzylimino)ethyl)phenol

حلال در فشار کاهش یافته خارج گشت و ۶۰ میلی لیتر THF به آن افزوده شد تا کاملاً حل گردد. با گذشت چندین روز در دمای محیط بلورهای سوزنی شکل زرد رنگ با نقطه ذوب 98°C بدست آمد که برای تهیه کمپلکس‌های فلزی بکار گرفته شد.



شکل ۲-۵: واکنش تهیه لیگاند N-(۲'-هیدروکسی استوفنون)-N-بنزیل ایمین.

داده‌های طیف نگاری:

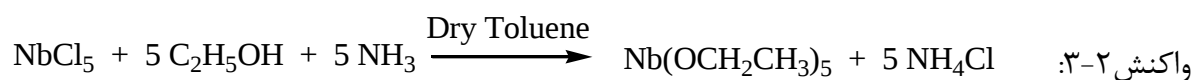
داده‌های طیف FT-IR (شکل ۳-۱۲) $(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: ۳۲۰۹ (O-H)، ۳۰۳۰ و ۳۰۵۷ (C-H آروماتیک)، ۲۹۱۴-۲۸۱۰ (C-H آلیفاتیک)، ۱۶۱۴ (C=N)، ۱۱۵۹ (C-O فنلی)، ۱۰۱۸ (C-N)، ۶۹۶ و ۷۳۹ (خمشی خارج از صفحه C-H).

داده‌های طیف ^1H NMR (شکل ۳-۱۳، شکل ۷ پیوست ۲) $(\text{CHCl}_3, \text{ppm})$: ۲/۴۴ (3H, s, -CH₃), ۷/۶-۶/۷۸ (9H, m, Aromatic H), ۴/۸۳ (2H, t, -NCH₂-), ۱۶/۳۸ (1H, s, -ArOH).

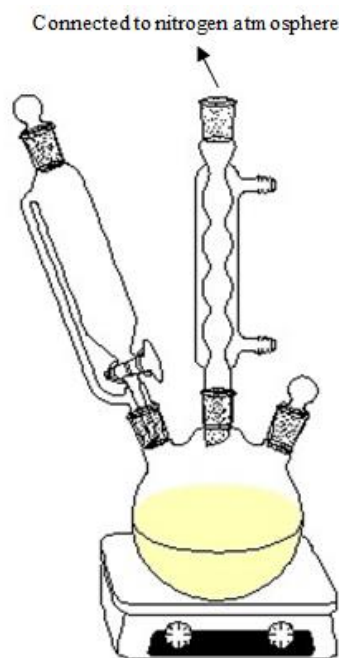
۲-۵- تهیه آلکواکسیدها

۲-۵-۱- تهیه نایوبیوم پنتا اتواکسید

نایوبیوم پنتا اتوکسید بر اساس شیوه‌ی گزارش شده در منبع‌ها [۱] از واکنش نایوبیوم پنتا کلرید، اتانول و آمونیاک خشک در حلال تولوئن بر پایه واکنش ۲-۳ تهیه شد:

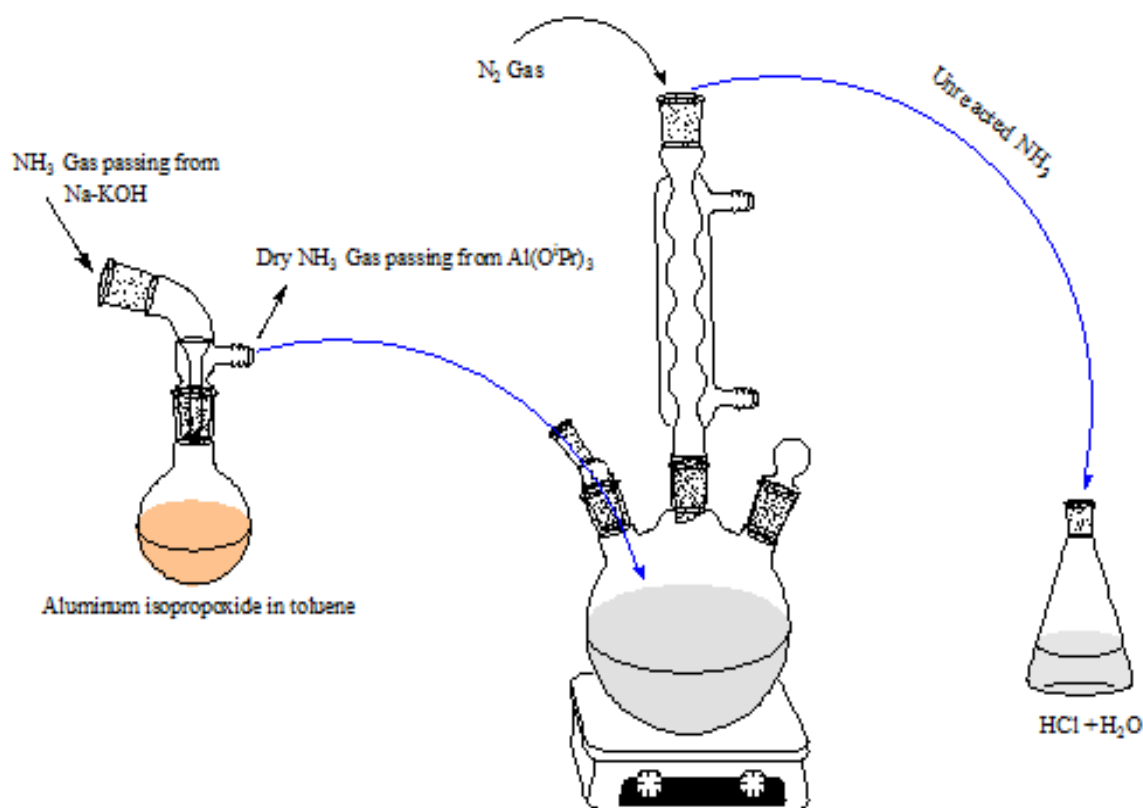
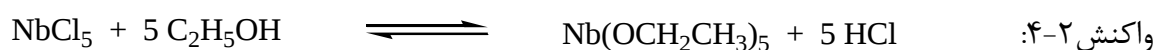


بدین ترتیب که ۲۵ گرم (۰/۰۹۲۵ مول) پودر نرم و زرد رنگ NbCl_5 به یک بالن سه دهانه‌ی ۵۰۰ میلی‌لیتری تخلیه شده از هوا افزوده شد. ۹۰ میلی لیتر تولوئن خشک به آرامی و سپس ۸۰ میلی لیتر اتانول خشک قطره قطره به وسیله‌ی یک Dropping Funnel که بر روی دهانه دیگر بالن قرار گرفته بود، به NbCl_5 افزوده گردید (شکل ۲-۶).



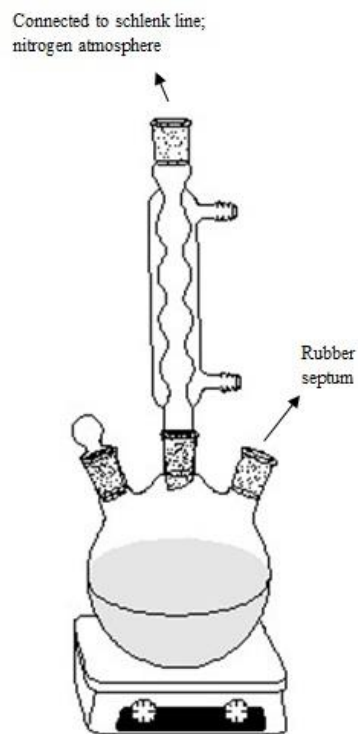
شکل ۲-۶: افزودن حلال و اتانول به نایوبیوم کلرید به وسیله‌ی Dropping Funnel.

با افزودن اتانول، واکنش شروع و محلول زرد رنگ گردید که با پیشرفت واکنش، بی‌رنگ شد. گاز HCl آزاد شده بر پایه‌ی واکنش ۴-۲، با گاز NH_3 (آمونیاک) بر پایه‌ی واکنش ۵-۲ خنثی گردید. این گاز با گذر از ستونی به طول ۱/۵ متر که با KOH و Na پر شده بود و سپس محلول آلومینیوم ایزوپروپوکسید در تولوئن، خشک گردید. آمونیاک واکنش نداده نیز با محلول رقیق شده‌ی HCl خنثی گردید (شکل ۷-۲).



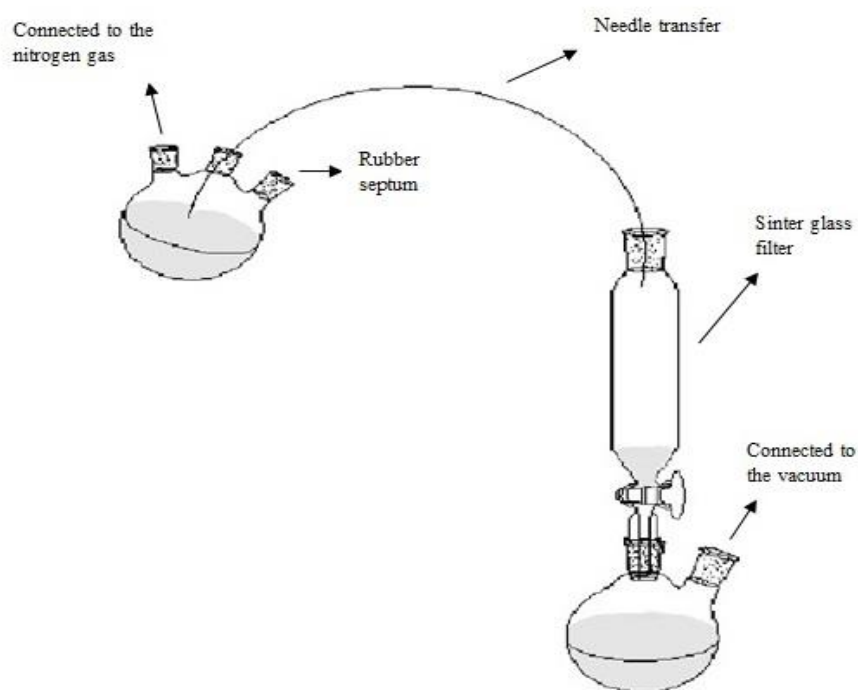
شکل ۷-۲: گذراندن گاز آمونیاک خشک از محلول واکنش.

گذر گاز آمونیاک خشک تا زمانی که گرما احساس می‌شود، ادامه یافت. سپس با کم شدن دمای ظرف واکنش، رفلاکس در دمای 150°C در اتمسفر نیتروژن خشک انجام شد (شکل ۸-۲).



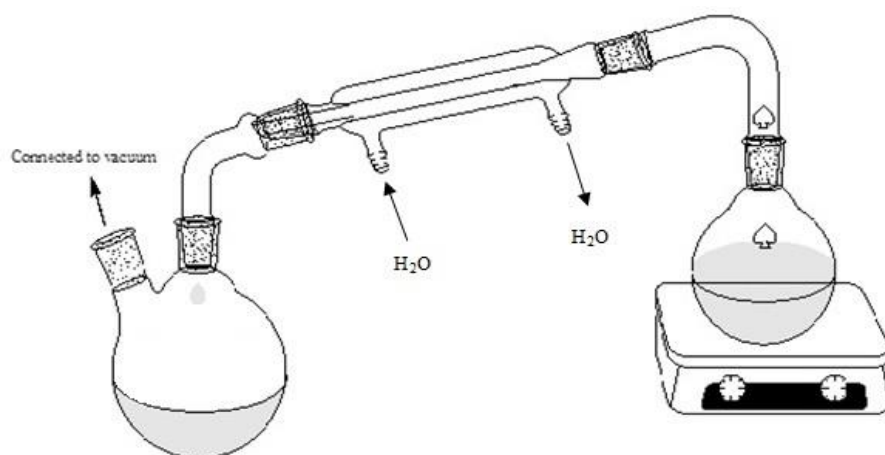
شکل ۸-۲: فرآیند رفلاکس محلول آلکوکسید.

پس از یک ساعت رفلاکس، مخلوط با قیف سینتردار در بالن شیلینک ۵۰۰ میلی لیتری، صاف شد. شکل ۹-۲ مرحله صاف کردن را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۹: صاف کردن محلول آلکوکسید با قیف سینتردار.

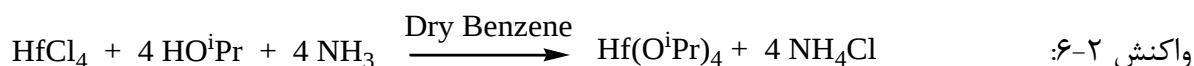
در پایان، حلال و اتانول اضافی در فشار کاهش یافته خارج گردید تا مایع ویسکوز زرد رنگی به جا ماند. این مایع، مطابق شکل ۲-۱۰ در فشار کاهش یافته تقطیر شد (نقطه جوش 149°C در 0.1 mmHg ، بازده ۷۰٪). پنتا اتواکسید نایوبیوم خالص بدست آمده در تهیهی کمپلکسها به عنوان پیش ماده بکار گرفته شد.



شکل ۲-۱۰: تقطیر آلکوکسیدها در فشار کاهش یافته.

۲-۵-۲- تهیه هافنیم تترا ایزوپروپوکسید

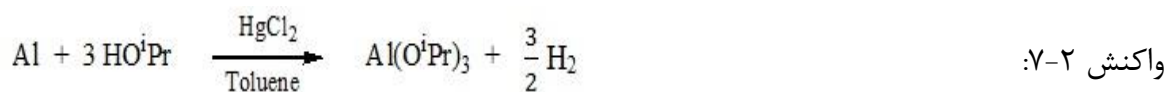
هافنیم تترا ایزوپروپوکسید بر پایه شیوهی گزارش شده در منبعها [۴۱] از واکنش هافنیم کلرید، ایزوپروپانول و آمونیاک خشک در حلال بنزن بر پایه واکنش ۲-۶ تهیه شد:



بدین منظور ۲/۵ گرم (۷/۸۰ میلی مول) پودر نرم و سفید رنگ HfCl_4 به یک بالن سه دهانه‌ی ۵۰۰ میلی لیتری تخلیه شده از هوا افزوده شد. ۵۰ میلی لیتر بنزن خشک به آرامی و سپس ۱۲ میلی لیتر ایزوپروپانول خشک قطره قطره به وسیله‌ی یک Dropping Funnel به HfCl_4 افزوده گردید. ادامه‌ی این فرآیند تا پیش از تقطیر همانند تهیه نایوبیوم پنتا اتواکسید انجام شد. اما پس از صاف کردن مخلوط با قیف سینتردار و خارج کردن حلال در فشار کاهش یافته، پودری بجا ماند که در ۳۰ میلی لیتر ایزوپروپانول داغ و ۱/۵ میلی لیتر بنزن حل شد. با خنک شدن محلول، بلورهای بیرنگ $\text{Hf}(\text{O}^i\text{Pr})_4 \cdot \text{Pr}^i\text{OH}$ نمایان شد و پس از رسیدن به دمای محیط، بلورها جدا گردید و در تهیه‌ی کمپلکسها به عنوان پیش ماده بکار گرفته شد.

۲-۵-۳- تهیه آلومینیوم تری ایزوپروپوکسید

آلومینیوم ایزوپروپوکسید بر پایه شیوهی گزارش شده در منبعها تهیه شد [۵۲]. برای تهیه این ترکیب براده آلومینیوم و ایزوپروپانول بکار گرفته شد. بدین ترتیب که ۱۰ گرم (۰/۳۷ مول) براده آلومینیوم در یک بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و ۸۶ میلی‌لیتر (۱/۱۱ مول) ایزوپروپانول به آن افزوده گردید. ۸۰ میلی‌لیتر تولوئن هم به عنوان حلال به داخل بالن افزوده شد. اندکی HgCl_2 نیز به عنوان کاتالیزگر افزوده و سپس رفلکس شد (واکنش ۲-۷).



پس از ۲۴ ساعت رفلکس، حلال و ایزوپروپانول اضافی در فشار کاهش یافته، خارج گردید. سپس ترکیب در فشار کاهش یافته و دمای 250°C تقطیر شد و غلظت ۱/۵ مولار از آن در حلال تولوئن خشک تهیه گردید.

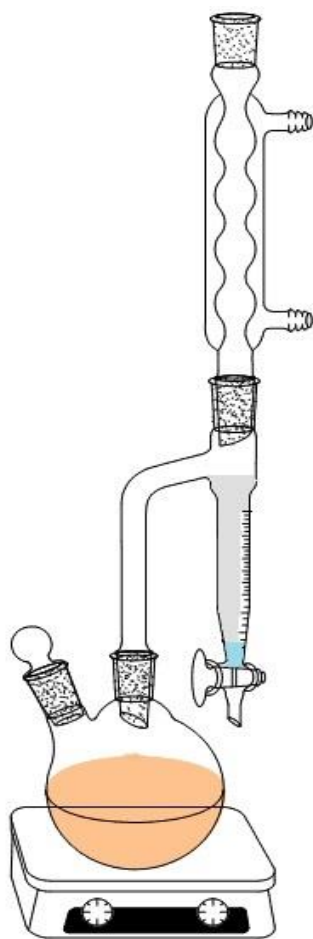
۲-۵-۴- تهیه وانادیوم اکسی تری ایزوپروپوکسید

این ترکیب بر پایه شیوهی گزارش شده در منبعها [۱] از واکنش وانادیوم(V) اکسید و ایزوپروپانول در حلال بنزن بر پایه واکنش ۲-۸ تهیه شد:



فرآورده‌ی جانبی این فرآیند، آب است که سبب بازگشت واکنش می‌شود. با بکارگیری حلال بنزن، آب تولید شده با تشکیل آزنوتروپ خارج می‌گردد تا واکنش پیش رود. بدین منظور، ۵ گرم از پودر نارنجی رنگ V_2O_5 در یک بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری دو دهانه ریخته شد و ۳۵/۵ میلی‌لیتر ایزوپروپانول به همراه ۵۰

میلی لیتر بنزن به آن افزوده گردید. سپس dean stark پر شده با ۴۰ میلی لیتر بنزن، به همراه یک کندانسور بر دهانه‌ی بالن قرار داده شد (شکل ۲-۱۱) و مخلوط واکنش ۴۸ ساعت رفلکس شد. سپس حلال و ایزوپروپانول اضافی، در فشار کاهش یافته، خارج گردید و مایع بجا مانده، تقطیر شد. این فرآورده با حلال تولوئن خشک به غلظت ۰/۲ مولار رسانده شد.



شکل ۲-۱۱: تهیه وانادیوم اکسی تری ایزوپروپوکسید.

۲-۶-تهیه کمپلکس از آلکواکسیدها

۲-۶-۱-تهیه کمپلکس از تیتانیوم ایزوپروپوکسید با لیگاند ۱-(هیدروکسی

ایمینو)-۱-نفتیل اتان (کمپلکس ۱)

۰/۷ میلی لیتر تیتانیوم ایزوپروپوکسید خالص (۲/۲۰۸ میلی مول) به همراه ۶ میلی لیتر تولوئن خشک به یک بالن ۲۵ میلی لیتری افزوده شد. سپس ۰/۴۰۹ گرم (۲/۲۰۸ میلی مول) لیگاند بلور شده ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان به همراه ۶ میلی لیتر تولوئن دیگر هنگام هم خوردن به آن افزوده شد. محلول بی رنگ و شفاف بدست آمده، سه روز در اتمسفر نیتروژن هم زده شد. سپس حلال در فشار کاهش یافته خارج گشت و مایع ویسکوز عسلی رنگی بجا ماند که در ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان خشک حل گردید. این بار محلول شفافی بدست آمد که اندکی مایل به زرد بود. این ترکیب با تکنیک های اسپکتروسکوپی FT-IR و ^1H NMR شناسایی شد (شکل ۳-۱۴، شکل ۳-۱۵، شکل های ۸/۹ پیوست ۲) و ساختارهای احتمالی آن تعیین گردید (شکل های ۳-۱۶ تا ۳-۲۰).

داده های طیف نگاری:

داده های طیف FT-IR (شکل ۳-۱۴) (KBr , cm^{-1}): ۳۰۵۱ (C-H آروماتیک)، ۲۹۶۸ و ۲۹۲۴

(C-H آلیفاتیک)، ۱۵۹۱ (C=N اکسیم)، ۶۴۸ (کششی نامتقارن Ti-O)، ۵۶۷ (کششی متقارن Ti-O).

داده های طیف ^1H NMR (شکل ۳-۱۵، شکل های ۸/۹ پیوست ۲) (CDCl_3 , ppm): ۱/۲۲

(6H, d, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ۲/۴۳ (6H, s, $-\text{CH}_3$)، ۳/۳ و ۴/۰ (4H, m, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)، ۷/۹-۶/۶۹

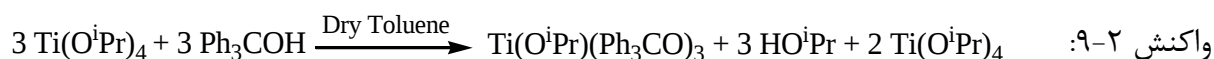
(7H, m, Aromatic H).

تلاش برای تعیین ساختار بلوری و مولکولی این ترکیب به وسیله‌ی پراش پرتو ایکس از تک بلور تا هم اکنون نتیجه‌بخش نبوده است.

۲-۶-۲- تهیه کمپلکس از تیتانیوم ایزوپروپوکسید با لیگاند تری‌فنیل متانول

(کمپلکس ۲)

۱/۶۱ گرم (۵/۶۶ میلی‌مول) تیتانیوم ایزوپروپوکسید خالص به همراه ۲۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک به یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری افزوده شد. سپس ۱/۴۷۳ گرم (۵/۶۶ میلی‌مول) لیگاند تری‌فنیل متانول به همراه ۵ میلی‌لیتر تولوئن خشک هنگام هم خوردن به آن افزوده شد. پس از حل شدن، محلولی بی‌رنگ و شفاف بدست آمد (واکنش ۲-۹). پس از یک شبانه روز هم خوردن محلول در اتمسفر نیتروژن، حلال در فشار کاهش یافته خارج گشت و مایع ویسکوز شیری رنگی بجا ماند که در ۳ میلی‌لیتر اتر خشک و ۲۱ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان خشک حل گردید. پس از چند روز بلورهایی بی‌رنگ در -5°C بدست آمد که در 250°C تجزیه شد.



این ترکیب با طیف‌سنجی ^1H NMR شناسایی شد (شکل ۳-۲۱، شکل‌های ۱۰، ۱۱ و ۱۲ پیوست ۲). همچنین ساختار بلوری و مولکولی آن در دمای ۲۹۸ کلوین به کمک پراش سنجی پرتو X از تک بلور (شکل ۳-۲۲) بررسی شد. این ترکیب در سیستم بلوری مکعبی^{۲۹} با گروه فضایی $\text{Pa}\bar{3}$ و ۸ واحد فرمولی با $R1=0.909$ و $wR2=0.1894$ بلور شده است. بعد سلول واحد این بلور $a=21.187(3) \text{ \AA}$ است (جدول ۲-۲).

²⁹ Cubic

داده‌های طیف نگاری:

داده‌های طیف ^1H NMR (شکل ۳-۲۱، شکل‌های ۱۰، ۱۱ و ۱۲ پیوست ۲) (CDCl_3 , ppm): ۰/۸۱، (6H, d, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ۴/۲۴، (1H, m, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ۷/۳-۶/۹، (15, m, Aromatic H).

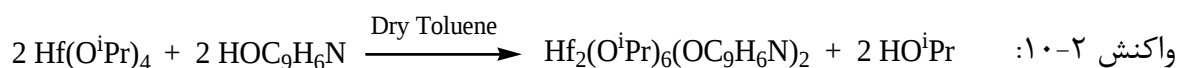
جدول ۲-۲: داده‌های بلورشناسی ترکیب ۲-پروپوآکسی-تریس(تری فنیل متوکسی) تیتانیوم (IV) (کمپلکس ۲).

Empirical Formula	$\text{C}_{60} \text{H}_{52} \text{O}_4 \text{Ti}_1$
Formula Weight (g/mol)	885.00
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal System	Cubic
Space Group	$\text{Pa}\bar{3}$
Unit cell dimensions	
a (Å)	21.187(3)
b (Å)	21.187(3)
c (Å)	21.187(3)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	90.00
Crystal Size (mm)	$0.35 \times 0.29 \times 0.25$
Volume (Å ³)	9511(2)
Z	8
Temperature (K)	298(2)
Calculated Density (Mg/m ³)	1.236
F(000)	3728
θ Range for data collection (°)	1.66 – 26.83
Index Ranges	$-26 \leq h \leq 18$, $-24 \leq k \leq 26$, $-9 \leq l \leq 25$
Data/Restraints/Parameters	3363/0/199
(Goodness of fit) GOF on F^2	1.159
Refinement Method	Full-matrix least squares on F^2
Final R indices for 2252 reflection with $[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.909$, $wR2 = 0.1894$

۲-۶-۳- تهیه کمپلکس از هافنیم ایزوپروپوکسید با لیگاند ۸-هیدروکسی

کوئینولین (کمپلکس ۳)

۵ میلی‌لیتر هافنیم ایزوپروپوکسید ۰/۲ مولار به همراه ۴ میلی‌لیتر تولوئن خشک به یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری افزوده شد. سپس ۰/۱۴۵ گرم (۱ میلی‌مول) لیگاند نوبلور شده‌ی ۸-هیدروکسی کوئینولین هنگام هم خوردن به آن افزوده شد (واکنش ۲-۱۰). پس از حل شدن، محلولی زرد رنگ و شفاف بدست آمد. پس از یک شبانه روز هم خوردن محلول در اتمسفر نیتروژن، حلال در فشار کاهش یافته خارج گشت و جامد زرد رنگی بجا ماند که در ۳ میلی‌لیتر پترولیوم اتر خشک و ۱۵ میلی‌لیتر بنزن خشک حل گردید. پس از چند روز بلورهایی بی‌رنگ در 15°C - بدست آمد که تا 270°C ذوب یا تجزیه نشد.



این ترکیب با تکنیک‌های اسپکتروسکوپی FT-IR و ^1H NMR (شکل ۳-۲۵ و شکل ۱۳ پیوست ۲) شناسایی شد. همچنین ساختار بلوری و مولکولی آن در دمای ۱۲۰ کلوین به کمک پراش سنجی پرتو X از تک بلور (شکل ۳-۲۶) بررسی شد. این ترکیب در سیستم بلوری مونوکلینیک^{۳۰} با گروه فضایی $C2/c$ و ۴ واحد فرمولی با $R1=0.0788$ و $wR2=0.0928$ بلور شده است. ابعاد و زاویه‌های سلول واحد این بلور به ترتیب $a=19.6922(10) \text{ \AA}$ ، $b=12.8395(8) \text{ \AA}$ ، $c=16.2160(7) \text{ \AA}$ و $\alpha=90.00^{\circ}$ ، $\beta=105.697(4)^{\circ}$ ، $\gamma=90.00^{\circ}$ هستند (جدول ۲-۳).

³⁰ Monoclinic

داده‌های طیف نگاری:

داده‌های طیف FT-IR (شکل ۳-۲۵) (KBr , cm^{-1}): 3050 (C-H آروماتیک)، 2964 و 2925 (C-H آلیفاتیک)، 1607 (C=N حلقه)، 1470 – 1578 (C=C حلقه)، 1277 (C-O کوئینولین)، 620 (Hf-O نامتقارن)، 514 (Hf-O کششی متقارن).

جدول ۲-۳: داده‌های بلورشناسی ترکیب بیس (μ_2 -۲-پروپوکسو- O ، O')-بیس (۸-کوئینولینولاتو- O ، N)-تتراکس (۲-پروپوکسی)-دی-هافنیم (کمپلکس ۳).

Empirical Formula	$\text{C}_{36} \text{H}_{54} \text{N}_2 \text{O}_8 \text{Hf}_2$
Formula Weight (g/mol)	999.79
Wavelength ($\text{\AA}$)	0.71073
Crystal System	Monoclinic
Space Group	$C2/c$
Unit cell dimensions	
a ($\text{\AA}$)	19.6922(10)
b ($\text{\AA}$)	12.8395(8)
c ($\text{\AA}$)	16.2160(7)
α ($^\circ$)	90.00
β ($^\circ$)	105.697(4)
γ ($^\circ$)	90.00
Crystal Size (mm)	$0.15 \times 0.12 \times 0.10$
Volume ($\text{\AA}^3$)	3947.1(4)
Z	4
Temperature (K)	120(2)
Calculated Density (Mg/m^3)	1.683
F(000)	1968
θ Range for data collection ($^\circ$)	$2.48 - 29.20$
Index Ranges	$-26 \leq h \leq 25$, $-17 \leq k \leq 15$, $-22 \leq l \leq 22$
Data/Restraints/Parameters	5321/0/217
(Goodness of fit) GOF on F^2	0.981
Refinement Method	Full-matrix least squares on F^2
Final R indices for 2961 reflection with $[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0788$, $wR2 = 0.0928$

۲-۶-۴- تهیه کمپلکس از نایوبیوم اتواکسید با لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون

اکسیم (کمپلکس ۴)

۰/۳۳۲۶ گرم (۱ میلی مول) نایوبیوم اتواکسید به همراه ۱۰ میلی لیتر تولوئن خشک به یک بالن ۲۵ میلی لیتری افزوده شد. سپس ۱۳۶/۱ میلی گرم (۱ میلی مول) لیگاند بلور شده ی متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم هنگام هم خوردن به آن افزوده شد. پس از حل شدن، محلولی مایل به صورتی رنگ و شفاف بدست آمد (واکنش ۲-۱۱). پس از دو شبانه روز هم خوردن محلول در اتمسفر نیتروژن، حلال در فشار کاهش یافته خارج گشت و جامد خمیری شکل صورتی رنگی بجا ماند که در ۱۲ میلی لیتر دی کلرومتان خشک حل گردید. پس از چند هفته بلورهایی بی رنگ در 1°C بدست آمد که در 220°C تخریب شد.



این ترکیب با تکنیک های اسپکتروسکوپی IR و ^1H NMR (شکل ۳-۳۰، شکل ۳-۳۱، شکل های ۱۴ و ۱۵ پیوست ۲) شناسایی شد. همچنین ساختار بلوری و مولکولی آن در دمای 120°C کلوین به کمک پراش سنجی پرتو X از تک بلور (شکل ۳-۳۲) بررسی شد. این ترکیب در سیستم بلوری مونوکلینیک با گروه فضایی $C2/c$ و ۴ واحد فرمولی با $R1=0.0539$ و $wR2=0.1174$ بلور شده است. ابعاد و زاویه های سلول واحد این بلور به ترتیب $a=12.111(2) \text{ \AA}$ ، $b=18.849(4) \text{ \AA}$ ، $c=27.992(6) \text{ \AA}$ و $\alpha=90.00^{\circ}$ ، $\beta=96.29(3)^{\circ}$ ، $\gamma=90.00^{\circ}$ هستند (جدول ۲-۴).

داده های طیف نگاری:

داده های طیف FT-IR (شکل ۳-۳۰) (KBr , cm^{-1}): 3057 (C-H آروماتیک)، 2966 ، 2922 و 2854 (C-H آلیفاتیک)، 1597 (C=N اکسیم)، 644 (کششی نامتقارن Nb-O)، 573 (کششی متقارن Nb-O).

داده‌های طیف ^1H NMR (شکل ۳-۳۱، شکل‌های ۱۵ و ۱۴ پیوست ۲) (CDCl_3 , ppm): ۱/۳-۱/۲

۱۰-۷/۳۰ ، (12H, s, $-\text{CH}_3$) ۲/۸-۲/۵ ، (16H, q, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$) ۳/۷۰ ، (24H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)

(16H, m, Aromatic H).

جدول ۲-۴: داده‌های بلورشناسی ترکیب بیس- $\{\mu_3\text{-}(\text{اکسو})\text{-}\mu_2\text{-}(\text{اکسو})\text{-}\mu_2\text{-}\text{متیل}\text{-}2\text{-پیریدیل کتون}$

اکسیماتو- $(\text{O}, \text{N}', \text{N})$ - 2-پیریدیل کتون اکسیماتو- (O, N) -تترا(اتوکسی)-دی نایوبیوم(V) $\{(\text{V})\}$

دی کلرومتان تری سولوات (کمپلکس ۴).

Empirical Formula	$\text{C}_{47} \text{H}_{74} \text{Cl}_6 \text{N}_8 \text{O}_{16} \text{Nb}_4$
Formula Weight (g/mol)	1591.48
Wavelength ($\text{\AA}$)	0.71073
Crystal System	Monoclinic
Space Group	$C2/c$
Unit cell dimensions	
a ($\text{\AA}$)	12.111(2)
b ($\text{\AA}$)	18.849(4)
c ($\text{\AA}$)	27.992(6)
α ($^\circ$)	90.00
β ($^\circ$)	96.29(3)
γ ($^\circ$)	90.00
Crystal Size (mm)	$0.40 \times 0.23 \times 0.22$
Volume ($\text{\AA}^3$)	6352(2)
Z	4
Temperature (K)	120(2)
Calculated Density (Mg/m^3)	1.664
F(000)	3224
θ Range for data collection ($^\circ$)	2.28 – 26.00
Index Ranges	$-14 \leq h \leq 14$, $-23 \leq k \leq 23$, $-34 \leq l \leq 28$
Data/Restraints/Parameters	6236/3/379
(Goodness of fit) GOF on F^2	0.970
Refinement Method	Full-matrix least squares on F^2
Final R indices for 4389 reflection with $[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0539$, $wR2 = 0.1174$

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

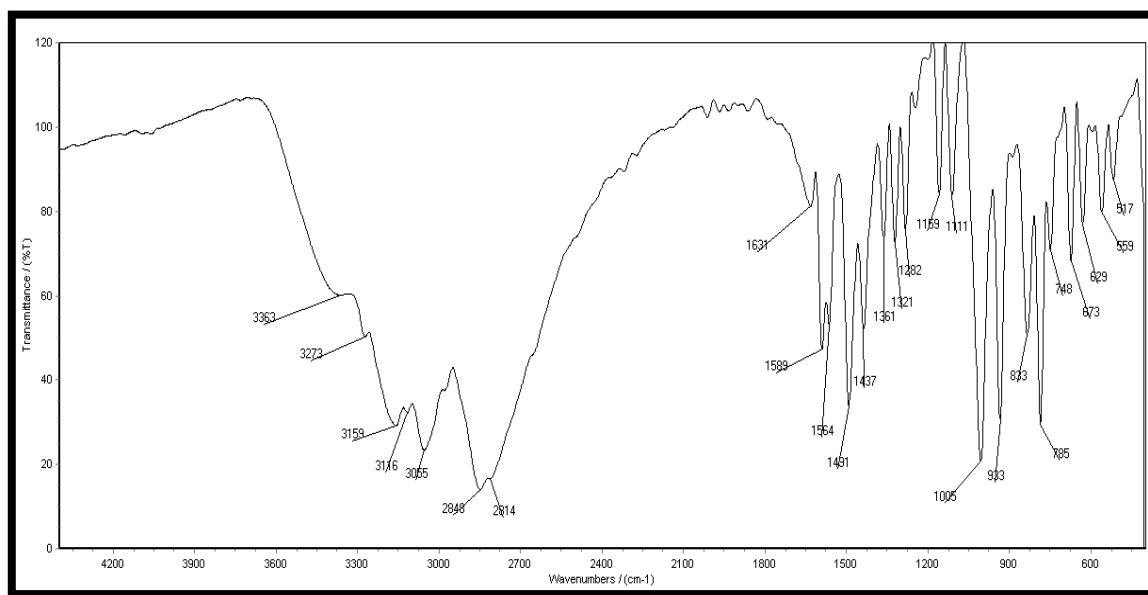
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- شناسایی لیگاندهای تهیه شده

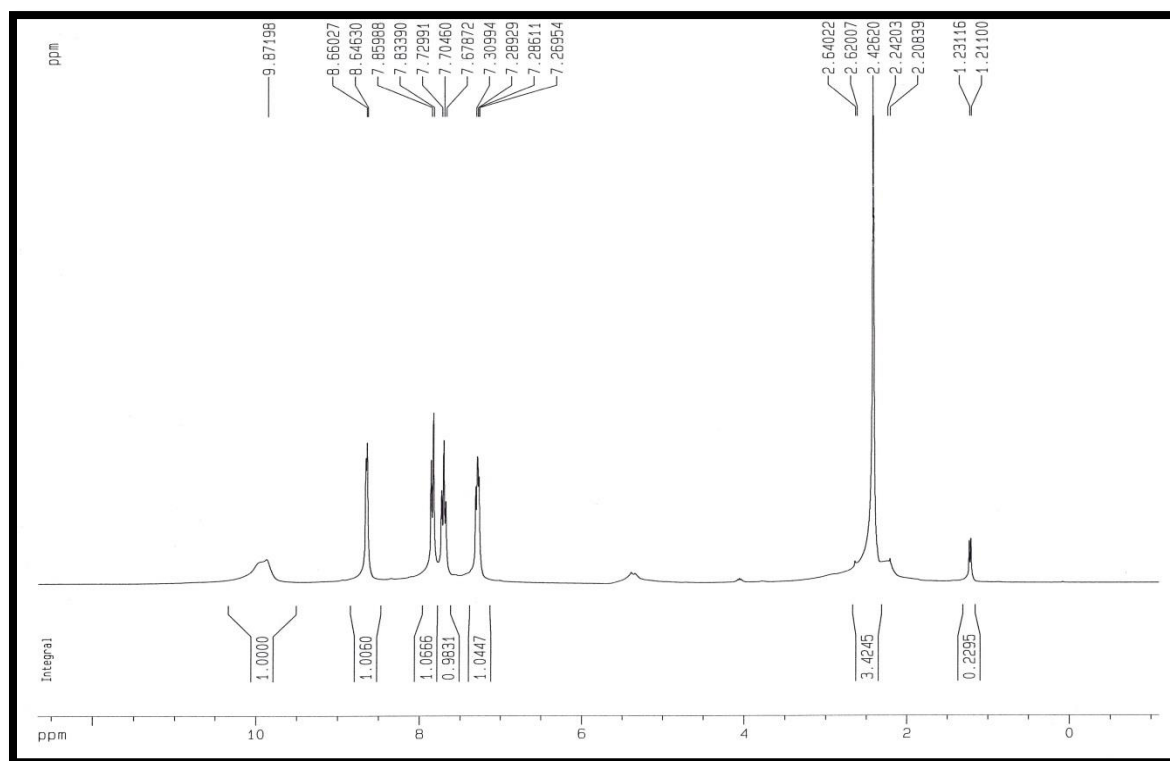
۳-۱-۱- شناسایی لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم

برای شناسایی این ترکیب، که در بخش ۲-۴-۱ شیوهی تهیهی آن آورده شد، از طیف‌های FT-IR و ^1H NMR کمک گرفته شد. در طیف FT-IR این ترکیب (شکل ۳-۱)، دیده شدن نوار کششی $\text{C}=\text{N}$ اکسیمی در 1589 cm^{-1} و همچنین دیده شدن نوار شاخص $\text{C}=\text{O}$ کتونی پیش ماده در 1697 cm^{-1} (شکل ۱ پیوست ۱)، نشانگر تبدیل گروه کتونی به اکسیم می‌باشد. این فرآورده با دیده شدن نوار پهن گروه O-H در محدوده 3363 cm^{-1} و همچنین نوار کششی N-O اکسیم در 933 cm^{-1} نیز تأیید می‌شود [۵۴]. نوار O-H به دلیل پیوند هیدروژنی پروتون گروه هیدروکسیل با اتم نیتروژن حلقه، به صورت پهن دیده شده است. همچنین ارتعاش‌های کششی $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}=\text{N}$ مربوط به حلقه آروماتیک در 1437 cm^{-1} - 1564 cm^{-1} دیده شده‌اند [۵۴]. نوارهای جذبی حرکات کششی C-H آروماتیک و آلیفاتیک نیز به ترتیب در 3055 و 2848 cm^{-1} نمایان شده‌اند.

در طیف ^1H NMR این ترکیب (شکل ۳-۲، شکل ۱ پیوست ۲) یک نوار یکتایی بلند در $2/42\text{ ppm}$ مربوط به گروه متیل و یک نوار پهن در $9/87\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن گروه اکسیم دیده می‌شود. نوارهای چندتایی در محدوده $7/25\text{ ppm}$ - $8/67\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن‌های حلقه آروماتیک می‌باشند؛ در طیف گسترده‌ی این ترکیب پروتون‌های آروماتیک در موقعیت‌های ۳-۶ حلقه پیریدین، به ترتیب به شکل دوتایی، سه‌تایی، سه‌تایی و دوتایی در $7/84$ ، $7/7$ ، $7/28$ و $8/65\text{ ppm}$ دیده شده‌اند.



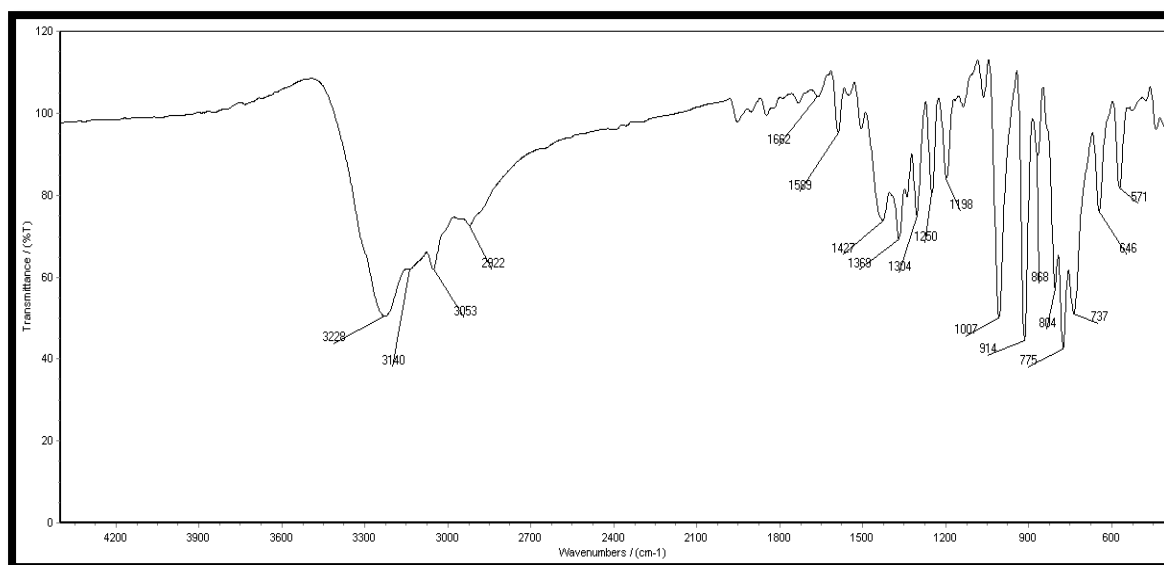
شکل ۳-۱: طیف FT-IR لیگاند متیل-۲-پیریدیل کتون اکسیم.



شکل ۳-۲: طیف ^1H NMR لیگاند متیل-۲-پیریدیل کتون اکسیم.

۳-۱-۲- شناسایی لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمنو)-۱- نفتیل اتان

برای شناسایی این ترکیب که در بخش ۲-۴-۲ شیوه‌ی تهیه‌ی آن آورده شد، از طیف‌های FT-IR و ^1H NMR و همچنین پراش سنجی پرتو X از تک بلور بهره گرفته شد. طیف ^1H NMR در حلال کلروفرم دوتره گرفته شد. در طیف FT-IR این ترکیب (شکل ۳-۳)، وجود نوار کششی $\text{C}=\text{N}$ اکسیمی در 1678 cm^{-1} و همچنین دیده نشدن نوار شاخص $\text{C}=\text{O}$ کتونی پیش‌ماده در 1678 cm^{-1} (شکل ۲ پیوست ۱)، نشانگر تبدیل گروه کتونی به اکسیم می‌باشد. این فرآورده با دیده شدن نوار پهن گروه O-H در محدوده 3228 cm^{-1} و همچنین نوار کششی N-O اکسیم در 914 cm^{-1} نیز تأیید می‌شود [۵۴]. همچنین نوارهای ارتعاشی کششی C-H آروماتیک و آلیفاتیک به ترتیب در 3053 cm^{-1} و 2922 cm^{-1} نمایان شده‌اند.

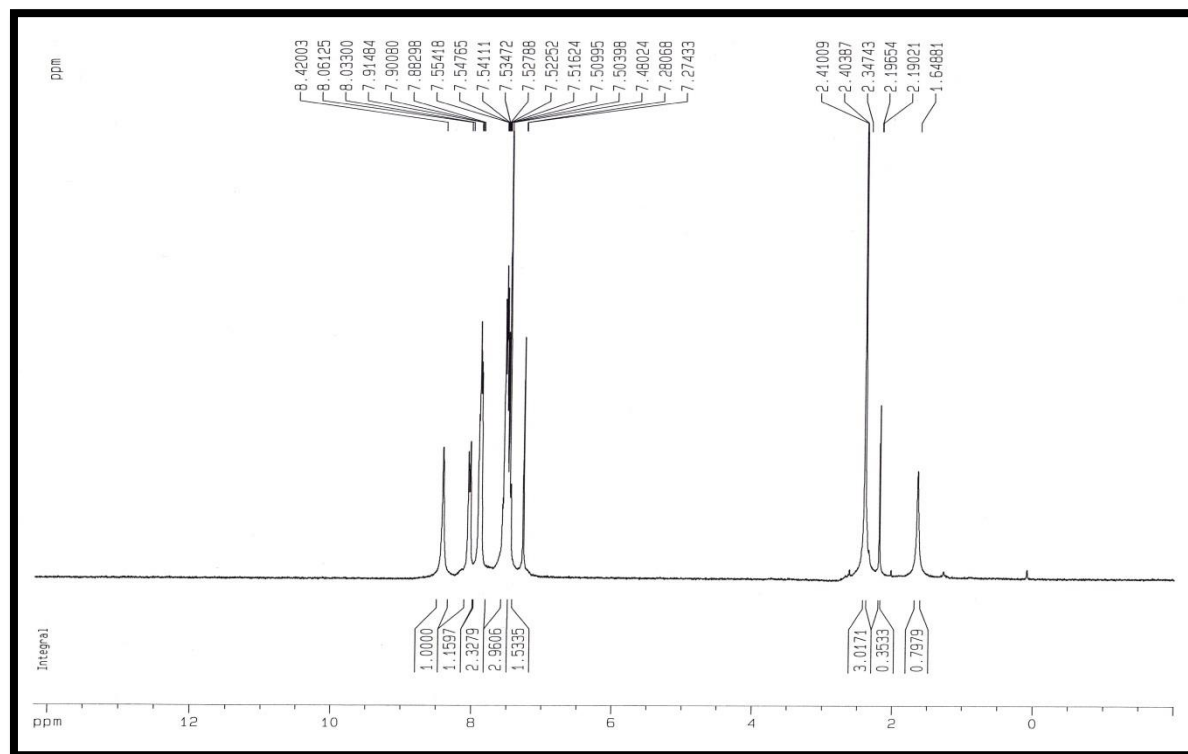


شکل ۳-۳: طیف FT-IR لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمنو)-۱- نفتیل اتان.

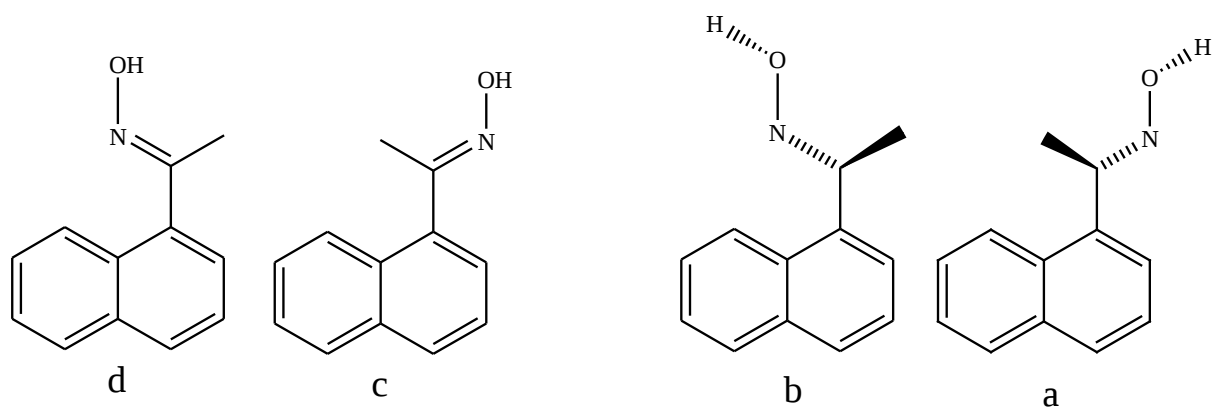
در طیف ^1H NMR این ترکیب (شکل ۳-۴، شکل‌های ۳ و ۲ پیوست ۲) نوار یکتایی هیدروکسیل گروه اکسیم در ۱/۶۵ ppm دیده می‌شود. نوارهای چندتایی در محدوده ۸/۵-۷/۴ ppm مربوط به هیدروژن‌های حلقه‌ی نفتیل می‌باشند. نکته‌ی جالب توجه در این طیف دیده شدن چهار نوار یکتایی برای گروه متیل در محدوده‌ی ۲/۵-۲/۱ ppm می‌باشد که دو به دو به هم چسبیده‌اند. برای توجیه این پدیده بر پایه‌ی ساختار بلوری، می‌بایست به ساختار ایزومرهای گوناگون این ترکیب در محلول دقت نمود. همان گونه که در شکل ۳-۵ دیده می‌شود، چهار ایزومر برای این ترکیب می‌توان در نظر گرفت که موقعیت فضایی گروه‌های متیل در آن‌ها متفاوت است، اما موقعیت گروه هیدروکسیل آن‌ها چندان تفاوتی ندارد. در ایزومرهای a و b، صفحه‌ی نفتیل، صفحه‌ی متیل و نیتروژن را با زاویه قطع کرده است ولی در ایزومرهای c و d، مولکول‌ها مسطح هستند. بنابراین، گروه متیل در ایزومرهای a و b به سبب قرار گرفتن بر روی حلقه‌ی نفتیل و احساس اثر انیزوتروپیک^{۳۱} حلقه، پوشیده^{۳۲} می‌گردند؛ درحالی‌که در ایزومرهای c و d با توجه به جهت‌گیری گروه متیل این اثر احساس نمی‌شود. از این رو، نوارهای ۲/۱۹۰ و ۲/۱۹۶ ppm به گروه متیل ایزومرهای a و b و نوارهای ۲/۴۰۳ و ۲/۴۱۰ ppm به گروه متیل ایزومرهای c و d نسبت داده می‌شوند.

³¹ anisotropic

³² shield



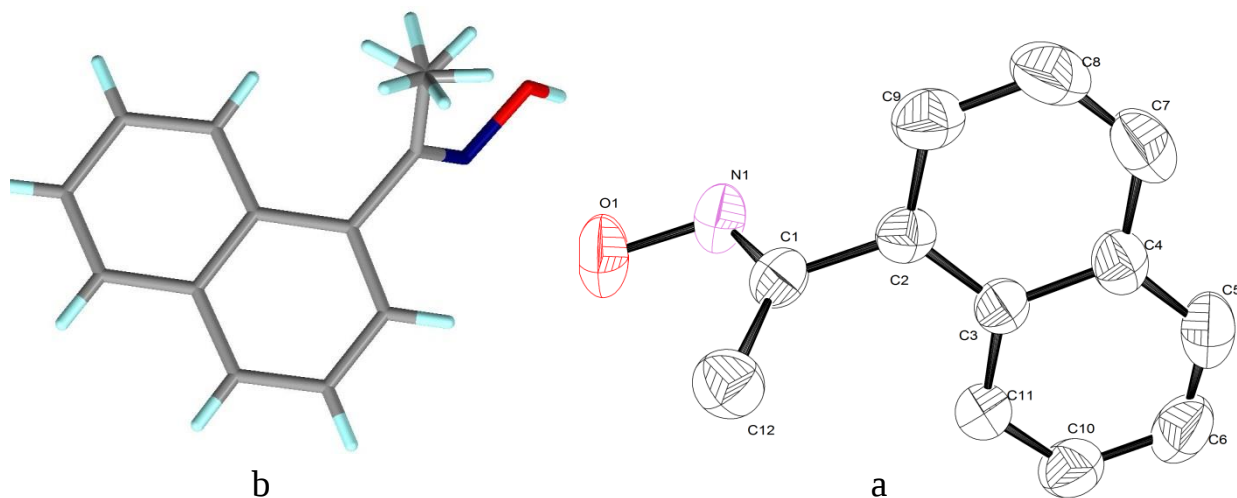
شکل ۳-۴: طیف ^1H NMR لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان.



شکل ۳-۵: ساختار ایزومرهای لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان.

اگرچه داده‌های اسپکتروسکوپی تهیه‌ی این لیگاند را اثبات می‌کنند، ولی برای درک بهتر ساختار لیگاند و تفسیر پیچدگی‌های طیف ^1H NMR آن، ساختار بلوری این ترکیب به وسیله‌ی پراش‌سنجی پرتو X بررسی گردید.

پراش‌سنجی پرتو X از تک بلور (شکل ۳-۶) نشان داد که این لیگاند در سیستم بلوری اورتورومبیک با هشت واحد فرمولی بلور شده است. ساختار مولکولی این لیگاند، مسطح نبوده و صفحه‌ی نفتیل، صفحه‌ی متیل و نیتروژن را با زاویه قطع کرده است. به گونه‌ای که صفحه‌ی متیل و نیتروژن از حالت عمود خارج گردیده، متیل به سمت حلقه‌ی دیگر نفتیل و گروه اکسیم برخلاف آن، جهت‌گیری نموده‌اند. این پدیده، همان‌طور که گفته شد، توجیه‌کننده‌ی دیده شدن چهار نوار گوناگون برای گروه متیل در ^1H NMR این ترکیب می‌باشد. چراکه در محلول، به سبب چرخش کربن متصل به نفتیل، گونه‌های متفاوتی وجود خواهد داشت. نکته‌ی جالب توجه بلور شدن یکی از گونه‌هایی است، ایزومر a، که بر پایه‌ی ^1H NMR در محلول فراوانی کمتری داشته است اما به سبب برهمکنش‌های بین مولکولی، ساده‌تر بلور شده است.

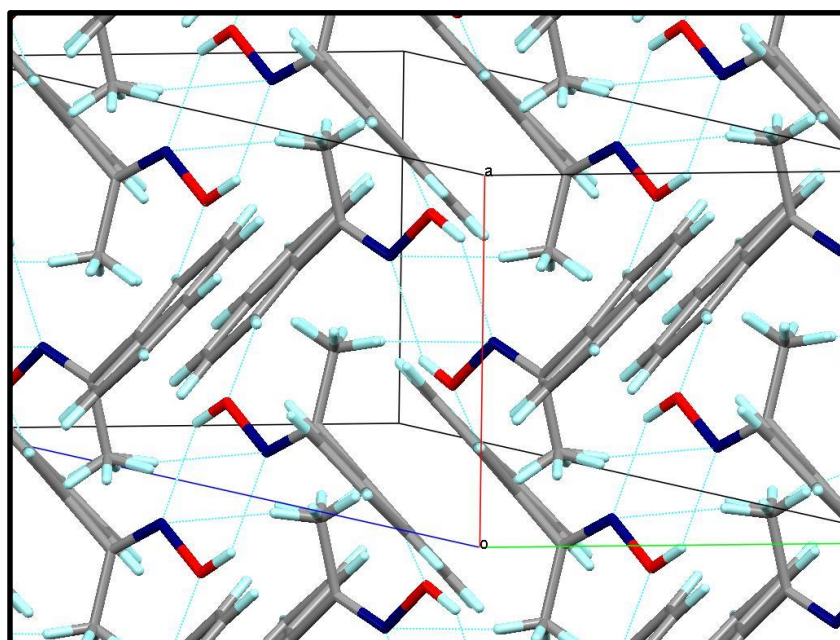


شکل ۳-۶: ساختار مولکولی لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان،

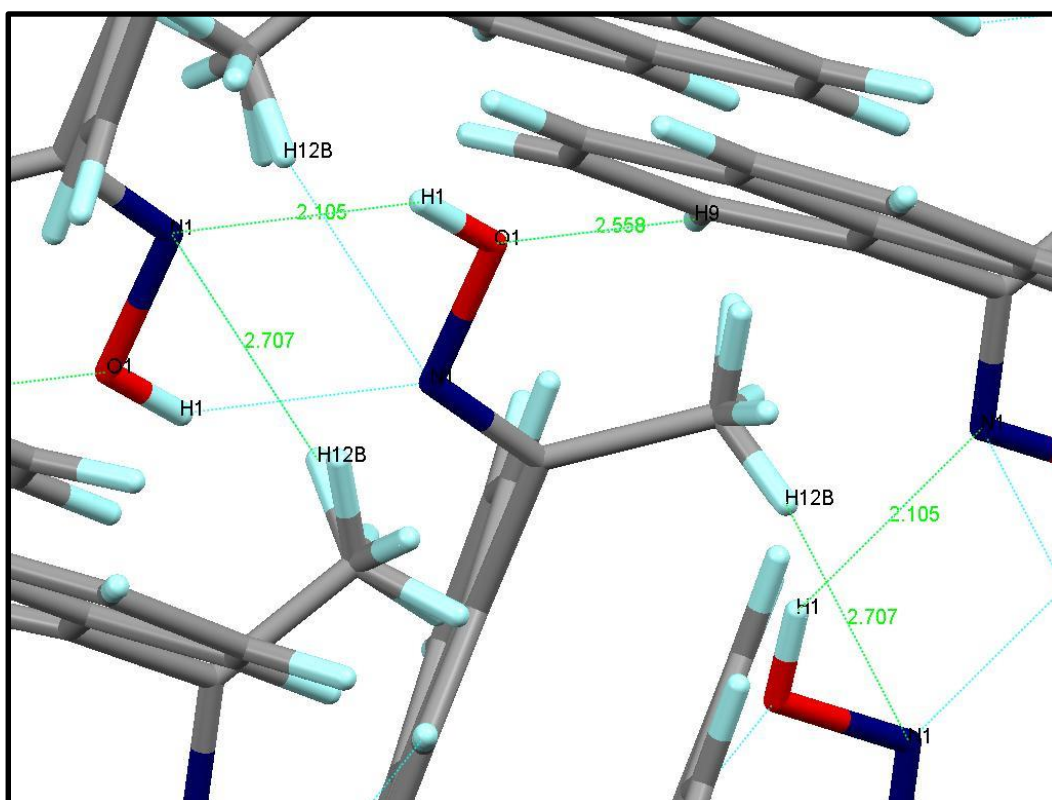
(a) بدون پروتون‌ها و (b) با پروتون‌ها.

این بلور به سبب بررسی پراش پرتو X در دمای محیط (۲۹۳ K)، بی‌نظم (Disorder) می‌باشد. این پدیده سبب دیده شدن ظاهری شش پروتون برای گروه متیل شده است (شکل ۳-۶، b).

نکته‌ی درخور توجه دیگری که در این لیگاند دیده می‌شود، سه گونه برهمکنش بین مولکولی در ساختار بلوری آن است. همان گونه که در شکل ۳-۷ (a,b) نشان داده شده است، نیتروژن گروه اکسیم، دو گونه و اکسیژن اکسیم یک گونه از این برهمکنش‌ها را ایجاد نموده‌اند. اتم نیتروژن (N_1) با هیدروژن اکسیم یک مولکول نزدیک خود (H_1) و همچنین با یکی از هیدروژن‌های گروه متیل آن (H_{12B}) پیوندهای هیدروژنی برقرار کرده است که به ترتیب دارای طول‌هایی برابر ۲/۱۰۵ و ۲/۷۰۷ Å هستند. افزون بر این، اکسیژن اکسیم (O_1) نیز با یکی از پروتون‌های حلقه‌ی نفتیل (H_9) مولکول دیگری، پیوند هیدروژنی به طول ۲/۵۵۸ Å برقرار نموده است.



(a)



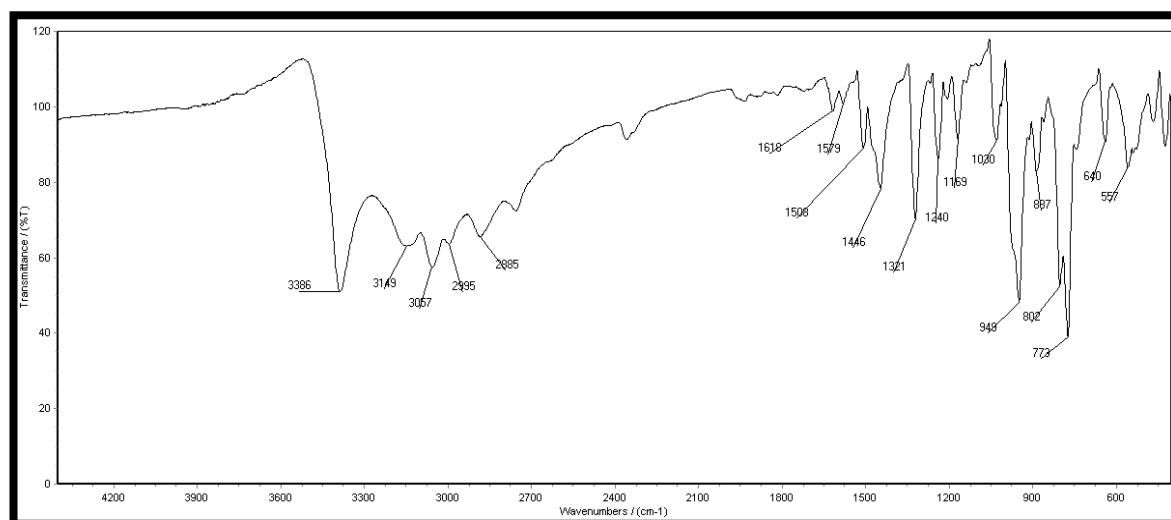
(b)

شکل ۳-۷: پیوندهای هیدروژنی گوناگون لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان.

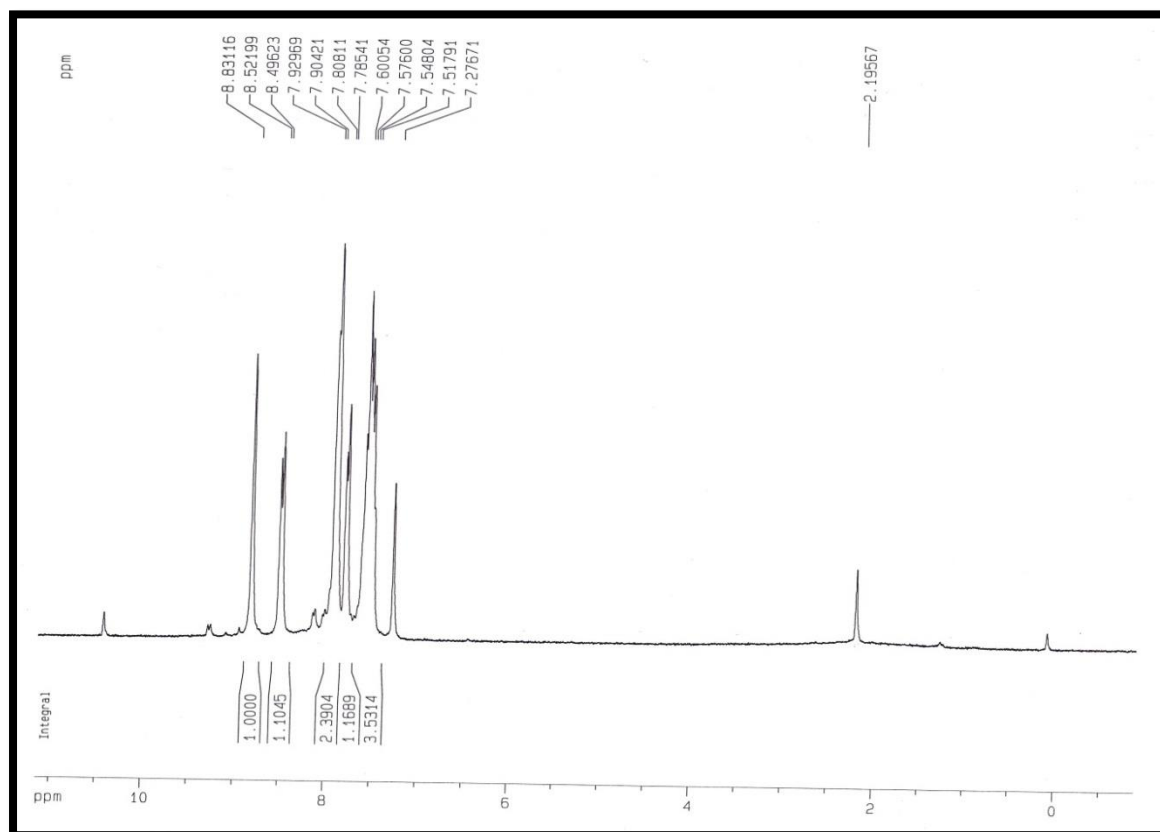
۳-۱-۳- شناسایی لیگاند ۱-نفتالدوکسیم

برای شناسایی این ترکیب که در بخش ۲-۴-۳ شیوه‌ی تهیه‌ی آن آورده شد، طیف سنجی‌های FT-IR و ^1H NMR بکار گرفته شد. در طیف FT-IR این ترکیب (شکل ۳-۸)، وجود نوار کششی $\text{C}=\text{N}$ اکسیمی در 1618 cm^{-1} و همچنین دیده نشدن نوار شاخص $\text{C}=\text{O}$ آلدهیدی پیش‌ماده در 1687 cm^{-1} (شکل ۳ پیوست ۱)، نشانگر تبدیل گروه آلدهیدی به اکسیم می‌باشد. این فرآورده با دیده شدن نوار قوی گروه O-H در محدوده 3386 cm^{-1} و همچنین نوار کششی N-O اکسیم در 949 cm^{-1} نیز تأیید می‌شود [۵۴]. نوار جذبی ارتعاش کششی C-H آروماتیک نیز در 3057 cm^{-1} نمایان شده‌است.

در طیف ^1H NMR این ترکیب (شکل ۳-۹، شکل ۴ پیوست ۲) یک نوار یکتایی در $2/19\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن گروه اکسیم و یک نوار یکتایی نسبتاً بلند در $8/83\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن کربن متصل به گروه اکسیم دیده می‌شود. نوارهای چندتایی در محدوده $8/53-7/5\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن‌های حلقه نفتیل می‌باشند.



شکل ۳-۸: طیف FT-IR لیگاند ۱-نفتالدوکسیم.



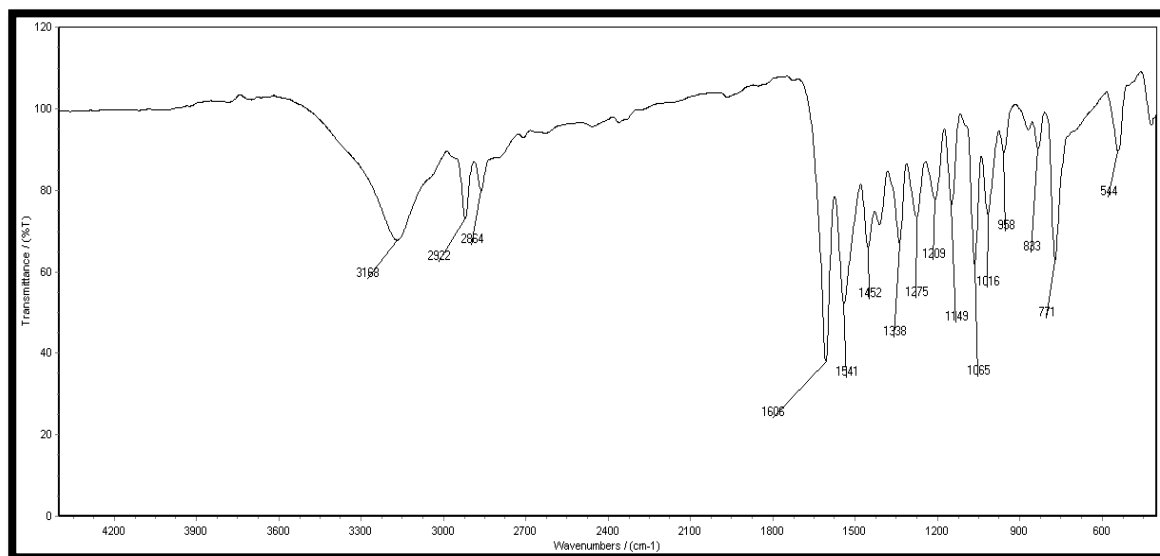
شکل ۳-۹: طیف ¹H NMR لیگاند ۱-نفتالدوکسیم.

۳-۱-۴ - شناسایی لیگاند N-۲'-هیدروکسی استوفنون-N-(۲-هیدروکسی اتیل)

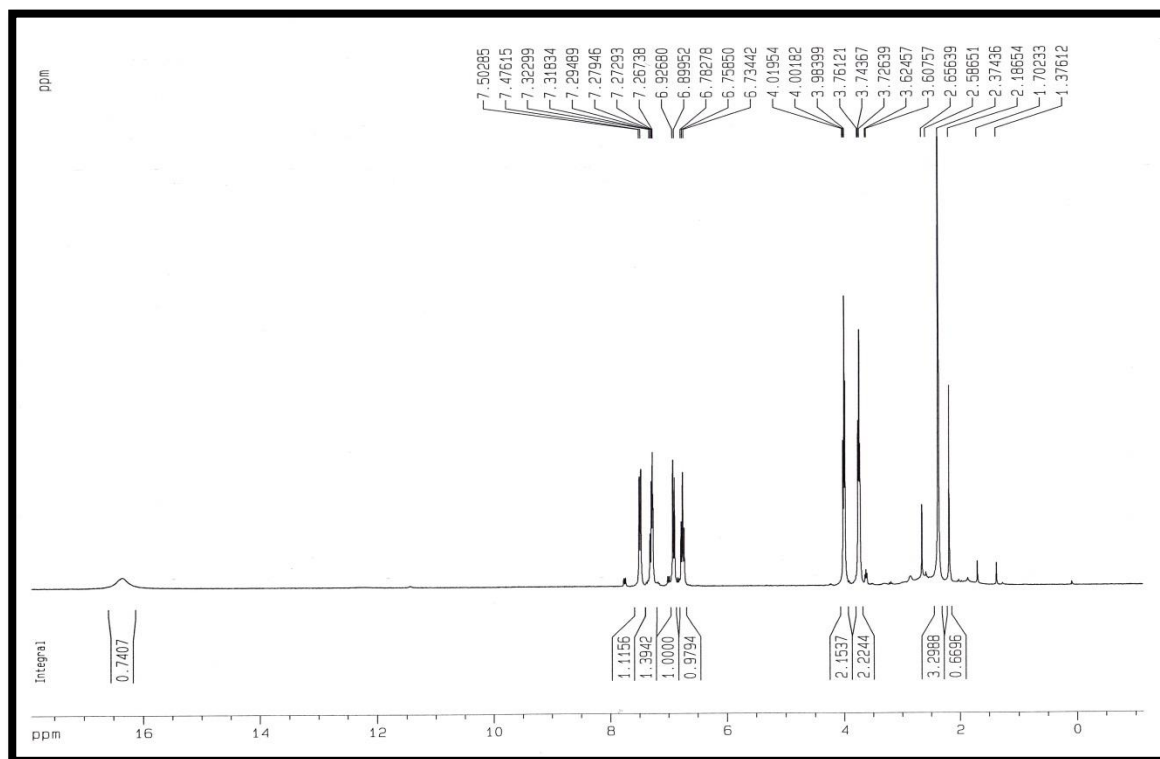
ایمین

برای شناسایی این ترکیب که در بخش ۲-۴-۴ شیوه‌ی تهیه‌ی آن آورده شد، از طیف‌های FT-IR و $^1\text{H NMR}$ بهره گرفته شد. در طیف FT-IR این ترکیب (شکل ۳-۱۰)، وجود نوار کششی $\text{C}=\text{N}$ اکسیمی در 1606 cm^{-1} و همچنین دیده نشدن نوار شاخص $\text{C}=\text{O}$ کتونی پیش‌ماده در 1641 cm^{-1} (شکل ۴ پیوست ۱)، نشانگر تبدیل گروه کتونی به اکسیم می‌باشد. این فرآورده با دیده شدن نوار پهن گروه O-H الکلی در محدوده 3168 cm^{-1} و همچنین نوار کششی N-C مربوط به اتانول آمین در 1016 cm^{-1} نیز تأیید می‌شود. همچنین نوارهای C-O فنلی و الکلی به ترتیب در 1149 cm^{-1} و 1065 cm^{-1} دیده شده‌اند [۵۴]. ارتعاش‌های کششی C-H آروماتیک در 3050 cm^{-1} و C-H آلیفاتیک نیز در 2922 cm^{-1} و 2864 cm^{-1} نمایان شده‌اند.

در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب (شکل ۳-۱۱، شکل‌های ۵ و ۶ پیوست ۲) نوار یکتایی متوسط در $2/18\text{ ppm}$ مربوط به گروه هیدروکسیل الکلی و نوار یکتایی بلند در $2/37\text{ ppm}$ مربوط به گروه متیل می‌باشد. دو نوار سه‌تایی در $3/74\text{ ppm}$ و $4/00\text{ ppm}$ به ترتیب مربوط به گروه‌های متیلن نزدیک نیتروژن و متیلن نزدیک هیدروکسیل الکلی می‌باشند که هر دو به صورت سه‌تایی دیده شده‌اند. نوارهای چندتایی مربوط به هیدروژن‌های حلقه آروماتیک در محدوده $6/73-7/51\text{ ppm}$ دیده می‌شوند. نوار مربوط به گروه هیدروکسیل فنلی با توجه به شرکت در پیوند هیدروژنی درون مولکولی، در $16/4\text{ ppm}$ به شکل نواری پهن نمایان شده است.



شکل ۳-۱۰: طیف FT-IR لیگاند ۲'-N-هیدروکسی استوفنون-۲-N-(۲-هیدروکسی اتیل) ایمین.

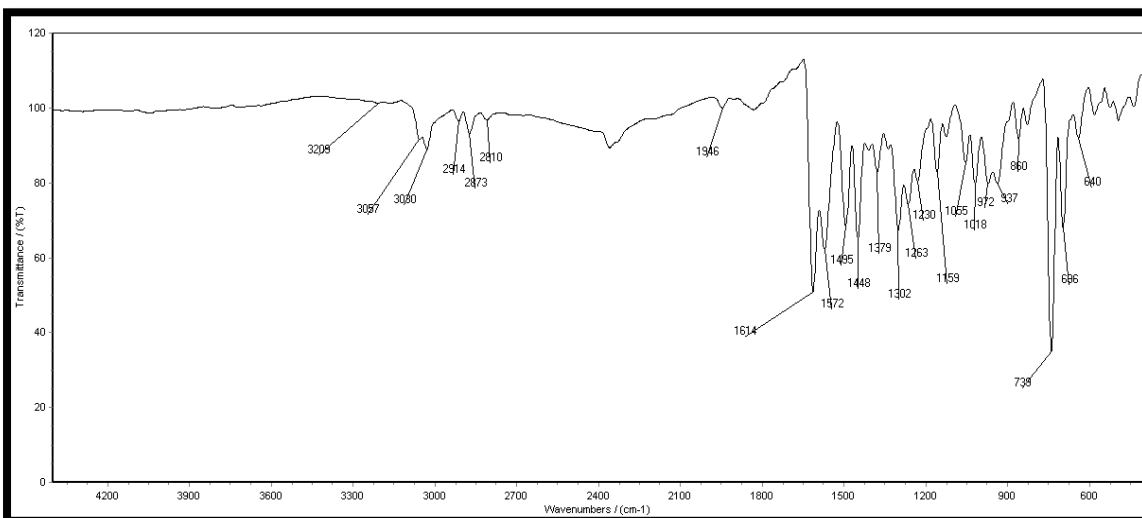


شکل ۳-۱۱: طیف ^1H NMR لیگاند ۲'-N-هیدروکسی استوفنون-۲-N-(۲-هیدروکسی اتیل) ایمین.

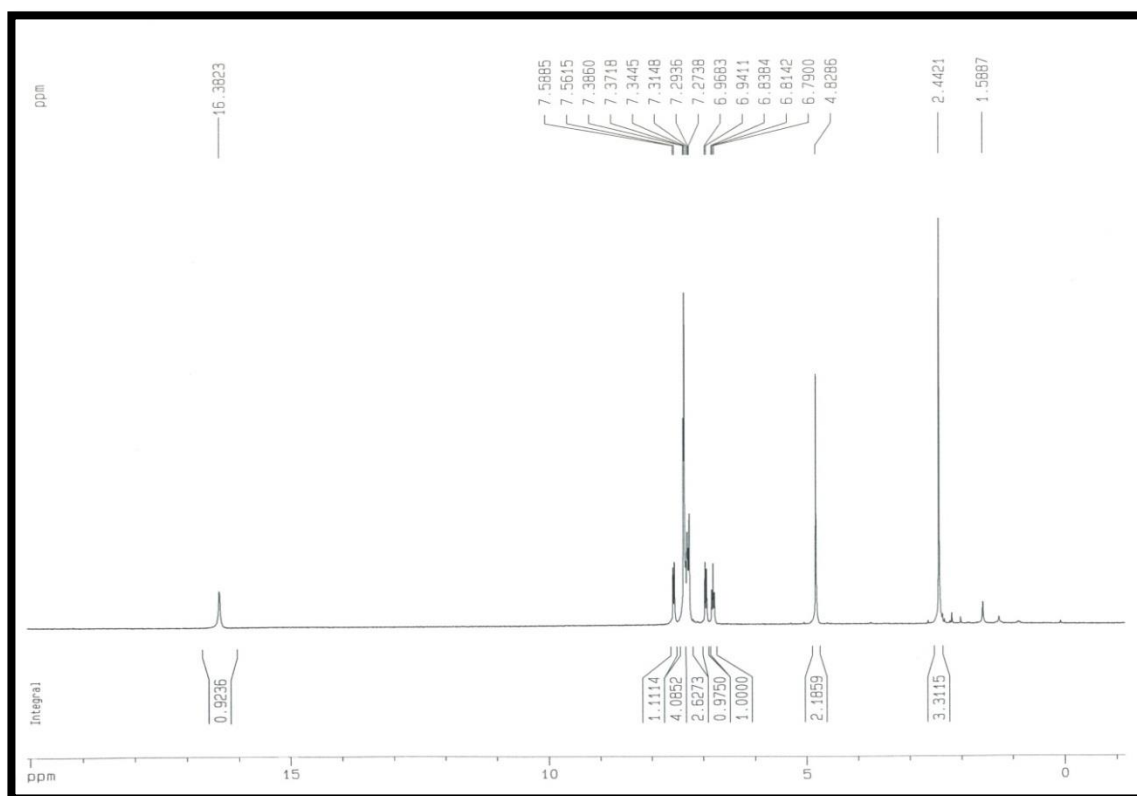
۳-۱-۵- شناسایی لیگاند N-(۲'-هیدروکسی استوفنون)-N-بنزیل ایمین

برای شناسایی این ترکیب که در بخش ۲-۴-۵ شیوه‌ی تهیه‌ی آن آورده شد، از طیف سنجی‌های FT-IR و ^1H NMR کمک گرفته شد. در طیف FT-IR این ترکیب (شکل ۳-۱۲)، وجود نوار کششی $\text{C}=\text{N}$ اکسیمی در 1614 cm^{-1} و همچنین دیده نشدن نوار شاخص $\text{C}=\text{O}$ کتونی پیش‌ماده در 1641 cm^{-1} (شکل ۴ پیوست ۱)، نشانگر تبدیل گروه کتونی به اکسیم می‌باشد. این فرآورده با دیده شدن نوار ضعیف و پهن گروه O-H فنلی در محدوده 3209 cm^{-1} و همچنین نوار کششی N-C مربوط به بنزیل‌آمین در 1018 cm^{-1} نیز تأیید می‌شود. همچنین نوار C-O فنلی در 1159 cm^{-1} [۵۴] و ارتعاش‌های کششی C-H آروماتیک در 3030 cm^{-1} دیده می‌شوند. سه نوار دیده شده در 2810 ، 2873 و 2914 cm^{-1} نیز مربوط به گروه‌های C-H آلیفاتیک هستند.

در طیف ^1H NMR این ترکیب (شکل ۳-۱۳، شکل ۷ پیوست ۲) نوار یکتایی بلند در $2/44\text{ ppm}$ مربوط به گروه متیل و نوار یکتایی کوتاه‌تر در $4/83\text{ ppm}$ مربوط به گروه متیلن می‌باشد. نوارهای چندتایی مربوط به هیدروژن‌های حلقه آروماتیک در محدوده $6/78-7/6\text{ ppm}$ دیده می‌شوند و همچنین نوار مربوط به گروه هیدروکسیل فنلی در $16/38\text{ ppm}$ به شکل نواری یکتایی نمایان شده است.



شکل ۳-۱۲: طیف FT-IR لیگاند N-(۲'-هیدروکسی استوفنون)-N-بنزیل ایمین



شکل ۳-۱۳: طیف ^1H NMR لیگاند N-(۲'-هیدروکسی استوفنون)-N-بنزیل ایمین.

۳-۲- شناسایی کمپلکس‌های تهیه شده از آلکواکسیدهای فلزی

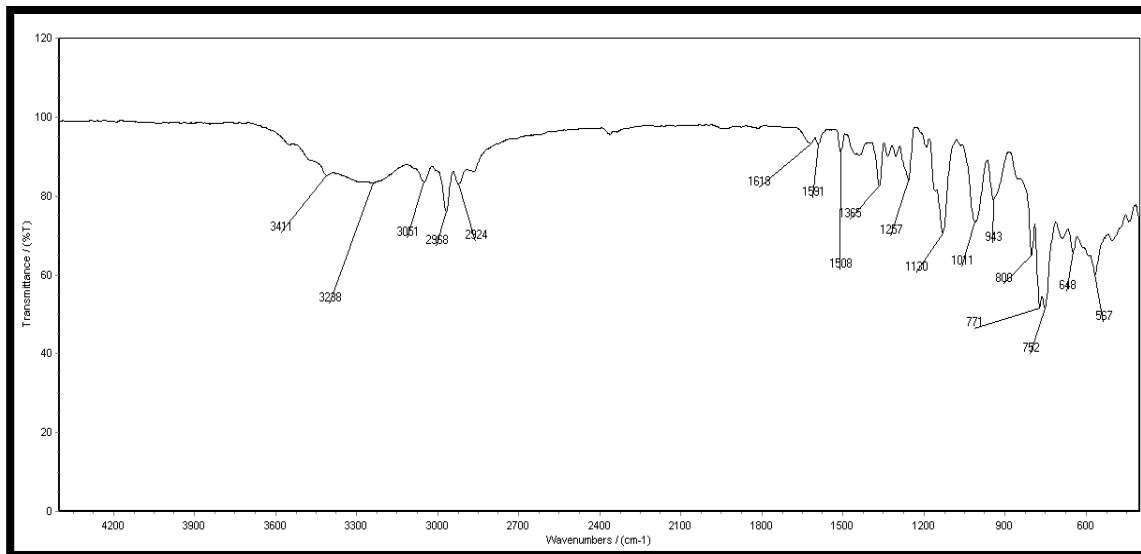
۳-۲-۱- شناسایی کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل

اتان (کمپلکس ۱):

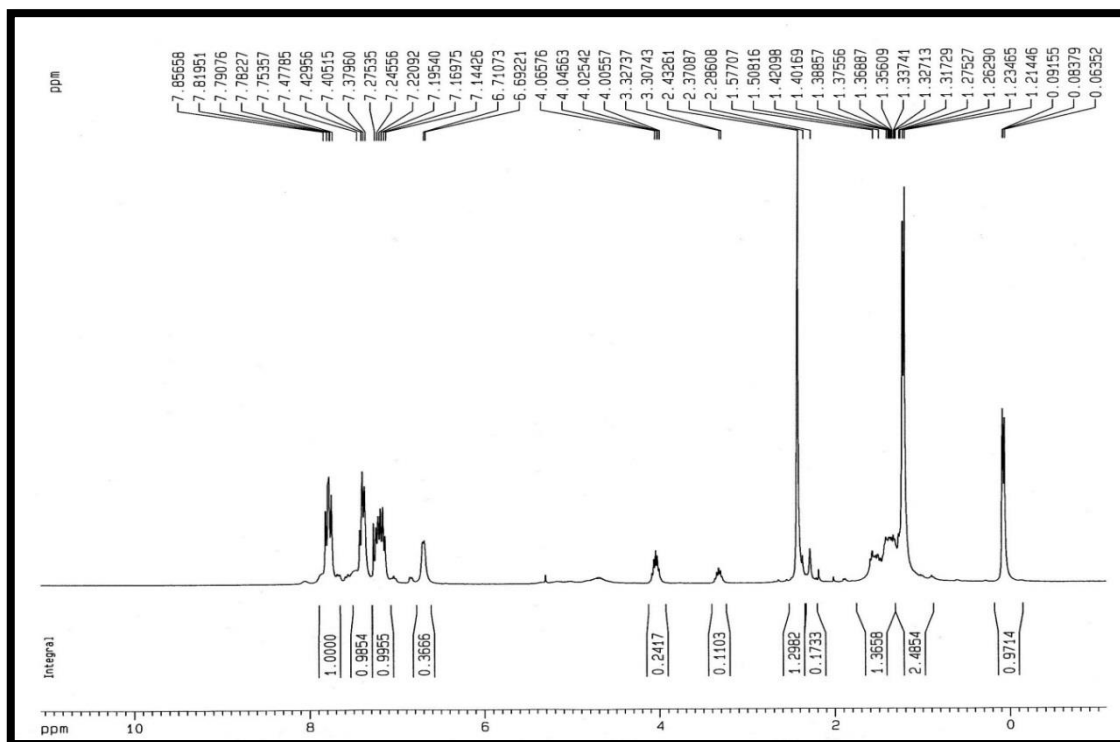
این ترکیب که از واکنش یک به یک ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان با تیتانیم ایزوپروپواکسید، گفته شده در بخش ۲-۶-۱ بدست آمد، به رطوبت حساس می‌باشد. در طیف FT-IR این ترکیب (شکل ۳-۱۴)، نوارهای ارتعاشی کششی C-H آروماتیک در 3051 cm^{-1} و C-H آلیفاتیک در 2968 و 2924 cm^{-1} دیده می‌شوند. نوار ارتعاشی C=N مربوط به گروه اکسیم لیگاند نیز در 1591 cm^{-1} دیده می‌شود، که در مقایسه با لیگاند آزاد (1589 cm^{-1} ، شکل ۳-۳) اندکی جابجا شده است. همچنین نوارهای ارتعاشی کششی متقارن و نامتقارن Ti-O به ترتیب در 567 و 648 cm^{-1} [۵۵-۵۸] نشان‌دهنده‌ی اتصال اتم اکسیژن به تیتانیم است.

در طیف ^1H NMR این ترکیب (شکل ۳-۱۵) نوار یکتایی بلند در $2/43 \text{ ppm}$ مربوط به گروه متیل لیگاند است و یک دسته نوار چندتایی نیز مربوط به پروتون‌های آروماتیک لیگاند در محدوده $7/9-6/69 \text{ ppm}$ دیده می‌شود. نوار مربوط به گروه‌های متیل ایزوپروپواکسید به صورت دوتایی و بلند در $1/22 \text{ ppm}$ دیده می‌شود. دو دسته نوار هفت‌تایی متفاوت مربوط به -CH- ایزوپروپواکسید نیز در محدوده‌های $3/3 \text{ ppm}$ و $4/0 \text{ ppm}$ دیده می‌شوند که نشانگر وجود دو نوع گروه ایزوپروپوکسی در ترکیب است. دیده نشدن نوار مربوط به O-H اکسیم، که در لیگاند آزاد به صورت یکتایی قوی در $8/42 \text{ ppm}$ نمایان بود (شکل ۳-۴)، نشانگر اتصال اتم اکسیژن اکسیمی به فلز و تشکیل کمپلکس می‌باشد. از این رو، با توجه به وجود دو نوع گروه ایزوپروپواکسی و همچنین مقایسه‌ی سطح زیر نوارها (جدول ۳-۱)، می‌توان ساختارهای گوناگونی را

برای این ترکیب به صورت مونومر، دایمر، تریمر و تترامر (شکل‌های ۳-۱۶ تا ۳-۲۰) با کوئوردیناسیون‌های گوناگون پیشنهاد کرد.



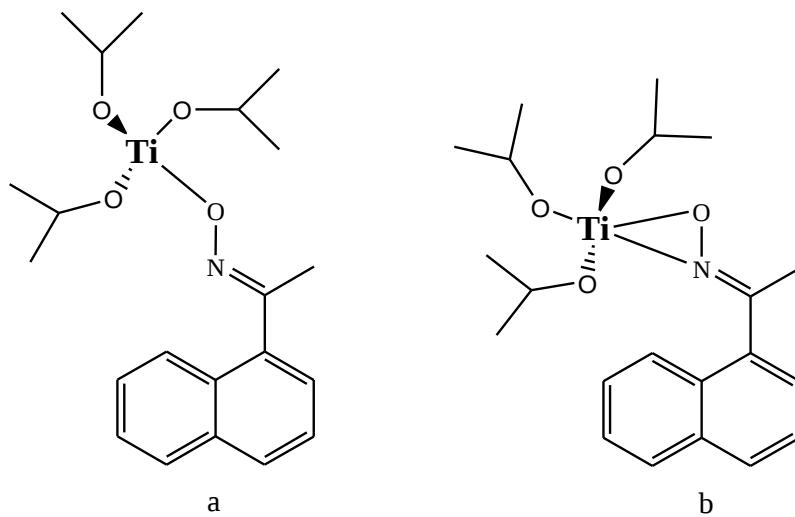
شکل ۳-۱۴: طیف FT-IR کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان.



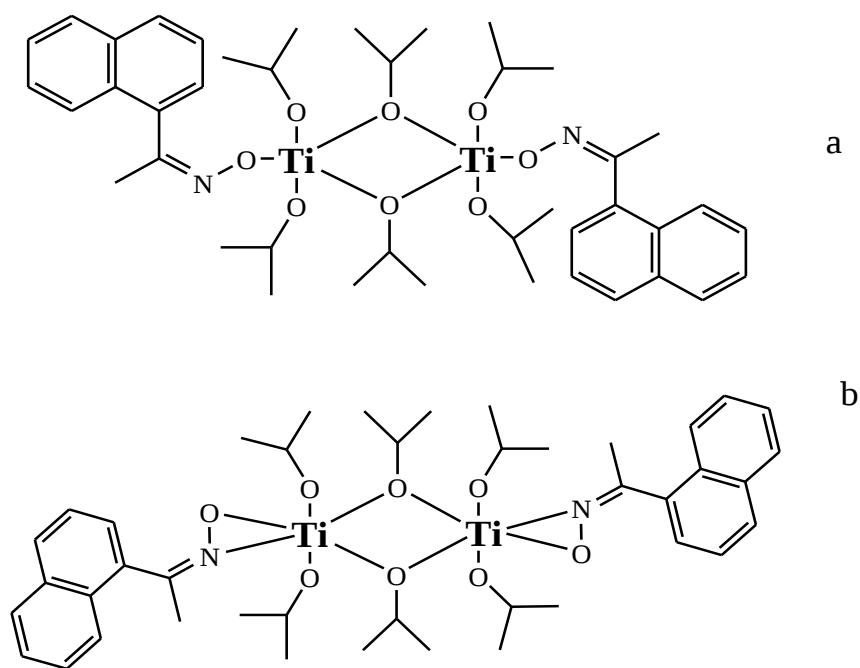
شکل ۳-۱۵: طیف ^1H NMR کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان.

جدول ۳-۱: پیش‌بینی ساختارهای گوناگون کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان بر پایه مقایسه سطح زیر نوارهای طیف $^1\text{H NMR}$.

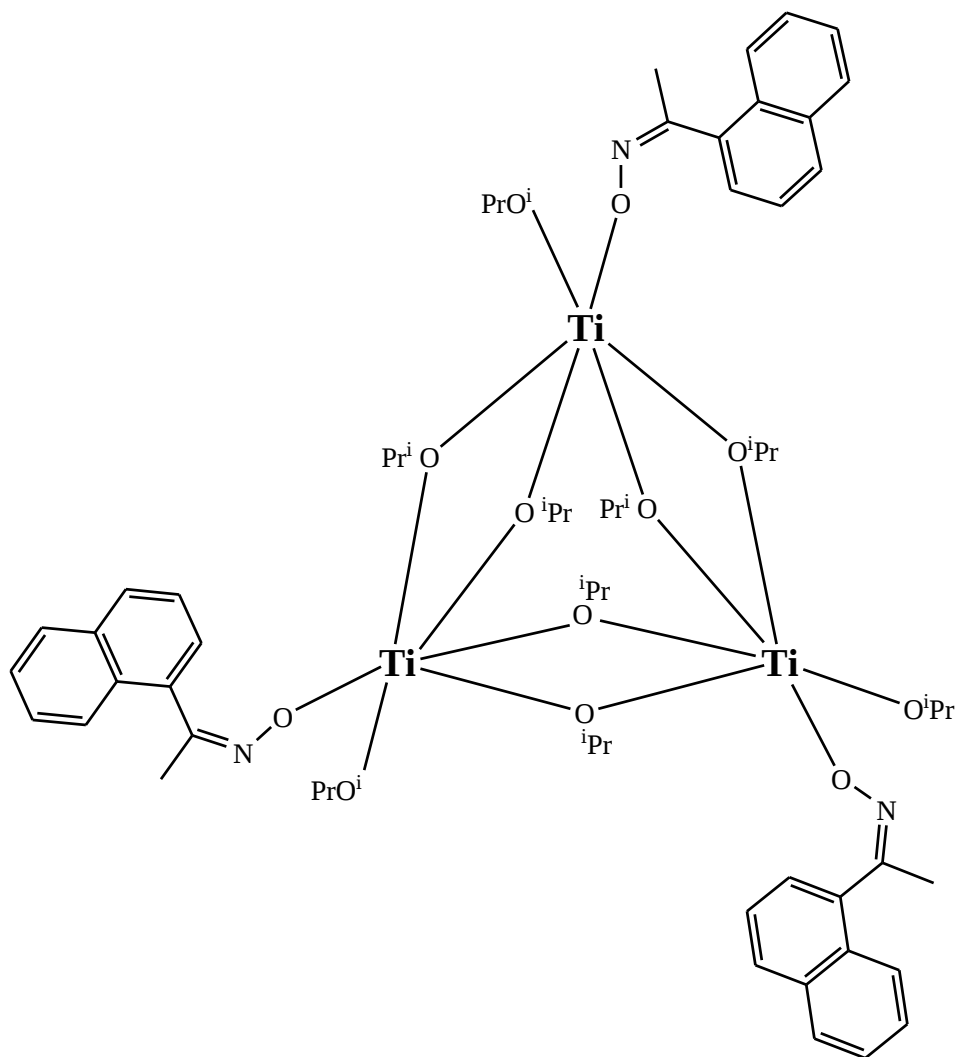
نوع ساختار	CH_3 ایزوپروپوآکسید (دوتایی)	CH_3 لیگاند (یکتایی)	CH ایزوپروپوآکسید (هفت‌تایی)	CH ایزوپروپوآکسید (هفت‌تایی)	H های حلقه (چندتایی)
	$\frac{e}{d} \frac{2.4}{1.3} = 1.85$ $\frac{e}{b} \frac{2.4}{0.24} = 10$		$\frac{b}{c} \frac{0.24}{0.11} = 2.18$	$\frac{a}{d} \frac{3.4}{1.3} = 2.6$ $\frac{a}{e} \frac{3.4}{2.4} = 1.4$	
تعداد پروتون‌ها	18	3	1	2	7
نسبت تجربی پروتون‌ها (بر پایه سطح زیر نوارها)					
نسبت تئوری پروتون‌ها					
نسبت تجربی پروتون‌ها					
تعداد پروتون‌ها	36	6	2	4	14
نسبت تئوری پروتون‌ها					
نسبت تجربی پروتون‌ها					
تعداد پروتون‌ها	54	9	3	6	21
نسبت تئوری پروتون‌ها					
نسبت تجربی پروتون‌ها					
تعداد پروتون‌ها	36	18	2	4	42
نسبت تئوری پروتون‌ها	$\frac{e}{d} \frac{36}{18} = 2$ $\frac{e}{b} \frac{36}{4} = 9$			$\frac{b}{c} \frac{4}{2} = 2$	$\frac{a}{d} \frac{42}{18} = 2.33$ $\frac{a}{e} \frac{42}{36} = 1.16$
نسبت تجربی پروتون‌ها					



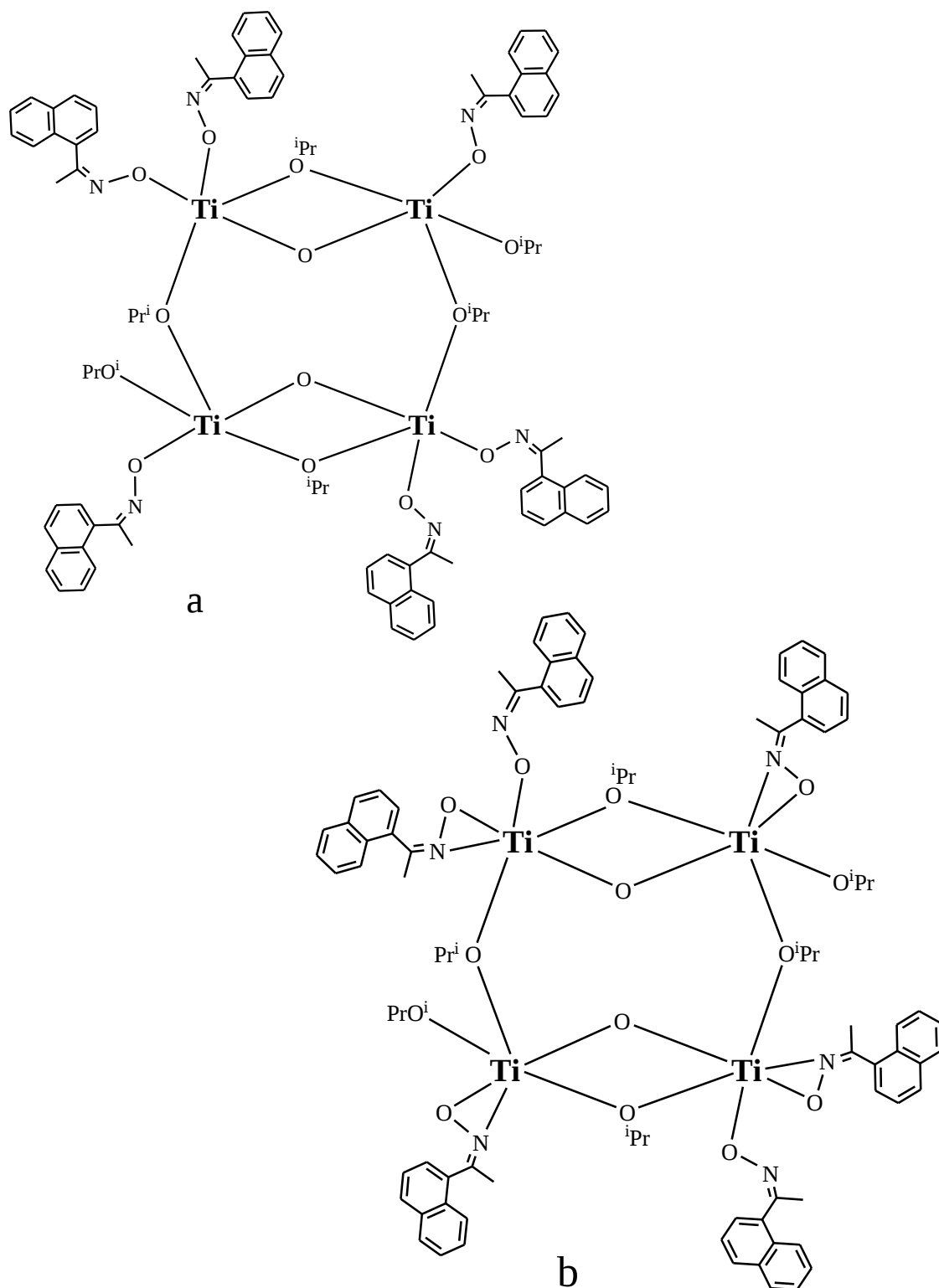
شکل ۳-۱۶: ساختارهای کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان به صورت مونومر (a) ۴ کوئوردینه و (b) ۵ کوئوردینه.



شکل ۳-۱۷: ساختارهای کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان به صورت دایمر (a) ۵ کوئوردینه و (b) ۶ کوئوردینه.

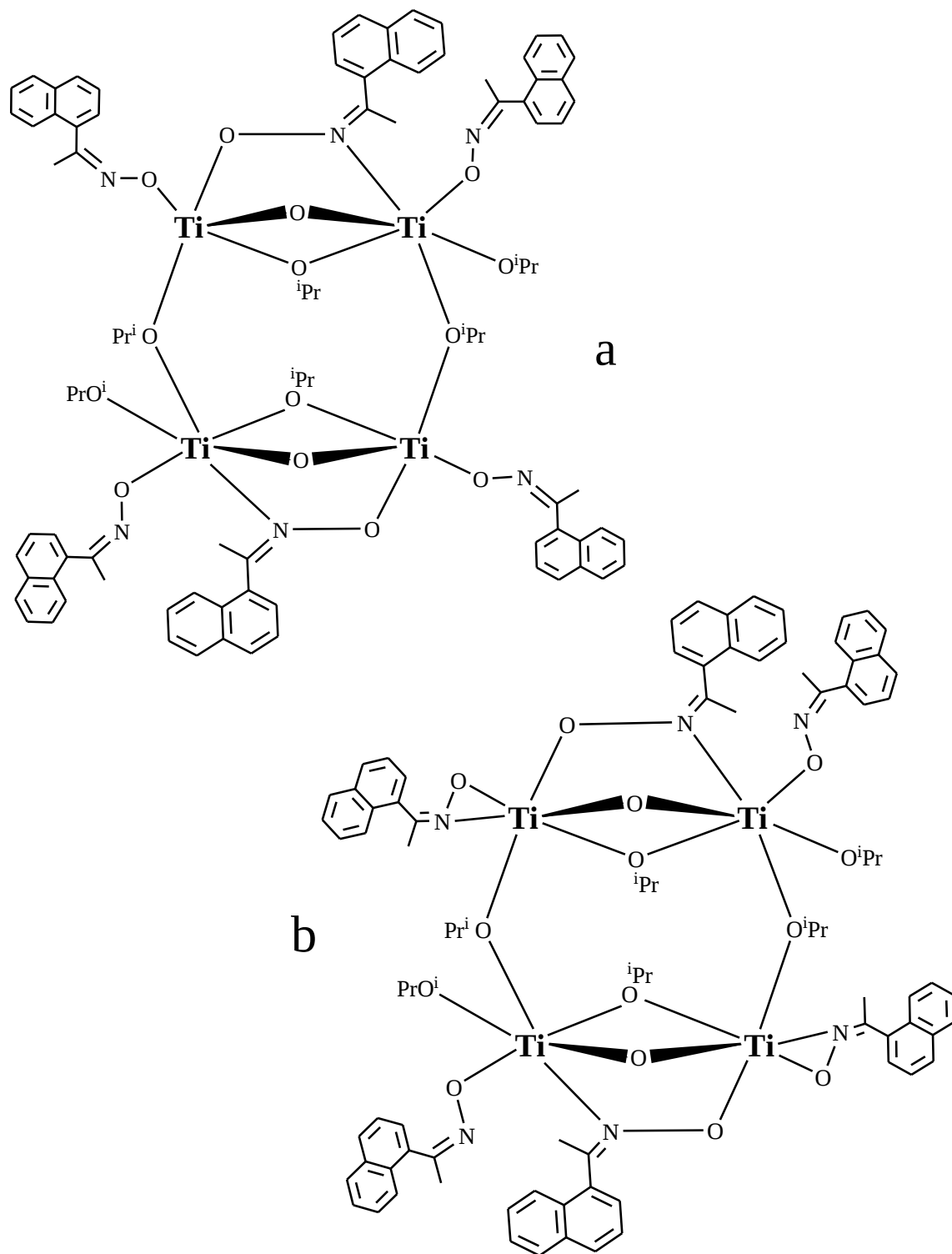


شکل ۳-۱۸: ساختار تریمر ۶ کوئوردینه کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان.



شکل ۳-۱۹: ساختارهای کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان به صورت تترامر

(a) ۵ کوئوردینه و (b) ۶ کوئوردینه.



شکل ۳-۲۰: ساختارهای کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند پل شده ۱- (هیدروکسی ایمینو)-۱- نفتیل اتان به صورت تترامر

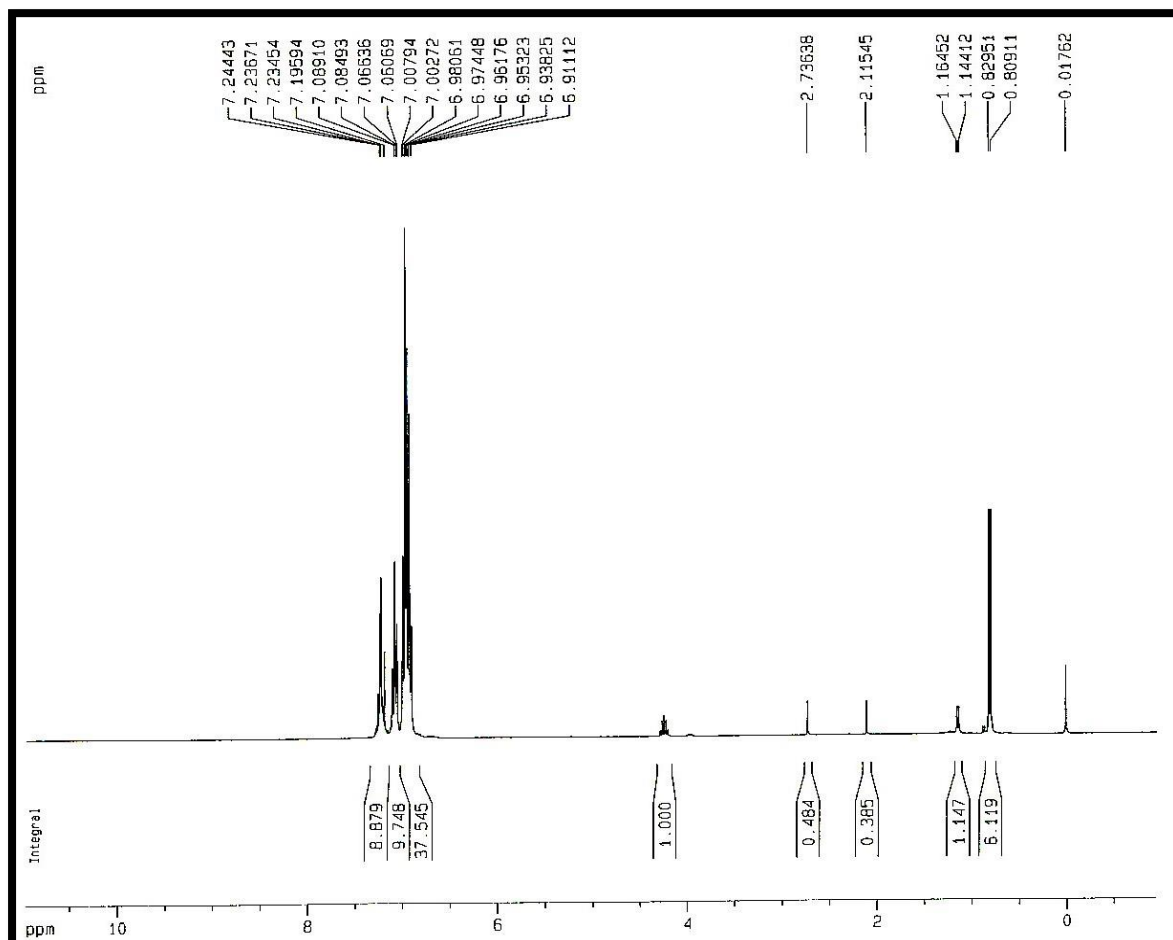
(a) و ۵ و ۶ کوئوردینه و (b) ۶ کوئوردینه.

بدین ترتیب بر پایه‌ی داده‌های جدول ۳-۱ می‌توان نتیجه گرفت در این کمپلکس احتمال تشکیل ساختار تترامر بیش از دیگر ساختارها می‌باشد، چرا که سطح زیر نوارها با ساختار تترامر همخوانی بیشتری دارد.

۳-۲-۲- شناسایی کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند تری فنیل متانول (کمپلکس ۲):

۲- پروپوواکسی-تریس-(تری فنیل متوکسی) تیتانیم (IV) $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})(\text{OCPh}_3)_3]$

این ترکیب که از واکنش یک به یک تری فنیل متانول با تیتانیم ایزوپروپوواکسید، گفته شده در بخش ۲-۶-۲ بدست آمد، به رطوبت حساس می‌باشد. در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب (شکل ۳-۲۱، شکل‌های ۱۱، ۱۰ و ۱۲ پیوست ۲) یک نوار دوتایی در 0.81 ppm و یک نوار هفت‌تایی در 4.24 ppm دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به گروه‌های متیل و $-\text{CH}-$ ایزوپروپوواکسید می‌باشند. نوارهای چندتایی بعدی نیز در محدوده $6.9/7.3$ ppm، مربوط به پروتون‌های حلقه‌های فنیل است. مقایسه سطح زیر نوارهای دو گروه تری فنیل متوکسی و ایزوپروپووکسی برخلاف نسبت استوکیومتری واکنشگرها، نشانگر نسبت سه به یک تری فنیل متوکسی به ایزوپروپووکسی در بلور بدست آمده است. نوارهای دیده شده در 1.15 و 3.97 ppm نیز می‌بایست مربوط به ناخالصی‌های محلول مادر روی بلورهای بکار گرفته شده برای بررسی باشد. چرا که اشاره شد لیگاند تری فنیل متانول و آلکوکسید تیتانیم به نسبت یک به یک با یکدیگر وارد واکنش شده‌اند، اما بلورهای فرآورده به ازای هر اتم تیتانیم دارای سه لیگاند تری فنیل متانول می‌باشند، بنابراین دو سوم از آلکوکسیدهای تیتانیم می‌بایست دست نخورده در محلول موجود باشند.

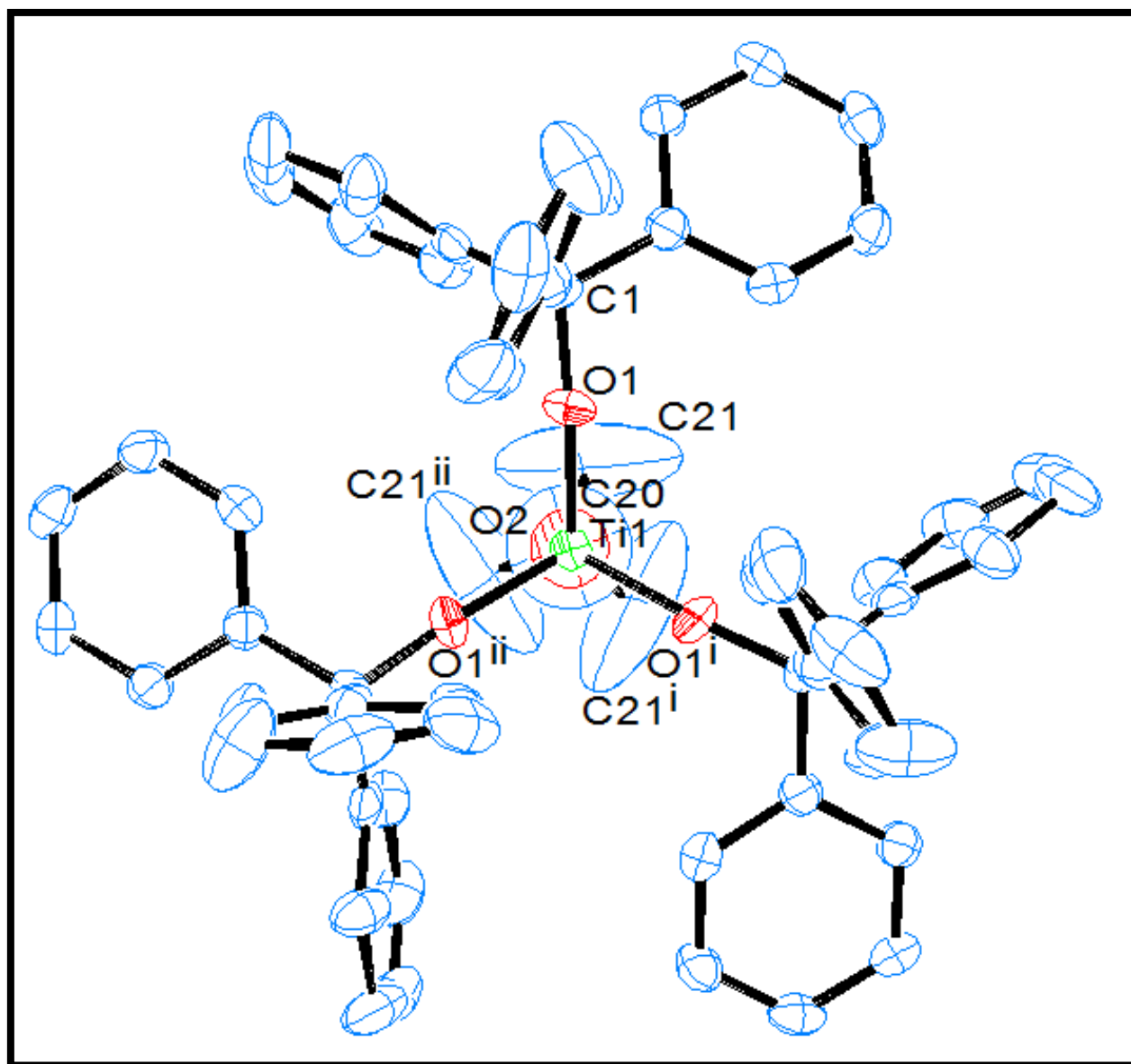


شکل ۳-۲۱: طیف ^1H NMR کمپلکس ۲-پروپوکسی-تریس-(تری فنیل متوکسی) تیتانیوم (IV).

بدین ترتیب اگرچه داده‌های اسپکتروسکوپی نشانگر اتصال لیگاند به فلز هستند اما درک روشنی از ساختار دقیق کمپلکس امکان‌پذیر نیست. از این رو، ساختار بلوری و مولکولی ترکیب به وسیله پراش‌سنجی پرتو X بررسی گردید.

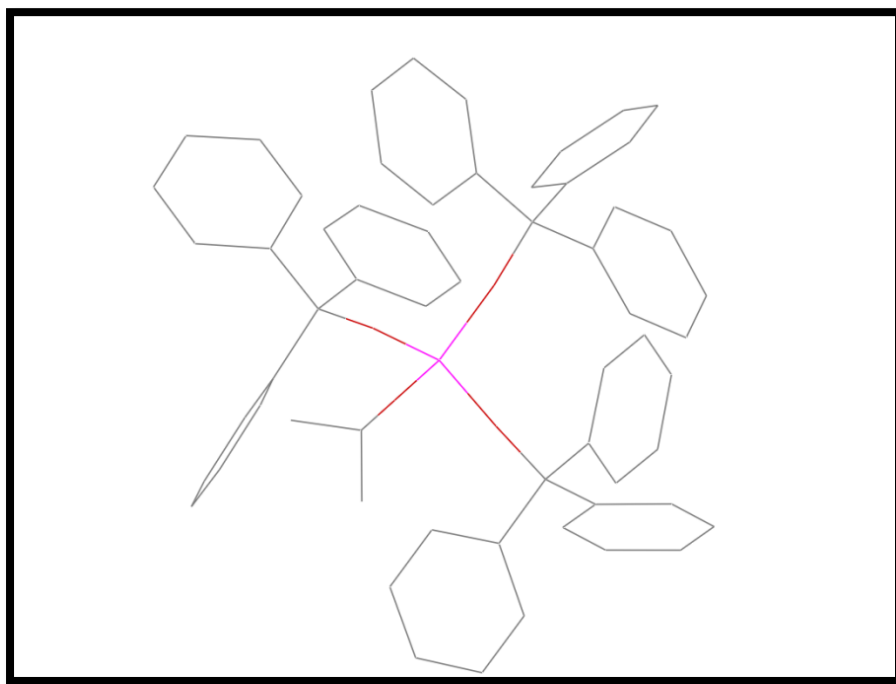
پراش‌سنجی پرتو X از تک بلور نشان داد (شکل‌های ۳-۲۲ و ۳-۲۳) ساختار مولکولی این کمپلکس از یک اتم Ti چهار وجهی با یک گروه ایزوپروپواکسی و سه لیگاند تری‌فنیل متوکسی، بر پایه‌ی پیش‌بینی $^1\text{H NMR}$ ساخته شده است. این بلور به سبب بررسی پراش پرتو X در دمای محیط، بی‌نظم (Disorder) می‌باشد. این پدیده سبب دیده شدن ظاهری سه متیل برای گروه ایزوپروپواکسی شده است. همچنین این کمپلکس در سیستم مکعبی با هشت واحد فرمولی بلور شده است.

برخی از طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی مهم آن در جدول ۳-۲ داده شده است و شماری از آن‌ها در این جدول و جدول ۳-۳ با ساختارهای مشابه گزارش شده در مقالات (شکل ۳-۲۴) مقایسه شده است [۵۹-۶۱].

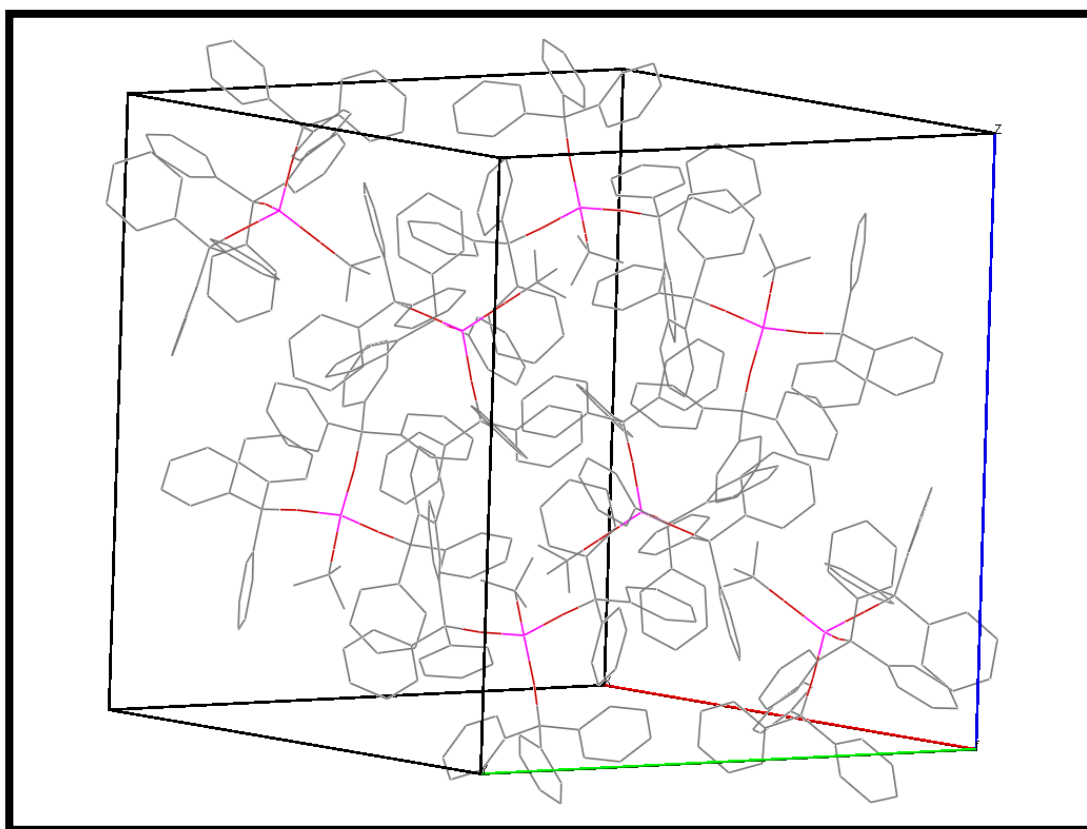


شکل ۳-۲۲: ساختار مولکولی کمپلکس ۲-پروپوکسی-تریس-(تری فنیل متوکسی) تیتانیوم (IV).

a



b



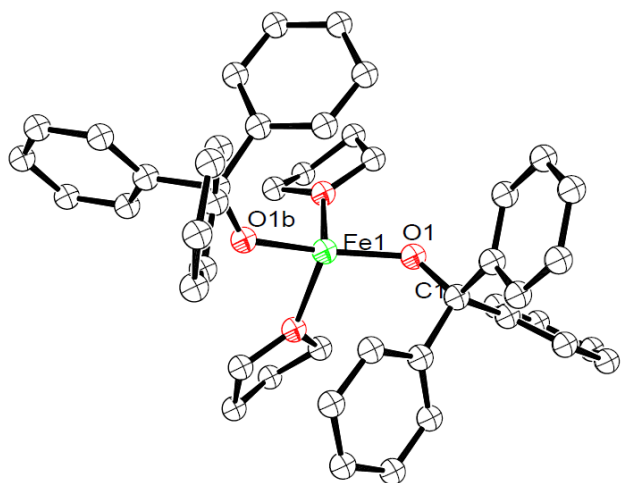
شکل ۳-۲۳: ساختار مولکولی ساده (a) و انباشته (b) کمپلکس ۲-پروپوکسی-تریس-(تری فنیل متوکسی) تیتانیوم (IV).

جدول ۳-۲: طول (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی کمپلکس ۲ و مقایسه آن‌ها با برخی ساختارهای گزارش شده‌ی مشابه.

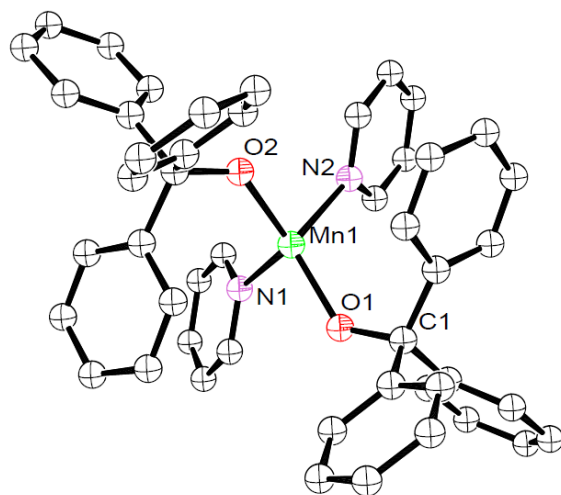
	2: Ti(OCPh ₃) ₃ (O ⁱ Pr)		a: Fe(OCPh ₃) ₂ (THF) ₂ [۵۹]		b: Mn(OCPh ₃) ₂ (Py) ₂ [۵۹]	
M-OCPh₃	Ti(1)-O(1)	1.771(3)	Ti(1)-O(1)	1.883	Ti(1)-O(1)	1.956
M-O_{alkoxy}	Ti(1)-O(2)	1.766(7)	Ti(1)-O(2)		Ti(1)-O(2)	
Ph₃CO-M-OCPh₃	O(1)-Ti(1)-O(1) ⁱ	109.03(12)	O(1)-Ti(1)-O(1) ⁱ	154.1	O(1)-Ti(1)-O(1) ⁱ	140.4
Ph₃CO-M-O_{alkoxy}	O(1)-Ti(1)-O(2)	109.90(12)	O(1)-Ti(1)-O(2)		O(1)-Ti(1)-O(2)	
M-O-CPh₃	Ti(1)-O(1)-C(1)	175.1(3)	Ti(1)-O(1)-C(1)	130.9	Ti(1)-O(1)-C(1)	131.2

جدول ۳-۳: طول (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی برخی ساختارهای گزارش شده‌ی مشابه کمپلکس ۲.

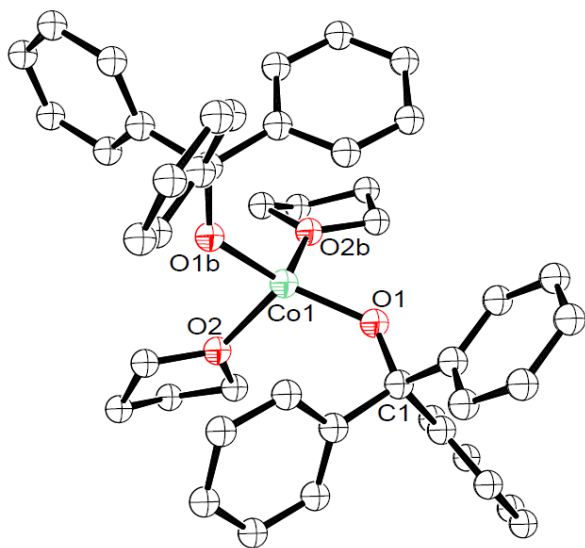
	2: Ti(OCPh ₃) ₃ (O ⁱ Pr)		c: Co(OCPh ₃) ₂ (THF) ₂ [۶۰]		d: La ₂ (OCPh ₃) ₄ (μ ₂ -OCPh ₃) ₂ [۶۱]	
M-OCPh₃	Ti(1)-O(1)	1.771(3)	Ti(1)-O(1)	1.872	Ti(1)-O(1)	2.175, 2.184
M-O_{alkoxy}	Ti(1)-O(2)	1.766(7)	Ti(1)-O(2)		Ti(1)-O(2)	
Ph₃CO-M-OCPh₃	O(1)-Ti(1)-O(1) ⁱ	109.03(12)	O(1)-Ti(1)-O(1) ⁱ	144.4	O(1)-Ti(1)-O(1) ⁱ	116.2,
Ph₃CO-M-O_{alkoxy}	O(1)-Ti(1)-O(2)	109.90(12)	O(1)-Ti(1)-O(2)		O(1)-Ti(1)-O(2)	
M-O-CPh₃	Ti(1)-O(1)-C(1)	175.1(3)	Ti(1)-O(1)-C(1)	129.6	Ti(1)-O(1)-C(1)	174.1, 160.3



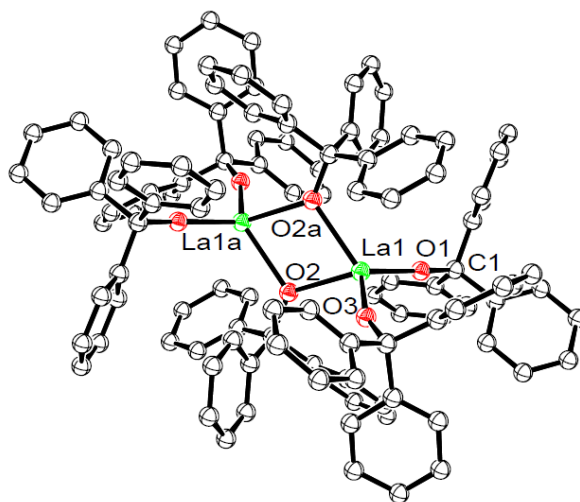
a



b



c



d

شکل ۳-۲۴: ساختار کمپلکس‌های a: $[\Delta^9] \text{Fe}(\text{OCPh}_3)_2(\text{THF})_2$, b: $[\Delta^9] \text{Mn}(\text{OCPh}_3)_2(\text{Py})_2$.

c: $[\Delta^0] \text{Co}(\text{OCPh}_3)_2(\text{THF})_2$ و d: $[\Delta^1] \text{La}_2(\text{OCPh}_3)_4(\mu_2\text{-OCPh}_3)_2$.

همان‌طور که در جدول‌های ۲-۳، ۳-۳ و شکل ۳-۲۴ دیده می‌شود، طول پیوند $M-O-CPh_3$ در کمپلکس ۲ به ترکیب‌های a، b و c نزدیک است اما از مقدار دیده شده برای ترکیب d بسیار کمتر است. این تفاوت چشمگیر در ترکیب d را می‌توان به شعاع یونی بزرگتر La^{3+} ، که در گروه عناصر واسطه‌ای داخلی قرار گرفته است، نسبت به Ti^{4+} در کمپلکس ۲ و Fe^{2+} ، Mn^{2+} و Co^{2+} در دیگر ترکیب‌ها نسبت داد.

زاویه پیوندی $Ph_3CO-M-O-CPh_3$ در کمپلکس ۲ ($109/03^\circ$) با مقدار ایده‌آل ساختار چهار وجهی همخوانی دارد. این زاویه در ترکیب‌های a، b و c از مقدار ایده‌آل بسیار بیشتر است درحالی‌که در ترکیب d اختلاف آن با مقدار ایده‌آل کمتر شده است. این تفاوت، به سبب تعداد و ممانعت فضایی کمتر لیگاندهای تری فنیل متانول در ساختارهای a، b و c می‌باشد که امکان بزرگتر شدن این زاویه در آن‌ها را فراهم کرده است؛ درحالی‌که در ترکیب d به سبب دایمر بودن، تعداد بیشتر لیگاندها و پیچیدگی ساختار، این زاویه به مقدار ایده‌آل نزدیک‌تر است. زاویه‌ی $M-O-CPh_3$ نیز در کمپلکس ۲ و ترکیب d از مقدار ایده‌آل اکسیژن چهار وجهی بسیار بیشتر بوده و به حالت خطی نزدیک شده است. این درحالی است که در ترکیب‌های a، b و c این زاویه بسیار کوچکتر است. این پدیده نیز به سبب شمار کمتر لیگاند حجیم تری فنیل متانول در این سه ترکیب است که اجازه‌ی خمیده شدن را به اتم اکسیژن داده است. همچنین، زاویه‌های $Ph_3CO-M-O_{alkoxy}$ در کمپلکس ۲ به مقدار ایده‌آل ساختار چهار وجهی بسیار نزدیک هستند.

۳-۲-۳- شناسایی کمپلکس $\text{Hf}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۸-هیدروکسی کوئینولین

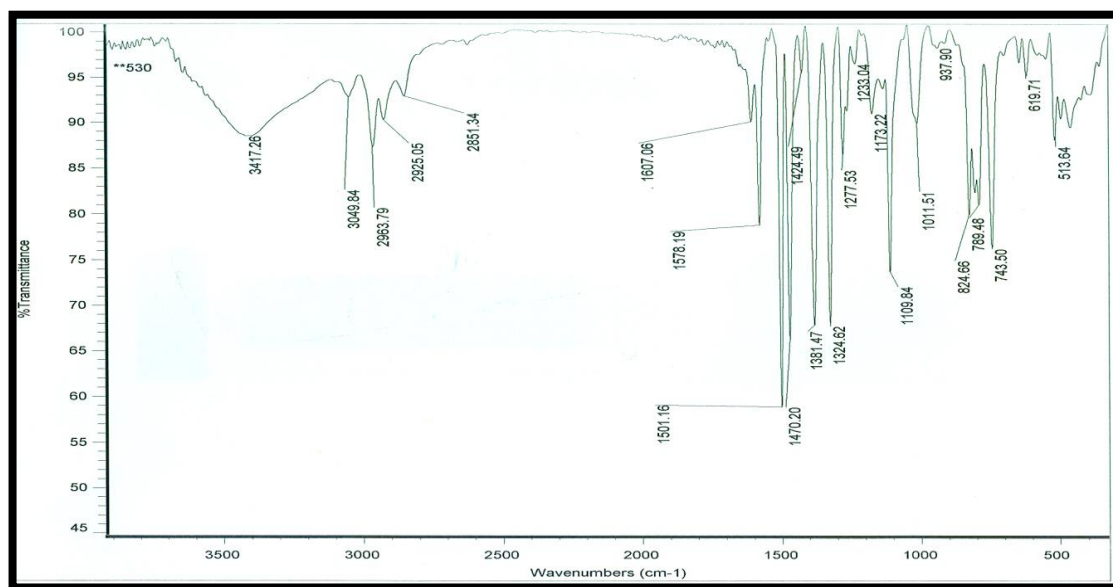
(کمپلکس ۳):

بیس (μ_2 -۲-پروپوآکسو- $\text{O}'\text{O}$)-تتراکیس (۲-پروپوآکسی)-بیس (۸-کوئینولینولاتو- O,N) -

دی هافنیم $[\text{Hf}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{OC}_9\text{H}_6\text{N})_2]$

این ترکیب از واکنش یک به یک ۸-هیدروکسی کوئینولین با هافنیم ایزوپروپوآکسید، گفته شده در بخش ۳-۶-۲ بدست آمد. این ترکیب بسیار به رطوبت حساس بوده، ولی تا دمای 270°C ذوب یا تخریب نمی‌شود. در طیف FT-IR این ترکیب (شکل ۳-۲۵)، نوارهای ارتعاشی کششی C-H آروماتیک در 3050 cm^{-1} و C-H آلیفاتیک در 2964 و 2925 cm^{-1} دیده می‌شوند. جدا شدن نوار ارتعاشی C=N و C=C که در لیگاند آزاد در 1574 cm^{-1} دیده می‌شود، به دو نوار 1607 و 1578 cm^{-1} در این ترکیب [۶۲] و همچنین وجود نوارهای ارتعاشی کششی Hf-O متقارن و Hf-O نامتقارن به ترتیب در 514 و 620 cm^{-1} [۵۵-۵۸] نشان‌دهنده اتصال اتم نیتروژن پیریدینی و اکسیژن الکلی به هافنیم است.

طیف ^1H NMR این ترکیب (شکل ۱۳ پیوست ۲) به سبب احتمال وجود ناخالصی‌های حلال تبلور (بنزن-پترولیوم اتر) و همچنین هیدرولیز احتمالی ترکیب، قابل تفسیر نیست. از این رو، ساختار بلوری و مولکولی آن به وسیله پراش‌سنجی پرتو X بررسی گردید.

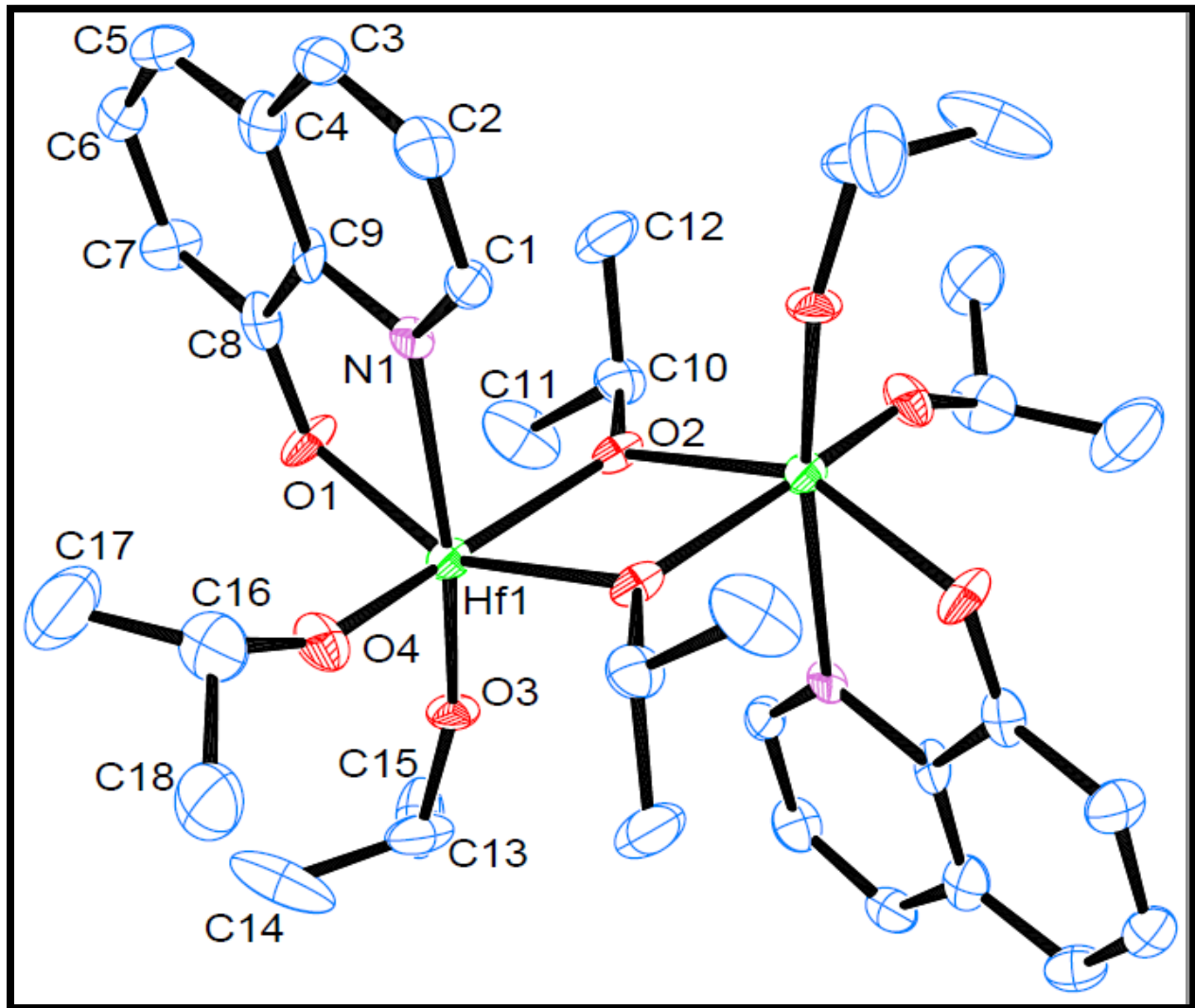


شکل ۳-۲۵: طیف FT-IR کمپلکس بیس (۲-μ₂-پروپوآکسو-O,O')-تتراکیس (۲-پروپوآکسی)-
بیس (۸-کوئینولینولاتو-O,N)-دی هافنیم.

پراش سنجی پرتو X از تک بلور نشان داد (شکل های ۳-۲۶ و ۳-۲۷) ساختار مولکولی دارای مرکز تقارن^{۳۳} این ترکیب، از دو اتم Hf شش کوئوردینه با ساختار هشت وجهی انحراف یافته، مشترک در یک یال، از کوئوردینه شدن دو لیگاند کوئینولین و شش گروه ایزوپروپوآکسی ساخته شده است. هر یک از لیگاندهای کوئینولین با اتم های اکسیژن فنلی و نیتروژن پیریدینی به یک اتم هافنیم کوئوردینه شده اند. از شش گروه ایزوپروپوآکسی، دو تا میان دو اتم هافنیم پل شده و روی هر اتم هافنیم نیز دو گروه ایزوپروپوآکسی دیگر به شکل انتهایی متصل شده اند. افزون بر این، اتم های نیتروژن پیریدینی و اکسیژن یکی از گروه های ایزوپروپوآکسی انتهایی در موقعیت های محوری هشت وجهی های هافنیم قرار گرفته اند. بدین ترتیب صفحه مربعی هشت وجهی های هافنیم از دو گروه ایزوپروپوآکسی پل، اکسیژن فنلی کوئینولین و یک گروه ایزوپروپوآکسی انتهایی ساخته شده است.

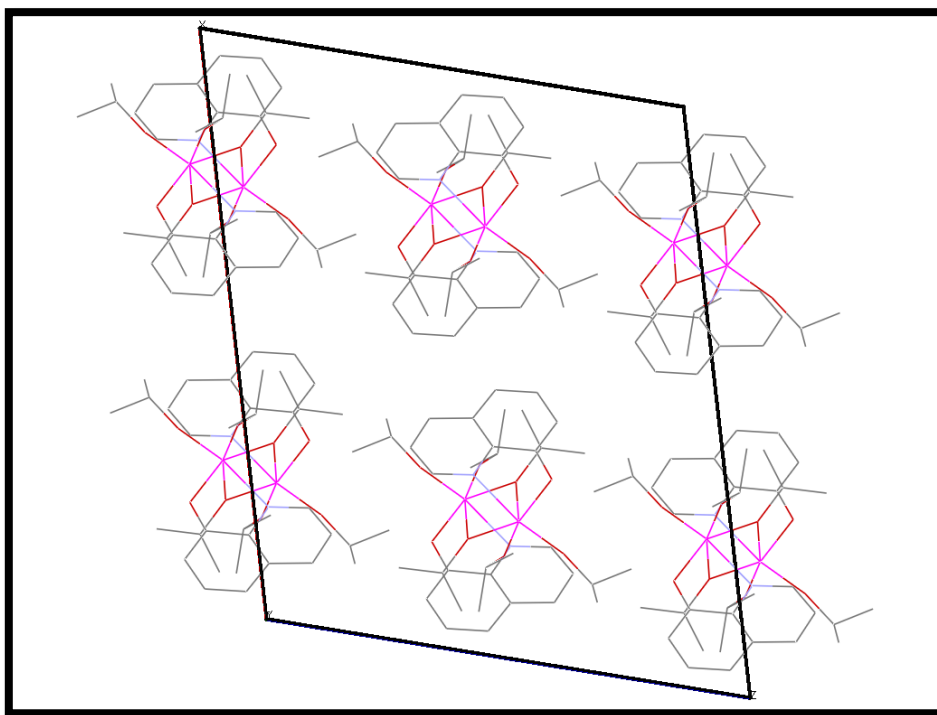
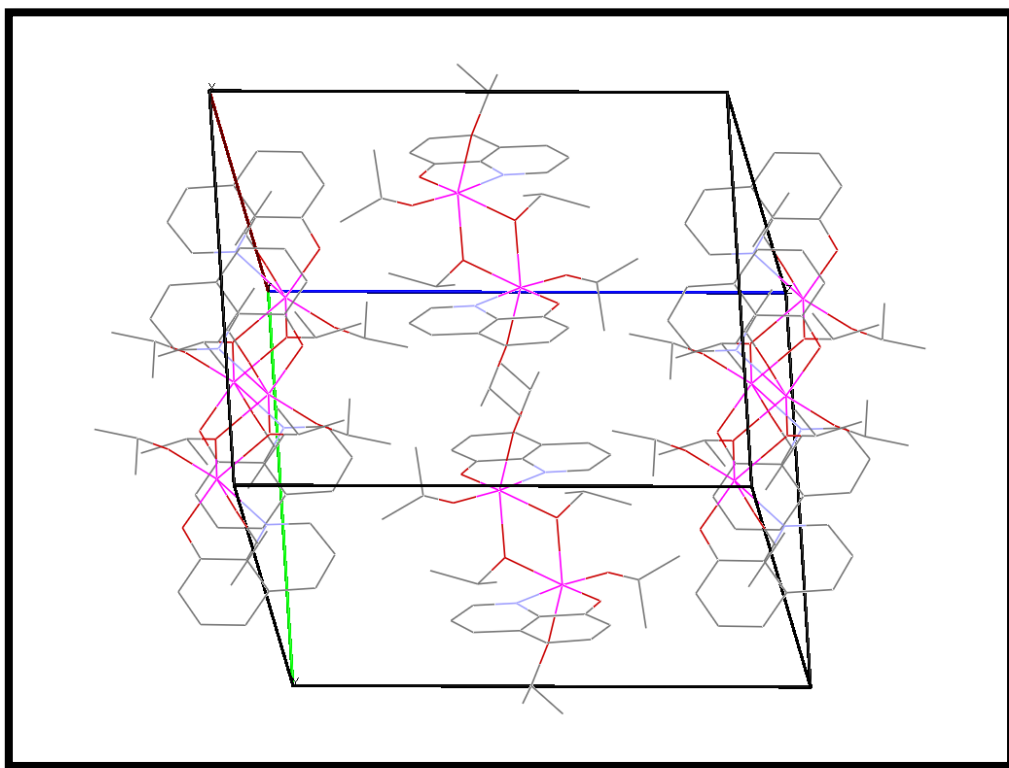
برخی از طول پیوندها و زاویه های پیوندی مهم در جدول ۳-۴ داده شده است و شماری از آن ها در این جدول با ساختارهای مشابه گزارش شده در مقالات (شکل ۳-۲۸) مقایسه شده است [۶۳-۶۴].

³³ Centrosymmetric



شکل ۳-۲۶: ساختار مولکولی کمپلکس بیس (۲-μ₂-۲-پروپوئوکسو-O',O-تتراکیس (۲-پروپوئوکسی)-

بیس (۸-کوئینولینولاتو-O,N-دی هافنیم).

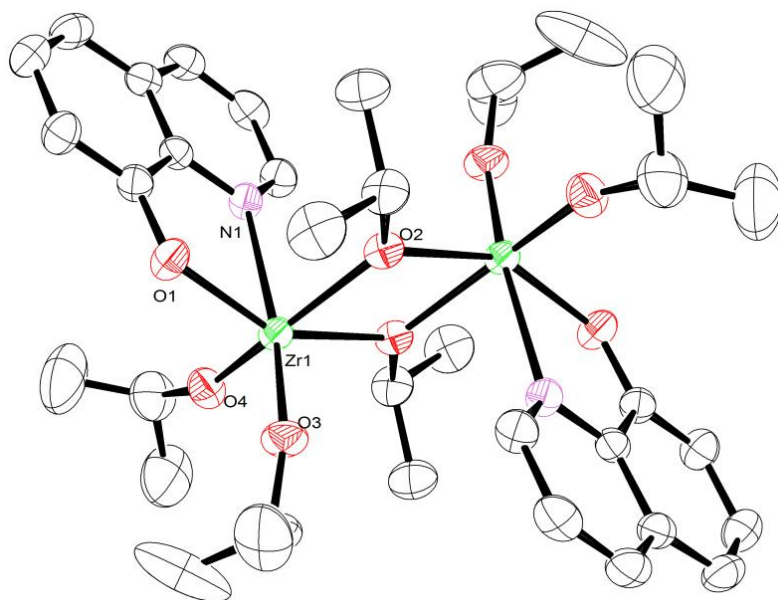


شکل ۳-۲۷: ساختار مولکولی انباشته‌ی کمپلکس بیس (۲- μ_2 -پروپوآکسو- O',O)-تتراکیس (۲-پروپوآکسی)-

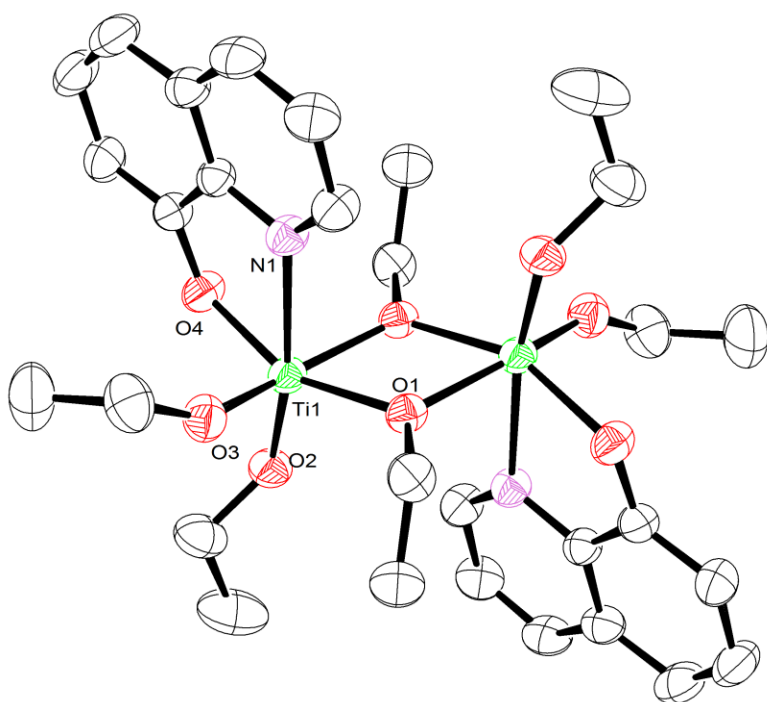
بیس (۸-کوئینولینولاتو- O,N)-دی‌هافنیم.

جدول ۳-۴: طول (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی کمپلکس ۳ و مقایسه آن‌ها با برخی ساختارهای گزارش شده‌ی مشابه.

	3: $\text{Hf}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_6(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$		e: $\text{Zr}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_6(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ [۶۳]		f: $\text{Ti}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ [۶۴]	
M-N_{pyridine}	Hf(1)-N(1)	2.40(1)	Zr(1)-N(1)	2.440(2)	Ti(1)-N(1)	2.293(1)
M-O_{phenolic}	Hf(1)-O(1)	2.066(7)	Zr(1)-O(1)	2.087(2)	Ti(1)-O(4)	1.972(1)
M-O_{b-alkoxy}	Hf(1)-O(2)	2.190(8)	Zr(1)-O(2)	2.213(2)	Ti(1)-O(1)	2.013(1)
	Hf(1)-O(2) ⁱ	2.136(7)	Zr(1)-O(2) ⁱ	2.155(1)	Ti(1)-O(1) ⁱ	2.065(1)
M-O_{t-alkoxy}	Hf(1)-O(3)	1.947(8)	Zr(1)-O(3)	1.939(2)	Ti(1)-O(2)	1.819(1)
	Hf(1)-O(4)	1.926(8)	Zr(1)-O(4)	1.935(2)	Ti(1)-O(3)	1.798(2)
M-O_{b-alkoxy}-M	Hf(1)-O(2)-Hf(1) ⁱ	108.0(3)	Zr(1)-O(2)-Zr(1) ⁱ	108.07(7)	Ti(1)-O(1)-Ti(1) ⁱ	107.32(6)
O_{b-alkoxy}-M-O_{b-alkoxy}	O(2)-Hf(1)-O(2) ⁱ	72.0(3)	O(2)-Zr(1)-O(2) ⁱ	71.93(6)	O(1)-Ti(1)-O(1) ⁱ	72.68(5)
O_{b-alkoxy}-M-O_{t-alkoxy}	O(2) ⁱ -Hf(1)-O(3)	105.0(3)	O(2) ⁱ -Zr(1)-O(3)	105.93(8)	O(1)-Ti(1)-O(2)	104.26(6)
	O(2) ⁱ -Hf(1)-O(4)	93.2(3)	O(2) ⁱ -Zr(1)-O(4)	93.20(7)	O(1) ⁱ -Ti(1)-O(2)	95.12(6)
	O(2)-Hf(1)-O(3)	94.5(3)	O(2)-Zr(1)-O(3)	94.15(7)	O(1)-Ti(1)-O(3)	94.39(6)
	O(2)-Hf(1)-O(4)	162.8(3)	O(2)-Zr(1)-O(4)	162.49(7)	O(1) ⁱ -Ti(1)-O(3)	164.13(6)
O_{t-alkoxy}-M-O_{t-alkoxy}	O(3)-Hf(1)-O(4)	97.9(3)	O(3)-Zr(1)-O(4)	98.92(8)	O(2)-Ti(1)-O(3)	97.03(7)
O_{b-alkoxy}-M-O_{phenolic}	O(2) ⁱ -Hf(1)-O(1)	91.1(3)	O(2)-Zr(1)-O(1)	91.22(6)	O(1) ⁱ -Ti(1)-O(4)	90.87(6)
	O(2)-Hf(1)-O(1)	151.9(3)	O(2) ⁱ -Zr(1)-O(1)	150.82(6)	O(1)-Ti(1)-O(4)	156.48(6)
O_{t-alkoxy}-M-O_{phenolic}	O(3)-Hf(1)-O(1)	98.5(3)	O(3)-Zr(1)-O(1)	98.74(8)	O(2)-Ti(1)-O(4)	93.64(7)
	O(4)-Hf(1)-O(1)	98.7(3)	O(4)-Zr(1)-O(1)	98.20(7)	O(3)-Ti(1)-O(4)	98.48(7)
O_{b-alkoxy}-M-N_{pyridine}	O(2)-Hf(1)-N(1)	85.9(3)	O(2)-Zr(1)-N(1)	85.96(6)	O(1)-Ti(1)-N(1)	86.69(5)
	O(2) ⁱ -Hf(1)-N(1)	85.2(3)	O(2) ⁱ -Zr(1)-N(1)	84.06(7)	O(1) ⁱ -Ti(1)-N(1)	86.14(5)
O_{t-alkoxy}-M-N_{pyridine}	O(3)-Hf(1)-N(1)	169.4(3)	O(3)-Zr(1)-N(1)	169.55(8)	O(2)-Ti(1)-N(1)	168.87(6)
	O(4)-Hf(1)-N(1)	84.1(3)	O(4)-Zr(1)-N(1)	83.29(7)	O(3)-Ti(1)-N(1)	83.90(6)
O_{phenolic}-M-N_{pyridine}	O(1)-Hf(1)-N(1)	71.0(3)	O(1)-Zr(1)-N(1)	70.81(7)	O(4)-Ti(1)-N(1)	75.27(6)



e

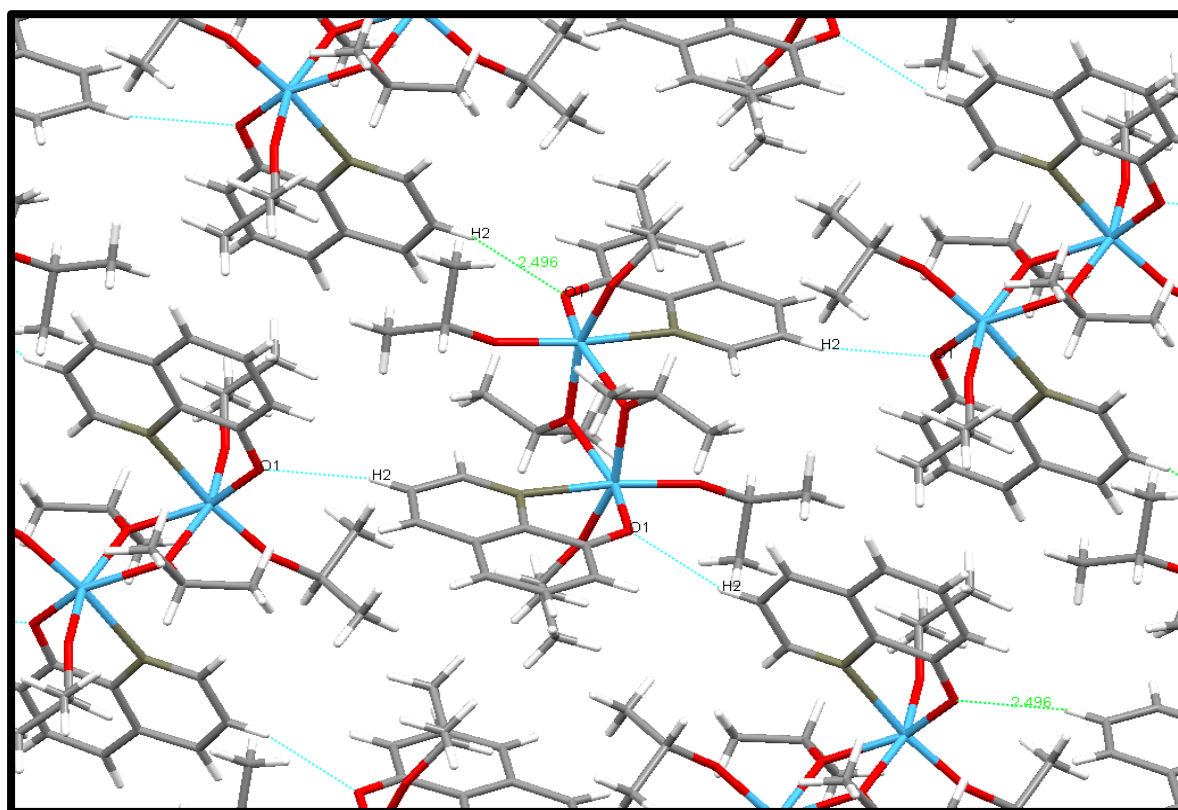


f

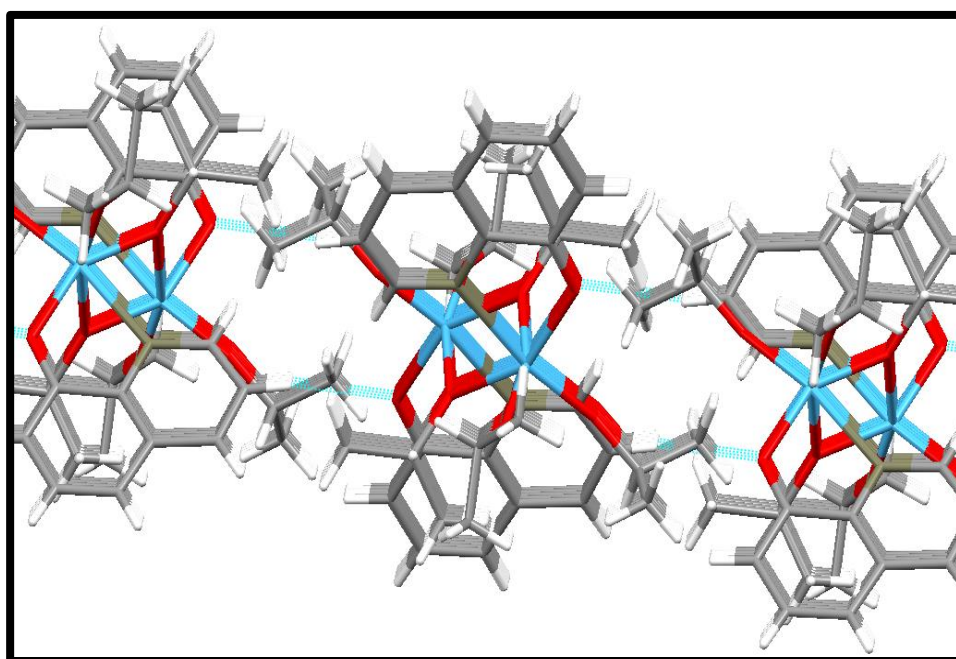
شکل ۳-۲۸: ساختار کمپلکس‌های e: $\text{Zr}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_6(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ [۶۳] و f: $\text{Ti}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ [۶۴].

همان‌طور که در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۲۸ دیده می‌شود، طول پیوندهای $M-O_{b-alkoxy}$ به دلیل قرار گرفتن در موقعیت پل، بلندتر از طول پیوندهای $M-O_{t-alkoxy}$ است [۴۳]. همچنین، طول پیوندهای $M-N_{pyridine}$ ، $M-O_{phenolic}$ و $M-O_{alkoxy}$ در کمپلکس ۳ به ترکیب e بسیار نزدیک بوده اما نسبت به ترکیب f بلندتر هستند. این پدیده در نگاه نخست، تنها به تفاوت شعاع کاتیون‌های Hf^{4+} ، Zr^{4+} و Ti^{4+} نسبت داده می‌شود، ولی در ادامه، بیشتر بررسی خواهد شد. زاویه پیوندی $O_{phenolic}-M-N_{pyridine}$ در کمپلکس ۳ بسیار نزدیک به ترکیب e بوده اما نسبت به ترکیب f به میزان چشمگیری کمتر است. برای توجیه این پدیده، با نگاهی دقیق‌تر به ساختار ترکیب‌ها، دیده می‌شود که گروه الکلی در کمپلکس ۳ و ترکیب e، ایزوپروپوکسی می‌باشد ولی در ترکیب f گروه اتوکسی است که ممانعت فضایی و حجم کمتری نسبت به ایزوپروپوکسی دارد. این ازدحام فضایی کمتر گروه الکلی در موقعیت‌های پل و انتهایی، به همراه کوچکتر بودن شعاع کاتیون Ti^{4+} نسبت به Zr^{4+} و Hf^{4+} ، این اجازه را به لیگاند ۸-هیدروکسی کوئینولین داده است تا به فلز Ti نزدیک‌تر گردد. بدین ترتیب، زاویه پیوندی $O_{phenolic}-M-N_{pyridine}$ بزرگتر و طول پیوندهای $M-N_{pyridine}$ ، $M-O_{phenolic}$ و $M-O_{alkoxy}$ در ترکیب f کوچکتر می‌شود. دیگر زاویه‌های پیوندی در هر سه ساختار، مقدارهای نزدیک به هم دارند. همچنین زاویه پیوندی $M-O_{b-alkoxy}-M$ به مقدار ایده‌آل در اکسیژن چهار وجهی نزدیک است ولی زاویه پیوندی $O_{b-alkoxy}-M-O_{b-alkoxy}$ به سبب قرار گرفتن گروه‌های آلکوکسی در موقعیت پل، از مقدار ایده‌آل در ساختار هشت وجهی بسیار فشرده‌تر است. این فشردگی را باز شدن یکی از زاویه‌های $O_{b-alkoxy}-M-O_{t-alkoxy}$ جبران کرده است. افزون بر این‌ها، فشردگی زاویه پیوندی $O_{phenolic}-M-N_{pyridine}$ نسبت به مقدار ایده‌آل در ساختار هشت وجهی، به سبب ساخته شدن حلقه‌ی پنج ضلعی با کوئوردینه شدن اتم‌های اکسیژن و نیتروژن لیگاند می‌باشد.

نکته‌ی درخور توجه دیگری که در ساختار مولکولی این کمپلکس دیده می‌شود، برهمکنش‌های بین مولکولی آن است. همان گونه که در شکل ۳-۲۹ (a) دیده می‌شود، هیدروژن متای نیتروژن پیریدینی (H_2) از یک مولکول، با اکسیژن فنلی (O_1) از مولکول دیگر، پیوند هیدروژنی به طول $2/496 \text{ \AA}$ تشکیل داده است. افزون بر این، به روشنی دیده می‌شود که هر مولکول با چهار مولکول کنار خود، دارای برهمکنش‌های هیدروژنی از این نوع می‌باشد. شکل ۳-۲۹ (b) این برهمکنش‌ها را تنها در یک راستا نشان می‌دهد که سبب نظم و کنار هم نگه داشتن مولکول‌های کمپلکس شده است.



(a)



(b)

شکل ۳-۲۹: برهمکنش بین مولکولی کمپلکس بیس (۲- μ_2 -پروپوآکسو- O',O)-تتراکیس (۲-پروپوآکسی)-

بیس (۸-کوئینولینولاتو- O,N)-دی هافنیم (کمپلکس ۳) در راستاهای گوناگون.

۳-۲-۴- شناسایی کمپلکس $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ با لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم

(کمپلکس ۴):

بیس- $\{\mu_3\text{-}(\text{اکسو})-\mu_2\text{-}(\text{اکسو})-\mu_2\text{-}(\text{متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N',N})-\text{متیل ۲-}$

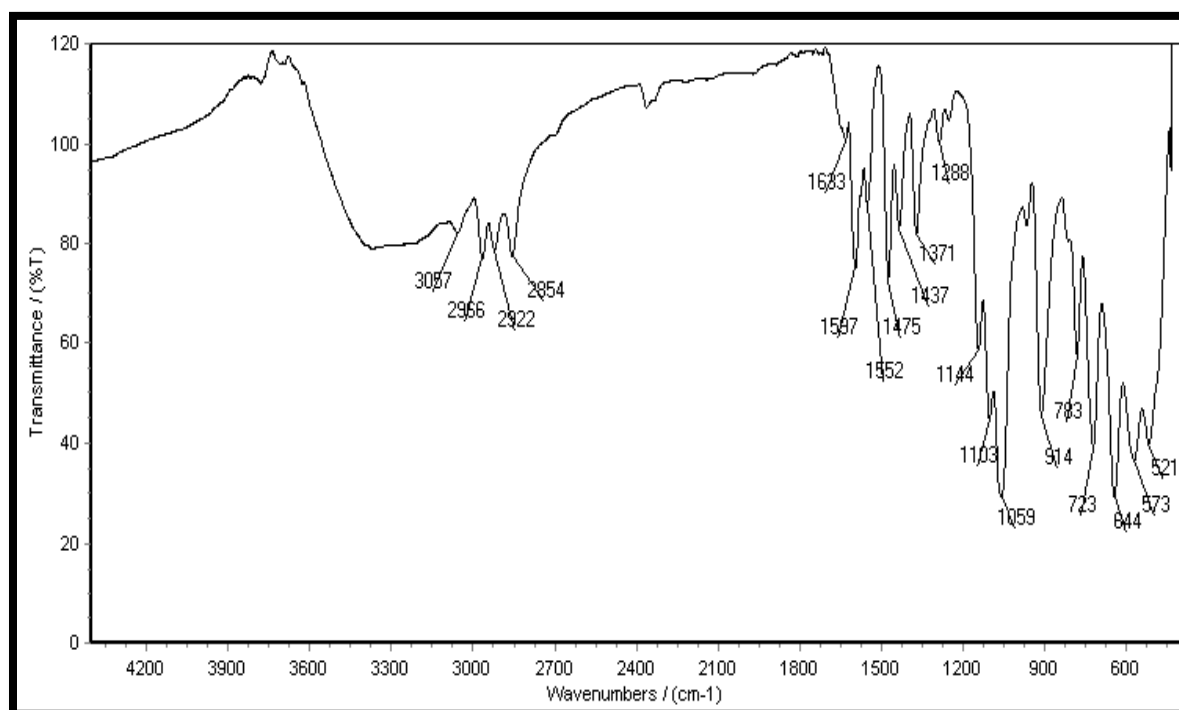
پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N}-تترا(اتوکسی)-دی نایوبیوم(V)} دی کلرومتان تری سولوات



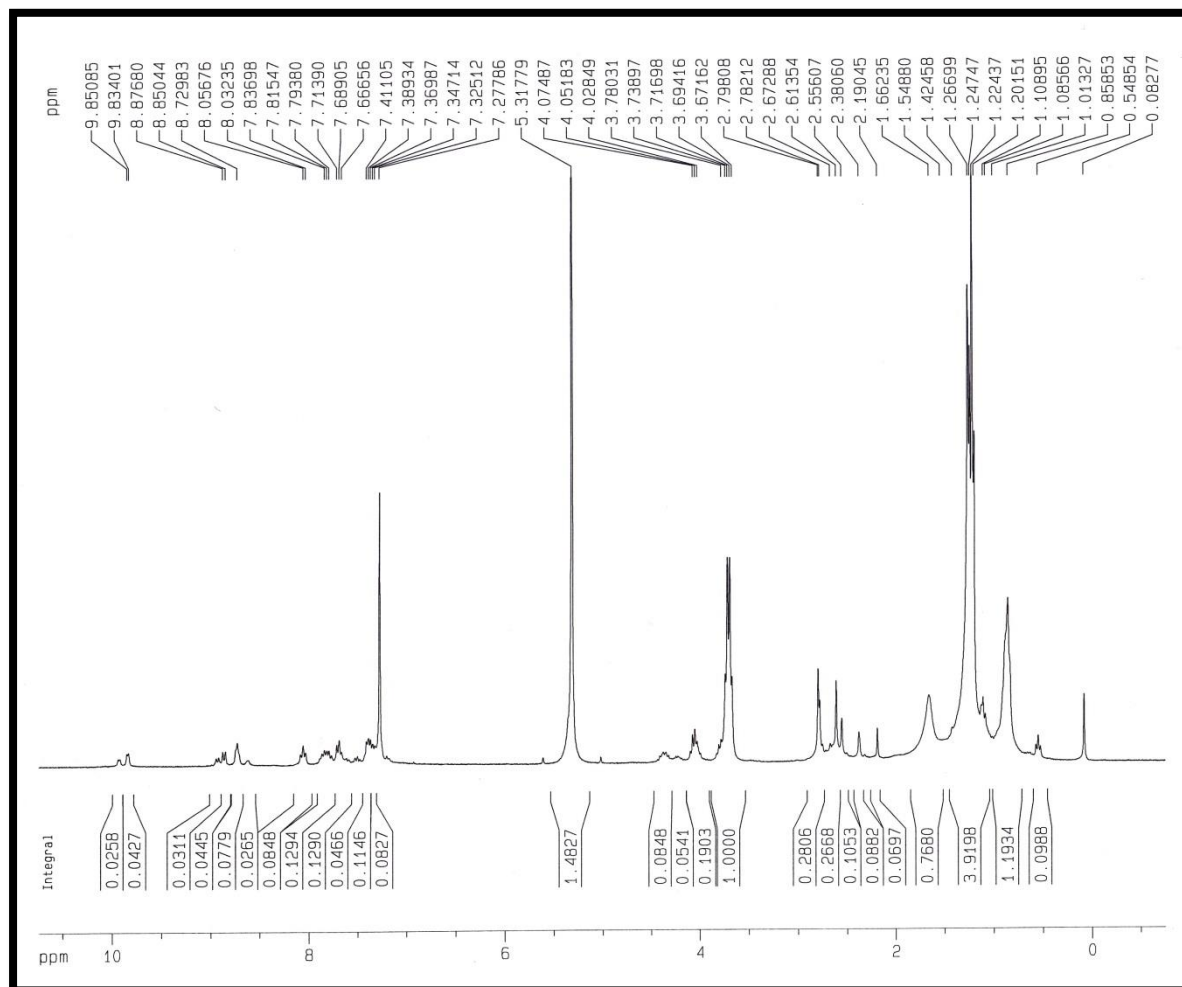
این ترکیب از واکنش یک به یک لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم با نایوبیوم اتواکسید، گفته شده در بخش ۲-۶-۴ بدست آمد. این ترکیب بسیار به رطوبت حساس بوده و در دمای 220°C تخریب می شود. در طیف FT-IR این ترکیب (شکل ۳-۳۰)، نوارهای ارتعاشی کششی C-H آروماتیک در 3057 cm^{-1} و C-H آلیفاتیک در 2966 ، 2922 و 2854 cm^{-1} دیده می شوند. جابجا شدن نوار ارتعاشی $\text{C}=\text{N}$ که در لیگاند آزاد در 1589 cm^{-1} دیده می شود (شکل ۳-۱)، به 1597 cm^{-1} و همچنین وجود نوارهای ارتعاشی کششی Nb-O متقارن و Nb-O نامتقارن به ترتیب در 573 و 644 cm^{-1} نشان دهنده اتصال اتم اکسیژن به نایوبیوم است.

شکل ۳-۳۱ طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب را نمایش می دهد. نوارهای چندتایی در محدوده $1/2-1/3\text{ ppm}$ مربوط به متیل گروه های اتواکسی است. پروتون های متیلن گروه های اتواکسی نیز به صورت یک نوار چهارتایی در محدوده $3/70\text{ ppm}$ دیده می شوند. بر این اساس به نظر می رسد جهت گیری گروه های اتواکسی به صورتی است که متیلن ها یکسان هستند اما دو دسته متیل وجود دارد. افزون بر این، گروه های متیل لیگاند نیز به صورت دو نوار یکتایی در محدوده $2/5-2/8\text{ ppm}$ دیده می شوند که نشانگر کوئوردینه شدن لیگاند به دو شیوهی متفاوت است. چندین دسته نوار نیز برای پروتون های آروماتیک لیگاند در محدوده $7/3-10\text{ ppm}$ دیده می شود. نوارهای یکتایی دیده شده در $5/31$ و $7/27\text{ ppm}$

به ترتیب مربوط به دی‌کلرومتان به‌دام افتاده در شبکه بلوری و ناخالصی کلروفرم در حلال دوتره می‌باشند. همان‌طور که دیده می‌شود شدت این دو نوار نسبت به نوارهای مربوط به ترکیب بیشتر بوده و این به سبب توانایی حل شدن پایین ترکیب می‌باشد که نشانگر جرم بسیار بالای کمپلکس است. افزون بر این، نوارهایی در محدوده‌ی بالای ۹/۸ ppm دیده می‌شوند که ممکن است به سبب هیدرولیز مقداری از این ترکیب کم‌محلول باشد که موجب دیده شدن گروه هیدروکسی لیگاند شده‌است.



شکل ۳-۳: طیف FT-IR کمپلکس بیس- $\{\mu_3\text{-(اکسو)}-\mu_2\text{-(اکسو)}-\mu_2\text{-(متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N')}\}$ (متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N-تترا(اتوکسی)-دی نایوبوم(V)) دی‌کلرومتان تری‌سولوات.

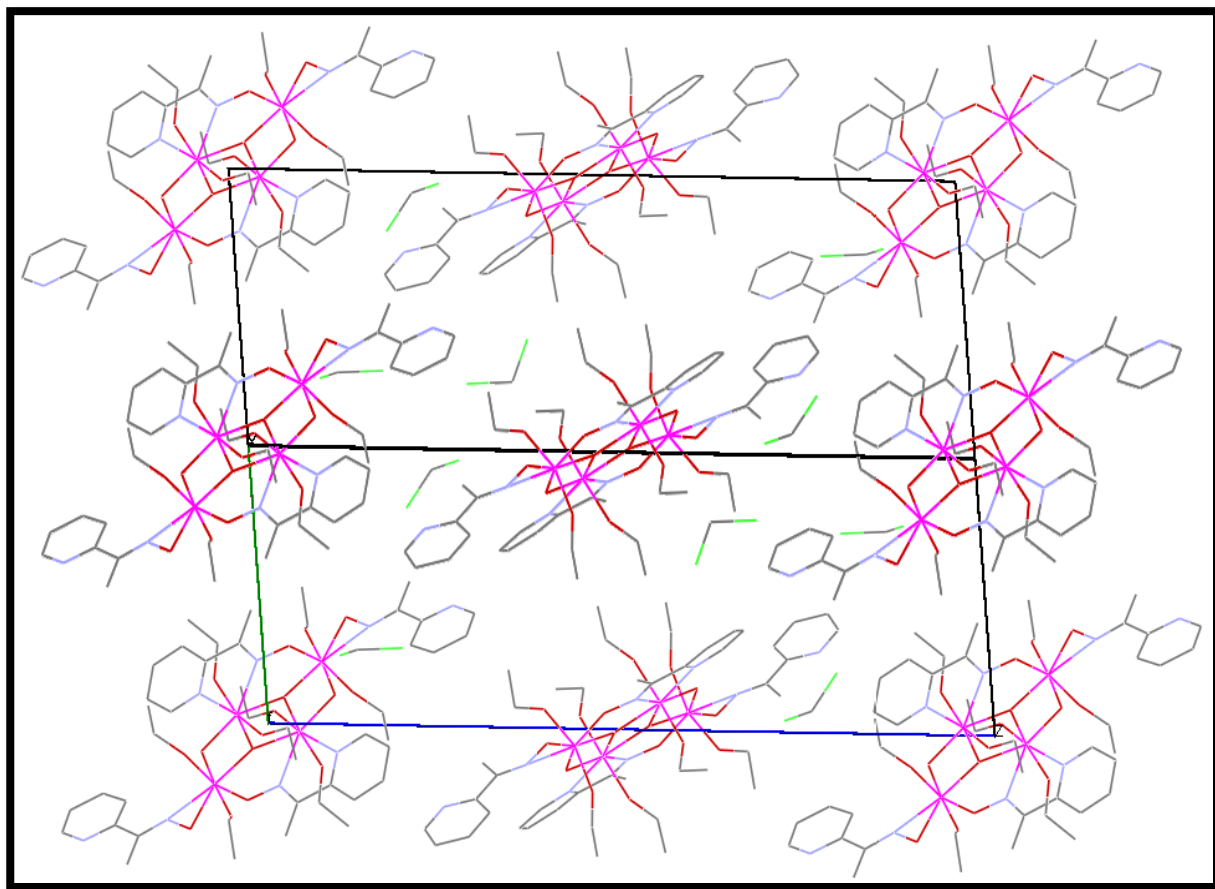


شکل ۳-۳: طیف ^1H NMR کمپلکس بیس- $\{\mu_3\text{-اکسو}\}-\{\mu_2\text{-اکسو}\}-\{\mu_2\text{-متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N'}\}$ - $\{\mu_2\text{-متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N'}\}$ دی کلرومتان تری سولوات.

بدین ترتیب اگرچه داده‌های اسپکتروسکوپی اتصال لیگاند به فلز را تایید می‌کنند، اما درک روشنی از شیوه و تعداد لیگاندهای متصل شده امکان‌پذیر نیست. از این رو، ساختار بلوری و مولکولی ترکیب به وسیله پراش‌سنجی پرتو X بررسی گردید.

پراش سنجی پرتو X از تک بلور نشان داد (شکل ۳-۳۲ و ۳-۳۳) ساختار مولکولی دارای مرکز تقارن این ترکیب، از چهار اتم Nb هفت کوئوردینه با ساختار دو هرمی پنج ضلعی انحراف یافته با کوئوردینه شدن چهار لیگاند اکسیمی، هشت گروه اتواکسی و چهار لیگاند اکسو ساخته شده است. دو تا از لیگاندها هر کدام با اتمهای اکسیژن و نیتروژن اکسیمی به شکل سه گوش به یک اتم نایوبیوم کوئوردینه شده اند و نیتروژن پیریدینی آنها آزاد است؛ در حالیکه دو تای دیگر هر کدام با اتمهای نیتروژن (اکسیمی و پیریدینی) به یک اتم Nb کوئوردینه شده و با اکسیژن اکسیمی به اتم Nb دیگر، پل شده اند. هشت گروه اتواکسی نیز، دو به دو به صورت محوری به هر یک از چهار اتم Nb متصل هستند. از میان چهار لیگاند اکسو نیز دو تا از آنها میان دو اتم Nb و دوتای دیگر میان سه اتم Nb پل شده اند. افزون بر این، اتمهای Nb به همراه لیگاندهای اکسیمی و اکسو در یک صفحه قرار داشته و گروههای اتواکسی در موقعیتهای محوری آن جهت گیری کرده اند. بنابراین متیلن گروههای اتواکسی در محیط شیمیایی یکسانی قرار داشته و این همان طور که گفته شد، سبب دیده شدن تنها یک نوار چهارتایی برای آنها در طیف $^1\text{H NMR}$ می شود. اما متیل گروههای اتواکسی به سبب قرار گرفتن در نزدیکی لیگاندهای کوئوردینه شده به شیوه های گوناگون، در طیف $^1\text{H NMR}$ دو دسته ی سه تایی را می سازند که به سبب تفاوت ناچیز، به شکل درهم رفته دیده می شوند. همچنین در شبکه بلوری این ترکیب سه مولکول دی کلرومتان به دام افتاده است که در طیف $^1\text{H NMR}$ نیز به وجود آنها اشاره شد.

برخی از طول پیوندها و زاویه های پیوندی مهم در جدول ۳-۵ داده شده است و شماری از آنها در جدول های ۳-۶ و ۳-۷ با ساختارهای مشابه گزارش شده در مقالات (شکل ۳-۳۴) مقایسه شده است [۵۱، ۶۵-۶۶].



شکل ۳-۳: ساختار مولکولی انباشته‌ی کمپلکس بیس- $\{\mu_3\text{-اکسو}\}-\{\mu_2\text{-اکسو}\}-\{\mu_2\text{-متیل-۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N',N}\}-\{\mu_2\text{-متیل-۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N',N}\}-\{\mu_2\text{-اکسو}\}-\{\mu_2\text{-متیل-۲-پیریدیل کتون اکسیماتو-O,N',N}\}$ دی کلرومتان تری سولوات.

جدول ۳-۵: طول (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی کمپلکس ۴.

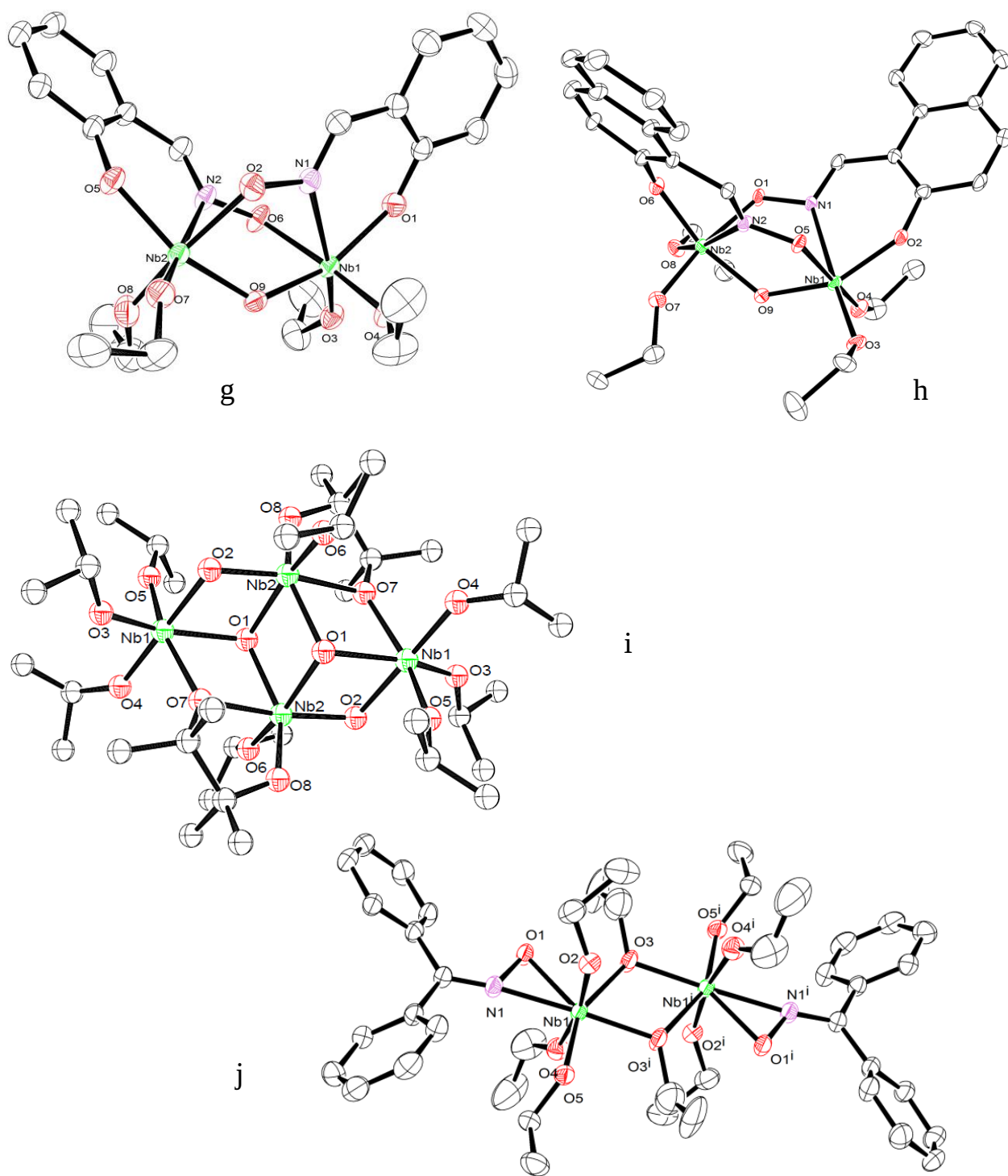
	4: Nb ₄ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₈ (C ₇ H ₇ N ₂ O) ₄	
M-N_{pyridine}	Nb(1)-N(1)	2.358(4)
M-N_{oximic}	Nb(1)-N(2)	2.382(4)
	Nb(2)-N(4)	2.236(5)
M-O_{oximic}	Nb(2)-O(1)	2.068(4)
	Nb(2)-O(2)	2.088(4)
M-O_{t-alkoxy}	Nb(1)-O(7)	1.891(4)
	Nb(1)-O(8)	1.897(4)
	Nb(2)-O(3)	1.915(4)
	Nb(2)-O(4)	1.904(4)
M-O μ₂	Nb(1)-O(6)	1.916(4)
	Nb(2)-O(6)	2.021(4)
M-O μ₃	Nb(1)-O(5)	2.051(3)
	Nb(1) ⁱ -O(5)	2.087(4)
	Nb(2)-O(5)	1.961(4)
M-O μ₂-M	Nb(1)-O(6)-Nb(2)	106.38(18)
M-O μ₃-M	Nb(1)-O(5)-Nb(1) ⁱ	111.10(16)
	Nb(1)-O(5)-Nb(2)	103.59(17)
	Nb(1) ⁱ -O(5)-Nb(2)	145.17(18)
N_{oximic} -M- N_{pyridine}	N(1)-Nb(1)-N(2)	66.61(16)
N_{oximic} -M- O_{oximic}	N(4)-Nb(2)-O(2)	36.66(16)
O_{t-alkoxy}-M-O_{t-alkoxy}	O(7)-Nb(1)-O(8)	160.16(16)
	O(3)-Nb(2)-O(4)	161.89(18)
O_{t-alkoxy}-M-O μ₂	O(7)-Nb(1)-O(6)	97.08(17)
	O(8)-Nb(1)-O(6)	96.91(17)
	O(3)-Nb(2)-O(6)	85.20(16)
	O(4)-Nb(2)-O(6)	86.00(16)

جدول ۳-۶: طول (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی کمپلکس ۴ و مقایسه آن‌ها با برخی ساختارهای گزارش شده‌ی مشابه.

	4: Nb ₄ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₈ (C ₇ H ₇ N ₂ O) ₄		g: Nb ₂ O(OC ₂ H ₅) ₄ (C ₇ H ₅ NO ₂) ₂ [۵۱]		h: Nb ₂ O(OC ₂ H ₅) ₄ (C ₁₁ H ₇ NO ₂) ₂ [۶۵]	
M-N_{oximic}	Nb(1)-N(2)	2.382(4)	Nb(1)-N(1)	2.333(2)	Nb(1)-N(1)	2.286(4)
M-O_{oximic}	Nb(2)-O(1)	2.068(4)	Nb(2)-O(2)	2.061(10)	Nb(2)-O(1)	2.038(4)
M-O_{t-alkoxy}	Nb(1)-O(7)	1.891(4)	Nb(1)-O(4)	1.890(10)	Nb(1)-O(3)	1.901(3)
M-O μ₂-M	Nb(1)-O(6)-Nb(2)	106.38(18)	Nb(1)-O(9)-Nb(2)	129.40(10)	Nb(1)-O(9)-Nb(2)	128.45(19)
O_{t-alkoxy}-M-O μ₂	O(7)-Nb(1)-O(6)	97.08(17)	O(4)-Nb(1)-O(9)	87.80(10)	O(8)-Nb(2)-O(9)	106.33(16)

جدول ۳-۷: طول (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی کمپلکس ۴ و مقایسه آن‌ها با برخی ساختارهای گزارش شده‌ی دیگر.

	4: Nb ₄ O ₄ (OC ₂ H ₅) ₈ (C ₇ H ₇ N ₂ O) ₄		i: Nb ₄ O ₄ (OC ₃ H ₇) ₈ (C ₆ H ₁₂ O ₂) ₂ [۶۶]		j: Nb ₂ (OC ₂ H ₅) ₆ (C ₁₃ H ₁₀ NO) ₂ [۶۵]	
M-N_{oximic}	Nb(2)-N(4)	2.236(5)			Nb(1)-N(1)	2.192(3)
M-O_{oximic}	Nb(2)-O(2)	2.088(4)			Nb(1)-O(1)	2.082(3)
M-O_{t-alkoxy}	Nb(1)-O(7)	1.891(4)	Nb(1)-O(4)	1.887(6)		
	Nb(1)-O(8)	1.897(4)	Nb(2)-O(6)	1.855(6)		
	Nb(2)-O(3)	1.915(4)			Nb(1)-O(4)	1.909(3)
	Nb(2)-O(4)	1.904(4)			Nb(1)-O(2)	1.906(3)
M-O μ₂	Nb(1)-O(6)	1.916(4)	Nb(2)-O(2)	1.848(6)		
	Nb(2)-O(6)	2.021(4)	Nb(1)-O(2)	2.054(6)		
M-O μ₃	Nb(1)-O(5)	2.051(3)	Nb(2)-O(1)	2.019(6)		
	Nb(1) ⁱ -O(5)	2.087(4)	Nb(1)-O(1)	2.072(6)		
M-O μ₂-M	Nb(1)-O(6)-Nb(2)	106.38(18)	Nb(1)-O(2)-Nb(2)	108.9(3)		
M-O μ₃-M	Nb(1)-O(5)-Nb(1) ⁱ	111.10(16)	Nb(1)-O(1)-Nb(2)	110.2(3)		
N_{oximic}-M-O_{oximic}	N(4)-Nb(2)-O(2)	36.66(16)			N(1)-Nb(1)-O(1)	37.13(1)
O_{t-alkoxy}-M-O_{t-alkoxy}	O(7)-Nb(1)-O(8)	160.16(16)			O(2)-Nb(1)-O(4)	168.87(13)
O_{t-alkoxy}-M-O μ₂	O(7)-Nb(1)-O(6)	97.08(17)	O(8)-Nb(2)-O(2)	102.5(3)		
	O(8)-Nb(1)-O(6)	96.91(17)	O(6)-Nb(2)-O(2)	97.4(3)		
	O(3)-Nb(2)-O(6)	85.20(16)	O(3)-Nb(1)-O(2)	83.1(3)		
	O(4)-Nb(2)-O(6)	86.00(16)	O(5)-Nb(1)-O(2)	90.8(3)		

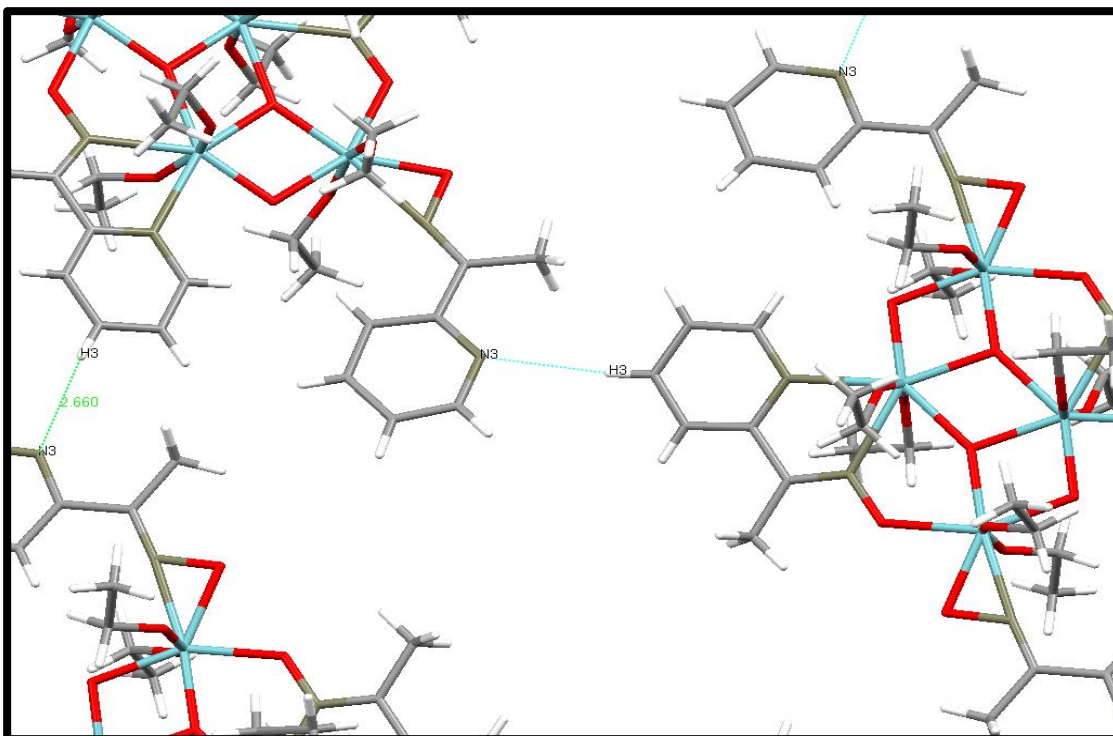


شکل ۳-۳۴: ساختار کمپلکس‌های g: $[\Delta 1] \text{Nb}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)_2$ ، h: $[\Delta 5] \text{Nb}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NO}_2)_2$.

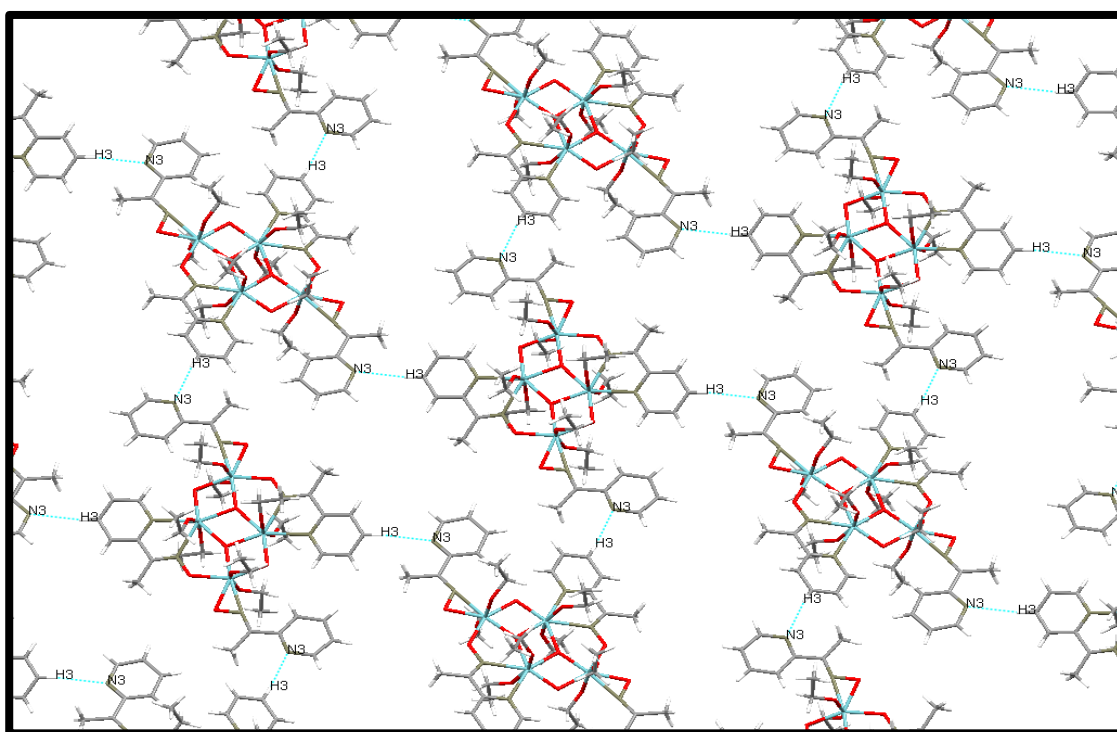
i: $[\Delta 6] \text{Nb}_4\text{O}_4(\text{OC}_3\text{H}_7)_8(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2)_2$ و j: $[\Delta 5] \text{Nb}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO})_2$.

همان‌طور که در جدول‌های ۳-۵ تا ۳-۷ و شکل ۳-۳۴ دیده می‌شود، طول پیوند $M-N_{oximic}$ و $M-O_{oximic}$ در کمپلکس ۴ به ترکیب‌های g و h نزدیک است و طول پیوند $M-O_{t-alkoxy}$ در کمپلکس ۴، به هر چهار ترکیب بسیار نزدیک است. طول پیوندهای $M-O_{\mu_2}$ و $M-O_{\mu_3}$ نیز در کمپلکس ۴، به ترکیب i بسیار نزدیک است. افزون بر این، زاویه پیوندی $M-O_{\mu_2}-M$ در کمپلکس ۴ و ترکیب i به مقدار ایده‌آل اکسیژن چهار وجهی نزدیک، اما نسبت به ترکیب‌های g و h بسیار فشرده‌تر است، که به سبب قرار گرفتن اکسیژن پل دوتایی، در حلقه‌ی چهارتایی مسطح در کمپلکس ۴ و ترکیب i می‌باشد درحالی‌که در ترکیب‌های g و h این اکسیژن، در دو حلقه‌ی پنج‌تایی غیر مسطح جای گرفته است. زاویه پیوندی $M-O_{\mu_3}-M$ نیز در کمپلکس ۴ به ترکیب i بسیار نزدیک است. اما در ترکیب i ، اکسیژن پل سه‌تایی، کوئوردیناسیون چهار وجهی دارد و این زاویه به مقدار ایده‌آل اکسیژن چهار وجهی بسیار نزدیک است، درحالی‌که در کمپلکس ۴، اکسیژن پل سه‌تایی، کوئوردیناسیون مثلثی مسطح دارد و این زاویه به سبب بازتر شدن زاویه $Nb(1)^I-O(5)-Nb(2)$ ، اندکی فشرده‌تر شده و از مقدار ایده‌آل مثلث مسطح کمتر است. همچنین زاویه پیوندی $O_{t-alkoxy}-M-O_{\mu_2}$ در کمپلکس ۴ به ترکیب i نزدیک است. زاویه پیوندی $N_{oximic}-M-O_{oximic}$ در کمپلکس ۴ نسبت به مقدار ایده‌آل صفحه‌ی پنج ضلعی در ساختار هفت کوئوردینه‌ی دو هرمی پنج ضلعی، بسیار فشرده‌تر است اما به زاویه‌ی گزارش شده برای ترکیب z بسیار نزدیک است. این پدیده به سبب ساخته شدن حلقه‌ی سه‌تایی می‌باشد، زیرا در این دو ترکیب، اتم‌های نیتروژن و اکسیژن اکسیمی به صورت همزمان به شکل مثلثی به اتم Nb متصل شده‌اند. همچنین زاویه پیوندی $O_{t-alkoxy}-M-O_{t-alkoxy}$ در کمپلکس ۴ از مقدار ایده‌آل در ساختارهای دو هرمی فشرده‌تر است، اما به زاویه‌ی گزارش شده برای ترکیب z نزدیک است.

نکته‌ی درخور توجهی دیگری که در این کمپلکس دیده می‌شود، سه گونه برهمکنش بین مولکولی در ساختار بلوری آن است. همان گونه که در شکل ۳-۳۵ (a) نشان داده شده است، هیدروژن پارای نیتروژن پیریدینی کوئوردینه شده (H_3) از یک مولکول، با نیتروژن پیریدینی آزاد (N_3) از مولکول دیگر، یک گونه از این برهمکنش‌ها را ایجاد نموده‌اند که طولی برابر $2/660 \text{ \AA}$ دارد. شکل ۳-۳۵ (b) نیز نشان می‌دهد که هر مولکول، با چهار مولکول نزدیک خود، چنین برهمکنش‌هایی دارد. دو گونه برهمکنش دیگر نیز در این ساختار دیده می‌شود که هر دو مربوط به دی‌کلرومتان‌های به دام افتاده در بلور است. همان گونه که در شکل ۳-۳۶ (a,b) دیده می‌شود، در یک گونه از این برهمکنش‌ها، هیدروژن‌های دی‌کلرومتان، که با H_{23A} و H_{23B} مشخص شده‌اند، به ترتیب با اکسیژن یکی از گروه‌های اتواکسی (O_3) و اکسیژن اکسیمی کوئوردینه شده به شکل مثلثی (O_2) دارای برهمکنش بین مولکولی هستند که طول آنها به ترتیب، $2/374$ و $2/688 \text{ \AA}$ می‌باشد. در گونه‌ی دیگری از این برهمکنش‌ها که در شکل ۳-۳۷ (a,b) نشان داده شده است، اتم‌های کلر دی‌کلرومتان دیگری (Cl_3) با هیدروژن متیل یکی از گروه‌های اتواکسی (H_{22A}) برهمکنش بین مولکولی به طول $2/688 \text{ \AA}$ دارد، به شکلی که این دی‌کلرومتان با اتم‌های کلر خود، بین دو مولکول کنار هم پل شده است.

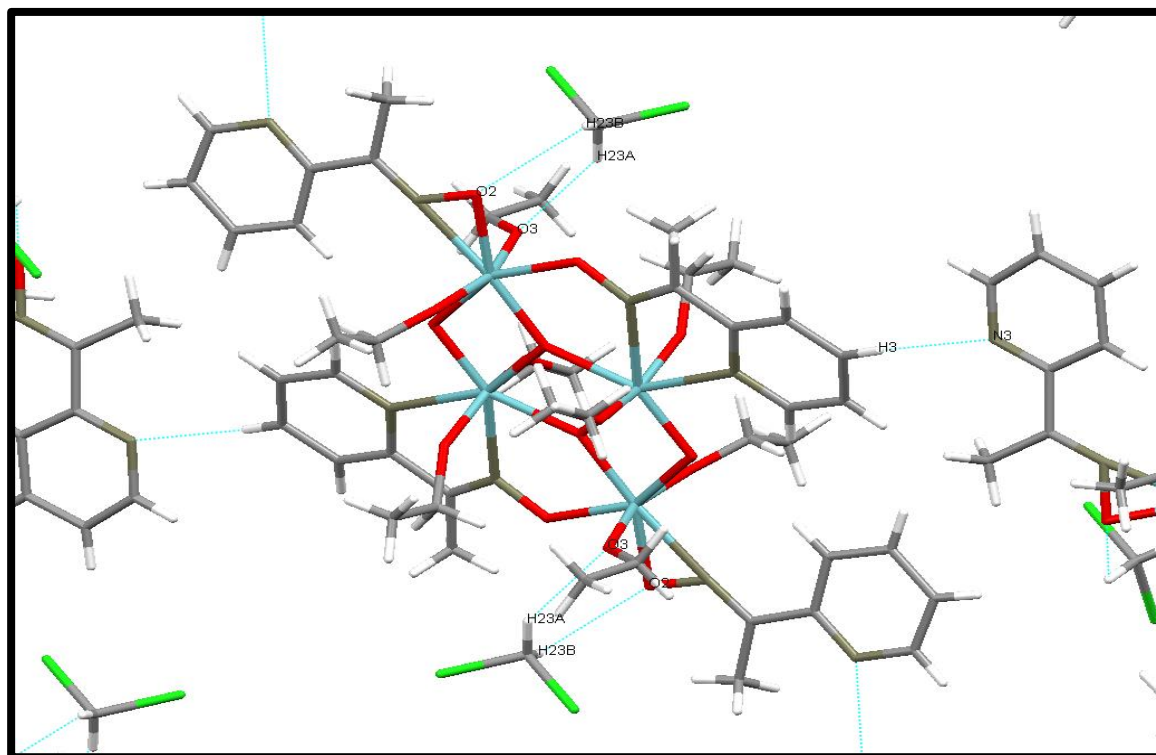


(a)

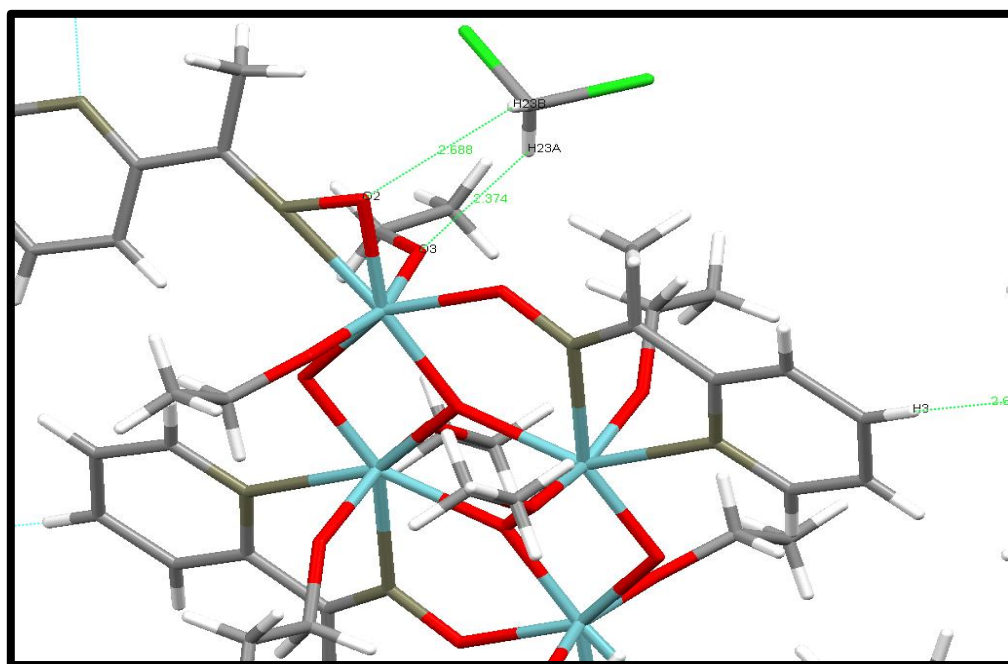


(b)

شکل ۳-۳۵: برهمکنش بین مولکولی $N_3 \cdots H_3$ در کمپلکس ۴.

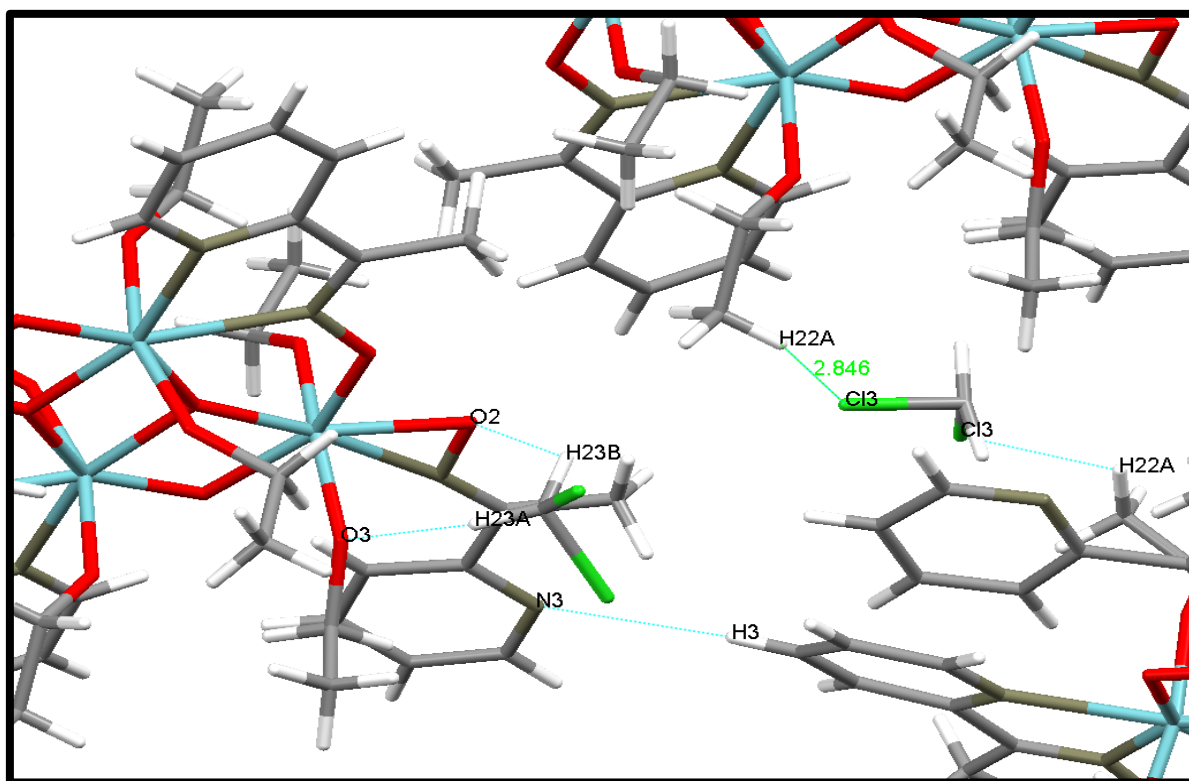


(a)

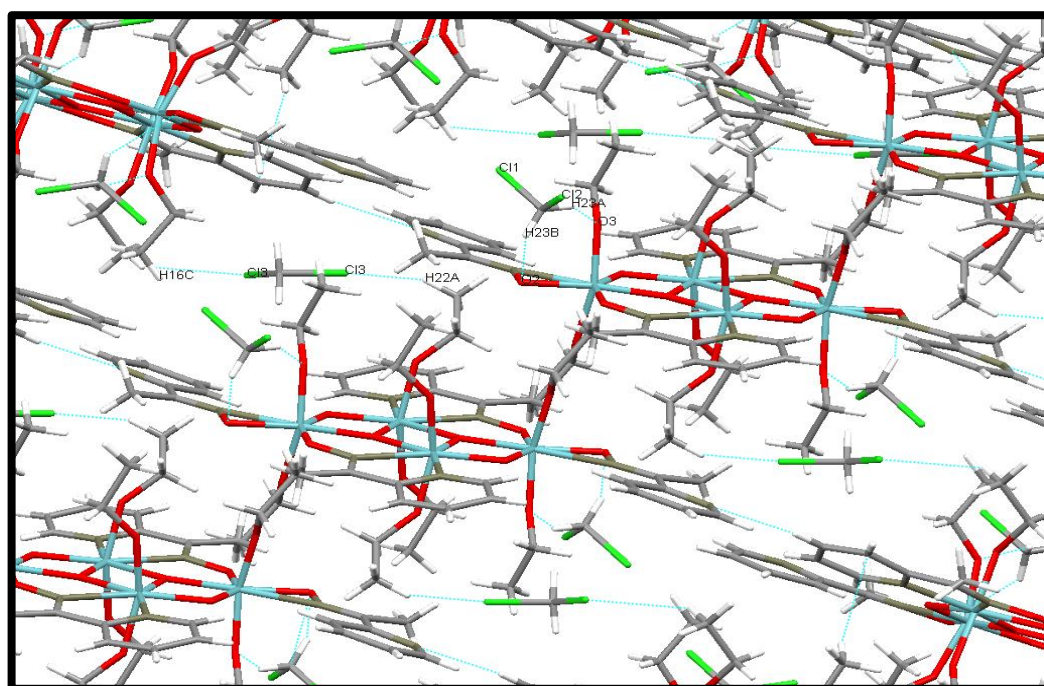


(b)

شکل ۳-۳۶: برهمکنش بین مولکولی $O_2 \cdots H_{23B}$ و $O_3 \cdots H_{23A}$ در کمپلکس ۴.



(a)



(b)

شکل ۳-۳۷: برهمکنش بین مولکولی $\text{Cl}_3 \cdots \text{H}_{22\text{A}}$ در کمپلکس ۴.

۳-۳- نتیجه گیری

اگرچه طیف سنجی های IR و NMR می توانند درباره تشکیل شدن یا نشدن ترکیب کمک کنند، اما همیشه آن را به شکل کامل اثبات نمی کنند. همچنین درباره شمار اتم ها و گروه ها یا ساختار سه بعدی، شیوه ی اتصال اتم ها، طول و زاویه های پیوندها اطلاعاتی بدست نمی دهند. بنابراین در این هنگام، همان طور که دیده شد، پراش سنجی پرتو X از تک بلور می تواند چنین داده هایی را برای ترکیب فراهم نماید. چنان که مونومر بودن کمپلکس Ti، دimer بودن کمپلکس Hf و از همه مهم تر، کوئوردینه شدن N و O اکسیمی به شکل مثلثی در کمپلکس تترامر Nb، با هیچ روش دیگری بجز پراش پرتو X، مشخص نمی شد. افزون بر این، برهمکنش های بین مولکولی دیده شده در ساختار بلوری کمپلکس ها تنها با این شیوه ی بررسی، امکان پذیر خواهد بود.

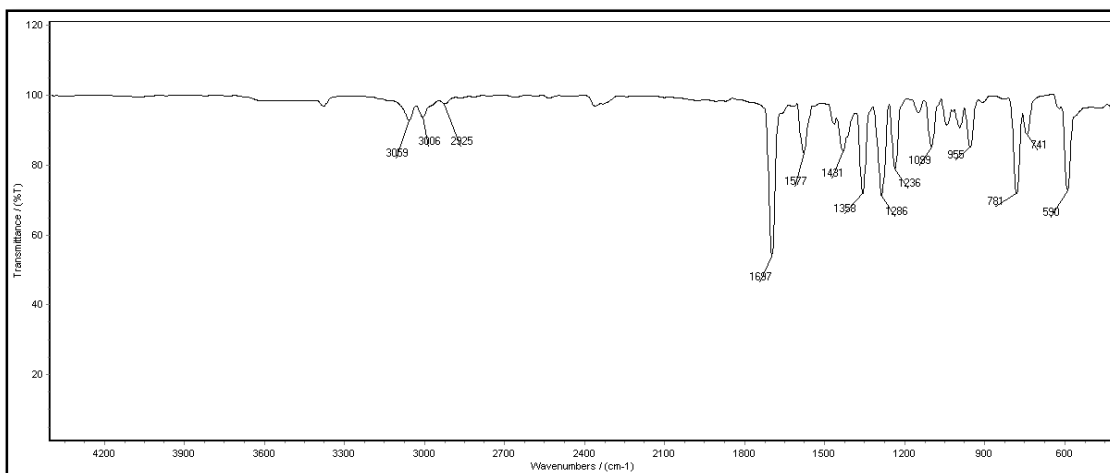
۳-۴- آینده نگری

در سال‌های گذشته پژوهش‌های گسترده‌ای برای تهیه‌ی کمپلکس‌های آلکواکسیدهای فلزی با لیگاندهای کی‌لیت ساز انجام گرفته است؛ چرا که با بکارگیری این لیگاندها پایداری آلکواکسیدهای فلزی در برابر هیدرولیز افزایش می‌یابد و افزون بر آن تهیه‌ی تک بلور از کمپلکس‌های بدست آمده نیز آسان‌تر می‌گردد. از این رو، افزون بر این پژوهش می‌توان در گام‌های بعدی، پژوهش‌های زیر را پیگیری نمود:

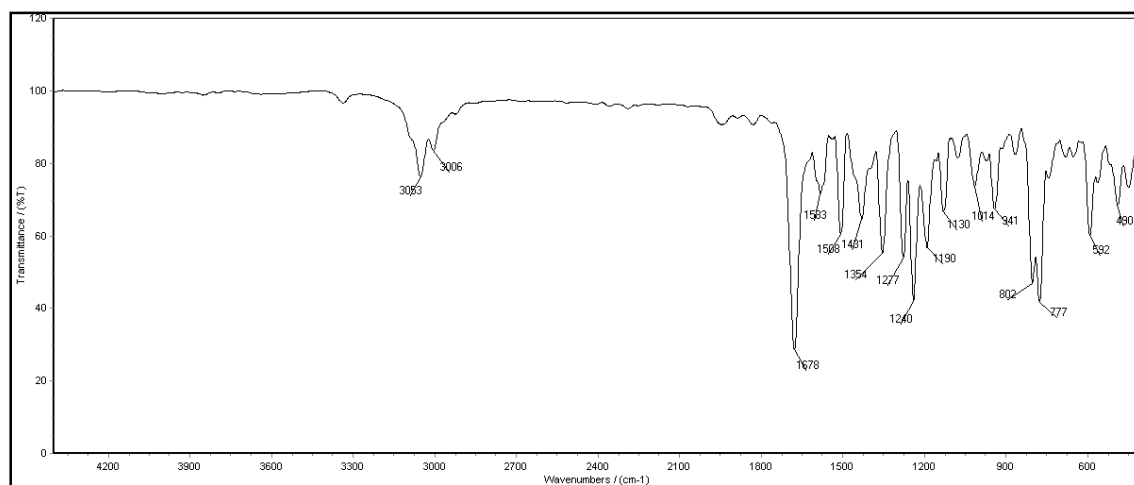
- ۱- تهیه‌ی تک بلور از دیگر کمپلکس‌های تهیه شده که بلور نشده‌اند، با تغییر شرایط بلورگیری.
- ۲- بکارگیری بلورها و کمپلکس‌های تهیه شده، در فرآیندهای CVD یا سل-ژل به شیوه‌ی هیدرولیز هیدروترمال جهت تهیه‌ی اکسیدهای فلزی با ویژگی‌های کاربردی.
- ۳- بررسی واکنش آلکواکسیدهای دیگر فلزها با لیگاندهای تهیه شده.
- ۴- بکارگیری لیگاندهای اکسیمی یا آروماتیک دیگر در واکنش با آلکواکسیدها.
- ۵- بکارگیری لیگاندهای مناسب دارای اتم‌های کوئوردینه کننده‌ی گوگرد یا فسفر، برای واکنش با آلکواکسیدها.

پیوست ۱

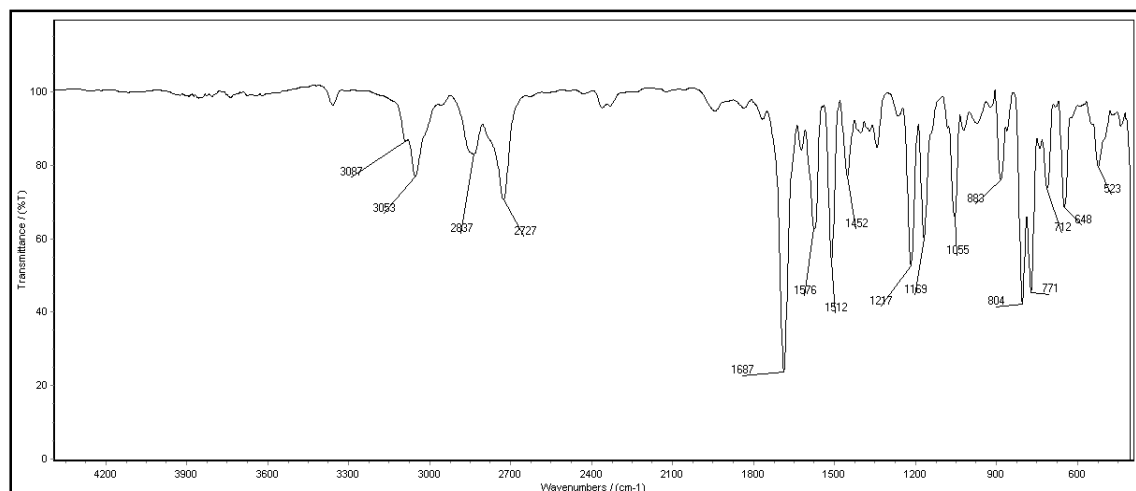
IR Spectra



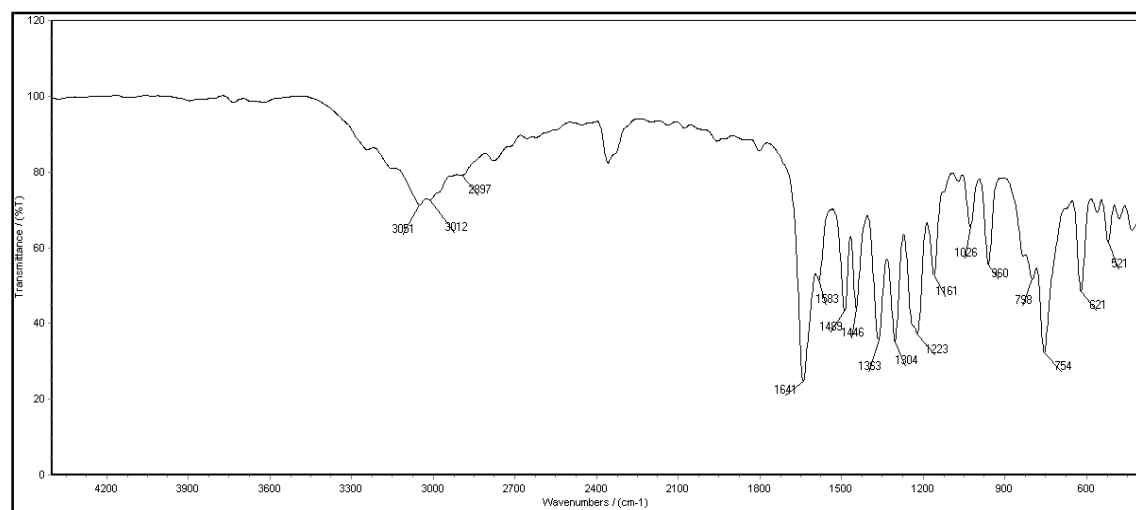
شکل ۱: طیف FT-IR متیل ۲-پیریدیل کتون (پیش ماده)



شکل ۲: طیف FT-IR متیل ۱-استیل نفتالن (پیش ماده)



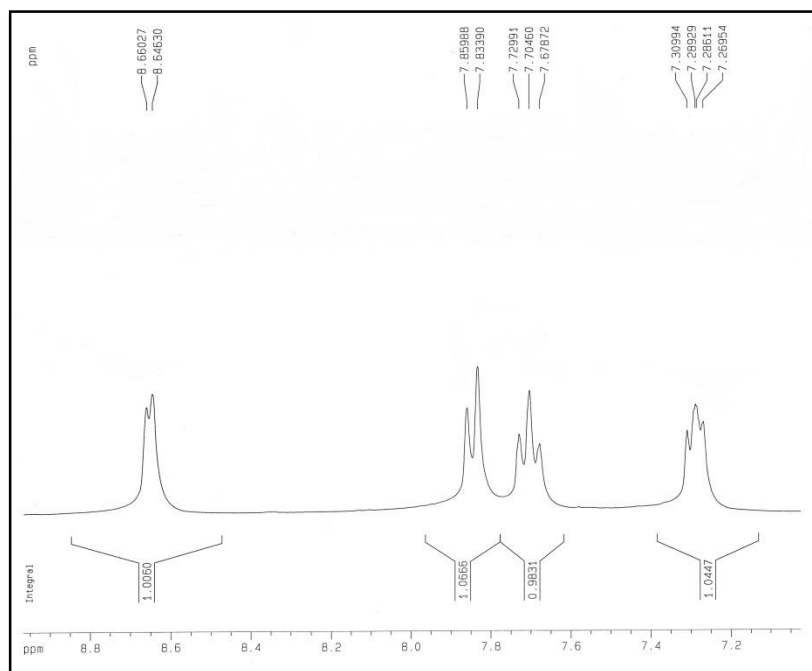
شکل ۳: طیف FT-IR ۱- نفتالدهید (پیش ماده)



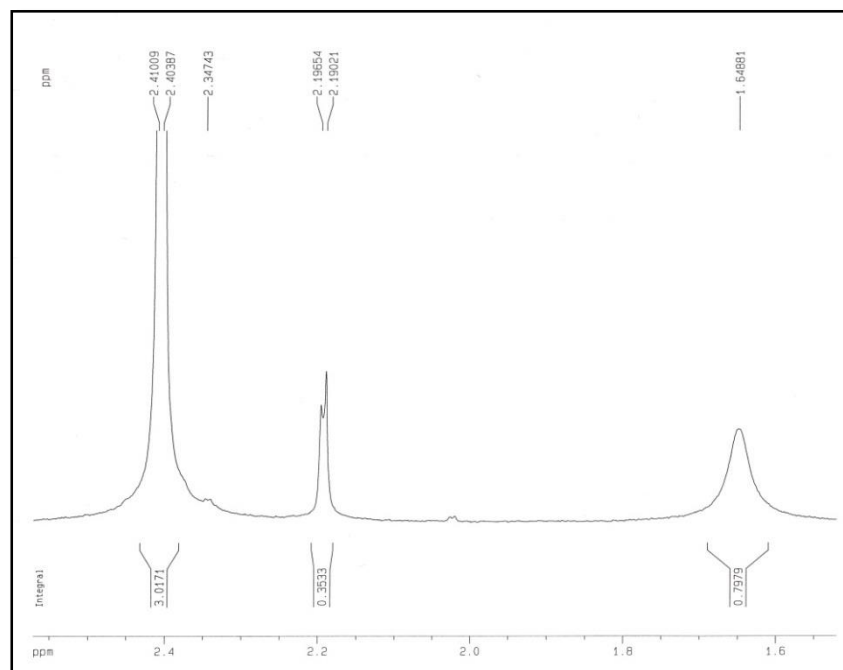
شکل ۴: طیف FT-IR ۲- هیدروکسی استوفنون (پیش ماده)

پوست ۲

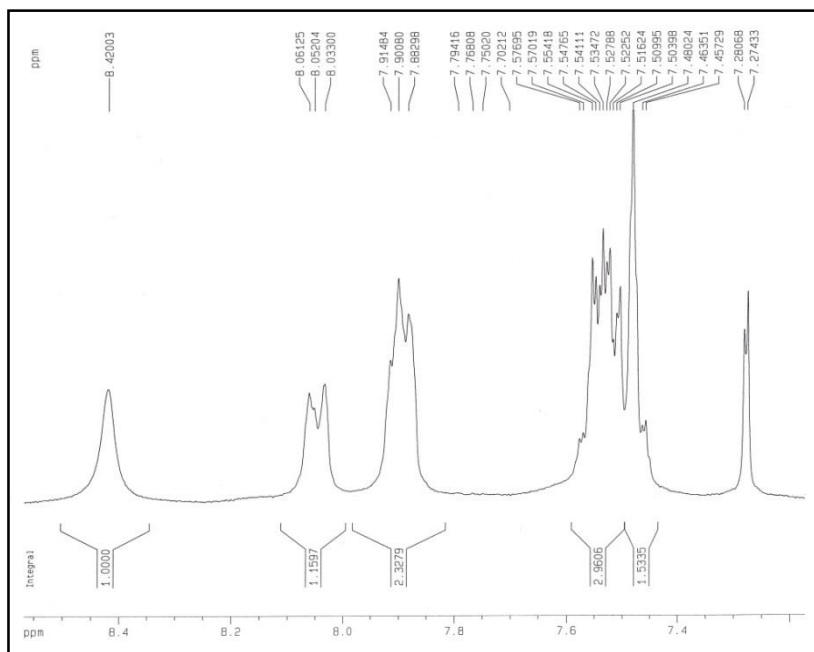
^1H NMR Spectra



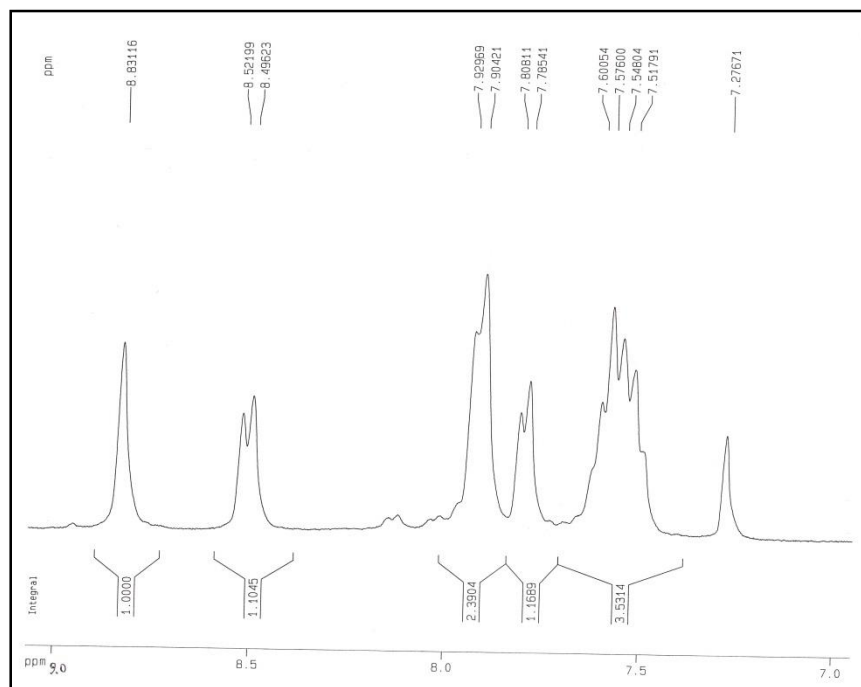
شکل ۱: طیف گسترده‌ی ^1H NMR لیگاند متیل ۲-پیریدیل کتون اکسیم.



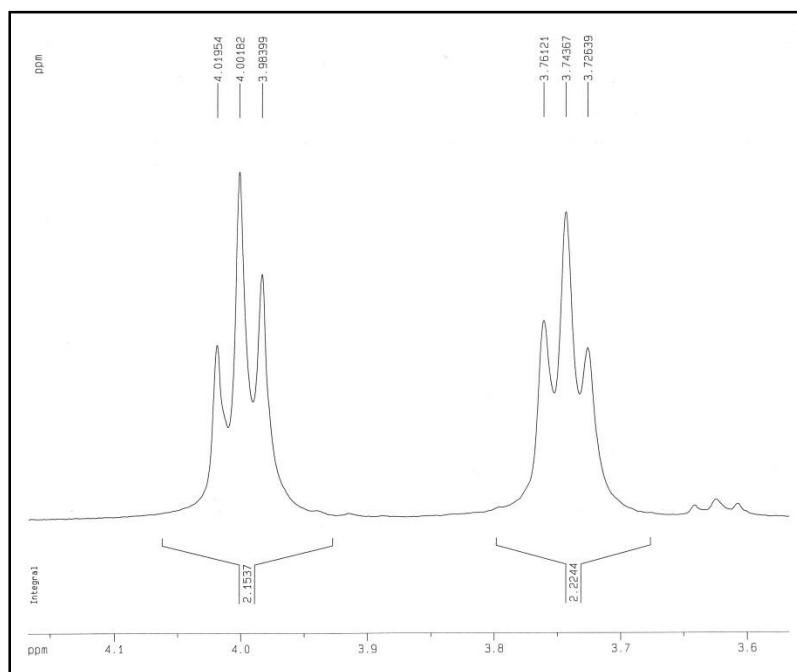
شکل ۲: طیف گسترده‌ی ^1H NMR لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان.



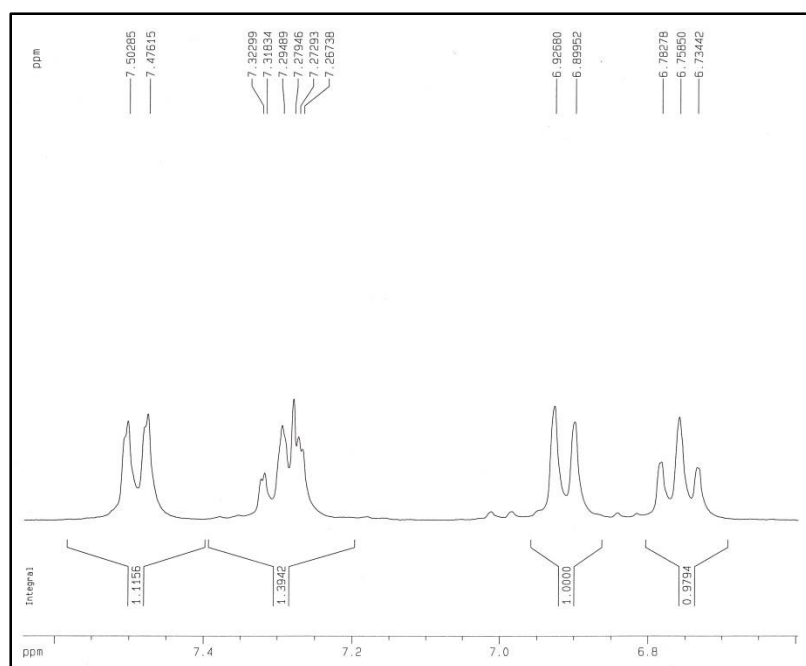
شکل ۳: طیف گسترده‌ی ^1H NMR لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان.



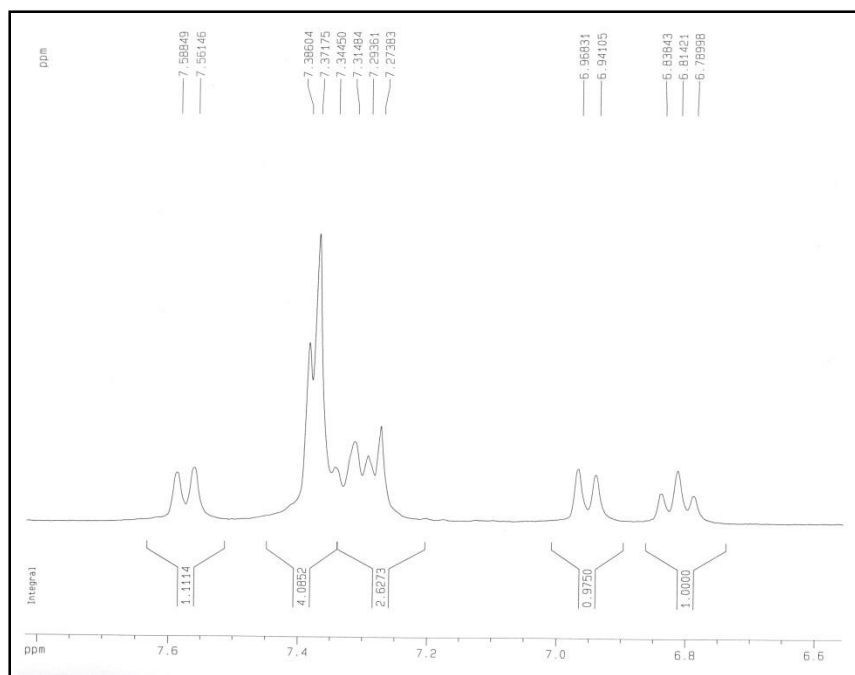
شکل ۴: طیف گسترده‌ی ^1H NMR لیگاند ۱-نفتالندوکسیم.



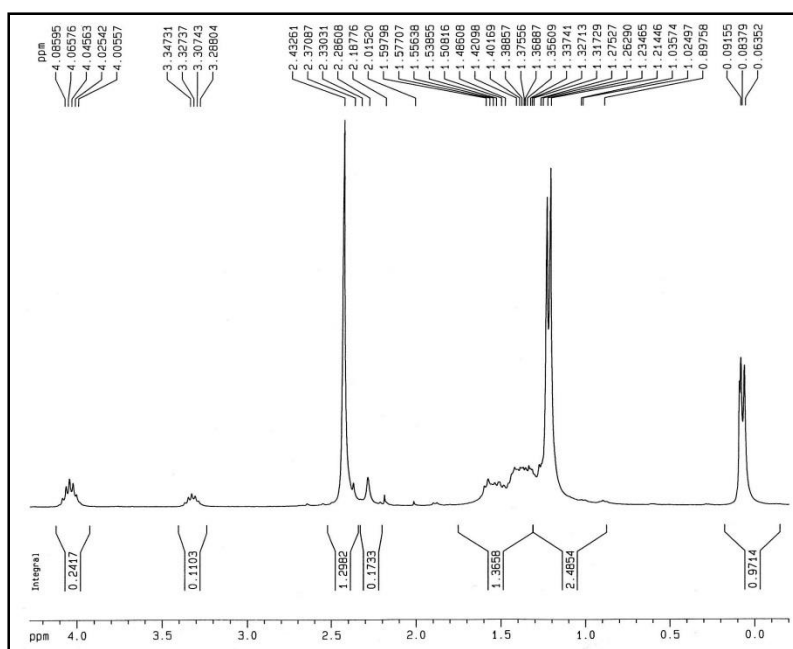
شکل ۵: طیف گسترده‌ی ^1H NMR لیگاند ۲'-N-هیدروکسی استوفنون-N-(۲-هیدروکسی اتیل) ایمین.



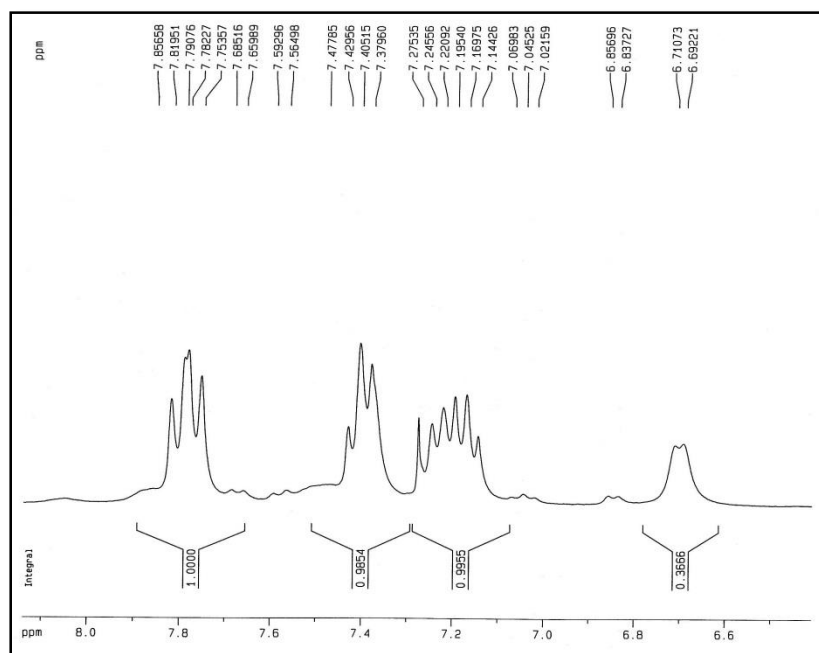
شکل ۶: طیف گسترده‌ی ^1H NMR لیگاند ۲'-N-هیدروکسی استوفنون-N-(۲-هیدروکسی اتیل) ایمین.



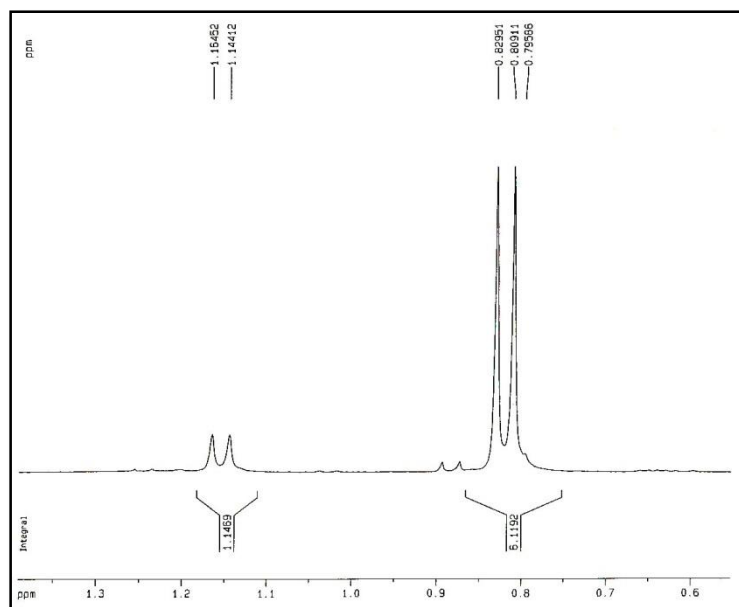
شکل ۷: طیف گسترده‌ی ^1H NMR لیگاند N-(۲'-هیدروکسی استوفنون)-N-بنزیل ایمین.



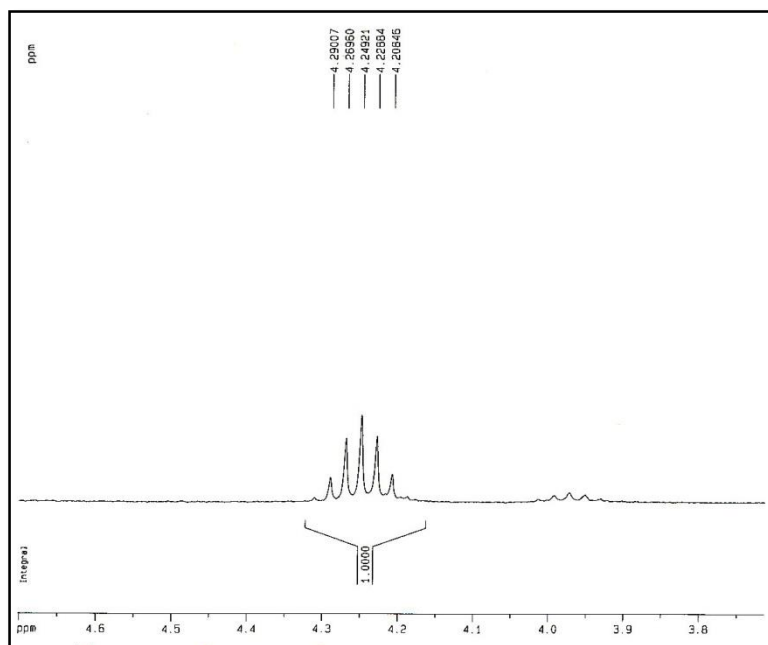
شکل ۸: طیف گسترده‌ی ^1H NMR کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان.



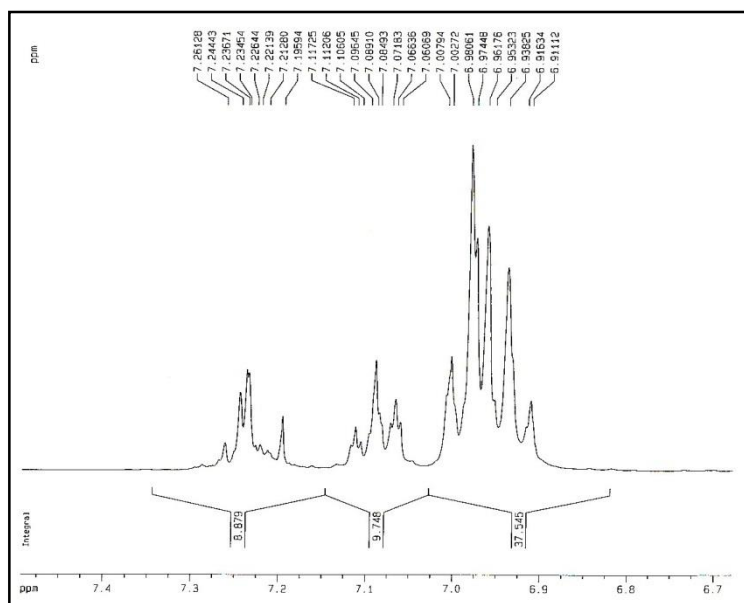
شکل ۹: طیف گسترده‌ی ^1H NMR کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند ۱-(هیدروکسی ایمینو)-۱-نفتیل اتان.



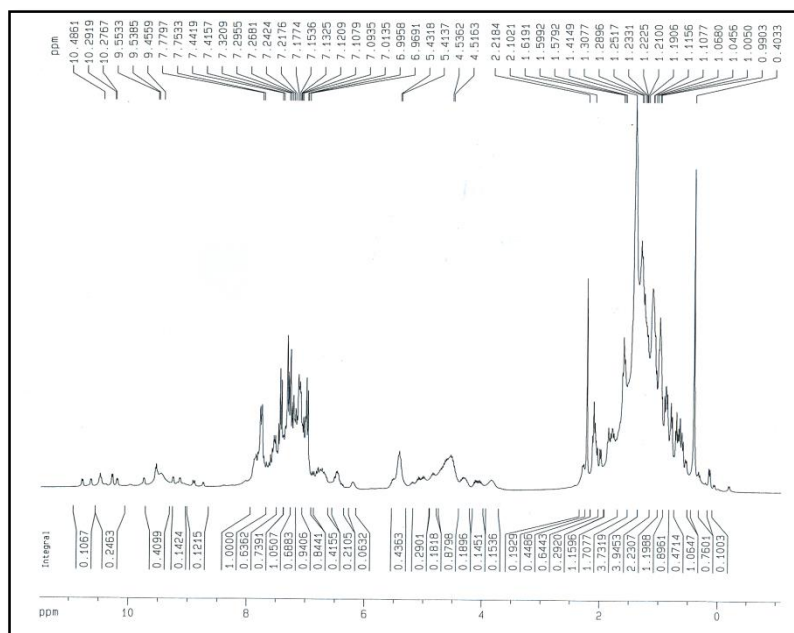
شکل ۱۰: طیف گسترده ی ^1H NMR کمپلکس ۲-پروپواکسی-تریس-(تری فنیل متوکسی) تیتانیوم (IV).



شکل ۱۱: طیف گسترده ی ^1H NMR کمپلکس ۲-پروپواکسی-تریس-(تری فنیل متوکسی) تیتانیوم (IV).



شکل ۱۲: طیف گسترده‌ی ^1H NMR کمپلکس ۲-پروپواکسی-تریس-(تری فنیل متوکسی) تیتانیم (IV).



شکل ۱۳: طیف گسترده‌ی ^1H NMR کمپلکس بیس (μ_2 -۲-پروپواکسو- $\text{O}'\text{O}$)-تتراکیس (۲-پروپواکسی)-بیس (۸-کوئینولینولاتو- O,N)-دی هافنیم.

- [1] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell and A. Singh. ***Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals***, Academic Press, San Diego, 2001.
- [2] G. J. Carmalt, S. J. King, ***Coord. Chem. Rev.***, 2006, 250, 682.
- [3] C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smit., ***Chem. Rew.***, 1993, 93, 1205.
- [4] V. G. Kessler., ***Chem. Commun***, 2003, 11, 1213.
- [5] F. Yeganeh Mousavi, ***M. Sc Thesis***, Shahid Beheshti University, 2003.
- [6] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, J. D. Swanwick, W. Wardlaw, ***J. Chem. Soc.***, 1953, 2025.
- [7] M. H. Chisholm, I. P. Rothwell, ***Comprehensive Coordination Chemistry***, vol.2, 335, Pergamon, London, 1987.
- [8] N. Ya. Turova, E. P. Turevskaya, M. I. Yansovskaya, A. I. Yanovsky, V. G. Kessler and D. E. Tcheboukov, ***Polyhedron.***, 1998, 17, 899.
- [9] R. C. Mehrotra, and A. Singh, prog. ***Inorg. Chem.***, 1997, 46, 239.
- [10] R. C. Mehrotra, and G. Srivastava, ***J. Chem. Soc.***, 1962, 4045.
- [11] D. P. Gaur, G. Srivastava, and R. C. Mehrotra, ***Indian J. Chem.***, 1974, 12, 399.
- [12] J. Dayal, and R. C. Mehrotra, ***Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.***, 1971, 1, 287.
- [13] W. M. P. B. Menge, and J. G. Verkade, ***Inorg. Chem.***, 1991, 30, 4628.
- [14] R. C. Mehrotra, A. K. Rai, and R. Bohra, ***Z. Anorg. Allg. Chem.***, 1973, 399, 338.
- [15] S. C. Goel, M. Y. Chiang, and W. E. Buhro, ***Inorg. Chem.***, 1990, 29, 4646.
- [16] P. C. Bharara, V. D. Gupta, and R. C. Mehrotra, ***J. Indian Chem. Soc.***, 1974, 51, 849.
- [17] J. March, ***Advanced Organic Chemistry***, 4th ed., Wiley, New York, 1992, pp. 109, 110, 127, 128, 592, 593, 818, 906, 907, 934, 935, 1198, 1223.
- [18] E. A. Burton, L. Brammer, F. C. Pigge, C. B. Aakeroy, D. S. Leinen, ***New J. Chem.***, 27, 2003, 1084.
- [19] D. C. Bradley, ***Coord. Chem. Rev.***, 19967, 2, 299.
- [20] C. J. Milios, T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, ***Polyhedron***, 25, 2006, 134.
- [21] R. A. Coxall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P. A. Tasker, R. E. P. Winpenney, ***J. Chem. Soc., Dalton Trans.***, 2000, 2349.

- [22] V. Sharma, R. K. Sharma, R. Bohra, R. Ratnani, V. K. Jain, J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *J. Organomet. Chem.*, 651 (2002) 98.
- [23] S. Mukherjee, B. A. Patel, S. Bhaduri, *Organometallics*, 2009, 28, 3074.
- [24] M. Pathak, R. Bohra, R. C. Mehrotra, Ingo-Peter Lorenz and H. Piotrowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2003, 629, 2493.
- [25] T. C. Stamatatos, A. Bell, P. Cooper, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, S. L. Heath, R. E. P. Winpenny, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.*, 8 (2005) 533.
- [26] T. C. Stamatatos, C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, S. P. Perlepes, G. Christou, unpublished results.
- [27] R. Choukroun, A. Dia, and D. Gervais, *Inorg. Chim. Acta*, 1979, 34, 211.
- [28] Steele and C. G. Screttas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 2391.
- [29] P. O'Brien, D. W. Bruce and D. Ohare, *Inorganic Materials*, John Willy & sons, 1992.
- [30] M. Valet, and D. M. Hoffman, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 2135.
- [31] R. J. P. Corriu and D. Leclercq *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1420-36
- [32] K. L. Fajdala, and T. D. Tilley, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 1817.
- [33] R. C. Mehrotra, A. Singh, and S. Sogani, *Chem. Soc. Rev.*, 1994, 215.
- [34] R. C. Mehrotra, A. Singh, and S. Sogani, *Chem. Soc. Rev.*, 1994, 315.
- [35] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol Gel*, Processing, New York, Academic Press
- [36] D. C. Bradley, *Chem. Rev.*, 1989, 89, 1317.
- [37] M. Mirzaee, *Ph. D. Thesis*, Shahid Beheshti University, 2007.
- [38] Stefan Fokken, Thomas P. Spaniol, and Jun Okuda, *Organometallics*, 1997, 16, 4240.
- [39] Simon Doherty, R. John Errington, Neil Housley, John Ridland, *Organometallics*, 1999, 18, 1018.
- [40] M. Mirzaee and M. M. Amini, *Appl. Organomet. Chem.*, 2005, 19, 339.
- [41] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, W. Wardlaw, *J. Coord. Chem* 1953, 1637
- [42] M. Veith, S. Mathur, C. Mathur, V. Huch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2101.
- [43] M. Veith, S. Mathur, V. Huch, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 7295.
- [44] K. A. Fleeting, P. O'Brien, D. J. Otway, A. J. P. White, D. J. Williams, A. C. Jones, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 1432.

- [45] G. I. Spijksma, H. J. M. Bouwmeester, D. H. A. Blank, A. Fischer, M. Henry, V. G. Kessler, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 4938.
- [46] D. C. Bradley, B. N. Chakravarti, and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2381.
- [47] A. Muller and J. G. Bendnorz, *Science*, 1987, 217, 1133.
- [48] D.C. Bradley, B. N. Chakravarti and W. Wardlaw *J. Chem. Soc.*, 1956, 2381.
- [49] D. C. Bradley, W. Wardlaw and Whitley, *J. Chem. Soc.*, 1955, 726.
- [50] E. P. Turevskaya, N. Y. Turova, A. V. Korolev, A. L. Yanovsky and Y. T. Struchkov, *Polyhedron*, 1995, 14, 1531.
- [51] M.Mirzaee and M.M.Amini, Seik Weng Ng, *Acta Cryst.*, 2004, E60, m53.
- [52] Timothy J. Boyle, Todd M. Alam, Duane Dimos, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 3187.
- [53] R. H. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 2673.
- [54] دونالد پاویا، گری لمپمن، جورج کریز؛ *نگرشی بر طیف سنجی*، ترجمه برهمن موثق، انتشارات علمی و فنی، چاپ نهم، ویرایش دوم، ۱۳۸۸.
- [55] D. Wang, R. Yu, N. Kumada and N. Kinomura, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 2008.
- [56] G. J. Gainsford, T. Kemmitt, C. lensink and N. B. Milestone, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 746.
- [57] A. Singh, C. K. Sharma, A. K. Rai, V. D. Gupta and R. C. Mehrotra, *J. Chem. Soc.*, 1971, 2440.
- [58] C. G. Barraclough, D. C. Bradley, J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1961, 2601.
- [59] R. A. Bartlett, J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 2888
- [60] G. A. Sigel, R. A. Bartlett, D. Decker, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 1773.
- [61] W. J. Evans, R. E. Golden, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 4963
- [63] A. Dhammani, R. Bohra, R.C. Mehrotra, *Polyhedron*, 1998, 17, 163.
- [63] Mostafa M. Amini, Ayoob Mahmoodi, Mehdi Mirzaee and Seik Weng Ng, *Acta Cryst.* 2004, E60, m1053
- [64] Mostafa M. Amini, Mehdi Mirzaee and SeikWeng Ng, *Acta Cryst.* 2004, E60, m145
- [65] R. Doosti, *M. Sc Thesis*, Shahrood University of Technology, 2011.
- [66] L. G. Hubert-Pfalzgraf, V. Abada, J. Vaissermann, *Polyhedron* 1999, 18, 845