

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

تهیه و شناسایی برخی از کمپلکس‌های آلکواکسیدهای آلومینیوم و نیوبیوم با لیگاندهای دارای گروه اکسیمی

دانشجو: راحله دوستی

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور:

دکتر مصطفی محمدپور امینی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

دی ۹۰



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

را حله دوستی

رشته شیمی معدنی

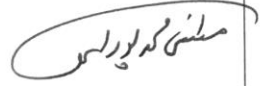
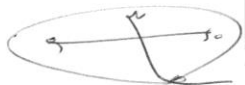
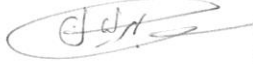
تحت عنوان

تهیه و شناسایی برخی از کمپلکسهای آلکوکسیدهای آلومینیوم و نیوبیوم با لیگاندهای

دارای گروه اکسیم

در تاریخ ۱۳۹۰/۱۰/۷ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی مورد

ارزیابی و با درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیأت داوران
	استادیار	مهدی میرزایی	استاد راهنمای اول
	--	--	استاد راهنمای دوم
	استاد	مصطفی محمدپورامینی	استاد مشاور
	دانشیار	حسین نصرافهانی	نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	اسماعیل سلیمانی	استاد ممتحن
	دانشیار	بهرام بهرامیان	استاد ممتحن

فریاد باش تا کوه با تکرارت کنند و انگهاس وجود را صخره ها در آغوش گیرند! چون باد بهایه باش تا در صفوف درختان پیچی و بهمنوا بابرک! در کوع شاخه ها و سلام دشت ها سیمی داشته باشی!

خروش باش تا بهمنوا با وجودت، دیبا بخروش، چشمه بخشد و رعد تسبیح کند! فریاد باش که فریاد بودن تو یاد کردن از اوست! تو بانک آن بی نیامتی، نغمه کر حیرت و دلدادگی، اندیشه حیرانت و آمیزه خردت، هر چند خردتر از آن است که جلوه کرد ذاتی شود که در مقابل احدیش، احدی به حساب نیاید، لیکن اندیشه باش، که اندیشه بودن تو فریاد توست! و فریاد تو یاد اوست! فریاد تو فریاد توست، کوهر بودنت، ناله فقر وجودت، و وجود دلداده و سراسر نیاز یک فریاد چیزی نیست، جز اظهار عطش به آن ذات صمد! فریاد تو یاد اوست بانگی که زانیده ارتعاش تاریکی بی مقدار نیست، فریاد آن وجودی است که سرچشمه با حقیر تر از آنند که او بی را بزنند که او نیازی به زانیده شدن و زادن ندارد!

فریاد تو یاد اوست، یاد او که بی هماست.

تقدیم به همه کسانی که با بودنشان یاد او را فریاد می زنند.

پاس و حمد از آن خدایی است که فرصت بودن و بهره‌مندی از حیات را روزی ام کرد و زیستن را بهانه‌ای برای شناخت زیبایی باو عشق و رسیدن به ذات بی‌همتایش قرار داد و بندگانش به سفر انعم شدند در این مسیر و این بار دکنار اساتید بزرگوار و دوستانی خوب، فصل دیگری از زندگی برایم رقم زده شد و شکر و قدردانی از آنها را وظیفه خود می‌دانم.

پاس و قدردانی از جناب آقای دکتر مهدی میرزایی استاد عزیز و بزرگوارم که راهبانی این پروژه بر عهده ایشان بود و می‌چگاه زحماتشان را فراموش نخواهم کرد و نیز استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمد مصطفی پورایینی که صمیمانه و صادقانه در پیشبرد این پروژه از هیچ گلی دریغ نکردند، امید است روزی پانگه‌لوی محبت‌های این دو بزرگوار باشم.

و همچنین از اساتید محترم دانشکده شی‌بویره اساتید عزیزم آقایان دکتر بهرام بهرامیان، دکتر محمد باخرو و جناب آقای دکتر منصور عرب‌چم. چکلگی که بر نوعی در طول دوره کارشناسی ارشد از راهبانی باو گلهایشان بهره‌مند شدم، از صمیم قلب شکر می‌کنم.

و در پایان از دوستان خوبم در دانشکاه صنعتی شاهرود بویره خانم با عارفیان، گل محمد پور و مؤمنی و آقایان رحمانیان و نوری و همچنین دوستان عزیزم در دانشکاه شهید بهشتی، بخصوص خانم مسارا رفغان و نیز کادر آموزشی دانشکاه صنعتی شاهرود که بودند نشان یاری‌گر من در این دوره بود صمیمانه شکر می‌کنم.

امید است پایان این پروژه، آغازی برای پی‌سمودن مسیری دیگر از زندگی دکنار این عزیزان باشد.

لیست مقاله‌ها

- ✓ Synthesis and Spectroscopic Study of $[\text{Nb}(\text{OEt})_3\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{O})\text{CHNO}]_2$

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

- ✓ Synthesis and Spectroscopic Study of $[\text{Nb}(\text{OEt})_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CNO}]_2$

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

تعهد نامه

اینجانب راحله دوستی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی برخی از کمپلکس های آلکواکسیدهای آلومینیوم و نیوبیوم با لیگاندهای دارای گروه اکسیمی تحت راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی متعهد می شوم .

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

تاریخ ۹۰/۹/۲۶
امضای دانشجو

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 است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد .

چکیده

آلکواکسیدهای فلزی با فرمول عمومی $M(OR)_n$ ، مشتقات الکل‌ها یا هیدروکسیدهای فلزی در نظر گرفته می‌شوند که با توجه به ماهیت پیوند فلز-اکسیژن ترکیبات بسیار واکنش پذیری هستند. به همین جهت برای بررسی خصوصیات آنها سعی می‌شود با استفاده از لیگاندهای کیلیت‌ساز واکنش‌پذیری آنها کاهش داده شود. بنابراین در این تحقیق برای شناسایی و بررسی خصوصیات برخی از آلکواکسیدهای آلومینیوم و نیوبیوم در بالاترین حالت اکسایش، از یک سری لیگاندهای اکسیمی استفاده گردید. آلکواکسیدهای نیوبیوم اتواکسید $Nb(OEt)_5$ و آلومینیوم ایزوپروپوآکسید $Al(O^iPr)_3$ ، به ترتیب از واکنش نیوبیوم کلرید با اتانول و فلز آلومینیوم با ایزوپروپانول تهیه شدند. سپس با استفاده از تکنیک Schelink line، واکنش آنها با لیگاندهای اکسیمی آروماتیک شامل ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم، ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدوکسیم و بنزوفنون اکسیم که امکان ایجاد کیلیت و پایدارسازی آلکواکسید را دارند، مورد بررسی قرار گرفت. کمپلکس‌های سنتز شده به وسیله $^1H NMR$ ، $^{13}C NMR$ ، $^{27}Al NMR$ ، $^{93}Nb NMR$ و پراش اشعه ایکس از تک‌بلور مورد بررسی قرار گرفتند. کمپلکس $[Nb(C_{13}H_{10}NO)(OEt)_4]_2$ در سیستم بلوری تری‌کلینیک با گروه فضایی $P\bar{1}$ با ابعاد $a=9/1391(4)A^\circ$ ، $b=11/5661(5)A^\circ$ ، $c=13/2532(5)A^\circ$ و زاویه‌های $\alpha=86/073(3)^\circ$ ، $\beta=71/686(3)^\circ$ و $\gamma=74/570(3)^\circ$ بلور می‌شود. کمپلکس $[Nb(C_{11}H_6O_2N)(OEt)_2]_2O$ در سیستم بلوری تری‌کلینیک با گروه فضایی $P\bar{1}$ با ابعاد $a=11/6664(5)A^\circ$ ، $b=12/0125(5)A^\circ$ و $c=13/7483(6)A^\circ$ و زاویه‌های $\alpha=65/458(3)^\circ$ ، $\beta=70/990(3)^\circ$ و $\gamma=86/943(3)^\circ$ بلور می‌شود. بر اساس نتایج آنالیزهای انجام شده به صورت محلول، ساختارهایی نیز برای باقی کمپلکس‌ها پیشنهاد گردید.

فهرست

۱-مقدمه.....	۲
۱-۱-آلکواکسیدهای فلزی.....	۲
۱-۲-تاریخچه.....	۳
۱-۳-خواص آلکواکسیدهای فلزی.....	۴
۱-۳-۱-معرفی خواص ساختاری و خصوصیات فیزیکی.....	۴
۱-۳-۲-خصوصیات شیمیایی آلکواکسیدهای فلزی.....	۸
۱-۴-روش‌های تهیه آلکواکسیدها.....	۱۵
۱-۴-۱-واکنش فلزات با الکلیها.....	۱۶
۱-۴-۲-واکنش هالیدهای فلزی با الکلیها.....	۱۷
۱-۴-۳-واکنش هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی با الکلیها.....	۱۷
۱-۴-۴-واکنشهای تبادل الکلی(الکولیز) آلکواکسیدهای فلزی و شبه فلزی.....	۱۸
۱-۴-۵-واکنش تبادل استر آلکواکسیدهای فلزی (ترانس استریفیکاسیون).....	۲۰
۱-۴-۶-واکنش دی آلکیل آمیدهای فلزی با الکلیها.....	۲۱
۱-۴-۷-روش الکتروشیمیایی.....	۲۱
۱-۴-۸-واکنش کلریدهای فلزی یا نیتراتهای دوتایی با الکلیها در حضور یک باز.....	۲۲
۱-۵-کاربردهای آلکواکسیدهای فلزی.....	۲۴
۱-۵-۱-لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی.....	۲۵
۱-۵-۲-سرامیکها و شیشه‌ها.....	۲۶
۱-۵-۳-آلکواکسیدهای فلزی به عنوان کاتالیزور.....	۲۷
۱-۶-آلکواکسیدهای نیوبوم.....	۲۸

۱-۶-۱-تجمع مولکولی و فراریت	۲۸
۱-۶-۲- روشهای مختلف سنتز آلکوکسیدهای نیوبیوم	۲۹
۱-۶-۳- کمپلکسهای آلکوکسیدهای نیوبیوم با لیگاندهای کیلیت ساز	۳۱
۱-۷-۱- آلکوکسیدهای آلومینیوم	۳۴
۱-۷-۱- تهیه آلکوکسیدهای آلومینیوم	۳۴
۱-۷-۲- ساختار آلکوکسیدهای آلومینیوم	۳۶
۱-۷-۳- واکنشهای آلکوکسید آلومینیوم	۳۷
۱-۷-۴- کاربردهای آلکوکسیدهای آلومینیوم	۳۸
۲- بخش تجربی	۴۱
۲-۱-دستگاهها	۴۱
۲-۲- مواد اولیه	۴۲
۲-۳- خشک کردن حلالها	۴۲
۲-۳-۱- خشک کردن اتانول	۴۲
۲-۳-۲- خشک کردن تولوئن، هگزان و اتر	۴۲
۲-۳-۳- خشک کردن کلروفرم و دی کلرومتان	۴۳
۲-۴- تهیه لیگاندها	۴۳
۲-۴-۱- تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم	۴۳
۲-۴-۲- تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم	۴۵
۲-۴-۳- تهیه لیگاند متانول دی فنیل اکسیم	۴۶
۲-۵- تهیه آلکوکسیدها	۴۷
۲-۵-۱- تهیه نیوبیوم اتواکسید	۴۷
۲-۵-۲- تهیه آلومینوم ایزوپروپواکسید	۵۱
۲-۶- تهیه کمپلکسهای نیوبیوم اتواکسید با لیگاندهای اکسیمی	۵۲
۲-۶-۱- تهیه کمپلکس ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم با نیوبیوم اتواکسید	۵۲
۲-۶-۲- تهیه کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم با نیوبیوم اتواکسید	۵۵
۲-۶-۳- تهیه کمپلکس متانول دی فنیل اکسیم با نیوبیوم اتواکسید	۵۵
۲-۷- تهیه کمپلکسهای آلومینیوم ایزوپروپواکسید از لیگاندهای اکسیمی	۵۸
۲-۷-۱- تهیه کمپلکس ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم با آلومینیوم ایزوپروپواکسید	۵۸
۲-۷-۲- تهیه کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم با آلومینیوم ایزوپروپواکسید	۵۹
۲-۷-۳- تهیه کمپلکس متانول دی فنیل اکسیم با آلومینیوم ایزوپروپواکسید	۵۹
۳- بحث و نتیجه گیری	۶۲

۳-۱-۱- شناسایی ۲- هیدروکسی ۱- نفتالدوکسیم.....	۶۲
۳-۱-۲- شناسایی ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم.....	۶۵
۳-۱-۳- شناسایی متانون دی فنیل اکسیم.....	۶۸
۳-۲- شناسایی آلکواکسیدهای فلزی تهیه شده.....	۷۰
۳-۲-۱- نیوبیوم اتواکسید.....	۷۰
۳-۲-۲- آلومینوم ایزوپروپواکسید.....	۷۲
۳-۳- شناسایی کمپلکسهای تهیه شده از نیوبیوم اتواکسید و لیگاندهای اکسیمی.....	۷۴
۳-۳-۱- شناسایی ترکیب μ -اکسو- بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (-۲)] نیوبیم(V)} دی کلرومتان.....	۷۴
۳-۳-۲- شناسایی کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم با نیوبیوم اتواکسید.....	۸۰
۳-۳-۳- شناسایی ترکیب دی- μ اتواکسی بیس -[متانون دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیم(V)] دی کلرومتان.....	۸۴
۳-۴-۳- شناسایی کمپلکسهای تهیه شده از آلومینوم ایزوپروپواکسید و لیگاندهای اکسیمی.....	۹۱
۳-۴-۱- شناسایی کمپلکس ۲- هیدروکسی ۱- نفتالدوکسیم با آلومینیوم ایزوپروپواکسید.....	۹۱
۳-۴-۲- شناسایی کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم با آلومینیوم ایزوپروپواکسید.....	۹۵
۳-۴-۳- شناسایی کمپلکس متانون دی فنیل اکسیم با آلومینیوم ایزوپروپواکسید.....	۹۷
آینده نگری.....	۱۰۲
پیوست.....	۱۰۳

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱,۱: درجه تجمع مولکولی، ساختار هندسی و عدد کوئوردیناسیون پیشنهادی برای آلکواکسیدهای فلزی [7]..... ۷
- جدول ۲,۱: نقطه جوش و درجه تجمع مولکولی برخی از آلکوکسیدهای نیوبیوم Nb(OR)₅..... ۲۸
- جدول ۱,۲: اطلاعات کریستالوگرافی ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی-۱- نفتالدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم(V)} دی کلرومتان..... 55
- جدول ۲,۲: اطلاعات کریستالوگرافی دی- μ اتواکسی بیس-[متانون دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیم(V)] دی کلرومتان..... ۵۶
- جدول ۱,۳: طول پیوند [A°] و زاویه های منتخب [°] برای ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی-۱- نفتالدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم(V)} دی کلرومتان..... ۷۷
- جدول ۲,۳: محاسبه سطح زیر نوارهای طیف ¹HNMR کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبیوم اتواکسید و نحوه پیش بینی نسبت لیگاند و گروه اتواکسی متصل به فلز..... ۸۴
- جدول ۳.3: طول پیوند [A°] و زاویه های منتخب [°] برای ترکیب دی- μ اتواکسی بیس-[متانون دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیم(V)] دی کلرومتان..... ۸۹

فهرست شکل ها

- شکل ۱.۱ : نمایش پیوند لیگاندهای کربوکسیلات با فلز مرکزی ۱۴
- شکل ۲،۱ : گروه عاملی اکسیم ۱۴
- شکل ۳،۱ : برخی از کمپلکس های آمینو آلکواکسیدهای فلزی ۳۲
- شکل ۴،۱ : ساختار الیگومری آلکواکسیدهای آلومینیوم ۳۷
- شکل ۱،۲ : واکنش کلی تهیه اکسیم ۴۳
- شکل ۲،۲ : واکنش تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم ۴۴
- شکل ۳،۲ : تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم ۴۵
- شکل ۴،۲ : تهیه لیگاند متانول دی فنیل اکسیم ۴۷
- شکل ۵،۲ : ظرف تهیه نیوبیوم اتواکسید ۴۸
- شکل ۶،۲ : مرحله رفلاکس آلکوکسید 50
- شکل ۷،۲ : مرحله صاف کردن آلکوکسید 51
- شکل ۸،۲ : دستگاه تقطیر آلکوکسیدها در فشار کاهش یافته 51
- شکل ۹،۲ : دستگاه تهیه آلکوکسید آلومینوم ۵۲
- شکل ۱،۳ : طیف $^1\text{HNMR}$ ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم ۶۳
- شکل ۲،۳ : طیف ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم $^{13}\text{CNMR}$ 65
- شکل ۳،۳ : طیف IR ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم ۶۵
- شکل ۴،۳ : طیف $^1\text{HNMR}$ ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم 67
- شکل ۵،۳ : طیف $^{13}\text{CNMR}$ ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم ۶۷
- شکل ۶،۳ : طیف IR ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم 69

- شکل ۷,۳: طیف $^1\text{HNMR}$ متانول دی فنیل اکسیم 70
- شکل ۸,۳: طیف $^{13}\text{CNMR}$ متانول دی فنیل اکسیم ۶۹
- شکل ۹,۳: طیف IR متانول دی فنیل اکسیم 71
- شکل ۱۰,۳: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب پنتا اتواکسید نیوبیوم 73
- شکل ۱۱,۳: نمایش تغییر عدد کوئوردیناسیون ۴ به ۶ در آلومینیوم ایزوپروپواکسید ۷۳
- شکل ۱۲,۳: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم(V)} دی کلرومتان 76
- شکل ۱۳,۳: طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم(V)} دی کلرومتان ۷۵
- شکل ۱۴,۳: ساختار ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم(V)} دی کلرومتان ۷۶
- شکل ۱۵,۳: طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبیوم اتواکسید ۸۱
- شکل ۱۶,۳: طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبیوم اتواکسید 83
- شکل ۱۷,۳: ساختار پیشنهادی کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبیوم اتواکسید ۸۴
- شکل ۱۸,۳: طیف $^1\text{HNMR}$ دی- μ اتواکسی بیس - [متانول دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیم(V)] دی کلرومتان 87
- شکل ۱۹,۳: طیف $^{13}\text{CNMR}$ دی- μ اتواکسی بیس - [متانول دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیم(V)] دی کلرومتان 87
- شکل ۲۰,۳: ساختار ترکیب دی- μ اتواکسی بیس - [متانول دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیم(V)] دی کلرومتان 88
- شکل ۲۱,۳: طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید ۹۲
- شکل ۲۲,۳: طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید 93
- شکل ۲۳,۳: طیف $^{27}\text{AlNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید ۹۳
- شکل ۲۴,۳: ساختارهای پیشنهادی برای کمپلکس پنج کوئوردینه (الف) چهار کوئوردینه (ب) ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید 95

- شکل ۲۵،۳: طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید..... ۹۶
- شکل ۲۶،۳: طیف $^{13}\text{C NMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید..... ۹۶
- شکل ۲۷،۳: ساختارهای پیشنهادی برای کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید..... ۹۷
- شکل ۲۸،۳: طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس متانول دی فنیل اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید..... ۹۸
- شکل ۲۹،۳: طیف $^{13}\text{C NMR}$ کمپلکس متانول دی فنیل اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید..... 100
- شکل ۳۰،۳: طیف $^{27}\text{Al NMR}$ کمپلکس متانول دی فنیل اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید..... 101
- شکل ۳۱،۳: ساختارهای پیشنهادی برای کمپلکس (الف) چهار کوئوردینه و (ب) شش کوئوردینه کمپلکس متانول دی فنیل اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید..... 102
- شکل ۱: گسترده طیف $^1\text{H NMR}$ ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم..... 105
- شکل ۲: طیف گسترده $^{13}\text{C NMR}$ ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم..... 105
- شکل ۳: طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم..... ۱۰۵
- شکل ۴: طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ متانول دی فنیل اکسیم..... ۱۰۵
- شکل ۵: طیف گسترده $^{13}\text{C NMR}$ متانول دی فنیل اکسیم..... ۱۰۶
- شکل ۶: طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (۲-) نیوبیم(V)]} دی کلرومتان..... 107
- شکل ۷: طیف $^{93}\text{Nb NMR}$ ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (۲-) نیوبیم(V)]} دی کلرومتان..... 108

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱- آلکواکسیدهای فلزی

آلکواکسیدهای فلزی با فرمول عمومی $[M(OR)_x]_n$ نمایش داده می‌شوند. در این فرمول M نمایانگر فلز با ظرفیت x و R گروه آلکیل یا آریل و n درجه تجمع مولکولی می‌باشد. این ترکیبات را می‌توان مشتقاتی از الکل-ها، ROH ، و یا هیدروکسیدهای فلزی، $M(OH)_x$ ، دانست؛ به این صورت که هیدروژن الکلی به وسیله یک فلز، M ، یا هیدروژن گروه هیدروکسید با آلکیل یا آریل، R ، استخلاف شده است [1].

اتم‌های فلز در آلکواکسیدهای فلزی نه تنها به علت داشتن بار مثبت، بلکه به علت داشتن اربیتال‌های خالی با انرژی مناسب که توانایی گرفتن الکترون را دارند، مستعد حمله نوکلئوفیل می‌باشند [2]. آلکواکسیدهای فلزی در مقایسه با ترکیبات سیلیکونی مشابه، حساسیت بیشتری نسبت به رطوبت داشته و قابلیت هیدرولیز بالاتری

دارند. علت این خاصیت این است که فلزات علاوه بر داشتن خصلت الکترون دوستی بالاتر، دارای فضای کوئوردیناسیون بزرگتری می باشند [3].

۱-۲- تاریخچه

اولین آلکواکسیدهای گزارش شده، مشتقات آلکواکسی عناصری مانند سدیم، پتاسیم، بوران و سیلیکون می- باشند. این آلکواکسیدها در سال ۱۸۴۶ زمانی که لیبیگ^۱ برای نخستین بار فعالیت سدیم و پتاسیم را در اتانول مشاهده نمود، گزارش شد.

تا سال ۱۹۵۰، یعنی بیش از ۱۰۰ سال پس از تهیه اولین ترکیبات آلکواکسیدی، گزارش‌های بسیار پراکنده‌ای از شناسایی آلکواکسیدهای جدید ارائه شده است، به عنوان مثال یکی از مهمترین گزارش‌های موجود در این سال‌ها، تهیه تری آلکواکسیدهای آلومینیوم بوده است که اولین بار توسط ترایب^۲ و گلاستون^۳ در سال ۱۸۸۱ تهیه شده است. آنها از طریق واکنش آلومینیوم فلزی با اتانول، در حضور ید در نقش کاتالیزور اولین تری آلکواکسید آلومینیوم را سنتز کردند. سپس در سال ۱۸۹۳ آلکواکسیدهای آلومینیوم از طریق واکنش ملقمه آلومینیوم با الکل اضافی و تتراکلرید قلع در نقش کاتالیزور تهیه شدند.

مهمترین گام در شیمی آلکواکسیدهای فلزی در سال ۱۹۵۰ توسط بردلی^۴ برداشته شد. کارهای او قسمت اعظم عناصر شیمیایی جدول تناوبی از گروه III تا VIII، همچنین لاتانیدها و اکتینیدها را پوشش داد.

اما از این تاریخ به بعد پیشرفت سریعی در تهیه و شناسایی این دسته از ترکیبات رخ داد، به گونه‌ای که در طی ۶۰ سال اخیر به ویژه در دو دهه گذشته، شیمی آلکواکسیدهای اکثر عناصر به صورت سیستماتیک مورد بررسی

¹Leibig

²Tribe

³Gladston

⁴Bradley

و شناسایی قرار گرفته است [4]. دلیل این توجه، کاربردهای وسیع این ترکیبات در نقش پیش‌ماده در تهیه سرامیک‌های خاص، تهیه اکسیدهای چندتایی و نیز به عنوان کاتالیزور می‌باشد.

۱-۳- خواص آلکواکسیدهای فلزی

۱-۳-۱ معرفی خواص ساختاری و خصوصیات فیزیکی

خصوصیات فیزیکی آلکواکسیدهای فلزی، تا حدود زیادی به اندازه و نوع گروه آلکیل یا آریل، ظرفیت، شعاع اتمی، استوکیومتری و درجه کوئوردیناسیون فلز وابسته است. با توجه به الکترونگاتیویته زیاد اتم اکسیژن (۳/۵ در مقیاس پائولینگ) انتظار می‌رود که پیوند M-OR به مقدار قابل ملاحظه‌ای یونی باشد. بنابراین در آلکواکسیدهای فلزی که الکترونگاتیویته فلز آن‌ها ۱/۵-۱/۳ می‌باشد، پیوندهای فلز - اکسیژن (M-O-R)، باید در حدود ۶۵٪ خاصیت یونی داشته باشد، و این خاصیت در فلزات با الکترونگاتیویته کمتر در حدود ۱/۲ - ۰/۹ به ۸۰٪ می‌رسد. با این وجود، اغلب آلکواکسیدها، حلالیت، و فراریت به نسبت خوبی در حلال‌های آلی متداول دارند و این رفتار ناشی از کاهش قطبیت پیوند فلز- اکسیژن می‌باشد که باعث خصلت کوالانسی در آلکواکسیدهای فلزی می‌دهد.

اما آنچه که منجر به کاهش قطبیت پیوند فلز- اکسیژن می‌شود را می‌توان در سه عامل خلاصه کرد:

(۱) اثر القایی گروه‌های آلکیل بر اتم اکسیژن که با افزایش شاخه‌های گروه آلکیل و یا حضور گروه‌های عاملی الکترون‌دهنده بر روی لیگاند افزایش پیدا می‌کند.

(۲) امکان انجام پیوندهای π برگشتی از اربیتال‌های p اتم اکسیژن به اربیتال‌های خالی d فلزات واسطه آغازین.

۳) تمایل آلکواکسیدهای فلزی در الیگومر شدن از طریق تشکیل پل‌های آلکواکسو که در تمامی آلکواکسیدهای فلزی وجود دارد، مگر اینکه عوامل فضایی و الکترونی مانع آن شود. الگومریزه شدن آلکواکسیدهای فلزی یا همان میزان تجمع این ترکیبات که جهت جبران کمبود الکترون و افزایش عدد کوئوردیناسیون فلز انجام می‌شود، در کنترل چند عامل قرار می‌گیرد که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱) با افزایش کمبود الکترون فلز، تجمع بیشتر می‌شود.

۲) امکان تشکیل پل آلکواکسو با افزایش اندازه اتم فلزی افزایش می‌یابد و در نتیجه میزان تجمع بیشتر می‌شود.

۳) با افزایش ممانعت فضایی استخلاف‌های آلکیل، تجمع مولکولی کاهش پیدا می‌کند [5].

بنابراین تجمع مولکولی در حلال‌های غیرقطبی و فراریت آلکواکسیدهای فلزی، در کل به ماهیت و اندازه اتم فلز مرکزی، اثرات القایی و ممانعت فضایی گروه‌های R بستگی دارد. به این صورت که در گروه، با افزایش اندازه اتمی، تجمع مولکولی افزایش یافته و فراریت کاهش می‌یابد. این در حالی است که با شاخه‌دار شدن گروه R، اثر القایی و ممانعت فضایی آن افزایش یافته و این سبب کاهش تجمع مولکولی و به تبع آن افزایش فراریت می‌گردد. آلکواکسیدهایی که گروه‌های آلکیل کوچک‌تر و کم شاخه‌تری دارند (مانند گروه‌های متیل و اتیل)، ساختارهای دی‌مر، تری‌مر، تترامر،... ایجاد می‌کنند، که ناشی از تمایل گروه آلکواکسید برای پل شدن می‌باشد. بنابراین ممکن است که از طریق دو الکترون ظرفیت اکسیژن، دو و یا سه اتم فلز با یکدیگر ایجاد پیوند می‌کنند.

عاملی که تشکیل پل در آلکواکسیدهای فلزی را امکان‌پذیر می‌نماید، تمایل فلز برای افزایش درجه کوئوردیناسیون خود می‌باشد. در بیشتر آلکواکسیدهای فلزی قدرت پل‌های آلکواکسید به اندازه کافی زیاد است تا از هر مکانیسمی برای توسعه کوئوردیناسیون، یعنی افزایش لیگاند دیگر که شامل یک اتم دهنده است، جلوگیری نماید [6].

اما آنچه که در مورد کاهش قطبیت پیوند فلز – اکسیژن و نیز درجه تجمع مولکولی بیان شد، می‌تواند به گونه‌ای دیگر، در بررسی ساختار آلکواکسیدهای فلزی مورد توجه قرار بگیرد.

ساختار آلکواکسیدهای جور هسته، سال‌ها مورد توجه بوده است و در سال ۱۹۵۸، مدت‌ها قبل از آنکه تکنیک بلورشناسی اشعه X متداول شود، بردلی [7] بر اساس اطلاعات وزن مولکولی، آنتالپی و آنتروپی، یک تئوری ساختاری برای آلکواکسیدهای فلزی پیشنهاد کرد. بر اساس این تئوری، ساختار برگزیده آن است که به فلز اجازه می‌دهد تا به عدد کوئوردیناسیون و ساختار هندسی مناسب برسد، در حالیکه دارای حداقل میزان الیگومر شدن از طریق تشکیل پل‌های آلکواکسو (μ_2 یا μ_3) [8]، باشد و چون عدد کوئوردیناسیون اتم اکسیژن نمی‌تواند بیشتر از چهار باشد، بنابراین می‌توان فرض کرد که درجه الیگومریزه شدن، تنها بر اساس شیمی فضایی اتم فلز مرکزی می‌باشد. بردلی سعی کرد میزان تجمع مولکولی مورد انتظار برای آلکواکسیدهای فلزات و شبه فلزات را در حالت‌های اکسایش، عدد کوئوردیناسیون و ساختارهای هندسی مختلف پیش‌بینی کند. در جدول ۱،۱ به برخی از این نتایج برای نمونه اشاره شده است.

جدول ۱،۱: درجه تجمع مولکولی، ساختار هندسی و عدد کوئوردیناسیون پیشنهادی برای آلکواکسیدهای فلزی [7]

Metal alkoxides $M(OR)_x$	Coordination number of M	Stereochemistry of M	Minimum degree of association
MOR	2	OMO=180°	2
	2	OMO=120°	3
	3	pyramidal	4
$M(OR)_2$	3	Planar one OMO=90°	2
	3	Planar OMO=120°	3
	4	Tetrahedral	3
	4	Planar	4
	6	Octahedral	Initiaite three- dimensional polymer
$M(OR)_3$	4	Tetrahedral	2
	4	Planar	2
	4 and 6	Tetrahedral and Octahedral	4
	6	Octahedral	8
$M(OR)_4$	5	Trigonal bipyramidal	2
	6	Octahedral	3
	8	Cubic	4
$M(OR)_5$	6	Octahedral	2
	8	Cubic	4
$M(OR)_6$	8	Cubic	2

بر این اساس عوامل اصلی که باعث پذیرش یک ساختار نسبت به ساختارهای دیگر می گردند عبارتند از [8]:

(۱) فرمول تجربی $M(OR)_x$

(۲) اندازه و درجه اکسایش اتمهای فلزی

(۳) ممانعت فضایی گروه آلکیل

(۴) آرایش الکترونی فلزات واسطه، منجر به اثرات قابل ملاحظه میدان لیگاند و یا پیوند فلز – فلز می گردد.

با توجه به داده‌های جدول ۱.۱، مشخص می‌گردد که مقادیر تجمع مولکولی پیش‌بینی شده به وسیله تئوری ساده بردلی با مقادیر تجربی مشاهده شده سازگاری دارد.

۱-۳-۲- خصوصیات شیمیایی آلکواکسیدهای فلزی

در آلکواکسیدهای فلزی به علت حضور اتم اکسیژن با الکترون‌گاتیویته زیاد و نیز فلزی که دارای اربیتال‌های خالی با انرژی مناسب است، توانایی پذیرش حمله نوکلئوفیلی وجود دارد و از سویی الکترون‌های آزاد بر روی اکسیژن امکان حمله الکتروفیلی را در آلکواکسیدها فراهم می‌کنند. اثر مشترک این دو پدیده، آلکواکسیدهای فلزی را به ترکیبات بسیار واکنش‌پذیری در میان ترکیبات آلی-فلزی تبدیل می‌کند که به سرعت در رطوبت هوا هیدرولیز می‌شوند و کارکردن با آنها نیاز به دقت زیادی دارد. این ترکیبات با هالیدهای هیدروژن یا آسید هالیدها واکنش داده و تولید هالیدهای فلزی می‌کنند. همچنین به آسانی با پروتون‌های گروه وسیعی از ترکیبات آلی مثل الکل‌ها، گلیکول‌ها، کربوکسیلیک اسیدها، هیدروکسی اسیدها، بتا دی کتون‌ها و آلکانول آمین‌ها که دارای گروه هیدروکسی فعال می‌باشند واکنش داده و با جا به جایی گروه آلکواکسی مطابق واکنش ۱،۱ ترکیب-های جدیدی حاصل می‌شود [9].



در واکنش (۱،۱) HOY شامل ترکیبات آلی با گروه‌های هیدروکسی فعال می‌باشد.

استفاده از گروه‌های عاملی دهنده و دارای ممانعت فضایی در برخی از لیگاندها باعث پایداری آلکواکسیدهای فلزی حتی با جرم مولکولی پایین می‌شود و این پایداری، فراریتی مطلوب و پایداری حرارتی مناسبی را برای آلکواکسید فراهم می‌کند. در ادامه به بررسی تعدادی از واکنشهایی که می‌توانند این شرایط را برای آلکواکسید فراهم کنند می‌پردازیم.

۱-۳-۲-۱ واکنش هیدرولیز

واکنش پذیری بالای آلکواکسیدهای فلزی با آب منجر به هیدرولیز شدن آنها می‌شود [10] در حین فرایند هیدرولیز گروه‌های آلکواکسیدی (OR) با لیگاندهای اکسو (O^{2-}) و یا هیدروکسیل (OH^-) جایگزین می‌شوند. این واکنش‌ها به وسیله چند عامل کنترل می‌شوند که عبارتند از:

۱- طبیعت گروه آلکیل یا آریل

۲- طبیعت حلال

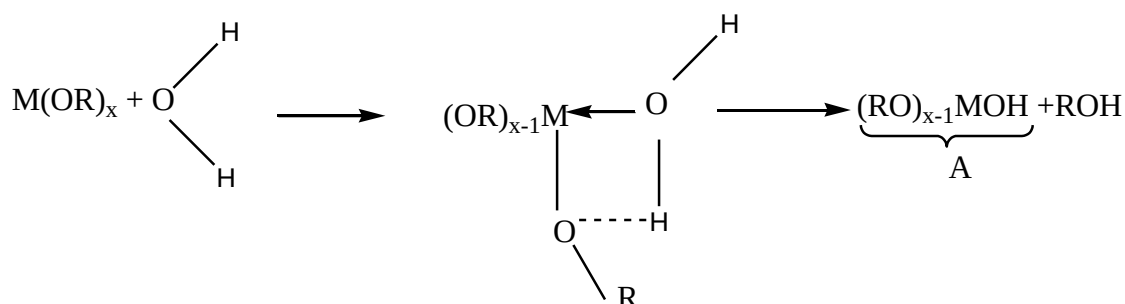
۳- غلظت ترکیبات

۴- نسبت آب به آلکواکسید فلزی

۵- دما

برای واکنش هیدرولیز که منجر به کوئوردینه شدن مولکول آب از طریق اتم اکسیژن می‌شود می‌توان فرایند ساده نوکلئوفیلی را با توجه به واکنش (2.1) در نظر گرفت:

واکنش ۲,۱:

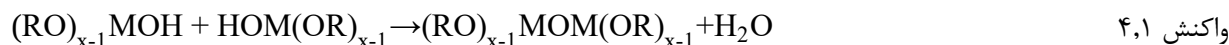


آلکواکسیو هیدرواکسو- فلزها (A) تمایل به واکنش در دو مسیر متفاوت، برای تشکیل مشتقات اکسو- آلکواکسو فلز دارند:

(۱) الکل زدایی :



(۲) آب زدایی:



اغلب این واکنش‌ها تا تشکیل هیدروکسیدهای نهایی (اکسیدهای هیدراته) و گاهی هیدروکسی آلکواکسیدها، پیش می‌روند. مطالعه دقیق‌تر مکانیسم واکنش‌های هیدرولیز توسط بردلی [11-12] انجام گرفته است. او تعداد زیادی از اکسوالکواکسیدهای فلزی را جداسازی کرده و ساختارهای قابل توجیهی برای آنها پیش‌بینی نمود.

واکنش‌های هیدرولیز، به دلیل اهمیت‌شان در تهیه مواد سرامیکی به روش سل- ژل مورد توجه واقع شده‌اند. این روش شامل هیدرولیز کنترل شده آلکواکسیدهای فلزی (یا سایر پیش ماده‌ها) می‌باشد.

۱-۳-۲- واکنش با الکل‌ها

آلکواکسیدهای فلزی (عناصر واسطه ابتدایی، لانتانیدها، اکتینیدها و فلزات گروه اصلی) با الکل‌های نوع اول، دوم و سوم واکنش می‌دهند تا طبق واکنش (۵,۱) به تعادل برسند:



عوامل زیادی روی واکنش تبادل الکل مؤثر می‌باشند که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. حلالیت واکنشگر و محصول در حلال واکنش

۲. ممانعت فضایی لیگاندها و الکل مورد نظر

۳. ΔH° واکنش برای یونیزاسیون الکل

۴. قدرت پیوند آلکواکسیدهای فلزی

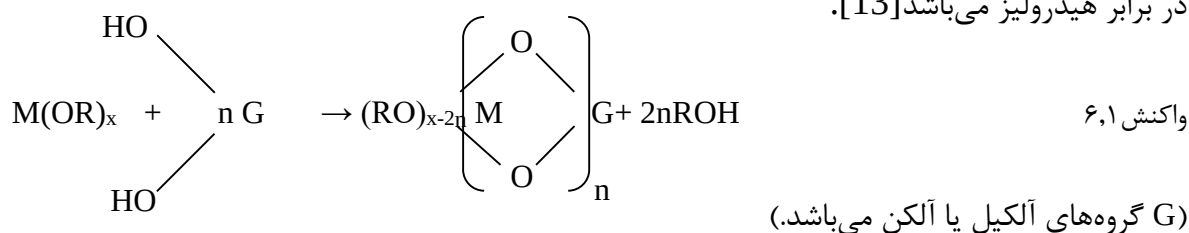
۵. حضور گروه‌های آلکواکسیدی انتهایی که به سهولت قابل جایگزین شدن باشند یا آلکواکسیدهای پل شده که محکم و غیر قابل جایگزین شدن باشند.

۶. الکترون‌دهندگی ترکیباتی که به اکسیژن متصل شده‌اند .

طبق واکنش (۵،۱) تبادل الکل منجر به تولید آلکواکسیدهای فلزی جدید با فرمول عمومی $M(OR)_{x-y}(OR')_y$ می‌شود که این عمل با خارج کردن الکل‌های آزاد شده میسر می‌شود.

۱-۳-۲-۳ - واکنش با گلیکول‌ها

گلیکول‌ها، دی هیدروکسی الکل‌ها هستند که به اندازه کافی فعال بوده و در واکنش با آلکواکسیدهای فلزی شرکت کرده و تشکیل گلیکولاتها و یا مخلوط مشتقات گلیکولات آلکواکسید را می‌دهند. علاقه به مشتقات گلیکولاتها بدلیل تمایل به تشکیل ترکیبات پلیمری در مقایسه با آلکواکسیدهای مشابه و همچنین مقاومت آنها در برابر هیدرولیز می‌باشد [13].



این واکنش گرمازا است و با خارج کردن الکل ایجاد شده، مشتقات گلیکولات حاصل می‌گردد.

۱-۳-۲-۴ - واکنش با بتا دی کتون‌ها و بتاکتواسترها

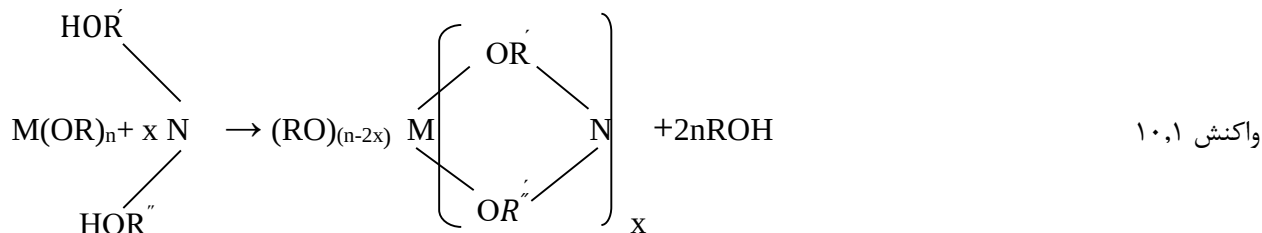
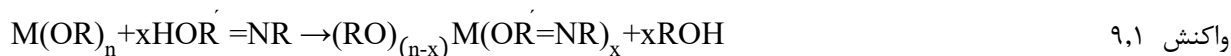
فرم انولی بتادی کتون‌ها یا بتاکتواسترها باعث می‌شود که گروه‌های هیدروکسی آنها فعال شده و براحتی با آلکواکسیدهای فلزی واکنش دهند. این واکنش به صورت واکنش (۷،۱) و (۸،۱) نمایش داده می‌شود [14].





۱-۳-۲-۵- واکنش با بتا کتوآمین‌ها و بازهای شیف

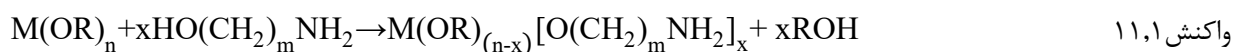
مشابه واکنش‌های دیگر آلکواکسیدهای فلزی که گروه هیدروکسی فعال دارند، بتاکتوآمین‌ها و بازهای شیف نیز با گروه‌های آلکواکسی تعویض شده و ترکیبات جدیدی را تشکیل می‌دهند. بازهای شیف عبارتند از: آنیل‌ها، آزومتین‌ها یا ایمین‌ها که می‌بایست شامل $C=N-$ و گروه‌های عاملی $-OH$, $-SH$ و $-COOH$ در موقعیت ارتو می‌باشند. اتم نیتروژن بتاکتوآمین‌ها یا بازهای شیف به اتم فلزی کوئوردینه شده و بسته به تعداد گروه‌های عاملی و مراکز کوئوردیناسون، این لیگاندها بعنوان دو، سه، چهار و یا چنددندانه شناخته می‌شوند. واکنش عمومی آلکواکسیدهای فلزی با لیگاندهای یک عاملی دودندانه و دو عاملی سه دندانه بصورت زیر می‌باشد [15].



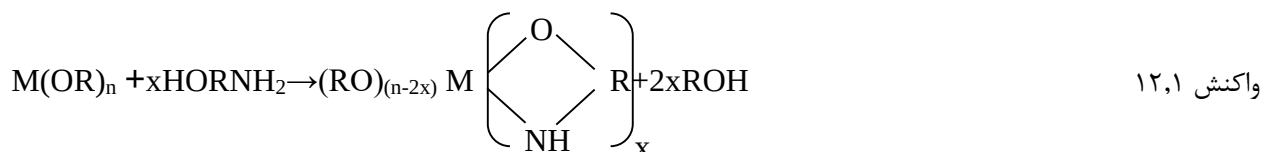
۱-۳-۲-۶- واکنش با آلکانول آمین‌ها

آلکانول آمین‌ها، مشتقات الکل‌ها از آمونیاک با استخلاف یک، دو و یا سه اتم هیدروژن به وسیله گروه‌های $(CRR')_nOH$ می‌باشند که R و R' یک گروه آلکیل و n معمولاً ۲ می‌باشد. بسته به تعداد اتم هیدروژن استخلاف شده در NH_3 با گروه‌های $(CRR')_nOH$ مشتقات مونو، دی و تری آلکانول آمین‌ها شناخته شده‌اند [16-17].

مونوآلکانول آمین‌ها با داشتن اتم هیدروژن فعال روی نیتروژن و گروه هیدروکسل، پتانسیل لیگندهای دو دندانه را دارند. نیتروژن به سرعت می‌تواند پیوند داتیو برقرار کند، اما اسیدیته بالاتر هیدروژن گروه هیدروکسیل آن را فعال‌تر می‌سازد و تشکیل پیوند را سریع‌تر می‌نماید و آمینو آلکوکسیدهای بدست آمده، فرم‌های مختلفی را تشکیل می‌دهند [18]. اتم نیتروژن آلکانول آمین‌ها زمانی که فلزی با الکترون‌خواهی بالا برای نیتروژن وجود داشته باشد یک محصول حلقوی فعال را تشکیل می‌دهد. همچنین تفاوت در عدد الیگومری آمینو آلکوکسیدها مربوط به تمایل دهنده‌گی کیلیت NR_2 در مقایسه با استخلاف‌های الکل‌ها می‌باشد. در واکنش‌های آلکوکسیدها با آلکانول آمین‌ها دو پدیده مشاهده می‌گردد. در برخی از آلکوکسیدهای فلزی که فقط واکنش با گروه‌های هیدروکسیل آلکانول آمین‌ها انجام می‌شود، مشتقات ساده‌ای به صورت واکنش (۱۱،۱) مشاهده می‌گردد [19].



در نوع دیگری از واکنش‌ها هر دو گروه هیدروکسیل و آمین آلکانول آمین‌ها با گروه‌های آلکوکسی در آلکوکسیدهای فلزی جایگزین شده و مشتقات حلقوی را تشکیل می‌دهند.

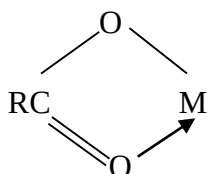


۱-۳-۷- واکنش آلکوکسیدها با اسیدهای آلی و انیدریدها

آلکوکسیدهای فلزی با اسیدهای آلی و انیدریدها نیز واکنش داده، تولید آسیلات‌های فلزی را همراه با استر یا الکل مربوطه طبق واکنش (۱۳،۱) و (۱۴،۱) تولید می‌کنند [20].



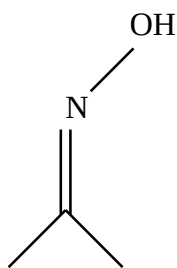
واکنش آلکواکسیدهای فلزی با کربوکسیلیک اسیدها به دلیل تمایل لیگاندهای کربوکسیلات به پیوند با فلز مرکزی به صورت دو دندانه، از لحاظ ترمودینامیکی آسان می‌باشد (شکل ۱.۱).



شکل ۱.۱ : نمایش پیوند لیگاندهای کربوکسیلات با فلز مرکزی

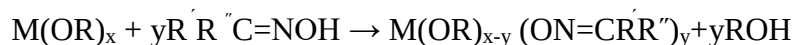
۱-۳-۲-۸- واکنش با اکسیم‌ها

گروه اکسیم شکل (۲،۱) که از مشتقات اکسی ایمین‌ها محسوب می‌شود، دارای خصلت آمفوتری با خواص بازی ضعیف ناشی از نیتروژن و قدرت اسیدی متوسط به خاطر گروه هیدروکسیل می‌باشد. دی اتیل هیدروکسی آمین Et_2NOH باز ضعیف‌تری نسبت به NH_3 و یا NEt_3 می‌باشد که این خود به علت خصلت الکترون کشندگی گروه OH متصل به آن می‌باشد. هر دو این ترکیبات دارای خصلتی مشترک می‌باشند که آن توانایی در کوئوردیناسیون به وسیله اکسیژن تنها و یا اکسیژن و نیتروژن با یکدیگر می‌باشد [21].



شکل ۲،۱ : گروه عاملی اکسیم

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



واکنش ۱، ۱۵

۱-۴ - روش‌های تهیه آلکواکسیدها

اغلب آلکواکسیدهای فلزی نسبت به رطوبت بسیار حساس هستند. بنابراین در هنگام کارکردن و یا سنتز آنها، باید دقت شود تا تمام واکنشگرها، حلال‌ها و حتی اتمسفر واکنشگرها و محصولات خشک باشد. روش سنتز هر نوع آلکواکسید فلزی یا شبه فلزی، بستگی به الکترونگاتیویته فلز مرکزی دارد.

فلزات با الکتروپوزیتیویته بالا و ظرفیت حداکثر ۳ (فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و لانتانیدها)، به راحتی با الکل‌ها واکنش داده و با آزاد کردن هیدروژن، آلکواکسید فلزی مورد نظر را تشکیل می‌دهند.

برای سنتز موفقیت آمیز آلکواکسیدهای فلزات با الکتروپوزیتیویته کم (مانند منیزیم و آلومینیوم) یک کاتالیزور (I_2 یا $HgCl_2$) مورد نیاز می‌باشد.

روش الکتروشیمیایی، روش دیگری برای تهیه آلکواکسیدهای فلزی است. در این روش با حل شدن آن‌دی فلزات ($Pb, Cu, Ni, Co, Fe, Ta, Nb, Zr, Ti, Y, Sc$) و حتی شبه فلزات (Si, Ge) در الکل خشک و در حضور یک الکترولیت رسانا (مانند تترا بوتیل آمونیوم برمید)، آلکواکسید تهیه می‌شود (بخش ۱-۴-۷).

برای سنتز آلکواکسیدهای شبه فلزی (B, Si) روش بکار رفته شامل واکنش هالید کوالانسی آنها (اغلب کلرید) با الکل مناسب است. زمانیکه فلز، الکتروپوزیتیویته بالایی دارد، جانشینی کلرید بوسیله گروه آلکواکسید بطور کامل انجام نمی‌گیرد. در چنین مواردی، به استثنای فلزات بسیار الکتروپوزیتو گروه اول، با استفاده از یک باز مثل آمونیاک، پیریدین یا آلکواکسید فلزات قلیایی، می‌توان استخلاف را کامل کرد (بخش ۱-۴-۲).

روش عمومی دیگر، بخصوص در مورد عناصر الکترونگاتیو، شامل استری کردن اکسی اسیدها یا اکسیدهای آنها با الکلها و خارج کردن پیوسته آب تولید شده در واکنش است (بخش ۱-۴-۳).

علاوه بر روشهای فوق، واکنش الکولیز یا تبادل استری آلکواکسیدهای فلزی، بطور گسترده، برای تهیه مشتقات آلکواکسیدی جورهسته یا ناجورهسته فلزات کاربرد دارد (بخش ۱-۴-۵).

از سال ۱۹۶۰، واکنش جانشینی دی آلکیل آمیدها با الکلها، یک روش مناسب برای سنتز آلکواکسیدهای جورهسته بسیاری از فلزات، بخصوص با ظرفیت پائین بوده است (بخش ۱-۴-۶).

۱-۴-۱ واکنش فلزات با الکلها

سهولت واکنش مستقیم فلز با یک الکل به الکتروپوزیتیویته فلز و شاخه دار شدن الکل بستگی دارد. فلزات قلیایی بسیار الکتروپوزیتیو، به شدت با الکلها واکنش می دهند و جانشین گروه هیدروکسیل می گردند. سرعت این واکنش با افزایش عدد اتمی فلز قلیایی، افزایش می یابد که این مسأله با کاهش پتانسیل یونیزاسیون این فلزات ارتباط دارد.

سرعت این واکنش در کنترل تعداد شاخه های گروه آلکیل می باشد به گونه ای که با افزایش تعداد شاخه ها سرعت این واکنش کم می شود و از طرفی عناصری که الکتروپوزیتیویته کمتری نسبت به فلزات قلیایی دارند (مثل فلزات قلیایی خاکی) حتی با الکل های کم حجم هم به کندی واکنش داده و احتیاج به یک کاتالیزگر مانند I_2 یا $HgCl_2$ دارند.

۱-۴-۲- واکنش هالیدهای فلزی با الکلها

بسیاری از روش‌های سنتزی متداول برای تولید آلکواکسیدهای فلزی، شامل استخلاف هالیدهای یک هالید فلزی بوسیله گروه‌های آلکواکسو می‌باشد.

هالیدهای فلزات قلیایی خاکی، لانتانیدها، اکتینیدها و عناصر واسطه ردیف 3d (Mn, Fe, Co, Ni) در واکنش با الکلها، تولید محصولات افزایشی می‌کنند. به غیر از هالیدهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی (Ca, Sr, Ba)، همه کلریدها در حضور یک باز مناسب، متحمل واکنش الکولیز شده و تولید آلکواکسید جور هسته و یا مشتقات کلرید-آلکواکسید می‌نماید.

۱-۴-۳- واکنش هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی با الکلها

هیدروکسید و اکسیدهای غیرفلزی به عنوان اکسی‌اسیدها رفتار کرده و در واکنش با الکلها تولید آب و آلکواکسید (واکنش‌های ۱۶،۱ و ۱۷،۱) می‌کنند [22].



به دلیل طبیعت برگشت‌پذیر واکنش‌های فوق و حساسیت اکثر آلکواکسیدهای فلزی به هیدرولیز، خارج‌سازی پیوسته آب ایجاد شده در واکنش به منظور فراهم کردن راندمان بالای محصول آلکواکسید نهایی ضروری است. به این منظور از حلال‌های آلی جهت تشکیل آزنوتروپ دوتایی با آب استفاده می‌گردد.

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

یکی از ویژگی‌های بارز آلکواکسیدهای فلزی و شبه فلزی، توانایی آنها در تبادل گروه آلکواکسو با الکل‌هاست. از این توانایی، بطور گسترده برای تهیه آلکواکسیدهای جدید و جور هسته و ناجور هسته عناصر ردیف های S,P,d,f بهره گرفته شده است.



اگر نقطه جوش الکل ROH بالاتر از ROH باشد، با خارج کردن ROH به روش تقطیر جزء به جزء، براحتی می‌توان ترکیب را بدست آورد.

سه عامل بر میزان جانشینی در واکنش‌های الکولیز مؤثرند:

۱. ممانعت فضایی گروه‌های آلکواکسی (OR یا OR')
۲. انرژی نسبی پیوند O-H الکل‌های اولیه و محصول
۳. قدرت نسبی پیوندهای فلز-آلکواکسو در آلکواکسیدهای اولیه و محصول.

حال به بررسی شرایط عمومی حاکم بر واکنش تبادل الکل می‌پردازیم:

۱. تبادل‌پذیری گروه‌های آلکواکسی متفاوت

اغلب سهولت تبادل گروه‌های آلکواکسی از نوع سوم به اول، افزایش می‌یابد. مهر و ترا و ورما [23]، سعی کردند، پیشرفت چنین تعادلی را در مورد آلکواکسیدهای تیتانیم مشخص کنند و در نهایت ترتیب زیر برای خاصیت تبادل‌پذیری گروه‌های آلکواکسو در واکنش‌های الکولیز، گزارش شده است:



واکنش الکولیز از یک آلکواکسید، با شاخه‌های زیاد به یک آلکواکسید کم شاخه، آسان‌تر می‌شود. حتی اگر محصول از آلکواکسید اولیه تجمع بیشتری داشته باشد.

۲. عوامل فضایی

با توجه به پیوند فلز-اکسیژن (با قدرت پیوند 100-110 Kcal/mol)، سرعت بالای واکنش الکولیز جالب می‌باشد [24-25].

ارییتال d خالی در اغلب فلزات، امکان یک مرحله آغازین آسان را در حمله نوکلئوفیلی (SN_2) مولکول الکل روی فلز آلکواکسید فراهم می‌کند و بدین ترتیب انرژی فعالسازی کم، برای جابجایی الکل در یک حد واسط چهار عضوی، منطقی به نظر می‌رسد. روشن است که چنین واکنشی نسبت به عوامل فضایی حساس می‌باشد.

۳. خارج نمودن محصول فرارتر

حتی در مواردی که واکنش‌ها به نسبت کند هستند، اگر الکل تولید شده در واکنش بطور مداوم خارج گردد، می‌توان واکنش را به سمت کامل شدن پیش برد.

۴. جداسازی در حضور یک حلال بی‌اثر

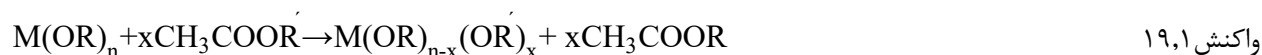
برای تکمیل یک واکنش الکولیز، به یک الکل وارد شونده با نقطه جوش بالاتر احتیاج است، تا بتوان الکل خارج شده با نقطه جوش کمتر را از محیط خارج کرد. اما با استفاده از یک حلال (مثل بنزن) که نقطه جوش آن بالاتر از الکل‌های اولیه و محصول می‌باشد، می‌توان این مشکل را تا حدودی برطرف کرد [26-27].

۵. حلالیت

فاکتور حلالیت در سنتز آلکواکسیدهای فلزی مهم می‌باشد. برای مثال در سنتز اتواکسید یا ایزوپروپواکسید تیتانیم، در هنگام مخلوط شدن در متانول، واکنش سریعی که همراه با جدا شدن متواکسید نامحلول می‌باشد، انجام می‌گیرد [23]. بنابراین در مواردی که محصولات نامحلول بدست می‌آیند به مرحله جداسازی نیازی نیست.

۱-۴-۵- واکنش تبادل استر آلکواکسیدهای فلزی (ترانس استریفیکاسیون)

در سال ۱۹۳۸، بیکر^۱، روشی برای سنتز آلکواکسیدهای آلومینیوم از واکنش ایزوپروپواکسید آلومینیوم با استرهای آلی پیشنهاد کرد که به نام واکنش تبادل استری مصطلح گردید. در این روش گروه آلکواکسی یک استر آلی با گروه آلکواکسی یک آلکواکسید فلزی، مبادله می‌شود، که در نهایت مشتق جدیدی از آلکواکسید فلزی بدست می‌آید و به منظور افزایش بازده، باید استر ایجاد شده خارج گردد [28].



مزایای این روش نسبت به روش الکولیز عبارتند از:

الف) مشتقات ترشری بوتوکسید عناصر را می‌توان به راحتی از مشتق ایزوپروپواکسید آنها تهیه کرد، زیرا برخلاف تفاوت اندک نقاط جوش دو الکل ($\approx 0/2^\circ C$) تفاوت قابل توجهی در نقاط جوش استرهای آلی آنها ($\approx 9^\circ C$) وجود دارد که جداسازی استر فعال را آسان تر می‌نماید.

ب) استرها در بسیاری از موارد از الکل‌های مشابه‌شان پایدارترند، زیرا گاهی اوقات الکل‌ها اکسید شده و یا دچار خود تراکمی می‌شوند.

ج) به نظر می‌رسد این روش، حساسیت کمتری نسبت به ممانعت فضایی دارد و به همین علت ترشری بوتواکسیدها به راحتی تهیه می‌گردند.

¹ Baker

این روش توسط مهرترو^۱ و همکارانش، برای تهیه ترشیوآلکواکسیدهای تعدادی از عناصر مثل آلومینیوم، گالیم، آهن، وانادیم، تیتانیم، زیرکونیم، هافنیم، نیوبیوم، تانتالیم و لانتانیدها بکار برده شده است [5].

۱-۴-۶- واکنش دی آلکیل آمیدهای فلزی با الکلها

جهت تهیه آلکواکسیدهایی که فلز مرکزی تمایل بیشتری برای جذب اکسیژن نسبت به نیتروژن دارند از این روش استفاده می‌شود.



از مزایای این روش، فراریت زیاد دی آلکیل آمین‌هاست که می‌توان آنها را به راحتی از محیط خارج نمود. این روش برای تهیه مشتقات آلکواکسیدی عناصری همچون تیتانیم، زیرکونیم، کروم، وانادیم، نیوبیوم، تانتالیم و تنگستن بکار رفته است [29].

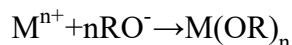
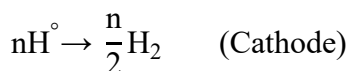
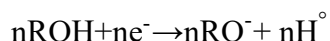
اگرچه این روش برای تهیه آلکواکسیدهای فلزی مناسب است، اما محدودیت‌هایی نیز دارد [30]. برای مثال، سنتز دی آلکیل آمید فلزات، یک فرایند طولانی است. همچنین استفاده از این ترکیبات، به علت تمایل زیاد آن به هیدرولیز، احتیاج به دقت فراوان دارد.

۱-۴-۷- روش الکتروشیمیایی

در این روش فرایند کلی، واکنش‌های یونیزاسیون الکترودی الکلها و فلزات پلاریزه شده (polarized) در آند در حضور یک افزودنی هدایتگر الکترون است که به صورت زیر خلاصه می‌گردد [31]:

واکنش ۱، ۲۱

¹ Mehrotra

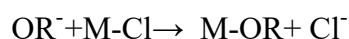


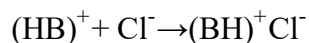
که M در اینجا فلز می‌باشد که در آند قرار گرفته است و ROH الکل مناسب برای واکنش جهت تهیه آلکواکسید فلزی مورد نظر می‌باشد. این روش برای تبدیل مستقیم یک فلز با الکتروپوزیتیویته کم به آلکواکسید مربوطه مناسب است. علاوه بر ساده بودن روش و بازده بالا در این واکنش، عدم نیاز به خالص‌سازی ترکیب، یکی از بزرگترین مزایای این روش می‌باشد، زیرا محصول جانبی در این واکنش فقط گاز هیدروژن می‌باشد.

تهیه آلکواکسیدهای Sn, Ge, Cu, W, Mo, Ta, Nb, Zr, Ti و Y با این روش با موفقیت انجام شده است. در مورد فلز آلومینیوم نیز برای الکل‌های (MeOH, EtOH, PrⁿOH, BuⁿOH) انجام پذیرفته است [32-33].

۱-۴-۸- واکنش کلریدهای فلزی یا نیترات‌های دوتایی با الکل‌ها در حضور یک باز

بر اساس مشاهدات اولیه [5-6-58] مشخص گردیده است که به جز چند هالید فلزی و شبه فلزی، اغلب آنها، حتی در شرایط رفلاکس نیز به ندرت یا به مقدار کم، حلال‌کافت می‌شوند. بدین ترتیب برای تهیه آلکواکسیدهای جوهرسته فلزی، استفاده از یک باز مانند آمونیاک، پیریدین، تری‌آکیل‌آمین و یا آلکواکسیدهای فلزات قلیایی، لازم می‌باشد. آلکواکسیدهای فلزی با یونیزاسیون مستقیم، آنیون تولید می‌کنند، در حالیکه بازها (B:) غلظت آنیون آلکواکسید را بر اساس معادله ۲۱،۱ زیر، افزایش می‌دهند.





۱-۴-۸-۱- روش آمونیاک

افزایش یک باز، بخصوص آمونیاک، به مخلوط یک هالید فلزی و الکلی، روش مناسبی برای سنتز محدوده گسترده‌ای از آلکواکسیدهای فلزی و شبه فلزی است. این روش، با موفقیت برای سنتز تعداد زیادی از فلزات اصلی و واسطه بکار برده شده است [34].

آمونیاک به دلایل زیر از سایر بازها مناسب‌تر است:

- ۱) با عبور آمونیاک خشک از مخلوط واکنش یک کلرید فلزی و الکلی، گرمایی تولید می‌شود که ناشی از خنثی شدن HCl بوسیله آمونیاک است و سرد شدن مخلوط واکنش شاخصی از تکمیل واکنش است.
- ۲) NH_4Cl رسوب کرده را به راحتی می‌توان صاف کرد.
- ۳) آمونیاک اضافه را می‌توان به راحتی با تبخیر خارج نمود.

با توجه به حساسیت اغلب آلکواکسیدهای فلزی به هیدرولیز شدن، برای موفقیت در تهیه این ترکیبات به روش آمونیاک، وجود شرایط کاملاً خشک و بدون آب، ضروری است. علاوه بر خشک بودن تمام واکنشگرها و حلال‌ها، آمونیاک گازی نیز باید با عبور از اکسید کلسیم، به دقت خشک گردد و سپس از محلول یک آلکواکسید فلزی مثل ایزوپروپوکسید آلومینیوم در بنزن، عبور داده شود.

۱-۴-۸-۲- روش آلکواکسید سدیم (یا پتاسیم)

اگرچه روش آمونیاک برای تهیه بسیاری از آلکواکسیدهای فلزی کارایی دارد، در موارد خاصی مثل تهیه آلکواکسیدهای قلع مناسب نیست، زیرا محصولات تولید شده همراه با ناخالصی خواهد بود. در این مورد روش

استفاده از هالیدهای فلزی و آلکواکسیدهای سدیم (پتاسیم) در حضور الکل اضافه و یک حلال هیدروکربن (مثل بنزن) مناسب می‌باشد. این روش به عنوان انتقال فلز^۱، یک روش سنتز مناسب برای تهیه گستره وسیعی از کمپلکس‌های آلکواکسیدی فلزات ردیف p یا d شناخته شده است.

۱-۴-۸-۳- روش آلکواکسید لیتیم

اگرچه آمونیاک و آلکواکسیدهای سدیم (یا پتاسیم) پروتون پذیرنده‌های خوبی در تهیه آلکواکسیدهای فلزی هستند، اما این روش برای سنتز آلکواکسیدهای فلزی نامحلول مناسب نیست. زیرا جداسازی آنها از رسوب هالیدهای آمونیاک یا فلز قلیایی مشکل می‌باشد. گیلمان^۲ و همکارانش [35]، روش جدیدی برای تهیه تترامتواکسید اورانیم نامحلول ارائه دادند که در آن، تتراکلرید اورانیم در متانول، با متواکسید لیتیم واکنش داده می‌شود. از مزایای این روش محلول بودن کلرید لیتیم در متانول است که جداسازی متواکسید نامحلول را تسهیل می‌کند. این روش، بعدها برای تهیه متواکسیدهای برلیم، لانتانیم، اورانیم، نپتونیم، وانادیم، آهن و مس بکاربرده شد [5].

۱-۵- کاربردهای آلکواکسیدهای فلزی

کاربرد آلکواکسیدهای فلزی به فعالیت شیمیایی، فراریت و حلالیت آنها در حلال‌های آلی بستگی دارد. این ترکیبات کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف از جمله به عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های آلی، به عنوان پیش‌ماده برای تهیه لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی، مواد سرامیکی و یا شیشه‌ای دارند. فعالیت شیمیایی آلکواکسیدهای فلزی در کاربردهای کاتالیزوری آنها آشکار می‌گردد. فراریت و حلالیت این ترکیبات، بخصوص در

¹ transmetallation

² Gilman

حلال‌های آلی، استفاده از آنها را به عنوان پیش‌ماده جهت انباشت اکسیدهای فلزی خالص، با تکنیک انباشت بخارات شیمیایی ترکیبات فلزی آلی (MOCVD) و یا فرایند سل-ژل جذاب‌تر می‌سازد. آلکواکسیدهای فلزی به صورت هموژن در واکنش‌های بسیاری مثل پلیمریزاسیون آلکن‌ها و آلکین‌ها، اکسایش نامتقارن الکل‌های آللیک، آلکیل‌سیون آروماتیک‌ها و اکسایش ترکیبات آلی گوگرددار، به عنوان کاتالیزور استفاده شده‌اند و در غالب موارد بسیار گزینشی عمل می‌نمایند[36].

۱-۵-۱- لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی

۱-۵-۱-۱- انباشت اکسیدهای فلزی با روش انباشت بخارات شیمیایی ترکیبات فلزی آلی (MOCVD)^۱

در سال‌های اخیر، استفاده از لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی در صنایع الکترونیک، گسترش یافته است. این کاربردها شامل، نارساها، مواد با ثابت دی‌الکتریک بالا، ترکیبات پیزوالکتریک، مواد اپتیکی غیر خطی، ابررساناها و یون رساناهای سریع می‌باشد[37]. استفاده از آلکواکسیدهای فلزی فرار به عنوان پیش‌ماده برای تکنیک MOCVD کاربردهای گسترده‌ای یافته است. یکی از مزایای این روش، سرعت انباشت بر سطح زیر لایه در دمای تا حدی پایین می‌باشد. آلکواکسیدهای فلزی به دلیل فراریت بالا و تجزیه حرارتی آسان به اکسیدهای فلزی خالص، به صورت گسترده‌ای در تکنیک MOCVD استفاده می‌شوند[38]. علیرغم فراریت خوب برخی از آنها و تمایل آنها به تجزیه به حالت اکسیدی، استفاده از این پیش‌ماده در تکنیک CVD به علت غیرقابل دسترس بودن از نظر تجارتي، عدم شناخت واضح مسیر تجزیه آنها و مشکلات مربوط به هیدرولیز آنها هنگام کار، با محدودیت همراه می‌باشد و استفاده از آلکواکسیدها جهت تهیه اکسیدهای فلزی خالص با فرایند سل-ژل ترجیح داده می‌شود.

¹ Metalorganic chemical vapour diposition

۱-۵-۲- پو شانندن افشانه‌ای و تبخیر سریع محلول‌های آلکواکسیدهای فلزی

این تکنیک از تجزیه حرارتی یک محلول آلکواکسید فلزی برای تهیه لایه‌های نازک اکسیدی بر روی زیر لایه با انباشت لایه‌ها استفاده می‌شود. آلکواکسیدهای فلزی که ممکن است به لحاظ فراریت چندان مناسب نباشند، با انتخاب مناسب گروه R می‌توانند در حلال‌های آلی فرار، حل شوند. این روش بخصوص برای انباشت یک اکسید فلزی مرکب، مفید می‌باشد زیرا نسبت استوکیومتری با غلظت اولیه هر ترکیب آلکواکسید فلزی تعیین می‌گردد. گزارش‌های متعددی در مورد کاربردهای این تکنیک جهت تهیه پوشش‌های تک لایه یا چند لایه اکسید فلزات برای عناصر مختلف وجود دارد [39].

۱-۵-۲- سرامیک‌ها و شیشه‌ها

آلکواکسیدهای فلزی به عنوان پیش‌ماده‌های مولکولی برای تهیه سرامیک‌های پیشرفته، بخصوص شیشه‌ها، در فرایند سل-ژل استفاده می‌شوند. این روش، شامل هیدرولیز آلکواکسید فلزی در یک حلال مناسب (قابل مخلوط شدن با آب) برای تشکیل یک ژل می‌باشد که در نهایت حلال آن خارج شده و ذرات اکسید فلز بوجود می‌آیند. این ذرات می‌توانند فشرده و سپس حرارت داده شود و تبدیل به سرامیک یا شیشه شوند. اکثر آلکواکسیدهای فلزی فوق العاده سریع هیدرولیز می‌شوند بنابراین از افزودنی‌های آلی برای کنترل سرعت هیدرولیز استفاده می‌گردد. این افزودنی‌ها اغلب پلی‌الها، کربوکسیلیک اسیدها و بتادی‌کتونها می‌باشند.

فرایند سل-ژل برای آلکواکسیدهای فلزی غیرفرار که نمی‌توانند در روش MOCVD استفاده شوند و نیز برای تهیه اکسیدهای فلزی مرکب که کنترل استوکیومتری مهم است بسیار مناسب می‌باشد [40-41].

برتری فرایند سل-ژل بر روش متداول حرارت‌دهی مخلوط اکسیدها یا هیدروکسیدهای فلزی، استفاده از پیش ماده‌های مایع و گذر از یک مرحله محلول است. بدین ترتیب خالص‌سازی پیش‌ماده ساده‌تر شده و اختلاط فلزات در حد مولکولی امکان‌پذیر می‌گردد. اینها مواردی هستند که با استفاده از اکسیدها یا هیدروکسیدهای معدنی و

اختلاط مکانیکی هرگز قابل دستیابی نیستند، بنابراین محصول این فرایند بسیار خالص و یکنواخت بوده و دمای تشکیل اکسیدهای فلزی، از این روش بسیار کمتر از روش‌های رایج می‌باشد.

استفاده از آلکواکسیدهای فلزی در فرایند سل - ژل به سال ۱۸۴۶ یعنی همزمان با تهیه اولین ترکیب آلکواکسیدی باز می‌گردد. در آن زمان ابلیمن^۱ مشاهده کرد که تتراتیل ارتوسیلیکات سنتزی او یا همان تتراتواکسی سیلان به مرور زمان و به آرامی با رطوبت هوا واکنش داده و جامد شیشه‌ای را بدست می‌دهد که بعدها برای تهیه شیشه‌های خاص مورد استفاده قرار گرفت. در حال حاضر محصولات مختلفی مثل قطعات پوشش داده شده، پودرهای نانو، الیاف، اکسیدهای فلزی ساده (Ta_2O_5 , MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5) و مرکب (پروسکیت‌ها و اسپینل‌ها)، سرامیک‌های متخلخل، ابررساناها، عدسی‌ها، کاتالیزورها، دی-الکترونیک‌های جامد، سرامیک‌های فروالکترونیک و پیزوالکترونیک (BaTiO_3 , LiTaO_3 , LiNbO_3 , PbTiO_3)، سرامیک‌های اپتیکی و..... همگی حاصل این فرایند می‌باشند [42].

۱-۵-۳- آلکواکسیدهای فلزی به عنوان کاتالیزور

آلکواکسیدهای فلزی به طور گسترده‌ای در واکنش‌های هموزن، بعنوان کاتالیزگر استفاده می‌شوند که در بسیاری از موارد واکنش‌ها بصورت فضاویژه پیشرفت می‌کنند. کاربردهای کاتالیزگری آلکواکسیدها در پلی-مریزاسیون آلکن‌ها و آلکین‌ها، اپوکسیدهای نامتقارن الکل‌های آلیلیک و سولفواکسیداسیون ترکیبات آلی گوگرددار، گزارش شده است [43].

¹ Ebelmen

۱-۶-آلکواکسیدهای نیوبیوم

۱-۶-۱-تجمع مولکولی و فراریت

از میان پنتا آلکواکسیدهای نیوبیوم، پنتا متواکسید نیوبیوم یک جامد کریستالی سفید رنگ، با نقطه ذوب 60°C است اما دیگر آلکواکسیدهای نیوبیوم مایع و به رنگ زرد روشن با فشار بخار مناسبی هستند که می‌توان آنها را در فشار $1\text{mmHg} - 0.5$ تقطیر کرد. جدول (۲،۱) وابستگی نقطه جوش آلکواکسیدهای نیوبیوم را به گروه‌های الکلی نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در الکل‌های زنجیره‌ای، با افزایش طول زنجیر، فشار بخار آلکواکسیدهای نیوبیوم کاهش یافته و به دنبال آن نقطه جوش افزایش می‌یابد. این در حالی است که تجمع مولکولی در این حالت چندان دستخوش تغییر نمی‌شود.

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

R	B.P.($^{\circ}\text{C/mmHg}$)	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_2CH	60-70/0.1	1/00
Me_3C	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

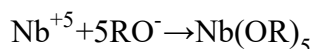
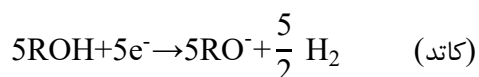
اما با شاخه‌دار شدن الکل‌ها، درجه تجمع مولکولی یکباره کاهش یافته و این پدیده، افزایش فشار بخار و کاهش نقطه جوش آلکواکسیدهای نیوبیوم را در پی دارد. البته قابل توجه است که اگر افزایش شاخه‌ها روی کربن متصل به اکسیژن باشد این پدیده با شدت بیشتری مشاهده می‌شود و با دور شدن از کربن متصل به اکسیژن، از شدت این پدیده به سرعت کاسته می‌شود [44].

۱-۶-۲- روش‌های مختلف سنتز آلکوکسیدهای نیوبیوم

با توجه به مطالب مورد بحث در بخش ۴،۱، در اینجا به برخی از روش‌های مورد استفاده در سنتز آلکواکسیدهای نیوبیوم می‌پردازیم.

۱-۶-۲-۱- روش الکتروشیمیایی

در این روش، در حضور یک الکترولیت، واکنش یونیزاسیون الکل در کاتد و فلز قطبی شده در آن انجام می‌شود و به دنبال آن از برهم‌کنش گونه‌های حدواسط تولید شده، فرآورده پایانی تشکیل می‌شود [45].



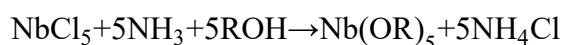
از این روش برای تهیه تجارتي آلکواکسیدهای نیوبیوم نیز استفاده شده است.

۱-۶-۲-۲- روش آلکواکسید سدیم (پتاسیم)

این روش برای تهیه آلکواکسیدهای خوشه‌ای شش هسته‌ای نیوبیوم مثل $[Nb_6X_{12}](OMe)_2 \cdot 4MeOH$ (X=Cl, Br)، بکار برده شده است [46].

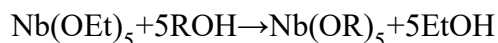
۱-۶-۲-۳- واکنش کلرید نیوبیوم با الکل در حضور یک باز مناسب

آلکواکسیدهای $Nb(OR)_5$ که گروه R در آنها Me, Et, n-Pr, n-Bu, n-pentyl می‌باشند از واکنش پنتا کلرید نیوبیوم با الکل‌های مناسب در حضور آمونیاک خشک تهیه می‌گردند [44].



۱-۶-۲-۴- واکنش تبادل الکل (الکولیز) آلکواکسیدهای نیوبیوم

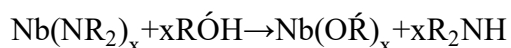
این روش از متداول‌ترین روش‌های تهیه آلکواکسیدهای نیوبیوم از ماده اولیه پنتاآکسید نیوبیوم می‌باشد [44].



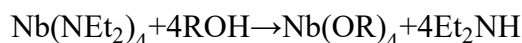
R=n-Bu, n-pentyl, 2-methoxyethyl

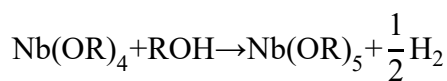
۱-۶-۲-۵- واکنش دی آلکیل آمید نیوبیوم با الکل

پنتاآلکواکسیدهای نیوبیوم به این روش مطابق واکنش زیر قابل تهیه هستند: [47]



جالب اینکه $Nb(NEt_2)_4$ نیز با الکل‌ها واکنش داده و $Nb(OR)_4$ را تولید می‌کند که حتی با وجود ممانعت از ورود اکسیژن و در دمای $0^\circ C$ ، بلافاصله به صورت واکنش زیر به $Nb(OR)_5$ اکسید می‌شود:

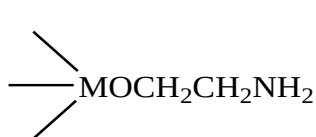




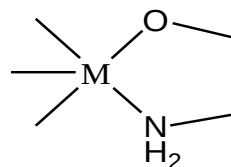
۱-۶-۳- کمپلکس‌های آلکواکسیدهای نیوبیوم با لیگاندهای کیلیت‌ساز

ماهیت تجمع‌پذیری آلکواکسیدهای فلزی را می‌توان بر اساس تمایل اتم مرکزی در رسیدن به عدد کوئوردیناسیون بالاتر توضیح داد. با استفاده از لیگاندهای کیلیت‌ساز می‌توان با اشغال موقعیت‌های کوئوردیناسیون، مانع از افزایش تجمع مولکولی در آلکواکسیدهای فلزی گردید. در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای برای تهیه چنین کمپلکس‌هایی از آلکواکسیدهای فلزی انجام گرفته است چرا که با استفاده از لیگاندهای کیلیت‌ساز به طور نسبی مقاومت آلکواکسیدهای فلزی در برابر هیدرولیز افزایش یافته و مطالعه آنها نیز به دلیل افزایش احتمال تهیه تک بلور آسان‌تر می‌گردد [48].

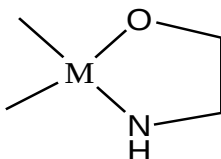
کمپلکس‌های آمینوآلکواکسید در فرآیند سل-ژل، به عنوان اصلاح‌کننده نقش مهمی دارند و از این‌رو بررسی ویژگی‌های آنها از اهمیت به سزایی برخوردار است. آمینوالکل‌ها با اتم‌های هیدروژن فعال روی اتم‌های نیتروژن و اکسیژن در هر دو انتهای مولکول، لیگاندهای کیلیت‌ساز مناسبی برای تهیه کمپلکس از آلکواکسیدهای فلزی هستند. با اینکه انتظار می‌رود نیتروژن آسان‌تر جفت الکترون غیر پیوندی خود را بصورت داتیو در اختیار فلز قرار دهد، اما گروه هیدروکسیل، به سبب اسیدیته بالاتر، بسیار فعال‌تر عمل می‌نماید و گونه (A) بدست می‌آید. ممکن است این گونه غیرکیلیت به یک گونه کیلیت شده از نوع (B) تبدیل شود. در صورت تشکیل کیلیت، پروتون‌های آمین فعال شده و ممکن است در شرایط مناسب کمپلکس‌های تک هسته‌ای (C)، دوهسته‌ای (D) و یا چند هسته‌ای بوجود آیند (شکل ۳، ۱).



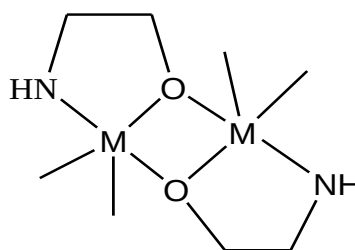
(A)



(B)



(C)



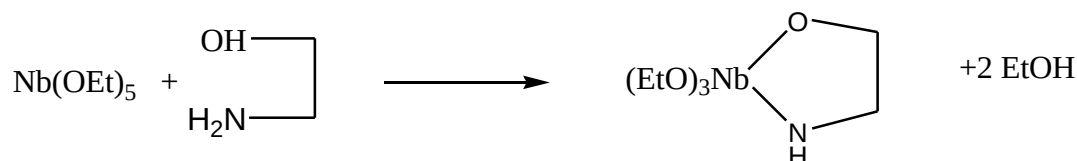
(D)

شکل ۳،۱: برخی از کمپلکس‌های آمینو آلکواکسیدهای فلزی

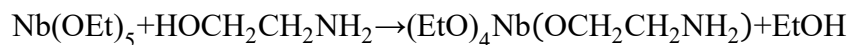
در واکنش آمینوآلکل‌ها با آلکواکسیدهای فلزی، در الگوی واکنش‌پذیری و ماهیت فرآورده‌های پایانی، تنوع گسترده‌ای وجود دارد. برای مثال، در واکنش با آلکواکسیدهای تیتانیم تنها گروه هیدروکسیل آمینوآلکل فعال است. در حالیکه در مورد نیوبیوم هر دو گروه هیدروکسیل و آمین، در واکنش‌های جانشینی، شرکت دارند و فرآورده‌های دارای کی‌لیت را تولید می‌کنند.

واکنش‌های پنتاآکسید نیوبیوم با مونو، دی و تری اتانول آمین در بنزن مورد مطالعه قرار گرفته است. واکنش $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ با یک مول مونو اتانول آمین، در شرایط رفلاکس، دو مول اتانول آزاد کرده و طبق واکنش (۲۳،۱) کمپلکس زیر را تولید می‌کند:

واکنش ۲۳،۱

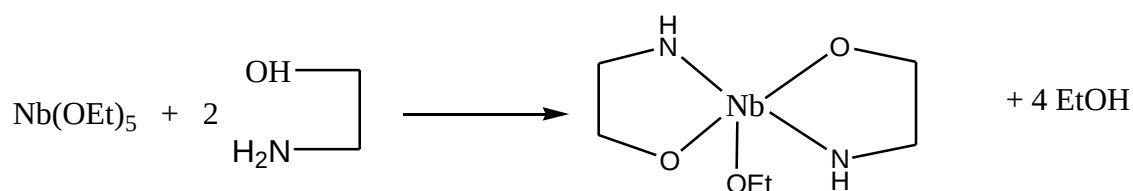


اما زمانی که واکنش (۲۳،۱) در دمای اتاق و با نسبت مولی برابر انجام گیرد، محصول به صورت زیر است:

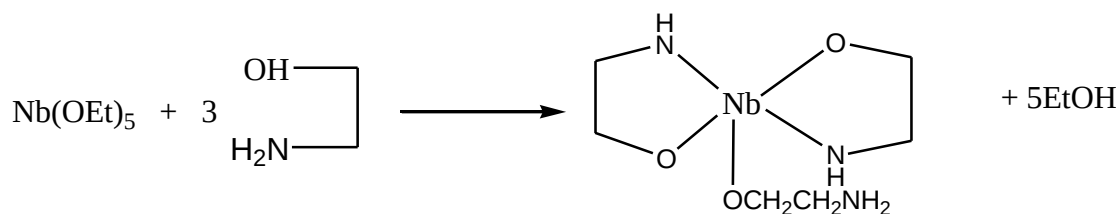


انجام واکنش با نسبت‌های مولی ۱:۲ و ۱:۳ به ترتیب منجر به آزاد شدن چهار و پنج مول اتانول می‌شود که در واکنش‌های (۲۴،۱) و (۲۵،۱) نشان داده شده است.

واکنش ۲۴،۱



واکنش ۲۵،۱



البته در تمام این واکنش‌ها، جانشینی هیدروژن گروه هیدروکسیل به آسانی انجام می‌گیرد، در حالیکه واکنش بعدی بسیار کند است و به ساعت‌ها رفلکس احتیاج دارد [49].

1-7- آلکواکسیدهای آلومینیوم

1-7-1- تهیه آلکواکسیدهای آلومینیوم

با توجه به مطالب مورد بحث در بخش ۴,۱، در اینجا به اختصار برخی از روش‌های مورد استفاده در سنتز آلکواکسیدهای آلومینیوم را بررسی می‌کنیم.

1-7-1-1- واکنش آلومینیوم فلزی با الکل

آلومینیوم به جهت خصلت الکتروپوزیتیوی ضعیف، برای واکنش با الکل‌ها نیاز به یک کاتالیزگر مثل ید یا کلرید جیوه دارد و آلکواکسیدهای $\text{Al}(\text{OEt})_3$, $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$, $\text{Al}(\text{OBu}^t)_3$ به سادگی به این شیوه تهیه شده‌اند [50].

1-7-1-2- واکنش تعویض الکل

همانند بسیاری دیگر از آلکواکسیدهای فلزی، آلکواکسیدهای آلومینیوم نیز قابلیت تعویض الکل‌ها را دارند. این روش برای تهیه آلکواکسیدهای با گروه‌های بزرگتر از آلکواکسیدهای با گروه‌های کوچکتر انجام می‌پذیرد. این واکنش با خارج‌سازی الکل کوچکتر از طریق تقطیر کامل می‌شود و آلکواکسیدهای آلومینیوم با گروه‌های الکلی متفاوت و با نسبت استوکیومتری مختلف با فرمول عمومی $\text{Al}(\text{OR})_x(\text{OR}')_{3-x}$ قابل تهیه می‌باشند [51].

1-7-1-3- واکنش ترانس استری کردن

در این روش از واکنش آلومینیوم ایزوپروپوکساید و استات‌های سنگین‌تر پس از خارج‌سازی ایزوپروپیل استات که نقطه جوش پایینی دارد، آلکواکسیدهای سنگین‌تر آلومینیوم تهیه می‌گردند [52].

۱-۷-۴- واکنش تری آلکیل آلومینیوم با الکل ها و فنل ها

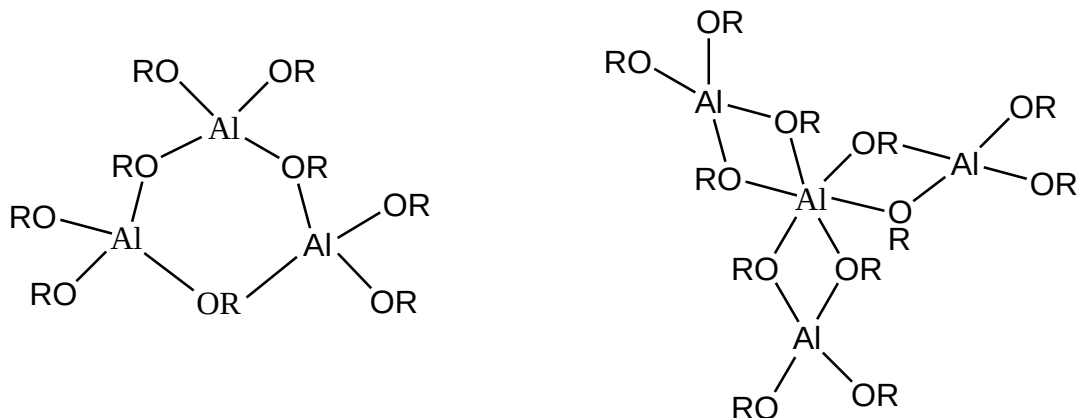
تری آلکیل آلومینیوم، AlR_3 ، در واکنش جانشینی با الکل ها و فنل ها، آلكواكسیدهای $\text{AlR}_{3-n}(\text{OR})_n$ را تولید می کند که در آنها $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$, C_6H_5 , Bu , Et , Me , R , $n=1,2,3$ می باشند [۵۳-۵۴].

۱-۷-۵- واکنش تری هیدرید آلومینیوم با الکل ها

تری هیدرید آلومینیوم نیز در واکنش با الکل ها به صورت مرحله ای با الکل واکنش داده و الکل جایگزین هیدرید می گردد اما ممکن است مخلوط AlH_3 و $\text{HAl}(\text{OR})_2$ در اثر تسهیم نامتناسب تشکیل شود. افزایش شاخه های الکل موجب افزایش بازده و خلوص محصول می گردد [۵۵].

۱-۷-۲- ساختار آلکوکسیدهای آلومینیوم

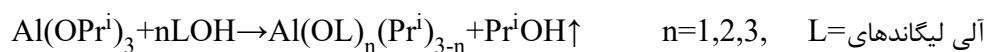
ساختار مولکولی یک آلکوکسید به عواملی مانند فرمول تجربی، اندازه و عدد اکسایش اتم مرکزی و ممانعت فضایی گروه آلکیل یا آریل بستگی دارد. همچنین تعداد الکترون و حجم اتم مرکزی و استخلاف‌های گروه آلکیل در تجمع مولکولی تأثیر بسیار زیادی دارد. کمبود الکترون اتم مرکزی موجب افزایش تجمع مولکولی می‌گردد. علاوه بر آن با افزایش حجم اتم مرکزی تمایل به تجمع، با تشکیل پل‌های آلکوکسو بیشتر می‌گردد، در نتیجه آلکوکسید تشکیل شده ساختار الیگومری (دوتایی، سه‌تایی، چهارتایی) پیدا می‌کند (شکل ۴،۱) و در این صورت فشار بخار آن کم می‌شود. استخلاف‌های گروه آلکیل با افزایش ممانعت‌های فضایی، درجه تجمع مولکولی را کاهش می‌دهند و این مورد اهمیت بیشتری نسبت به طبیعت الکترونی استخلاف‌ها در تعیین تجمع مولکولی دارد [56]. به همین جهت بیشتر متواکسیدهای فلزی فشار بخار و انحلال‌پذیری پایینی دارند. گواه این ادعا گزارش ساختار Al(OMe)_3 به صورت پلی‌مری است که سبب می‌گردد این ترکیب در حلال‌های معمولی حل نشده و از نظر حرارتی پایدار باشد طوری که در 240°C و در فشار بسیار پایین تصعید می‌شود [57]. اما آلکوکسیدهای سنگین‌تر آلومینیوم، محلول و قابل تقطیر می‌باشند. به عنوان مثال ساختار Al ایزوپروپوکسید تازه تقطیر شده به صورت سه‌تایی گزارش شده است، که به مرور زمان تغییر نموده و چهارتایی می‌شود. آلومینیوم ترشری بوتوکسید اما، به دلیل ممانعت فضایی گروه آلکیل، ساختار دوتایی دارد و ساختار آلومینیوم ۲- بوتوکسید به صورت سه‌تایی خطی گزارش شده است [58].



شکل ۴،۱: ساختار الیگومری آلکواکسیدهای آلومینیوم

۱-۷-۳- واکنش‌های آلکواکسید آلومینیوم

در آلکواکسیدهای آلومینیوم نیز همانند دیگر آلکواکسیدهای فلزی، عدد کوئوردیناسیون آلومینیوم با تشکیل گروه‌های آلکواکسی در پل افزایش می‌یابد و به شیوه‌ای مشابه با ترکیبات دارای گروه‌های هیدروکسیل به سرعت واکنش می‌دهند. تهیه و شناسایی برخی از کمپلکس‌های آلومینیوم با ترکیباتی که دارای گروه هیدروکسی فعال می‌باشند مانند گلیکول‌ها، بتادی‌کتون‌ها، بتاکتواسترها، بتاکتوآمین‌ها، بازهای شیف، کربوکسیلیک اسیدها، انیدرید اسیدها، اسیدهای چرب، هیدروکسی اسیدها، اکسیم‌ها و آلکانول آمین‌ها گزارش شده است. در این واکنش‌ها الکل آزاد می‌شود که با خارج کردن آن در فشار پایین واکنش پیشرفت می‌کند [۵۹-۶۲].



۱-۷-۴- کاربردهای آلکواکسیدهای آلومینیوم

آلکواکسیدهای آلومینیوم کاربردهای وسیعی در صنعت دارند. این ترکیبات به عنوان کاتالیزور در فرآیندهای آلی قابل استفاده بوده و در تهیه جاذب‌های سطحی، پوشش‌دهنده، فیبرها و نیز سرامیک‌های نوری و الکترونیکی کاربرد دارند [۶۳]. از میان آلکواکسیدهای آلومینیوم، آلومینیوم ایزوپروپوکساید و ایزوبوتوکساید از مصرف بیشتری در صنعت برخوردار هستند. این ترکیبات در فرآیند سل-ژل به عنوان پیش‌ماده جهت تهیه سرامیک‌ها به کار گرفته می‌شوند و مزیت استفاده از آنها، سهولت خالص‌سازی آنها به شیوه تقطیر است. همچنین دمای لازم برای انجام این واکنش‌ها به نسبت پائین است. اما باید توجه داشت که این ترکیبات گران‌قیمت هستند و به جهت هیدرولیز سریع نیاز به کنترل دقیق فرآیند هیدرولیز دارند، بنابراین تنها زمانی استفاده می‌شوند که نیاز به تهیه فرآورده‌های سرامیکی با ویژگی‌های خاص نوری یا الکترونیکی مطرح باشد. البته همانطور که اشاره شد با تهیه کمپلکس‌های آلکواکسیدی که شامل یک یا چند لیگاند کی‌لیت‌ساز هستند، می‌توان تا حدودی بر این مشکلات غلبه کرد. این لیگاندها با پرکردن محل‌های کوئوردیناسیون فلز، باعث افزایش پایداری در مقابل هیدرولیز می‌شوند [۶۴].

با توجه به موارد مطرح شده در بخش‌های ۳،۱ و ۴،۱، مشخص گردید که آلکواکسیدهای فلزی اغلب ترکیباتی بسیار واکنش‌پذیرند و به همین علت گاهی مشکلاتی در شناسایی آنها ایجاد می‌شود. از سوی دیگر اغلب آلکواکسیدها یا مایع هستند یا اگر جامد می‌شوند در حلال‌های معمولی حلالیت پایینی دارند و این شناسایی آنها را با مشکلاتی همراه می‌سازد. از این رو جهت ساده‌تر شدن شناسایی این ترکیبات سعی می‌شود با استفاده از لیگاندهای کی‌لیت‌ساز واکنش‌پذیری آنها کاهش داده شود و همچنین امکان تهیه تک بلور فراهم گردد.

در این راستا ابتدا تعدادی از لیگاندهای آروماتیک اکسیمی تهیه شدند و پس از شناسایی آنها برخی از آلکوکسیدهای آلومینیوم و نیوبیوم سنتز و با لیگاندهای واکنش داده شدند تا با توجه به مطالب گفته شد با فراهم کردن شرایطی برای پایداری بیشتر آلکوکسیدها امکان شناسایی بهتر و نیز استفاده آنها فراهم شود. فرآورده‌های حاصل از این فرایندها مورد شناسایی واقع شدند که در ادامه مورد بحث و بررسی قرار خواهند گرفت.

فصل دوم

روش تجربی

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه‌ها

برای تهیه طیف‌های ^1H NMR، ^{13}C NMR و ^{27}Al NMR از دستگاه رزونانس هسته مدل Bruker

DRX-300MHz و برای تهیه طیف‌های ^{93}Nb NMR از Bruker DRX-500 MHz استفاده گردید.

طیف‌های فروسرخ با دستگاه Shimadzu IR-470 یا Bomem MB-series FTIR با استفاده از قرص KBr

تهیه گردیدند و نقطه ذوب ترکیبات با دستگاه Electrothermal 9100 مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. جهت

آنالیز تک بلور دستگاه پراش اشعه x از تک بلور مدل STOE II IPDS 2T مورد استفاده واقع گردید.

۲-۲- مواد اولیه

نیوبیوم کلراید، آلومینیوم فلزی، ۲-هیدروکسی ۱-نفتالدهید، ۲-هیدروکسی استوفنون، بنزوفنون، استوفنون، اتانول، ایزوپروپانول، هگزان، کلروفرم، اتر، سدیم فلزی، دی کلرومتان، تولوئن، بنزوفنون، اکسید فسفر، کلرید جیوه (II) از شرکت مرک خریداری گردید و بدون خالص سازی استفاده شد.

۲-۳- خشک کردن حلال ها

با توجه به حساسیت شدید آلکواکسیدهای نیوبیوم و آلومینیوم نسبت به رطوبت و هیدرولیز سریع آنها، تمام حلال ها قبل از هر بار استفاده با روش های موجود در منابع [65] خشک گردیدند.

۲-۳-۱- خشک کردن اتانول

ابتدا اتانول به مدت طولانی بر روی مولکولارسیو^۱ قرار گرفت و سپس به آن آهک زنده (CaO) اضافه گردید و به مدت چند شبانه روز در این شرایط باقی ماند. با انجام تقطیر، الکل جمع آوری گردید. برای اطمینان از خروج کامل آب، به آن سدیم اضافه گردید و رفلکس انجام شد سپس اتانول خشک تقطیر و جمع آوری شد.

۲-۳-۲- خشک کردن تولوئن، هگزان و اتر

برای خشک کردن این حلال ها از سدیم و بنزوفنون استفاده گردید و رفلکس تا مشاهده رنگ آبی ادامه پیدا کرد و در نهایت پس از خشک شدن، حلال تقطیر و جمع آوری شد.

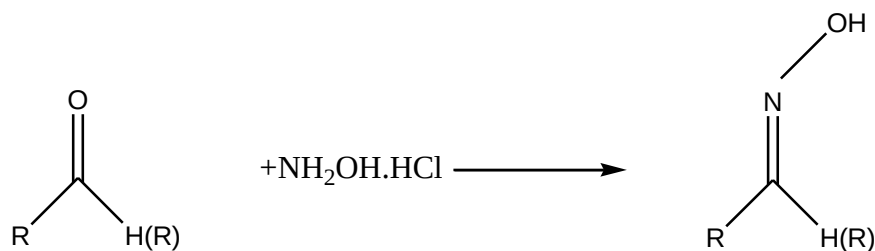
¹ Molecular sieve

۲-۳-۳- خشک کردن کلروفرم و دی کلرومتان

برای خشک کردن این حلال‌ها از P_2O_5 استفاده شد و پس از یک ساعت رفلکس، حلال مورد نظر تقطیر و جمع آوری گردید.

۲-۴- تهیه لیگاندها

لیگاندهای مورد استفاده همگی از گروه لیگاندهای اکسیمی می‌باشند، که برای تهیه آنها از پیش ماده کتونی یا آلدئیدی استفاده شده است. واکنش کلی تبدیل کتون یا آلدئید به اکسیم در شکل (۱،۲) نمایش داده شده است [66-67].

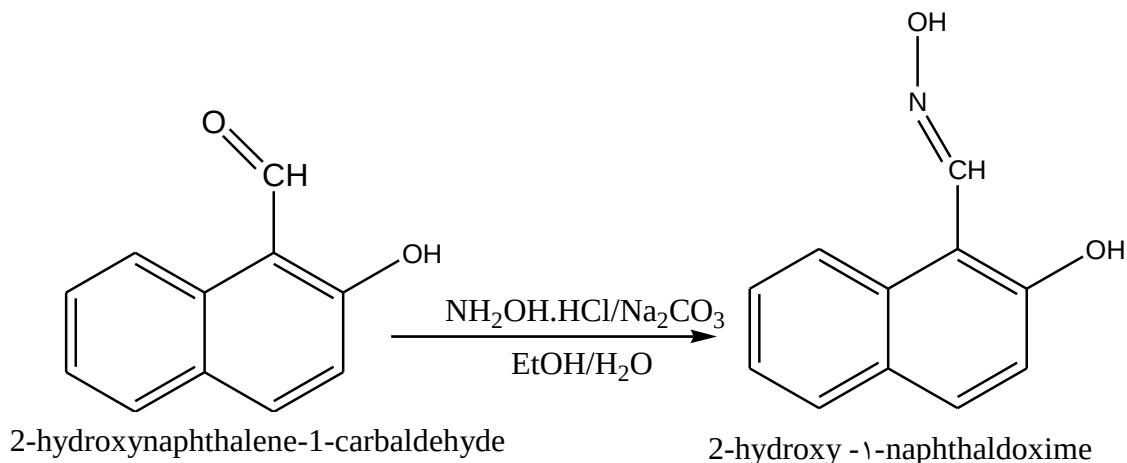


شکل ۱،۲: واکنش کلی تهیه اکسیم

۲-۴-۱- تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم

۲/۴۳ گرم (۰/۰۳۵ مول) هیدروکسیل آمین هیدروکلراید در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر حل گردید و سپس قطره قطره به محلول ۳/۶۷ گرم (۰/۰۲۱ مول) ۲-هیدروکسی -۱- نفتالدئید در ۵ میلی‌لیتر اتانول، ضمن هم‌خوردن اضافه شد. محلولی به رنگ زرد روشن بدست آمد. با اضافه کردن محلول ۱۰٪ کربنات سدیم (Na_2CO_3)، pH محلول از ۲ به ۸ افزایش یافت. در هنگام افزودن کربنات سدیم رنگ سبز بسیار روشنی نمایان شد، اما با ادامه افزایش محلول کربنات سدیم رسوب سفید رنگی بدست آمد. جداسازی رسوب بوسیله قیف بوخنر انجام شد. محلول زرد شفاف باقی ماند. رسوب در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و با افزودن ۳ میلی‌لیتر اسید استیک

غلظت (HOAC) pH ۴ حاصل شد. رسوب سفید رنگ با قیف بوخنر صاف و در اتانول متبلور گردید. کریستال-های سوزنی شکل و سبز رنگی بدست آمد که در 157°C ذوب شد (شکل ۲,۲). این ترکیب بوسیله روش‌های اسپکتروسکوپی IR، ^1H NMR و ^{13}C NMR (شکل‌های ۱,۳ تا ۳,۳) مورد شناسایی قرار گرفت.



شکل ۲,۲: واکنش تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم

اطلاعات طیف ^1H NMR (شکل ۱-۳) :

^1H NMR (d_6 -DMSO, ppm): 7-8/5[HONCHC₁₀H₆OH], 9/05[HONCHC₁₀H₆OH], 11/11-11/48[HONCHC₁₀H₆OH]

اطلاعات طیف ^{13}C NMR (شکل ۲-۳) :

^{13}C NMR (d_6 -DMSO, ppm): 109-132[HONCHC₁₀H₆OH], 147/94[HONCHC₁₀H₆OH]

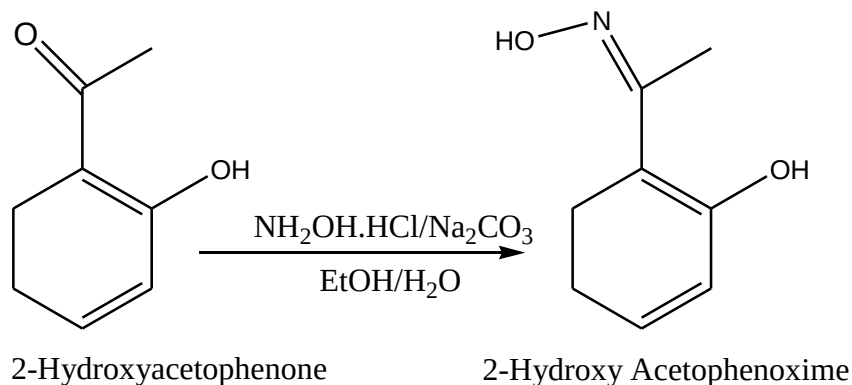
۱۵۳ [HONCHC₁₀H₆OH] ، کربن حلقه آروماتیک متصل به گروه هیدروکسیل

اطلاعات طیف IR (شکل ۳-۳) :

IR(KBr, cm^{-1}): 940(N-O اکسیمی), 1630(C=N اکسیمی), 1460-1590(C=C آروماتیک), 3600(O-H)

2-4-2- تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم

در یک ارلن، ۲/۴۳ گرم (۰/۰۳۵ مول) از هیدروکسیل آمین در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد و سپس ۳۰ میلی لیتر کربنات سدیم ۱۰٪ به آن افزوده گردید و پس از آن ۴ قطره از ۲-هیدروکسی استوفنون به محتویات ارلن اضافه و محلول حدود ۳ ساعت هم زده شد. سپس با ۳ میلی لیتر اسید استیک غلیظ pH به حدود ۴ رسید و با گذشت ۱۲ ساعت در ارلن مقدار زیادی بلور سفید ریز براق تشکیل شد. نقطه ذوب این بلورها °C ۱۱۹ - ۱۱۶ بود (شکل ۳،۲). این ترکیب با تکنیک‌های اسپکتروسکوپی IR و $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ (شکل‌های ۴،۳ تا ۶،۳) مورد شناسایی قرار گرفت.



شکل ۳،۲: تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم

اطلاعات طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۴-۳):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 2/3[HONC(CH₃)C₆H₄OH], 6/9-7/5[HONC(CH₃)C₆H₄OH],
8/06[HONC(CH₃)C₆H₄OH], 11/43[HONC(CH₃)C₆H₄OH]

اطلاعات طیف $^{13}\text{C NMR}$ (شکل ۵-۳):

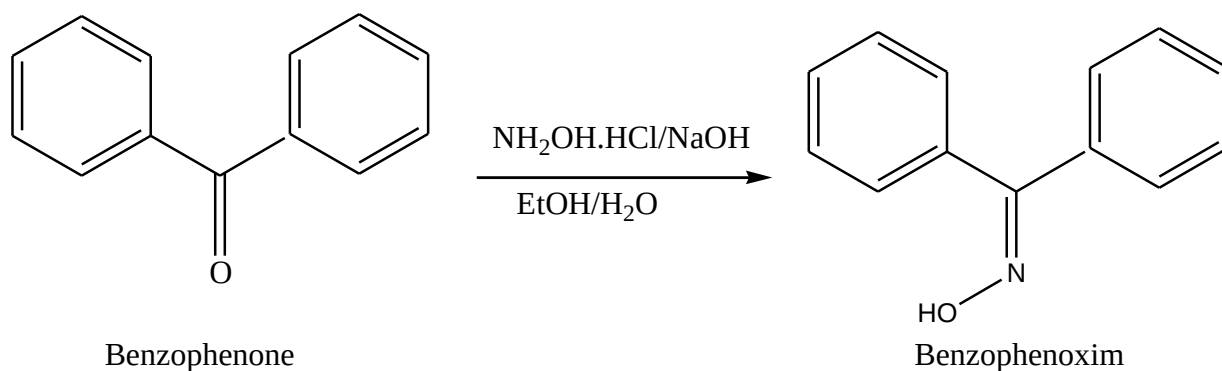
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 25/27[HONC(CH₃)C₆H₄OH], 117/28-130/78[HONC(CH₃)C₆H₄OH],
157/50[HONC(CH₃)C₆H₄OH] کربن حلقه آروماتیک متصل به گروه هیدروکسیل

اطلاعات طیف IR (شکل ۳-۶):

FT-IR(KBr, cm⁻¹): 941(N-O), 1634(C=N), 3334(O-H)

۲-۴-۳- تهیه لیگاند متانون دی فنیل اکسیم

۱/۵ گرم (۰/۰۲۱ مول) هیدروکسیل آمین در ۱۰ میلی لیتر آب حل شد و به صورت قطره قطره به ۲/۵ گرم (۰/۰۱۱ مول) بنزوفنون که در ۵ میلی لیتر اتانول حل شده است، افزوده گردید. سپس محلول سود (۲/۸ گرم سود در ۱۵ میلی لیتر آب) در حالیکه ظرف واکنش در حمام یخ قرار دارد و از طرفی محتویات آن در حال هم خوردن است به آن اضافه شد. رسوبات سفید رنگی بدست آمد، مخلوط حاصل در دمای ۹۰°C به مدت ۱۰ دقیقه رفلکس شد و محلول زرد رنگ حاصل به ۷/۵ میلی لیتر HCl که توسط ۵۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق شده بود، افزوده شد و پس از حدود ۱۰ دقیقه هم خوردن رسوب سفید رنگی بدست آمد که با استفاده از قیف بوخنر صاف گردید. رسوب در دمای 50 °C به مدت ۱۵ دقیقه در آون قرار گرفت و خشک شد. این رسوب در متانول و اتانول با وجود حرارت و هم زدن حل نشد اما در کلروفرم محلول بوده و برای بلورگیری در یخچال قرار گرفت. پس از گذشت ۲۴ ساعت بلورهای سفید رنگی با دمای ذوب ۱۴۲°C به دست آمد. ترکیب نسبت به اکسیژن و رطوبت حساسیت زیادی دارد و باید در اتمسفر نیتروژن یا دی اکسید کربن قرار بگیرد. در غیر این صورت به اسید نیتریک و بنزوفنون تجزیه می شود. (شکل ۲، ۴) این ترکیب با تکنیک های اسپکتروسکوپی IR و ¹HNMR (شکل ۳، ۷ و ۸، ۳) مورد شناسایی قرار گرفت.



شکل ۴،۲: تهیه لیگاند متانون دی فنیل اکسیم

اطلاعات طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۷-۳):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7/34-8/60 [$\text{HONCC}_{12}\text{H}_{10}$]

اطلاعات طیف $^{13}\text{CNMR}$ (شکل ۸-۳):

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

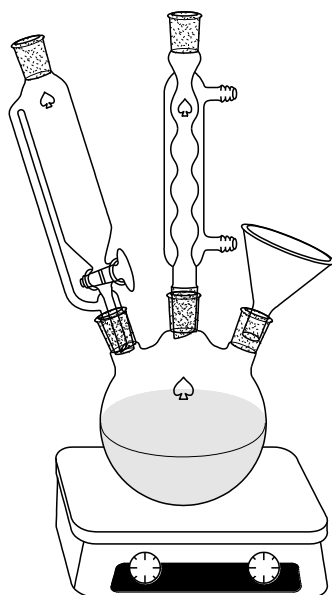
اطلاعات طیف IR (شکل ۹-۳):

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 920/27 (N-O), 1630/98 (C=N), 3055/53 (O-H)

۲-۵- تهیه آلکواکسیدها

۲-۵-۱- تهیه نیوبیوم اتواکسید

سنتز پنتا اتواکسید نیوبیوم با استفاده از نمک کلرید نیوبیوم و اتانول انجام گرفت. بدین منظور ابتدا بالن ۵۰۰ میلی لیتر و سه دهانه، به گونه‌ای که در شکل ۵،۲ نمایش داده شده است به پمپ خلاء متصل گردید. حدود ۲۵ گرم (0.925 مول) NbCl_5 که به صورت پودری نرم و زرد رنگ می‌باشد، به بالن ۵۰۰ میلی لیتر افزوده شد.



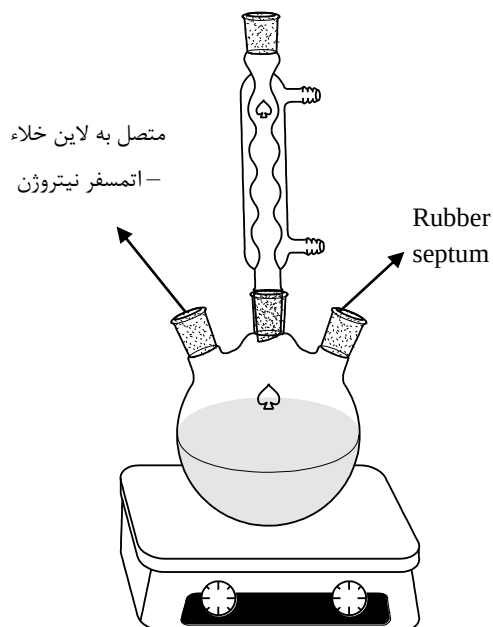
شکل ۵،۲: ظرف تهیه نیوبیوم اتواکسید

از طریق dropping funnel که بر روی دهانه دیگر بالن قرار گرفته بود حدود ۹۰ میلی لیتر تولوئن خشک به آرامی به NbCl_5 اضافه گردید و سپس ۸۰ میلی لیتر اتانول خشک قطره قطره به محتویات بالن افزوده شد. با اضافه شدن اتانول واکنش شروع و محلول زرد رنگی حاصل شد و با پیشرفت واکنش محلول بیرنگ شد. سرعت واکنش در ابتدا زیاد و با آزاد کردن گرما همراه بود.

HCl تولید شده طبق واکنش ۱،۲ باید از محیط خارج شود. بدین منظور جریانی از NH_3 وارد بالن گردید و مطابق واکنش ۲،۲، HCl تولید شده تبدیل به NH_4Cl شد.

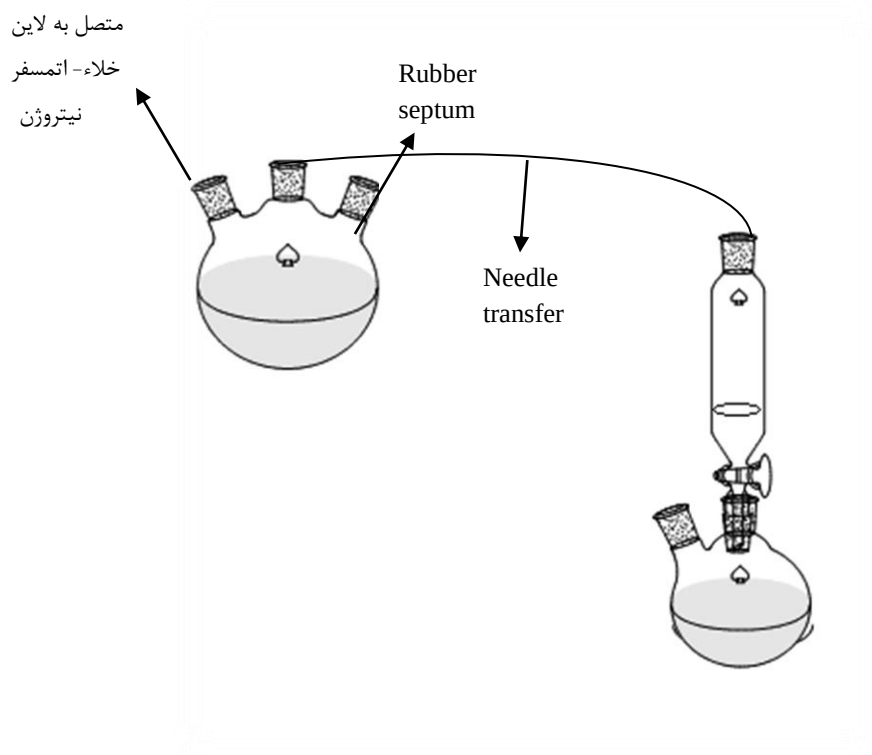


گاز آمونیاک با عبور از ستونی به طول ۱/۵ متر که با KOH و Na پر شده بود به طور کامل خشک گردید. تا زمانی که گرما احساس شود نیازی به رفلکس نیست، اما با کم شدن دمای ظرف واکنش، رفلکس در دمای 150°C انجام شد (شکل ۶،۲).



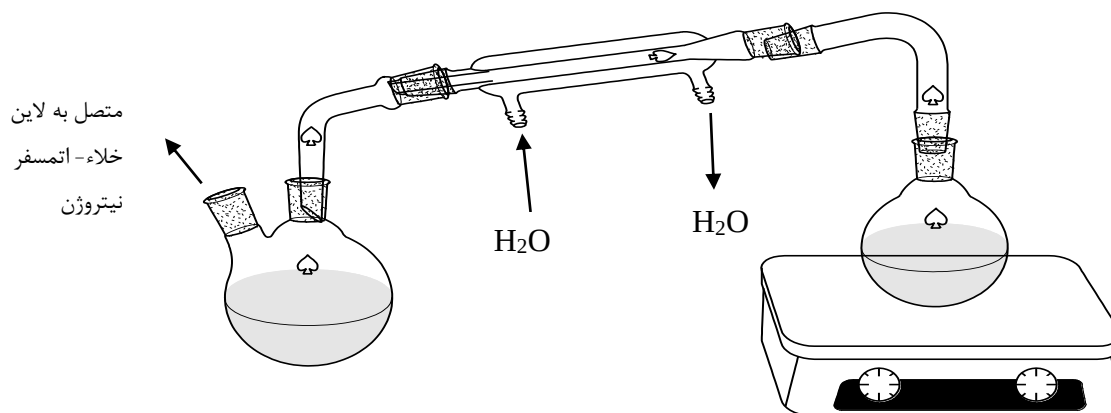
شکل ۶،۲: مرحله رفلکس آلکوکسید

با پایان واکنش و قطع جریان آمونیاک، رفلکس به مدت یک ساعت به منظور تکمیل واکنش ادامه پیدا کرد. صاف کردن مخلوط با استفاده از قیف سینتردار که بر روی بالن شیلینک ۱۰۰ میلی لیتر قرار گرفت، انجام شد. شکل ۷،۲ مرحله صاف کردن را به نمایش می‌گذارد.



شکل ۷,۲: مرحله صاف کردن آلکوکسید

در نهایت حلال در فشار کاهش یافته خارج گردید و برای خالص سازی محصول مورد نظر تقطیر در فشار کاهش یافته انجام شد (شکل ۸,۲).



شکل ۸,۲: دستگاه تقطیر آلکوکسیدها در فشار کاهش یافته

بدین ترتیب پنتا اتواکسید نیوبیوم بدست آمد که تهیه آن با اسپکتروسکوپی $^1\text{HNMR}$ (شکل ۳، ۱۰) تأیید شد و در سنتز کمپلکس‌ها به عنوان ماده اولیه مورد استفاده قرار گرفت.

اطلاعات طیف $^1\text{HNMR}$ (شکل ۳-۱۰) :

$^1\text{H NMR (CDCl}_3, \text{ppm): 1/20 - 1/4 [Nb(OCH}_2\text{CH}_3)_5], 4/25-4/5 [\text{Nb(OCH}_2\text{CH}_3)_5]$

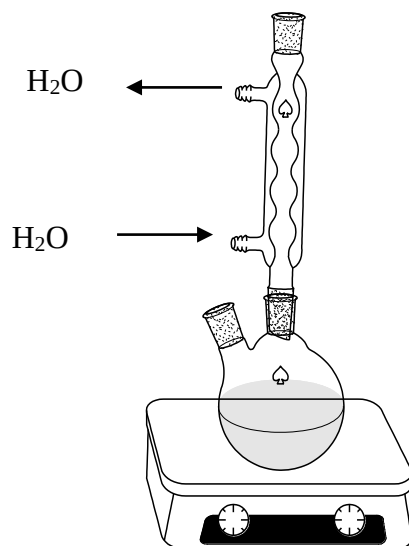
۲-۵-۲- تهیه آلومینیوم ایزوپروپواکسید

آلومینیوم ایزوپروپواکسید با استفاده از روش‌های موجود در منابع تهیه شد [68].

جهت سنتز این ترکیب از براده آلومینیوم و ایزوپروپانول استفاده شد. تا قبل از تقطیر آلکواکسید وجود هوا و رطوبت تأثیر چندانی بر روی آلومینیوم ایزوپروپواکسید ندارد و انجام واکنش در اتمسفر نیتروژن ضروری نیست. در این سنتز نسبت استوکیومتری ۳ به ۱ برای الکل به فلز مورد استفاده قرار گرفت و با این نسبت مولی امکان جایگزینی سه گروه الکل به ازای هر Al فراهم شد (واکنش ۳،۲).



حدود ۶ گرم براده آلومینیوم در یک بالن ۵۰۰ میلی‌لیتر ریخته شد و طبق محاسبات ۵۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول به براده‌های آلومینیوم افزوده گردید. ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن هم به عنوان حلال آلکواکسید به داخل محتویات بالن افزوده شد. جهت انجام سریع واکنش از ترکیب HgCl_2 در نقش کاتالیزور استفاده شد. این کاتالیزور با پاک کردن سطح اکسید شده آلومینیوم (Al_2O_3) شرایط شروع واکنش را فراهم می‌کند. بالن در حمام روغن قرار گرفت و به یک مبرد حبابدار متصل شد. در ابتدا، مخلوطی به رنگ خاکستری تیره نمایان و حباب‌های گاز H_2 روی سطح محلول مشاهده گردید. خروج این حباب‌ها تا حدود ۱۵ دقیقه ادامه پیدا کرد، پس از گذشت ۲۴ ساعت واکنش کامل شد. با گذاشتن درپوش، بالن در جایی ساکن قرار گرفت تا آلومینیومی که وارد واکنش نشده است و ناخالصی‌ها ته‌نشین شود (شکل ۲، ۹).



شکل ۹،۲: دستگاه تهیه آلکوکسید آلومینوم

پس از ته نشین شدن کامل، محتویات بالن ۵۰۰ میلی لیتر به یک بالن ۱۰۰ میلی لیتر انتقال داده شد و در فشار کاهش یافته، حلال خارج گردید. در مرحله بعد جهت تقطیر، (شکل ۸،۲) بالن حاوی آلکوکسید در حمام سیلیکونی با دمای 250°C قرار گرفت و با استفاده از یک رابط این بالن به یک بالن دو دهانه ۱۰۰ میلی لیتر دیگر متصل گردید. پس از حدود نیم ساعت جوشش آغاز شد و اولین قطرات آلکوکسید خارج شد. این ماده در مراحل بعدی در نقش ماده اولیه در سنتز کمپلکس های آلومینیوم ایزوپروپوکسید مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۶- تهیه کمپلکس های نیوبیوم اتواکسید با لیگاندهای اکسیمی

از آلکوکسید نیوبیوم اتواکسید جهت سنتز کمپلکس های اکسیمی استفاده شد. تمام سنتزها در اتمسفر نیتروژن انجام گرفت.

۲-۶-۱- تهیه کمپلکس ۲-هیدروکسی ۱- نفتالدوکسیم با نیوبیوم اتواکسید

۱ میلی لیتر نیوبیوم اتواکسید ۱ مولار (۰/۰۰۱ مول) به بالن ۲۵ میلی لیتر که حاوی ۲ میلی لیتر تولوئن خشک بود، در اتمسفر نیتروژن اضافه شد و با توجه به نسبت مولی یک به یک لیگاند و آلکوکسید، ۰/۱۸۷

گرم (۰/۰۰۱ مول) لیگاند ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم در ۵ میلی لیتر تولوئن و ۲ میلی لیتر اتر خشک در یک بشر حل گردید و با استفاده از یک قیف در اتمسفر نیتروژن به بالن افزوده شد. به محض اضافه شدن لیگاند محلول تغییر رنگ شدیدی نشان داد و رنگ قرمز تیره نمایان گردید. پس از گذشت ۳ ساعت از هم خوردن، و خروج حلال، جامد پفکی شکل به رنگ نارنجی باقی ماند. با افزودن ۳ میلی لیتر کلروفرم خشک و قرار دادن آن در دمای 15°C به مدت چند روز بلورهای سوزنی شکل به رنگ قهوه‌ای تیره بدست آمد که نقطه ذوب $^{\circ}\text{C}$ ۲۲۰-۲۱۸ دارد. این بلورها با روش‌های اسپکتروسکوپی $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ (شکل‌های ۱۲، ۳ و ۱۳، ۳) مورد شناسایی قرار گرفته و ساختار بلوری آن در دمای ۲۹۳ کلوین به کمک پراش سنجی پرتو x از تک بلور (شکل ۱۴، ۳) بررسی شد. این ترکیب در سیستم بلوری تری کلینیک با گروه فضایی $P\bar{1}$ و ۲ واحد فرمولی متبلور می‌شود. ابعاد و زاویه‌های سلول واحد این بلور به ترتیب $a=11/6664(5)\text{ \AA}$ ، $b=12/0125(5)\text{ \AA}$ ، $c=13/7483(6)\text{ \AA}$ و $\alpha=65/458(3)^{\circ}$ ، $\beta=70/990(3)^{\circ}$ و $\gamma=86/943(3)^{\circ}$ می‌باشد داده‌های بلور شناسی این ترکیب با استفاده از روش Full-matrix least-squares بررسی گردید و $R1=0/0674$ و $WR2=0/1483$ بدست آمد. (جدول ۱، ۲).

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

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1/1-1/6 [OCH_2CH_3], 4/4-4/7 [OCH_2CH_3], 5/31 [CH_2Cl_2], 6/9-9/6 [$\text{HONCHC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$], 8/88 [$\text{HONCHC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$]

اطلاعات طیف $^{13}\text{C NMR}$ (شکل ۱۳-۳):

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 18 [OCH_2CH_3], 58 [OCH_2CH_3], 120-145 [$\text{HONCHC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$]

جدول ۱،۲: اطلاعات کریستالوگرافی ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی-۱- نفتالدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم (V) } دی کلرومتان

Empirical formula	$C_{31}H_{36}Cl_2N_2Nb_2O_9$
Formula weight	837/34
Temperature	۲۹۳(۲) K
Crystal system	Triclinic
space group	$P\bar{1}$
Crystal size	۰/۵ x ۰/۱۲ x ۰/۱۰ mm
Calculated density	1/868 mg/m ³
Volume	1649/53(12)A ³
z	2
Unit cell dimensions	
a, Å	۱۱/۶۶۶۴ (۵)
b, Å	12/0125(5)
c, Å	13/7483(6)
α , °	65/458(3)
β , °	70/990(3)
γ , °	86/943(3)
θ range for data collection, °	2/39- 29/17
Index ranges	-15 $\leq h \leq$ 15,-16 $\leq k \leq$ 14,-18 $\leq l \leq$ 18
Goodness of fit on F ²	1/078
Refinement method	Full-matrix least –squares on F ²
Final R indices for 8841 reflection with [I>2 σ (I)]	R1=0/0674 , WR2=0/1483

۲-۶-۲- تهیه کمپلکس ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم با نیوبیوم اتواکسید

۰/۱۵ گرم (۰/۰۰۱ مول) لیگاند ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم را در ۳ میلی لیتر کلروفرم خشک حل کرده و در اتمسفر نیتروژن به ۱ میلی لیتر نیوبیوم اتواکسید ۱ مولار (۰/۰۰۱ مول) که در ۴ میلی لیتر تولوئن خشک حل شده بود، اضافه گشت. محلولی به رنگ زرد تیره بدست آمد و با خروج حلال مایع بسیار غلیظ زرد رنگ باقی ماند که در ۳ میلی لیتر دی کلرومتان حل شد. بالن حاوی کمپلکس در یخچال قرار گرفت و پس از تهیه نمونه‌ای از آن با روش‌های طیف‌بینی $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ (شکل‌های ۱۵، ۳ و ۱۶، ۳) مورد بررسی قرار گرفت.

اطلاعات طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۱۵-۳):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1/2- 1/6 [$\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{HONC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$], 3/7 [OCH_2CH_3],

6/9-7/8 [$\text{HONC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$]

اطلاعات طیف $^{13}\text{C NMR}$ (شکل ۱۶-۳):

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 18/4 [OCH_2CH_3], 58/4 [OCH_2CH_3], 30/9 [$\text{HONC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$], 120-128 [$\text{HONC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$], 207 [$\text{HONC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$]

۲-۶-۳- تهیه کمپلکس متانون دی فنیل اکسیم با نیوبیوم اتواکسید

۱ میلی لیتر نیوبیوم اتواکسید ۱ مولار (۰/۰۰۱ مول) در ۵ میلی لیتر تولوئن خشک حل شد و ۰/۱۹۷ گرم (۰/۰۰۱ مول) لیگاند متانون دی فنیل اکسیم حل شده در ۵ میلی لیتر دی کلرومتان خشک در اتمسفر نیتروژن به آن اضافه گردید. محلولی با رنگ زرد روشن ایجاد شد که با خروج حلال از آن، جامد زرد رنگ و پودری شکلی بدست آمد و در ۳ میلی لیتر دی کلرومتان خشک حل شد. پس از گذشت چندین هفته در دمای 15°C - دانه‌های بلوری به رنگ سفید تشکیل شد. دمای ذوب آن 76°C بود. این بلور با تکنیک‌های اسپکتروسکوپی

$^{13}\text{CNMR}$ و $^1\text{HNMR}$ (شکل‌های ۱۸،۳ و ۱۹،۳) مورد شناسایی قرار گرفت و ساختار آن در دمای ۱۲۰ کلوین با پراش اشعه x از تک بلور (شکل ۲۰،۳) بررسی شد. این ترکیب در سیستم بلوری تری‌کلینیک با گروه فضایی $P\bar{1}$ و Z معادل ۱ بلور می‌شود. ابعاد و زاویه‌های سلول واحد این بلور به ترتیب $a=9/1391(4)$ و $\gamma=74/570(3)^\circ$ و $\beta=71/686(3)^\circ$ ، $\alpha=86/073(3)^\circ$ و $c=13/2532(5) \text{ \AA}$ ، $b=11/5661(5) \text{ \AA}$ می‌باشد. داده‌های بلور شناسی این ترکیب با استفاده از روش Full-matrix least-squares بررسی گردید و $R1=0/0706$ و $WR2=0/1878$ بدست آمد (جدول ۲،۲).

اطلاعات طیف $^1\text{HNMR}$ (شکل ۳-۱۸):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7/4-8/03 [$\text{HONCC}_{12}\text{H}_{10}$], 3/7-4/6 [OCH_2CH_3], 0/8-1/4 [OCH_2CH_3]

اطلاعات طیف $^{13}\text{CNMR}$ (شکل ۳-۱۹):

$^{13}\text{CNMR}$ (CDCl_3 , ppm): 18 [OCH_2CH_3], 58 [OCH_2CH_3], 128-130 [$\text{HONCC}_{12}\text{H}_{10}$], 179 [$\text{HONCC}_{12}\text{H}_{10}$]

جدول ۲،۲: اطلاعات کریستالوگرافی دی- μ - اتواکسی بیس- [متانون دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیوم (V)] دی کلرومتان

Empirical formula

$\text{C}_{44} \text{H}_{64} \text{Cl}_4 \text{N}_2 \text{Nb}_2 \text{O}_{10}$

Formula weight	1108/59
Temperature	120(2) K
Crystal system	Triclinic
space group	<i>P</i>1
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.28 mm
Calculated density	1.436 mg/m ³
Volume	1281/ 84(9) Å ³
z	1
Unit cell dimensions	
a, Å	9.1391(4)
b, Å	11.5661(5)
c, Å	13.2532(5)
α, °	86.073(3)
β, °	71.686(3)
γ, °	74.570(3)
θ range for data collection, °	2.47-29.16
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 18
Goodness of fit on F ²	1.034
Refinement method	Full-matrix least –squares on F ²
Final R indices for 8841 reflection with [I > 2σ(I)]	R1=0.0706 , WR2=0.1878

۲-۷- تهیه کمپلکس‌های آلومینیوم ایزوپروپوکسید از لیگاندهای اکسیمی

۲-۷-۱- تهیه کمپلکس ۲-هیدروکسی ۱- نفتالدوکسیم با آلومینیوم ایزوپروپوکسید

برای تهیه این کمپلکس ۰/۵ میلی‌لیتر آلومینیوم ایزوپروپوکسید ۲ مولار (۰/۰۰۲ مول) را در ۲ میلی‌لیتر تولوئن خشک حل شد. بدین منظور از یک بالن ۲۵ میلی‌لیتر که در اتمسفر نیتروژن قرار گرفته استفاده شد. با توجه به نسبت ۱ به ۲ آلکوکسید به لیگاند، ۰/۳۷۴ گرم (۰/۰۰۲ مول) لیگاند ۲-هیدروکسی ۱- نفتالدوکسیم در ۴ میلی-لیتر تولوئن خشک و ۱ میلی‌لیتر اتر خشک حل شد. با استفاده از یک قیف و در اتمسفر نیتروژن لیگاند مورد نظر به آلکوکسید اضافه شد. رنگ سبز محلول نشان از تشکیل کمپلکس داشت. پس از گذشت ۴ ساعت و هم زدن مداوم محلول، حلال در فشار کاهش یافته و با استفاده از یک حمام آب گرم با دمای حدود ۵۰ درجه سانتیگراد خارج شد. ۳ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان خشک به عنوان حلال جهت تشکیل بلور به کمپلکس اضافه گردید سپس بالن در داخل یخچال قرار گرفت. این ترکیب به صورت محلول با تکنیک‌های $^1\text{HNMR}$ و $^{13}\text{CNMR}$ و $^{13}\text{AlNMR}$ (شکل‌های ۲۱، ۳ تا ۲۳، ۳) مورد شناسایی قرار گرفت.

اطلاعات طیف $^1\text{HNMR}$ (شکل ۲۱-۳):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 0/5-1/5 [$\text{CH}_3\text{COHCH}_3$], 3/5-4/5 [$\text{CH}_3\text{COHCH}_3$], 7-8 [$\text{HONCHC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$], 9/3 [$\text{HONCHC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$]

اطلاعات طیف $^{13}\text{CNMR}$ (شکل ۲۲-۳):

$^{13}\text{CNMR}$ (CDCl_3 , ppm): 21 [$\text{CH}_3\text{COHCH}_3$], 54 [$\text{CH}_3\text{COHCH}_3$], 122-129 [$\text{HONCHC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$]

اطلاعات طیف $^{13}\text{AlNMR}$ (شکل ۲۳-۳):

$^{13}\text{AlNMR}$ (CDCl_3 , ppm): 13 (کمپلکس چهار کوئوردینه), 70 (کمپلکس پنج کوئوردینه)

۲-۷-۲- تهیه کمپلکس ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم با آلومینیوم ایزوپروپوکسید

ابتدا حدود ۱ تا ۲ میلی لیتر از محلول آلومینیوم ایزوپروپوکسید به یک بالنی که وزن آن مشخص است اضافه شد و پس از خارج شدن حلال از آن، جرم آلکواکسید 0/97 گرم مشخص گردید. با توجه به جرم مولکولی آلومینیوم ایزوپروپوکسید (۲۰۳/۹۸ گرم) تعداد میلی مول های آلکواکسید محاسبه (۴/۸) و در ۵ میلی لیتر تولوئن خشک حل شد. از آنجا که نسبت ۱ به ۱ مورد نظر است، ۰/۷۲ گرم از لیگاند ۲-هیدروکسی استوفنون اکسیم (۴/۸ میلی-مول) در ۴ میلی لیتر دی کلرومتان حل شد. لیگاند حل شده در اتمسفر نیتروژن به آلکواکسید اضافه گردید و محلولی نارنجی رنگ حاصل شد. با خروج حلال، مایع بسیار غلیظ کرمی رنگ در ۵ میلی لیتر کلروفرم خشک به صورت محلولی شفاف فراهم گردید. قرار دادن محلول در دمای کمتر از 5°C منجر به تشکیل بلور نشد و نمونه-ای از آن جهت شناسایی با تکنیک های اسپکتروسکوپی $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ (شکل های ۲۵،۳ و ۲۶،۳) مورد بررسی قرار گرفت.

اطلاعات طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۲۵-۳):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1/1-2/6 [$\text{CH}_3\text{COHCH}_3 + \text{HONC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$], 3/7-4 [$\text{CH}_3\text{COHCH}_3$], 6/7-7/2 [$\text{HONC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$]

اطلاعات طیف $^{13}\text{C NMR}$ (شکل ۲۶-۳):

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 10-30 [$\text{CH}_3\text{COHCH}_3 + \text{HONC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$], 121-129 [$\text{HONC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$]

۲-۷-۳- تهیه کمپلکس متانون دی فنیل اکسیم با آلومینیوم ایزوپروپوکسید

حلال ۱-۲ میلی لیتر آلومینیوم ایزوپروپوکسید ۲ مولار (۰/۰۰۲ مول) ، در یک بالن وزن شده در فشار پایین خارج شد و پس از انجام محاسبات با توجه به نسبت ۲ به ۱ لیگاند و آلکواکسید، ۲/۰۸ گرم (۰/۰۱ مول) لیگاند

متانول دی فنیل اکسیم در ۴ میلی‌لیتر کلروفرم خشک حل شد. ۵ میلی‌لیتر تولوئن خشک نیز به آلکواکسید افزوده گردید و با افزودن لیگاند به آلکواکسید تغییر محسوسی در رنگ محلول مشاهده نشد. پس از گذشت چند ساعت با خارج کردن حلال جامد پفکی زرد رنگی بدست آمد که در ۳ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان حل گردید و محلول شفاف زرد رنگ حاصل، در یخچال قرار داده شد. این ترکیب به صورت محلول با تکنیک‌های اسپکتروسکوپی $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ و $^{13}\text{Al NMR}$ (شکل‌های ۲۸، ۳ تا ۳۰، ۳) مورد شناسایی قرار گرفت.

اطلاعات طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۲۸-۳):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1-2 [$\text{CH}_3\text{COHCH}_3$], 4/1-4/6 [$\text{CH}_3\text{COHCH}_3$], 7-8 [$\text{HONCC}_{12}\text{H}_{10}$]

اطلاعات طیف $^{13}\text{C NMR}$ (شکل ۲۹-۳):

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 24-30 [$\text{CH}_3\text{COHCH}_3$], 63/3-66/4 [$\text{CH}_3\text{COHCH}_3$], 126-137 [$\text{HONCC}_{12}\text{H}_{10}$], 196 [$\text{HONCC}_{12}\text{H}_{10}$]

اطلاعات طیف $^{13}\text{Al NMR}$ (شکل ۳۰-۳):

$^{13}\text{Al NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 5/6 (کمپلکس شش کوئوردینه) , 72 (کمپلکس چهار کوئوردینه)

فصل سوم

بحث و شناسایی

۳- بحث و نتیجه گیری

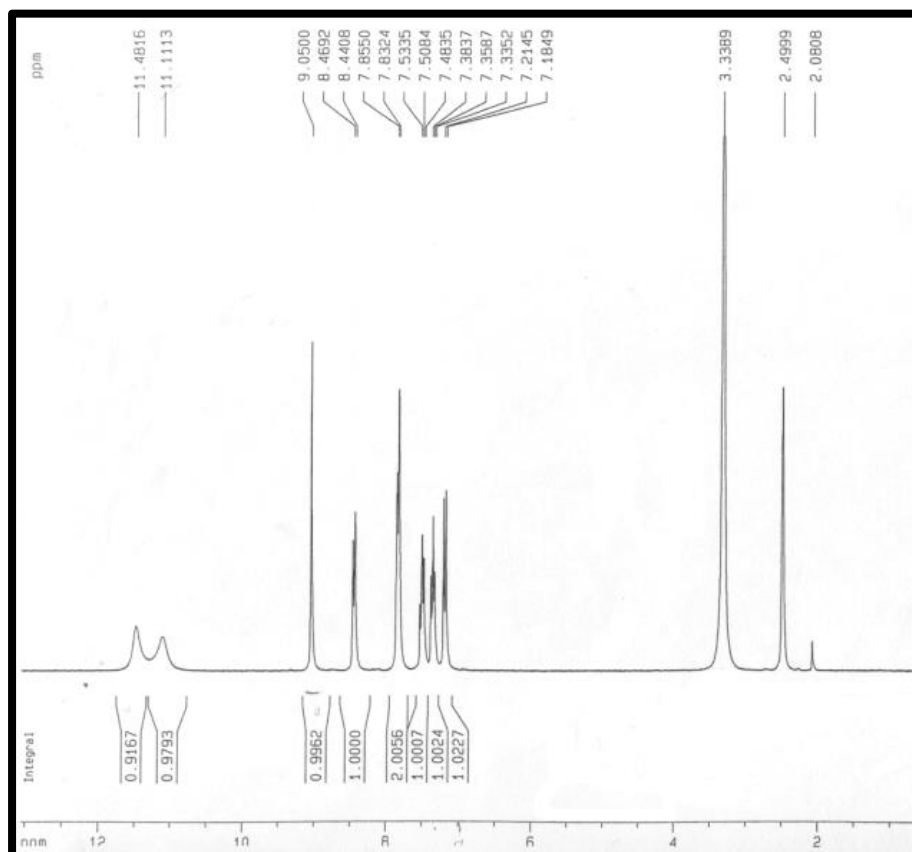
۳-۱- شناسایی لیگاندهای اکسیمی تهیه شده

۳-۱-۱- شناسایی ۲- هیدروکسی ۱- نفتالدوکسیم

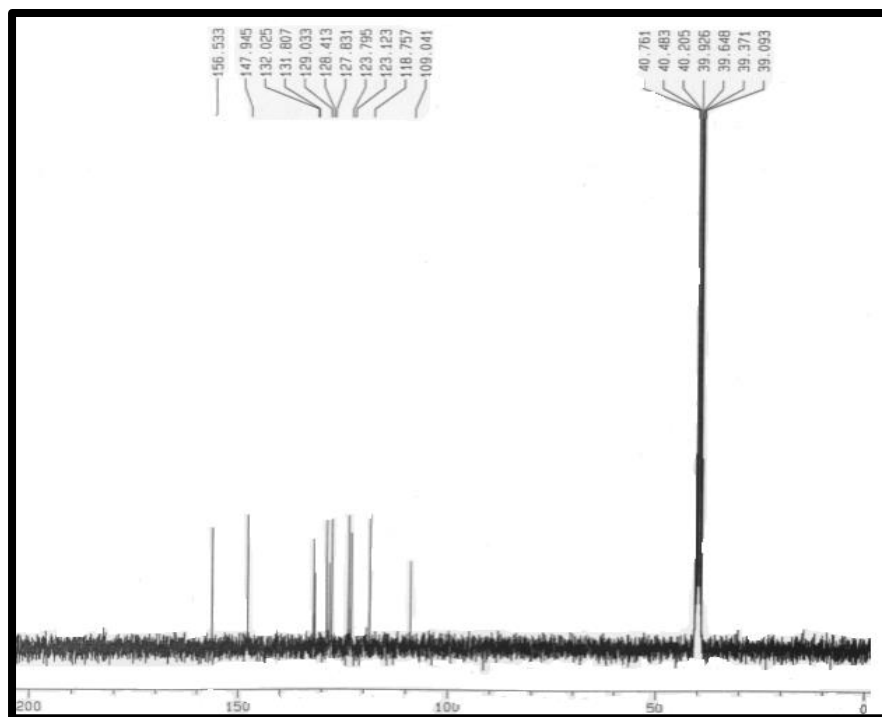
برای شناسایی این ترکیب، طیف $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ و IR آن مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌های NMR در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره گرفته شد. در طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب که در شکل ۱،۳ ارائه شده است، یک دسته نوار در محدوده $7.18 - 8.46$ ppm وجود دارد که مربوط به هیدروژن‌های حلقه آروماتیک می‌باشد. هیدروژن متصل به کربن اکسیمی به صورت یکتایی و بلند در 9.05 ppm دیده می‌شود. هیدروژن‌های OH اکسیمی و فنولی با توجه به اتصالشان به اتم اکسیژن و کاهش دانسیته الکترونی آنها به میدان‌های پائین‌تر جابجا می‌شوند و با اختلافی ناچیز در 11.11 ppm و 11.48 ppm قابل مشاهده هستند. علت پهن‌شدگی این دو نوار را به قابلیت تعویض‌پذیری این دو پروتون می‌توان نسبت داد.

طیف $^{13}\text{C NMR}$ لیگاند (شکل ۲،۳) در ناحیه $109.0 - 132.1$ ppm حضور ۹ کربن مربوط به حلقه نفتالن را تأیید می‌کند. نوار مربوط به کربنی که دارای گروه هیدروکسی می‌باشد در 147.9 ppm دیده می‌شود. علت جابجایی بیشتر این کربن نسبت به سایر کربن‌های نفتالنی اتصال به گروه الکترون‌کشنده هیدروکسی می‌باشد. نوار مشاهده شده در 153.3 ppm نشان دهنده وجود کربن اکسیمی است که در میدان ضعیف‌تری نسبت به

کربن‌های حلقه ظاهر می‌شود. دلیل این جابجایی اتصال این کربن به اتم نیتروژن و الکترون کشندگی آن است که با کاهش دانسیته الکترونی روی کربن اکسیمی، باعث کاهش مانع دیامغناطیس محلی می‌شود.

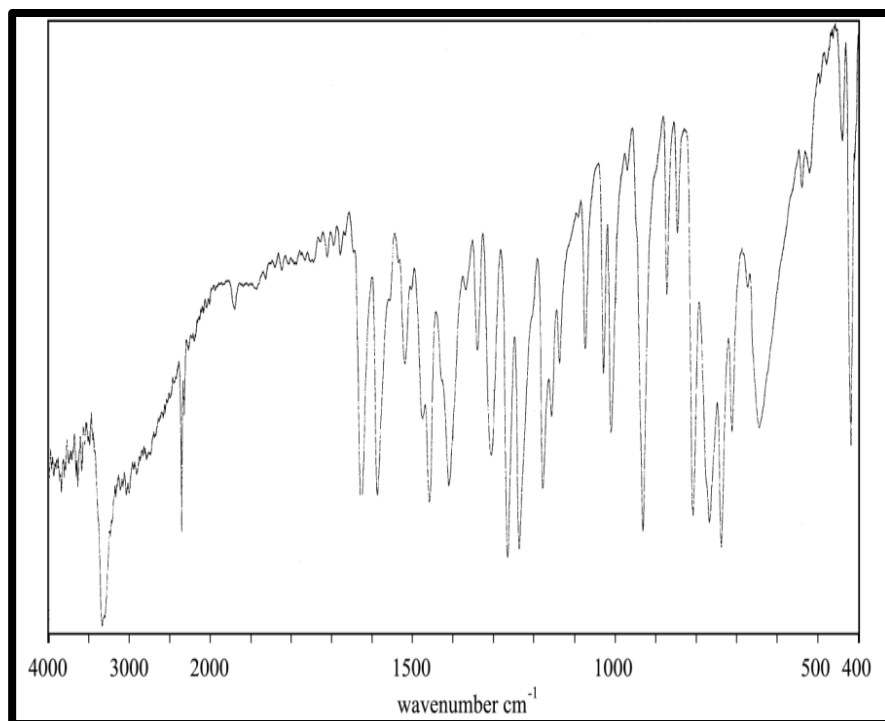


شکل ۱،۳: طیف ^1H NMR - هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیم



شکل ۲، ۳: طیف ^{13}C NMR - ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیم

در طیف IR این ترکیب (شکل ۳، ۳) وجود نوار کششی $\text{C}=\text{N}$ اکسیمی در 1630 cm^{-1} ، نشانگر تبدیل گروه آلدئیدی به اکسیمی می باشد. این موضوع با مشاهده نوار نسبتاً پهنی در 3600 cm^{-1} که مربوط به گروه هیدروکسیل می باشد تأیید می شود. جذب کششی $\text{N}-\text{O}$ مربوط به اکسیم در 940 cm^{-1} دیده می شود. همچنین جذب های کششی $\text{C}=\text{C}$ مربوط به حلقه آروماتیک که به صورت جفتی در 1460 cm^{-1} و 1590 cm^{-1} ظاهر می شود نیز در طیف قابل مشاهده است.

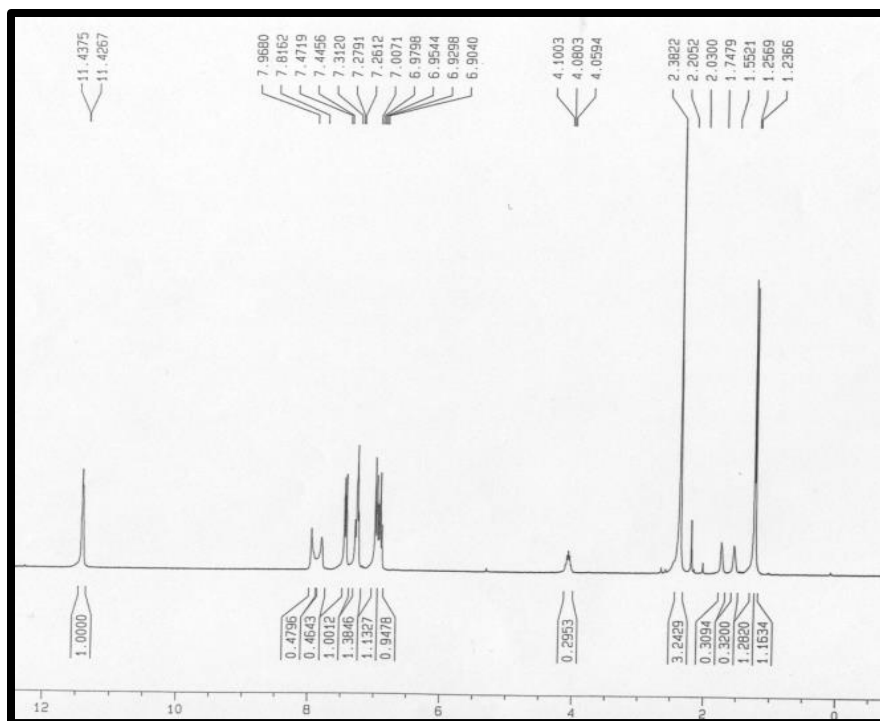


شکل ۳،۳: طیف IR ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم

۳-۱-۲- شناسایی ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم

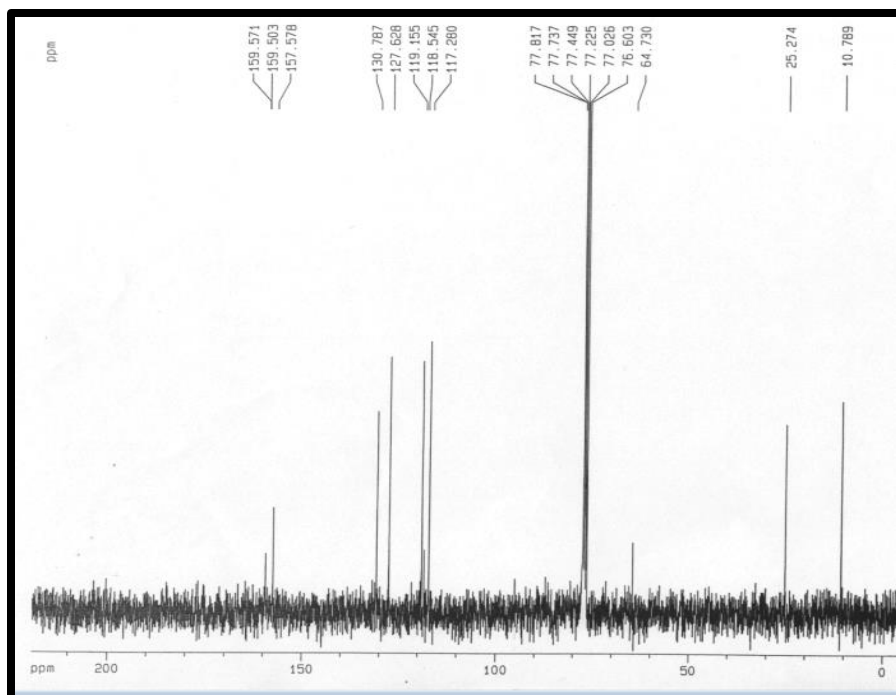
این لیگاند از پیش‌ماده کتونی ۲- هیدروکسی استوفنون تهیه گردید و برای شناسایی آن از طیف $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ IR استفاده شد.

در طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۴،۳) این ترکیب در محدوده ۶/۹-۷/۵ ppm هیدروژن‌های حلقه به صورت چهار دسته نوار چندتایی دیده می‌شوند و در ۸/۰۶ ppm هیدروژن گروه اکسیمی دیده می‌شود. در ۱۱/۴۳ ppm هیدروژن متصل به گروه هیدروکسی بر روی حلقه را می‌توان مشاهده کرد. این دو هیدروژن به علت اتصال به اتم الکترون کشنده اکسیژن با کاهش چگالی بار مواجه هستند، در نتیجه به میدان‌های پائین‌تری نسبت به بقیه هیدروژن‌ها جابجا می‌شوند. نوار یکتایی و بلندی که در ۲/۳۸ ppm دیده می‌شود مربوط به هیدروژن‌های گروه متیل می‌باشد.



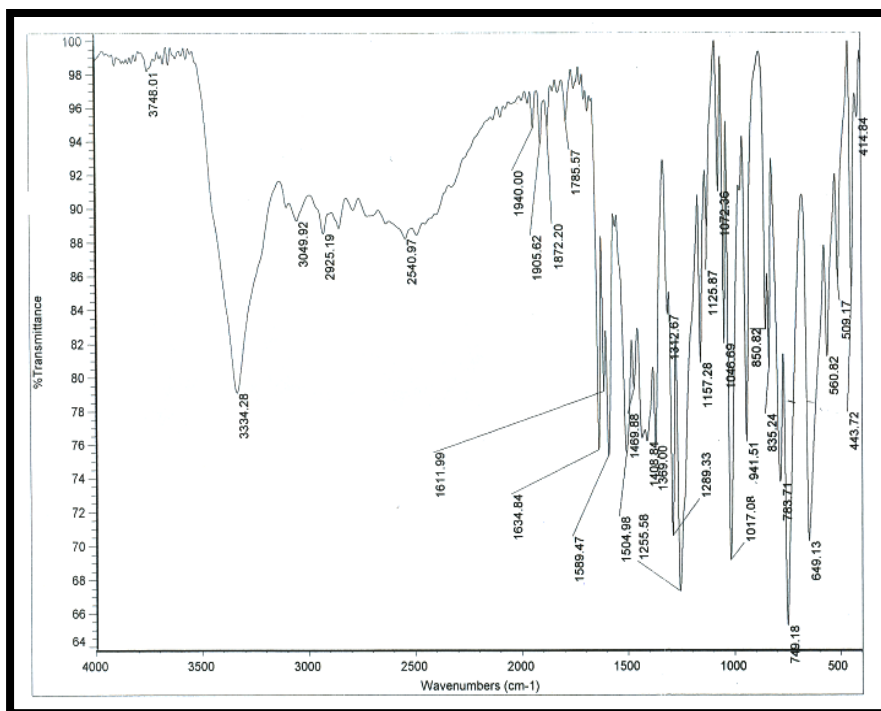
شکل ۴,۳: طیف ^1H NMR ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم

طیف ^{13}C NMR این ترکیب (شکل ۵,۳)، حضور ۵ کربن حلقه را در محدوده ۱۱۷/۳-۱۳۰/۸ ppm نشان می-دهد. کربن ششم حلقه که دارای گروه هیدروکسی می-باشد در میدان ضعیف تر با جابجایی ۱۵۷/۵ ppm دیده می-شود. کربن اکسیمی در ۱۵۹/۶ ppm قابل مشاهده است. کربن گروه متیل هم در میدان بالاتر با جابجایی ۲۵/۳ ppm دیده می-شود و دو نوار باقیمانده به ناخالصی همراه ترکیب نسبت داده می-شود. و بدین ترتیب طیف کربن هم تشکیل لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم را تأیید می-کند.



شکل ۵،۳: طیف ^{13}C NMR ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم

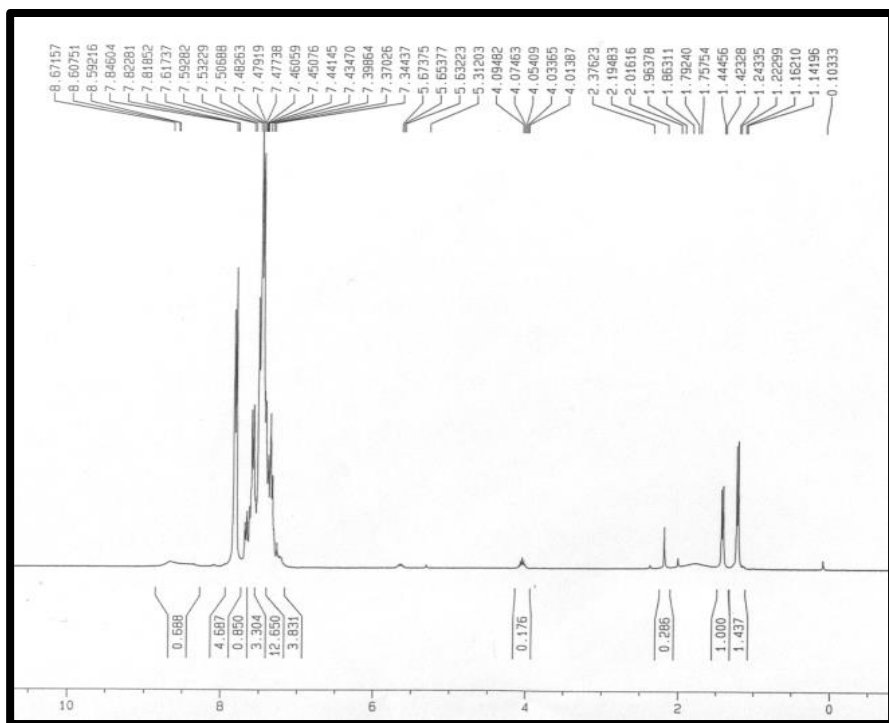
بررسی طیف IR (شکل ۶،۳) این ترکیب، جذب کششی N-O در 941 cm^{-1} و نوار کششی C=N در 1634 cm^{-1} و همچنین مشاهده نوار گروه هیدروکسی در 3334 cm^{-1} نشان دهنده حضور گروه اکسیمی در ترکیب است.



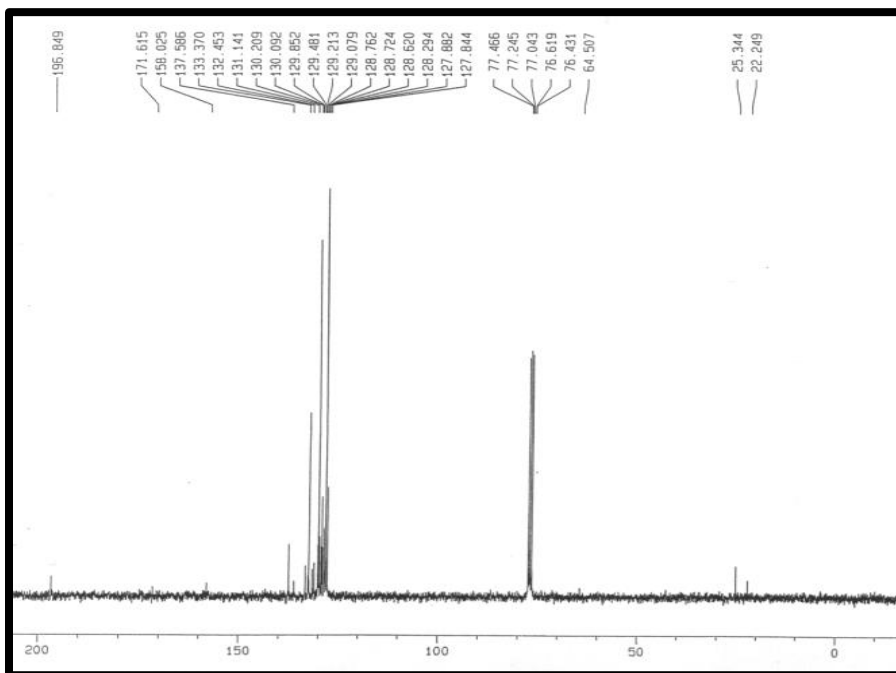
شکل ۶،۳: طیف IR ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم

۳-۱-۳- شناسایی متانون دی فنیل اکسیم

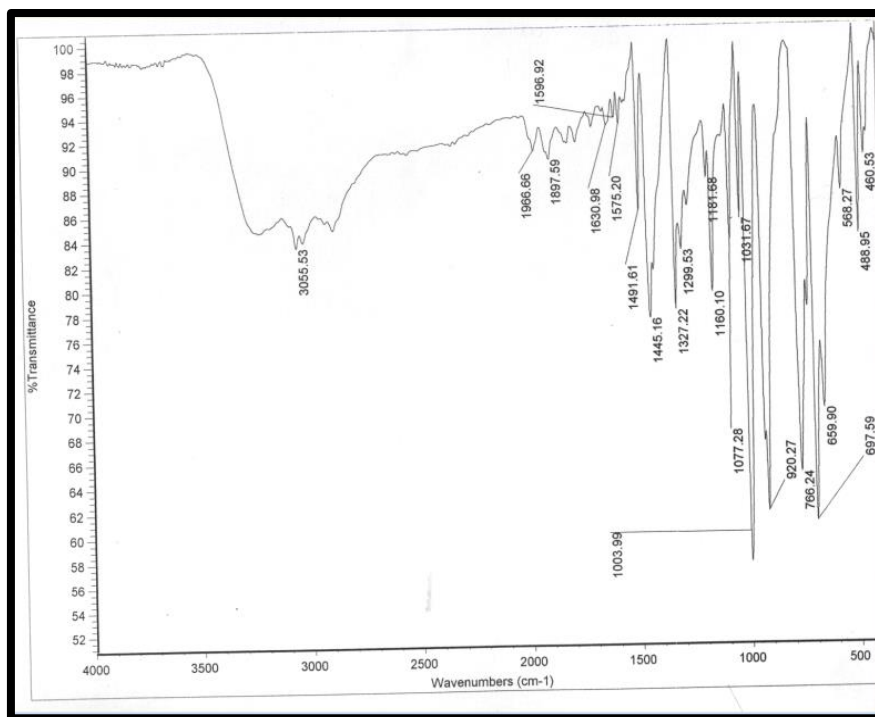
طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۷،۳) شامل نوارهایی در ناحیه ppm ۷/۳۴-۸/۶۰ می‌باشد که مربوط به هیدروژن‌های حلقه‌های آروماتیک می‌باشد. طیف $^{13}\text{C-NMR}$ این ترکیب نیز در (شکل ۸،۳) با نشان دادن نوارهای مربوط به کربن‌های حلقه آروماتیک در ناحیه ppm ۱۷۰-۱۲۷ و همچنین نوار ظاهر شده در ppm ۱۹۶ نشان از حضور کربن اکسیمی در ترکیب دارد. در طیف IR (شکل ۹،۳) نوارهای مشخصه گروه عاملی اکسیم به ترتیب زیر مشاهده می‌شوند: نوار $920/27\text{ cm}^{-1}$ مربوط به فرکانس کششی پیوند یگانه نیتروژن - اکسیژن، نوار $1630/98\text{ cm}^{-1}$ مربوط به فرکانس کششی اتصال دوگانه کربن - نیتروژن و نوار پهن $3055/53\text{ cm}^{-1}$ وجود گروه اکسیم را در ترکیب تأیید می‌کند.



شکل ۳، ۷: طیف ¹H NMR متانول دی فنیل اکسیم



شکل ۳، ۸: طیف ¹³C NMR متانول دی فنیل اکسیم



شکل ۹،۳: طیف IR متانون دی فنیل اکسیم

۳-۲- شناسایی آلکواکسیدهای فلزی تهیه شده

۳-۲-۱- نیوبیوم اتواکسید

سنتز ترکیب پنتا اتواکسید نیوبیوم که در بخش ۲-۵-۱ توضیح داده شد، با توجه به نقطه جوش (1 mmHg ، 149°C) و طیف $^1\text{HNMR}$ و مقایسه با اطلاعات موجود در منابع [69] تأیید شد.

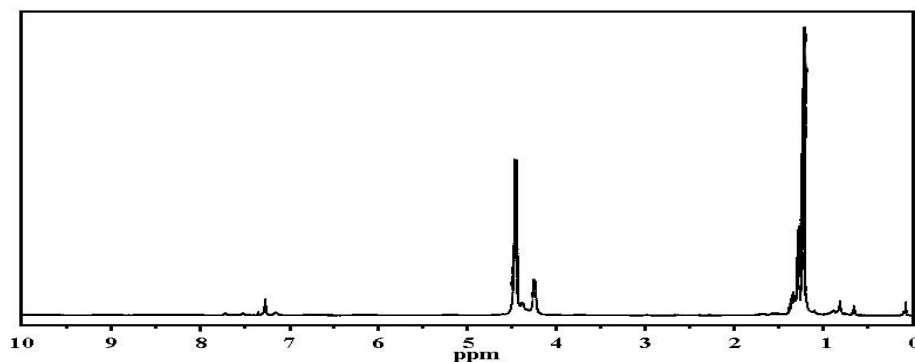
آلکواکسیدهای نیوبیوم در صورت عدم وجود ازدحام فضایی، چون با تشکیل دیمر به عدد کوئوردیناسیون شش می‌رسند، درجه تجمع دو را در ترکیبات جورهسته ترجیح می‌دهند. فراریت آنها نیز به نسبت بالا و قابل تقطیر هستند، اما نسبت به آلکواکسیدهای آلومینیوم، نقاط جوش بالاتری دارند.

طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب پنتا اتواکسید نیوبیوم در شکل ۱۰،۳ ارائه گردیده است [69]. دو گروه نوار در طیف مشاهده می‌گردد. یک گروه چهارتایی در جابجایی شیمیایی $4/25-4/5$ ppm ظاهر می‌شود که مربوط به گروه متیلن اتواکسی می‌باشد. گروه بعدی، یک سه تایی با جابجایی شیمیایی $1/4-1/20$ ppm می‌باشد که مربوط به

گروه متیل اتواکسی است. پروتون‌های کربن متصل به اتم اکسیژن در میدان پایین‌تری ظاهر می‌شود. در کنار این دو نوار، شانه‌های کوچکی وجود دارد که با نوارهای مذکور هم‌پوشانی دارد. این شاخه‌ها مربوط به دو گروه اتوکسی پل که در ترکیب دی‌مر $Nb_2(OEt)_{10}$ وجود دارد.

هسته نیوبیوم با عدد اتمی ۹۳ دارای فراوانی ۱۰۰٪ می‌باشد و همچنین حساسیت قابل توجه ۰/۴۹ ($^1H=1/0$)، امکان بررسی طیف‌های NMR ترکیبات این فلز را فراهم می‌کند، اما وجود گشتاور چهارقطبی با $I=\frac{9}{2}$ ، این بررسی‌ها را تنها به ترکیباتی با تقارن بالا محدود می‌کند.

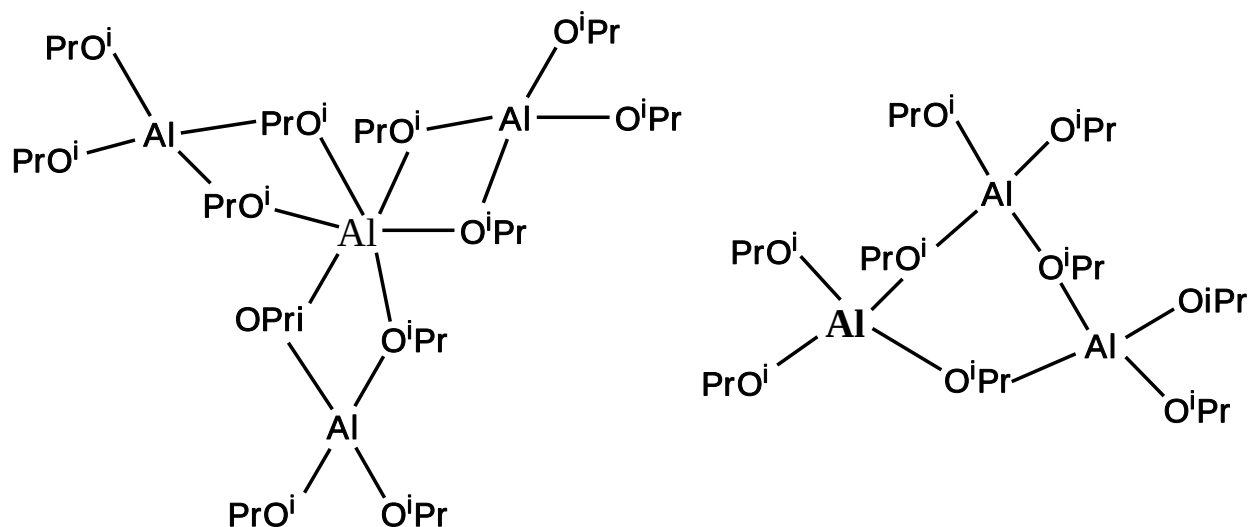
در طیف ^{93}Nb NMR پنتا اتواکسید نیوبیوم گزارش شده [70] یک سری نوار در محدوده جابجایی شیمیایی ۰-۴۰۰ ppm دیده شده است. این سه نوار نشان دهنده وجود یک تعادل بین گونه‌های مختلف ترکیب در محلول است (مونومر، دی‌مر و تری‌مر). نوار میانی در جابجایی شیمیایی ۱۲۵ ppm ظاهر می‌شود، مربوط به هسته نیوبیوم شش کوئوردینه است که در حالت دی‌مر ترکیب وجود دارد. نوار ظاهر شده در میدان پایین-تر (۲۵۴ ppm) مربوط به گونه پنج کوئوردینه است که در حالت منومری گونه وجود دارد. یک نوار نیز در میدان بالا (۵۲ ppm) ظاهر گردیده است که می‌بایست مربوط به وجود هسته نیوبیوم هفت کوئوردینه در محلول باشد که به گونه تری‌مر نسبت داده می‌شود.



شکل ۱۰,۳ طیف ^1H NMR ترکیب پنتا اتواکسید نیوبیوم

۳-۲-۲- آلومینیوم ایزوپروپواکسید

اگرچه فراریت آلکواکسیدهای آلومینیوم بالا و تقطیرشان ساده است اما تمایل به الیگومریزاسیون در آنها بسیار زیاد می‌باشد. بطوری‌که آلومینیوم ایزوپروپواکسید که در ابتدای تهیه و پس از تقطیر چهار کوئوردینه با درجه تجمع سه می‌باشد، در اثر کهنه شدن ساختار پلیمری پیدا می‌کند [71]. تغییر عدد کوئوردیناسیون آلومینیوم به مرور زمان از ۴ به ۶ مشاهده شده است (شکل ۱۱,۳) و درجه الیگومریزه این ترکیب از سه‌تایی به چهارتایی تغییر می‌یابد [72]. به مرور زمان با افزایش درجه تجمع به چهار، تعدادی آلومینیوم شش کوئوردینه نیز در آن ایجاد شده و ترکیب متبلور می‌شود.



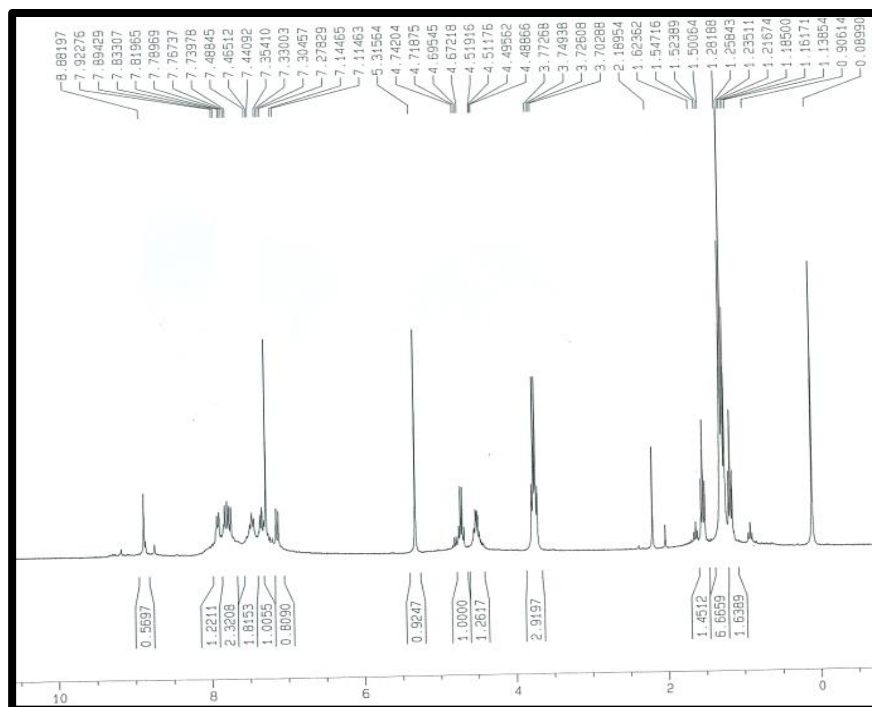
شکل ۱۱،۳: نمایش تغییر عدد کوئوردیناسیون ۴ به ۶ در آلومینیوم ایزوپروپوکسید

نکته قابل توجه در مورد آلکواکسیدهای آلومینیوم این است که همانند آنچه که برای آلکوکسیدهای نیوبیوم بیان شد، علاوه بر تکنیک‌های معمول در شناسایی ترکیبات فلزی-آلی به دلیل فراوانی ۱۰۰٪ آلومینیوم با اسپین ۵/۲، می‌توان از ^{27}Al NMR نیز در شناسایی آنها استفاده نمود. جالب اینکه با استفاده از این تکنیک امکان بررسی محیط پیرامون فلز از نظر کوئوردیناسیون [73] به راحتی امکان پذیر می‌گردد چرا که نوار آلومینیوم شش کوئوردینه با اتم‌های دهنده اکسیژن در محدوده ۱۰-۰ ppm، پنج کوئوردینه در محدوده ppm و ۲۴-۲۰ و چهار کوئوردینه در محدوده ۷۰-۵۰ ppm ظاهر خواهند شد [74-75].

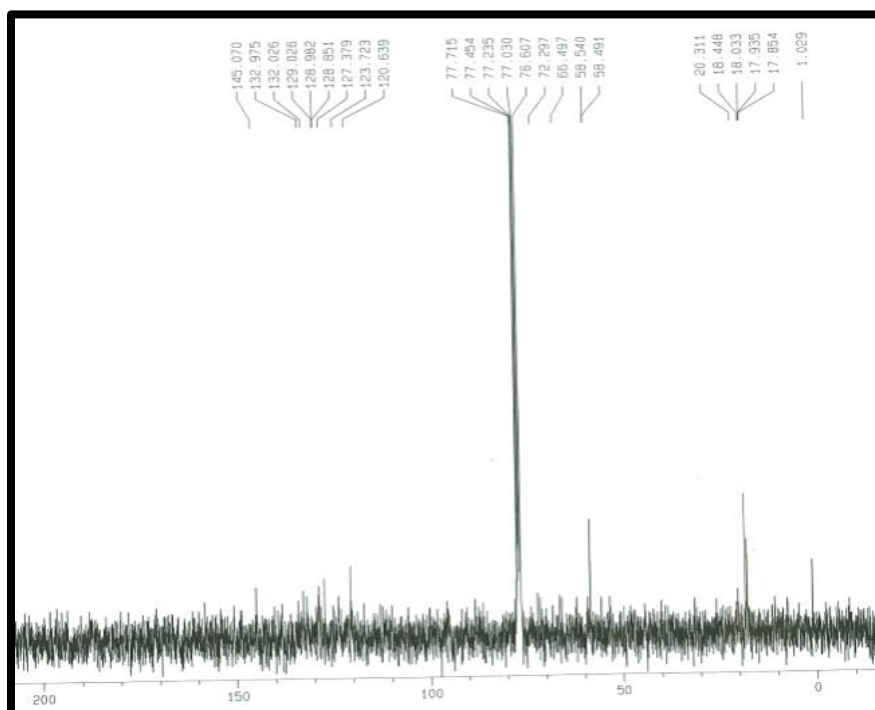
۳-۳- شناسایی کمپلکسهای تهیه شده از نیوبیوم اتواکسید و لیگاندهای اکسیمی

۳-۳-۱- شناسایی ترکیب μ -اکسو- بیس {دی اتواکسی} ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (۲-) [نیوبیم(V)] دی کلرومتان

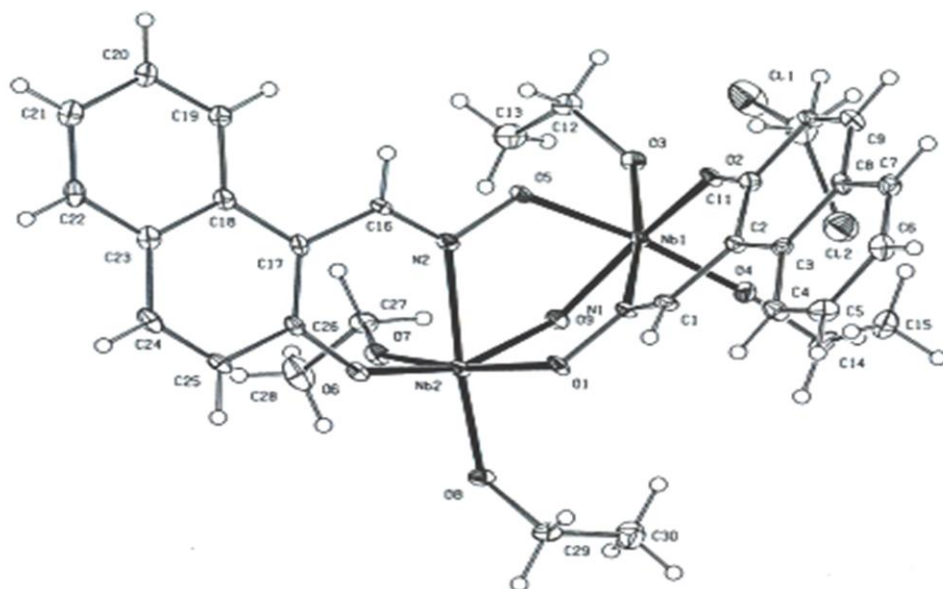
این ترکیب از واکنش یک به یک ۲-هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیم با نیوبیوم اتواکسید بدست آمد. ترکیب نسبت به هوا حساس نبود و در دمای $220 - 218^\circ \text{C}$ ذوب شد. شکل ۱۲,۳ طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب را نمایش می‌دهد. در این طیف در محدوده ۶/۹-۹/۶ ppm نواری مربوط به پروتون‌های لیگاند ۲-هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیم قابل مشاهده است. نوار بلندی که در ۷/۳۵ ppm دیده می‌شود مربوط به کلروفرم غیر دوتره است. هیدروژن گروه اکسیمی را در ۸/۸۸ ppm می‌توان مشاهده کرد. نوار تکی که در ۵/۳۱ ppm دیده می‌شود نشان دهنده حضور دی‌کلرومتان در بلور است. هیدروژن‌های متیلن گروه اتواکسید در ۴/۴-۴/۷ ppm و همچنین هیدروژن‌های متیل گروه اتواکسید در محدوده ۱/۱-۱/۶ ppm ظاهر شده‌اند. با توجه به سطح زیر نواری می‌توان احتمال اتصال دو گروه لیگاند و ۴ گروه اتواکسی متصل به دو اتم فلزی نیوبیوم را که به صورت دی‌مر قرار گرفته‌اند در نظر گرفت. همانطور که در شکل ۱۳,۳ مشاهده می‌شود طیف $^{13}\text{C NMR}$ این ترکیب هم حضور کربن‌های حلقه و متیلنی و متیل را به ترتیب در ناحیه ۱۴۵-۱۲۰ ppm، ۵۸ ppm و ۱۸ ppm تأیید می‌کنند. با این همه، از داده‌های جمع‌آوری شده پیش‌بینی ساختار میسر نگردید. بنابراین بلور این ترکیب با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس مورد بررسی واقع شد و ساختار شکل ۱۴,۳ برای آن بدست آمد.



شکل ۱۳،۳: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم (V) } دی کلرومتان



شکل ۱۳،۳: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم (V) } دی کلرومتان



شکل ۱۴،۳: ساختار ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲-هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو(۲-)] نیوبیوم (V) } دی کلرومتان

همان‌طور که مشاهده می‌شود، ساختار این ترکیب به صورت دو هشت‌وجهی انحراف یافته است که در یک رأس مشترک هستند. این رأس یک لیگاند اکسو پل شده میان دو اتم نیوبیم است و افزون بر آن دو لیگاند اکسیم نیز میان دو هسته فلزی به صورت پل عمل نموده‌اند به صورتی که اکسیژن فنولی و نیتروژن اکسیم در هر لیگاند اکسیم به یک اتم نیوبیم و اکسیژن اکسیم به اتم نیوبیم دیگر متصل شده است. برخی از طول پیوندها و زاویه های ساختار ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲-هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو(۲-)] نیوبیم(V) } دی کلرومتان به طور منتخب در جدول ۱،۳ قرار گرفته است. این طول پیوندها و زاویه‌ها را با برخی از ترکیبات مشابه مورد مقایسه قرار می‌دهیم .

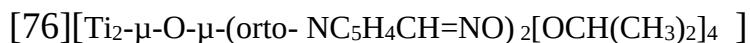
جدول ۱,۳: طول پیوند $[A^\circ]$ و زاویه های منتخب $[^\circ]$ برای ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی} ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالیدوکسیماتو (۲-) [نیوبیم (V) { دی کلرومتان

Nb(1)-N(1)	2/286(4)	O(9)-Nb(1)-N(1)	۷۸/۶۳(۱۴)
Nb(2)-N(2)	۲/۲۷۶(۴)	O(2)-Nb(1)-N(1)	۷۶/۵۲(۱۴)
Nb(1)-O(5)	2/045(4)	O(5)-Nb(1)-N(1)	۷۸/۳۶(۱۵)
Nb(2)-O(1)	۲/038(۴)	O(9)-Nb(2)-N(2)	۷۷/۴۹(۱۵)
Nb(1)-O(2)	1/988(4)	O(6)-Nb(2)-N(2)	۷۷/۲۷(۱۵)
Nb(2)-O(6)	1/964(4)	O(1)-Nb(2)-N(2)	۷۹/۸۶(۱۵)
Nb(1)-O(9)	1/905(4)	O(9)-Nb(1)-O(2)	۱۵۴/۷۵(۱۴)
Nb(2)-O(9)	1/941(3)	O(4)-Nb(1)-O(5)	۱۷۱/۱۰(۱۵)
Nb-O _{Ethoxy}	1/860(4)-1/901(3)	O(3)-Nb(1)-N(1)	۱۶۵/۶۲(۱۶)
O(4)-Nb(1)-O(3)	۱۰۰/۰۵(۱۷)	O(9)-Nb(2)-O(6)	۱۵۴/۷۱(۱۶)
O(3)-Nb(1)-O(9)	۱۰۵/۹۰(۱۶)	O(7)-Nb(2)-O(1)	۱۶۹/۲۵(۱۵)
O (8)-Nb (2)-O (9)	۱۰۶/۳۳(۱۶)	O(8)-Nb(2)-N(2)	۱۶۵/۸۶(۱۶)
O (7)-Nb (2)-O (8)	۱۰۱/۰۳(۱۷)	Nb(1)-O(9)-Nb(2)	۱۲۸/۴۵(۱۹)

همان طور که در جدول ۱,۳ مشاهده می شود، طول پیوند نیوبیوم با نیتروژن اکسیم در این ترکیب

$2/286(4) A^\circ$ Nb(1)-N(1) ، $2/276(4) A^\circ$ Nb(2)-N(2) و $[Nb_2-\mu-O-\mu-(C_{11}H_7O_2N)_2(OCH_2CH_3)_4]$

می باشد که از طول پیوندهای مشابه در ترکیب



، $Ti(1)-N(2)$ ، $2/214$ و $Ti(2)-N(4)$ ، $2/231(6)$ بلندتر می باشد، اما نسبت به ترکیب

$[77][Nb_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ ، $Nb(1)-N(1)$ ، $2/333(2) A^\circ$ و $Nb(2)-N(2)$ ، $2/337(4) A^\circ$ و

ترکیب $[Ta_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ [78] ، $Ta(1)-N(1)$ A° 2/296(4) و $Ta(2)-N(2)$ A° 2/309(2) کوتاه تر می باشد.

از سوی دیگر طول پیوند نیوبیوم با اکسیژن اکسیم در این ترکیب $Nb(1)-O(5)$ A° 2/045(4) و $Nb(2)-O(1)$ A° ۲/038(۴) می باشد که از طول پیوندهای مشابه در ترکیب

$Ti(2)-O(5)$ A° 2/116(5) ، $[76][Ti_2-\mu-O-\mu-(orto-NC_5H_4CH=NO)_2[OCH(CH_3)_2]_4]$ و $Nb(1)-O(6)$ A° 2/071(1) و $Nb(2)-O(2)$ A° ۲/061(1) کوتاه تر است و همچنین نسبت به ترکیب $[Ta_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ [78] ، $Ta(1)-O(3)$ A° 2/055(4) و $Ta(2)-O(1)$ A° 2/048(4) کمی کوتاه تر است.

طول پیوند نیوبیوم با اکسیژن فنولی در این ترکیب $Nb(1)-O(2)$ A° 1/988(4) و $Nb(2)-O(6)$ A° 1/964(4) که به مقادیر گزارش شده برای ترکیب $[Ta_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ [78] ، $Ta(1)-O(2)$ A° 1/955(4) و $Ta(2)-O(4)$ A° 1/958(3) و نیز ترکیب $[Nb_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ [77] ، $Nb(1)-O(2)$ A° 1/969(1) و $Nb(2)-O(4)$ A° 1/971(1) بسیار نزدیک است.

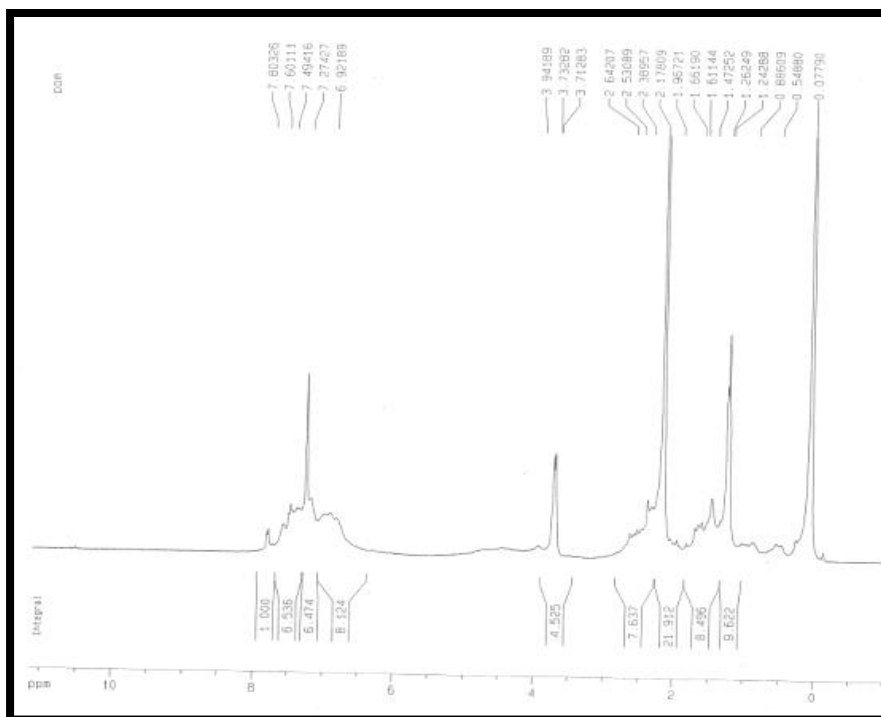
طول پیوند نیوبیوم با اکسیژن پل اکسو نیز در این ترکیب $Nb(1)-O(9)$ A° 1/905(4) و $Nb(2)-O(9)$ A° 1/941(3) نسبت ترکیب $[Ti_2-\mu-O-\mu-(orto-NC_5H_4CH=NO)_2[OCH(CH_3)_2]_4]$ [76] ، $Ti(1)-O(4)$ A° 1/854(5) و $Ti(2)-O(1)$ A° 1/821(5) بلندتر است و به مقادیر گزارش شده برای ترکیبات $[Ta_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ [78] ، $Ta(1)-O(9)$ A° 1/928(3) و $Ta(2)-O(9)$ A° 1/920(3) و $[Nb_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ [77] ، $Nb(1)-O(9)$ A° 1/930(1) و $Nb(2)-O(9)$ A° ۱/940(1) بسیار نزدیک است.

$[Ti_2-\mu-O-\mu-(orto-NC_5H_4CH=NO)_2][OCH(CH_3)_2]_4$ ، $Ti(1)-O(4)-Ti(2)$ ، $124/3(3)^\circ$ کمی بیشتر است، اما به مقادیر گزارش شده برای ترکیب $[Ta_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ [78]، $128/0.18^\circ$ و $[Nb_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ [77]، $129/4^\circ$ بسیار نزدیک است.

۳-۳-۲- شناسایی کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم با نیوبیوم اتواکسید

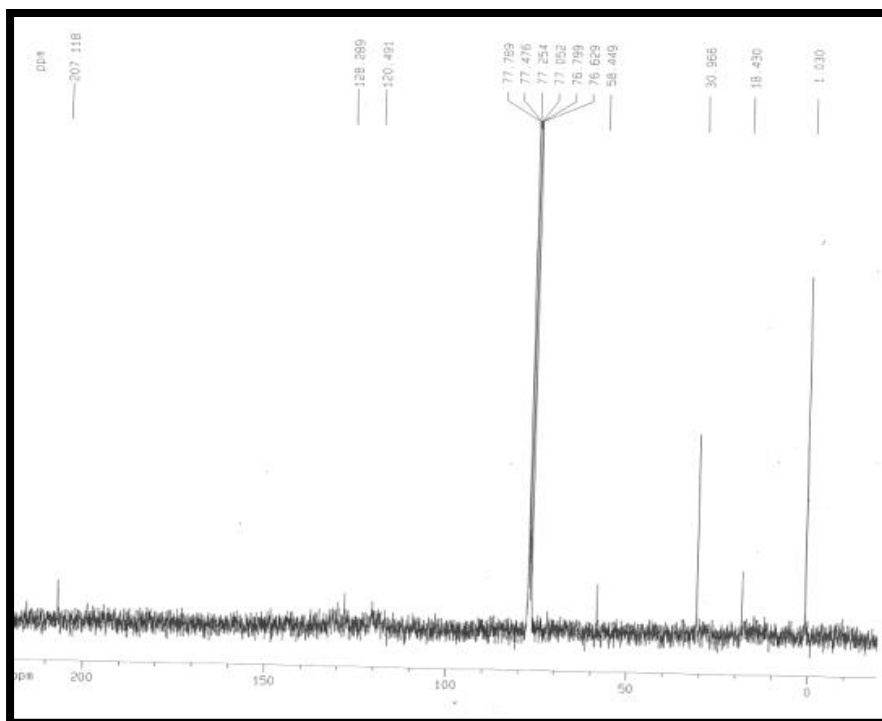
این ترکیب که از واکنش یک به یک ۲- هیدروکسی استوفنون با نیوبیم اتواکسید بدست آمد، در هوا پایدار نبوده و به سرعت آبکافت می‌شود. جهت بررسی ساختار این کمپلکس از طیف 1H NMR و ^{13}C NMR ترکیب استفاده شد. تلاش برای تهیه تک بلور به جهت تعیین ساختار بلوری و مولکولی این ترکیب به وسیله پراش پرتو ایکس و تعیین نحوه کوئوردیناسیون، تا کنون با موفقیت همراه نبوده است.

طیف 1H NMR ترکیب (شکل ۱۵،۳) در ppm $1/6-1/2$ حضور هیدروژن‌های متیل ۲- هیدروکسی استوفنون و اتواکسی را نشان می‌دهد که به علت هم‌پوشانی امکان تفکیک آنها وجود ندارد. در ppm $3/7$ نوار مربوط به هیدروژن‌های متیلنی دیده می‌شوند. در محدوده ppm $6/9-7/8$ هیدروژن‌های مربوط به حلقه آروماتیک ۲- هیدروکسی استوفنون قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۱۵،۳: طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبیوم اتواکسید

در طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (شکل ۱۶،۳)، کربن گروه اکسیمی را در ۲۰۷ ppm و کربن‌های مربوط به حلقه در محدوده ۱۲۰-۱۲۸ ppm قابل مشاهده است. نواری که در ۳۰/۹ ppm دیده می‌شود کربن متیل لیگاند را نمایش می‌دهد و کربن متیل اتواکسی در ۴/۱۸ ppm دیده می‌شود. نوار ظاهر شده در ۵۸/۴ ppm نشان دهنده وجود کربن متیلنی گروه اتواکسی می‌باشد.

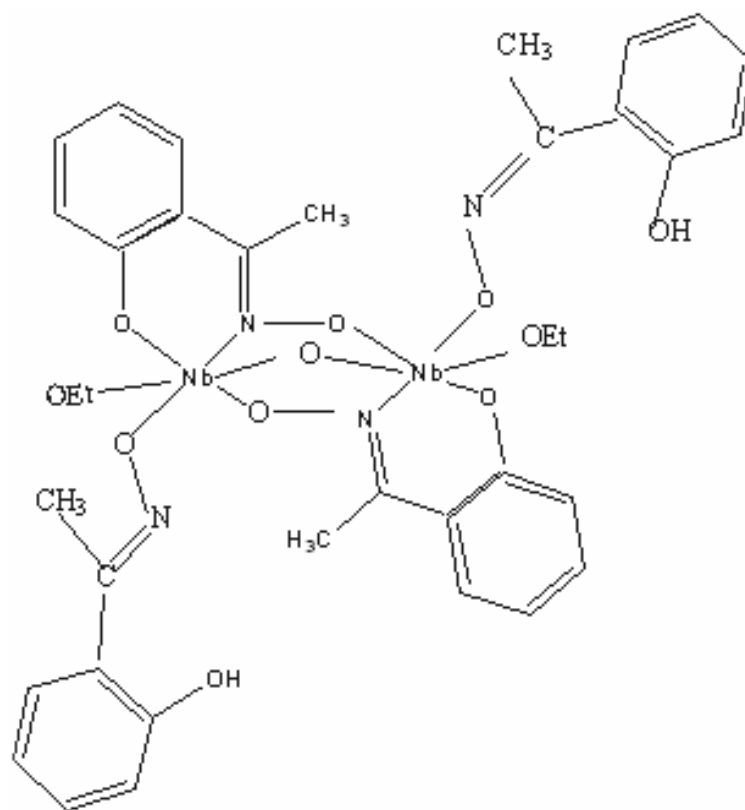


شکل ۱۶،۳: طیف ^{13}C NMR کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبیوم اتواکسید

با توجه به شواهد موجود و محاسبه نسبت سطح زیر نوارها در طیف ^1H NMR ساختار شکل ۱۷،۳ برای ترکیب قابل پیش‌بینی است که در آن دو اتم فلزی و چهار لیگاند اکسیمی و دو گروه اتواکسی در ترکیب وجود دارد. (جدول ۲،۳) ترکیبی که در آن دو اتم نیوبیوم از طریق یک پل اکسو و دو لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم که به صورت پل عمل کرده‌اند به یکدیگر متصل شده‌اند و بر روی هر اتم فلزی یک لیگاند اکسیمی وجود دارد و بر اساس احتمال اتصال این لیگاند به صورت یک دندان می‌توان پیش‌بینی کرد که از سر اتم اکسیژن اکسیمی به فلز متصل شده است، چرا که اتصال آن از اتم اکسیژن فنولی احتمال حمله اتم نیتروژن اکسیمی لیگاند را به علت نزدیکی زیاد به اتم فلزی افزایش می‌دهد که این پدیده با توجه به عدد اکسایش نیوبیوم امکان پذیر نمی‌باشد.

جدول ۲،۳: محاسبه سطح زیر نوارهای طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبیوم اتواکسید و نحوه پیش بینی نسبت لیگاند و گروه اتواکسی متصل به فلز

تعداد H با فرض حضور ۴ لیگاند و ۲ گروه اتواکسی روی دو اتم فلزی		محاسبه نسبت پروتونها با فرض حضور ۴ لیگاند و ۲ گروه اتواکسی روی دو اتم فلزی	محاسبه نسبت سطح زیر نوارهای مربوطه در طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبیوم اتواکسید
تعداد H حلقه آروماتیک	$4 \times 4 = 16$	$\frac{H\ 16\ \text{حلقه}}{H\ 4\ \text{متیلن}} = 4$	$\frac{H\ 22/134\ \text{حلقه}}{H\ 5\ \text{متیلن}} = 4/4$
تعداد H متیل لیگاند	$3 \times 4 = 12$		
تعداد H متیل گروه اتواکسی	$3 \times 2 = 6$	$\frac{H\ 16\ \text{حلقه}}{H\ 18\ \text{متیل}} = 1/3$	$\frac{H\ 22/134\ \text{حلقه}}{H\ 18/118\ \text{متیل}} = 1/22$
تعداد H متیلن گروه اتواکسی	$2 \times 2 = 4$		



شکل ۱۷،۳: ساختار پیشنهادی کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبیوم اتواکسید

۳-۳-۳- شناسایی ترکیب دی- μ - اتواکسی بیس -[متانون دی فنیل اکسیماتو تری

اتواکسی نیوبیوم(V) دی کلرومتان

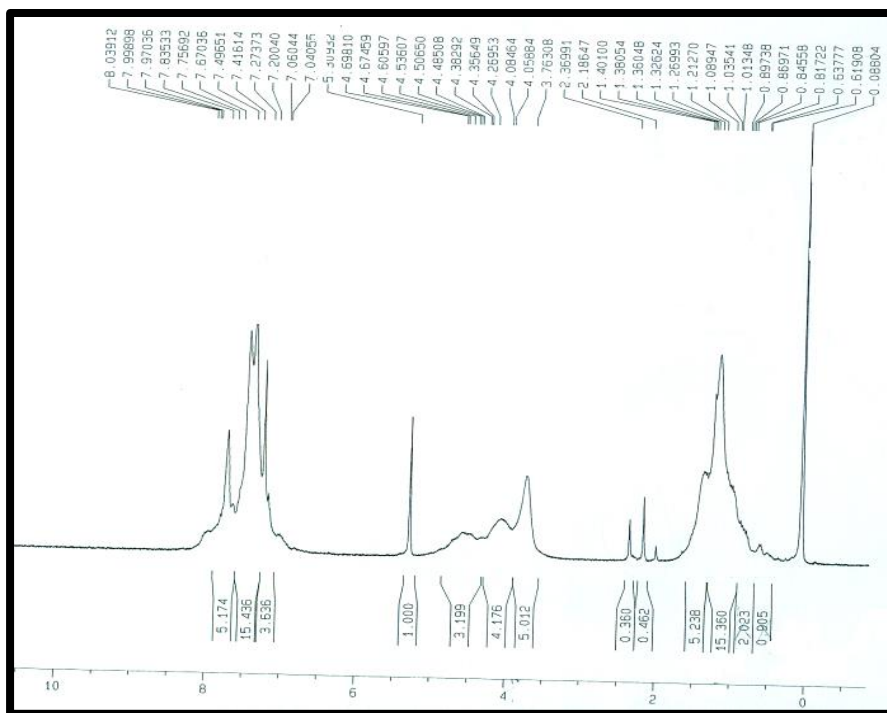
این ترکیب از واکنش یک به یک لیگاند متانون دی فنیل اکسیم و نیوبیوم اتواکسید تهیه شد. بررسی‌های اولیه در مورد بلورهای این ترکیب نشان داد که در هوا پایدار نیست و در دمای 76°C ذوب می‌شود. در شناسایی این کمپلکس از طیف های $^{13}\text{CNMR}$ و $^1\text{HNMR}$ استفاده شد. همچنین با توجه به تشکیل بلور، امکان استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس فراهم شد.

طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (۱۸,۳) وجود حلقه‌های آروماتیکی را در ناحیه ۷/۴-۸/۰۳ ppm تأیید می‌کند. در محدوده ۰/۸-۱/۴ ppm نوارهای مربوط به پروتون‌های متیل گروه‌های اتواکسی قابل مشاهده هستند. نوارهای محدوده ۳/۷-۴/۶ ppm نشان دهنده پروتون‌های متیلنی اتواکسی می‌باشند.

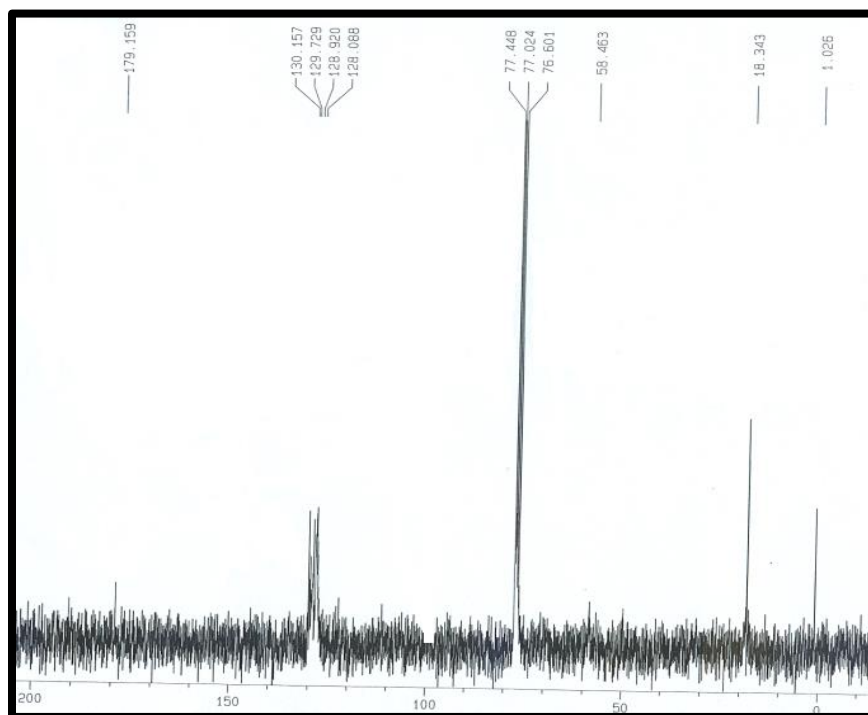
در ۷/۲ ppm نوار بلندی دیده می‌شود که مربوط به کلروفرم غیره دوتره می‌باشد، همچنین نواری که در ۵/۳ ppm ظاهر شده است به دی کلرومتان موجود در بلور نسبت داده می‌شود.

طیف $^{13}\text{C-NMR}$ (شکل ۱۹,۳) وجود کربن‌های حلقه آروماتیکی را در محدوده ۱۲۸-۱۳۰ ppm نشان می‌دهد. کربن اکسیمی در ۱۷۹ ppm و نوارهایی که در ۱۸ ppm و ۵۸ ppm دیده می‌شوند به ترتیب نشان دهنده کربن-های متیل و متیلن اتواکسی می‌باشند.

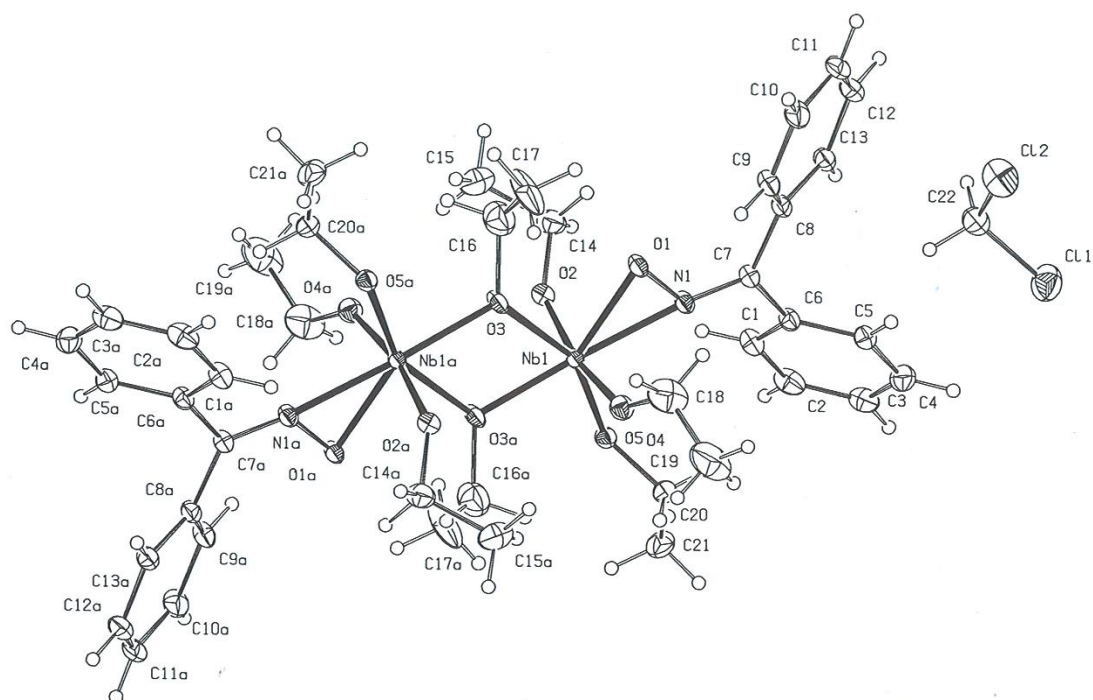
با توجه به محاسبات سطح زیر نوارها در طیف $^1\text{H-NMR}$ نسبت یک به چهار لیگاند به گروه اتواکسی را در ترکیب می‌توان پیش بینی کرد. اما برای اثبات ساختار، بررسی‌های بیشتر توسط پراش پرتو ایکس از تک بلور انجام شد و ساختار شکل ۲۰,۳ بدست آمد.



شکل ۱۸,۳: طیف ^1H NMR دی- μ -اتواکسی بیس -[متانون دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیوم(V)] دی کلرومتان



شکل ۱۹,۳: طیف ^{13}C NMR دی- μ -اتواکسی بیس -[متانون دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیوم(V)] دی کلرومتان



شکل ۳، ۲۰: ساختار ترکیب دی- μ -اتواکسی بیس -[متانون دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیوم(V)] دی کلرومتان

در این ترکیب ساختار اتم نیوبیوم دوهرمی پنج ضلعی با عدد کوئوردیناسیون هفت می باشد. در قاعده پنج ضلعی هرم یک لیگاند اکسیمی از طریق اتم اکسیژن و نیتروژن به اتم فلزی متصل شده و با این اتصال حلقه سه ضلعی بسیار جالبی را ایجاد کرده است. دو رأس دیگر قاعده پنج ضلعی را دو گروه اتواکسی تشکیل می دهد که به صورت پل بین دو اتم فلزی قرار گرفته اند. رأس پنجم نیز یک گروه اتواکسی انتهایی می باشد. وجود دو گروه اتواکسی انتهایی دیگر در موقعیت های محوری، ساختار دو هرمی پنج ضلعی را برای این ترکیب کامل می کند. این ترکیب دارای مرکز تقارن بوده و ساختار دو اتم نیوبیوم به طور کامل مشابه یکدیگر است. برخی از طول پیوندها و زاویه های ساختار ترکیب دی- μ -اتواکسی بیس -[متانون دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی

نیوبیوم(V) [V] دی کلرومتان به طور منتخب در جدول ۳.3 قرار گرفته است. این طول پیوندها و زاویه‌ها را با برخی از ترکیبات مشابه مورد مقایسه قرار می‌دهیم.

جدول ۳.3: طول پیوند $[A^\circ]$ و زاویه‌های منتخب $[^\circ]$ برای ترکیب دی- μ -اتواکسی بیس –[متانون دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیوم(V)] دی کلرومتان

Nb(1)-N(1)	2/192(3)	O(5)-Nb(1)-N(1)	۹۰/۳۸(۱۲)
Nb(1)-O(1)	2/082(3)	O(5)-Nb(1)-O(3a)	۸۶/۵۳(۱۲)
Nb(1)-O(2)	1/906(3)	O(3)-Nb(1)-O(3a)	68/03(۱۳)
Nb(1)-O(4)	1/909(3)	O(1)-Nb(1)-N(1)	37/13(11)
Nb(1)-O(5)	1/918(3)	O(2)-Nb(1)-O(4)	168/87(13)
Nb(1)-O(3)	2/193(3)	Nb(1)-O(3)-Nb(1a)	101/96(۱۳)
O(1)-Nb(1)-O(3)	77/92(۱۰)	N(1)-Nb(1)-O(1)	۳۷/۱۳(۱)

با توجه به جدول ۳.3، طول پیوند اکسیمی در ترکیب

$[\text{Nb}_2-\mu-(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$ Nb(1)-N(1) A° 2/192(3) با طول پیوند در پیوند

های مشابه ترکیب‌های $[\text{Nb}_2-\mu-\text{O}-\mu-(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{N})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$ (تهیه شده در بخش ۳,۶,۲) Nb(1)-N(1)،

A° 2/286(4) و Nb(2)-N(2) A° ۲/۲۷۶(۴) و

$[76][\text{Ti}_2-\mu-\text{O}-\mu-(\text{orto-NC}_5\text{H}_4\text{CH=NO})_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4]$

، Nb(1)-N(1)، [77] $[\text{Nb}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4]$ و 2/231(6)، Ti(2)-N(4) و ۲/۲۱۴، Ti(1)-N(2)،

A° 2/333(2) و Nb(2)-N(2) A° 2/337(4) و همچنین در ترکیب [78] $[\text{Ta}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4]$ ،

Ta(1)-N(1) A° 2/296(4) و Ta(2)-N(2) A° 2/309(2) مقدار کوچکتری را نشان می‌دهد.

از طرفی طول پیوند نیوبیوم با اکسیژن اکسیمی در این ترکیب Nb(1)-O(1) A° 2/082(3) نسبت به طول

پیوند مشابه در ترکیب $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Nb(1)-O(5) A° 2/054(4) و Nb(2)-O(1) A° 2/038(4) و

همچنین ترکیب‌های $[Nb_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ [77]، $Nb(1)-O(6)$ ، A° 2/071(1) و $Nb(2)-O(2)$ ، A° ۲/061(1) و $[Ta_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ [78]، A° 2/055(4) و $Ta(1)-O(3)$ و $Ta(2)-O(1)$ ، A° 2/048(4) تفاوت چندانی ندارد اما نسبت به ترکیب $[Ti_2-\mu-O-\mu-(orto-NC_5H_4CH=NO)]$ [76]، A° 2/116(5) و $Ti(1)-O(5)$ ، A° ۲/125(5) و $Ti(2)-O(1)$ کمی کوتاه تر است.

طول پیوند نیوبیوم با گروه‌های اتواکسی انتهایی در این ترکیب $Nb(1)-O(2)$ ، A° 1/906(3) و $Nb(1)-O(4)$ ، A° 1/909(3) و $Nb(1)-O(5)$ ، A° 1/918(3) است، که نسبت به طول پیوند مشابه در ترکیب $[Ti_2(C_9H_6NO)_2(C_2H_5O)_6]$ [79]، $Ti(1)-O(2)$ ، A° 1/819(1) و $Ti(1)-O(3)$ ، A° 1/799(1) و نیز ترکیب $C_{30}H_{34}N_2Nb_2O_9$ ، A° 1/901(3)–۱/۸۶۰(4) و ترکیب $[Ta_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ [78]، A° 1/896(4)–۱/۸۷۵(4) و ترکیب $[Nb_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ [77]، A° 1/897(2)–۱/۸۸۲(۲) ، به میزان خیلی کمی بلندتر است. اما نسبت به طول پیوند مشابه در ترکیب $[Zr_2(C_9H_6NO)_2(C_2H_5O)_6]$ [80]، $Zr(1)-O(3)$ ، A° 1/938(2) و $Zr(1)-O(4)$ ، A° 1/935(2) کمی کوتاه‌تر است.

به علاوه طول پیوند نیوبیوم با گروه اتواکسی قرار گرفته در موقعیت پل در این ترکیب $Nb(1)-O(3)$ ، A° 2/193(3) می‌باشد که در مقایسه با طول پیوند مشابه در ترکیب $[Zr_2(C_9H_6NO)_2(C_2H_5O)_6]$ [80]، $Zr(1)-O(2)$ ، A° 2/213(2) و $Ti(1)-O(1)$ ، A° 2/013(1) بلندتر می‌باشد.

زاویه‌های $O(1)-Nb(1)-O(3)$ ، $^\circ$ 77/92(۱۰) و $O(5)-Nb(1)-N(1)$ ، $^\circ$ ۹۰/۳۸(۱۲) و $O(5)-Nb(1)-O(3a)$ ، $^\circ$ ۸۶/۵۳(۱۲) در قاعده پنج ضلعی نسبت به مقدار ایده‌آل $^\circ$ ۷۲ بیشتر و زاویه‌های $O(3)-Nb(1)-O(3a)$ ، $^\circ$ 68/03(۱۳) و $O(1)-Nb(1)-N(1)$ ، $^\circ$ 37/13(11) نسبت به $^\circ$ ۷۲ که زاویه ایده‌آل در یک پنج ضلعی است، دارای مقادیر کمتری است.

از سوی دیگر زاویه O(2)-Nb(1)-O(4) که رئوس دوهرمی پنج ضلعی را تشکیل می‌دهند $168/87(13)^\circ$ می‌باشد که انحراف از ساختار دو هرمی پنج ضلعی را به وضوح نشان می‌دهد.

زاویه پل اتواکسی Nb(1)-O(3)-Nb(1a) $101/96(13)^\circ$ نسبت به زاویه مشابه در ترکیب $[Zr_2(C_9H_6NO)_2(C_2H_5O)_6]$ [80] $Zr(1)-O(2)-Zr(1^i)$ $108/08(6)^\circ$ و همچنین ترکیب $[Ti_2(C_9H_6NO)_2(C_2H_5O)_6]$ [79] $Ti(1)-O(1)-Ti(1)$ $107/32(10)^\circ$ کمتر است.

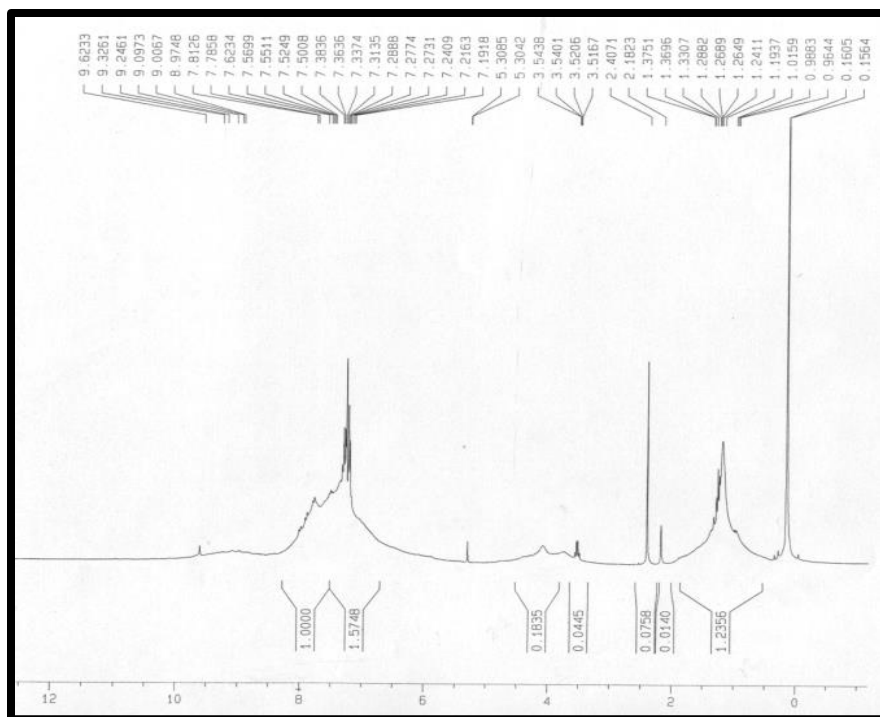
زاویه N(1)-Nb(1)-O(1) در این ترکیب $37/13(1)^\circ$ می‌باشد که به زاویه مشابه N(3)-V(1)-O(4) در ترکیب $[VO\{ON=C(CH_3)(C_4H_3O-2)\}_3]$ [81] بسیار نزدیک می‌باشد اما نسبت به دو زاویه N(1)-V(1)-O(2) $40/2(3)$ و N(2)-V(1)-O(3) $40/4(3)$ کمتر می‌باشد.

۳-۴- شناسایی کمپلکسهای تهیه شده از آلومینوم ایزوپروپوآکسید و لیگاندهای اکسیمی

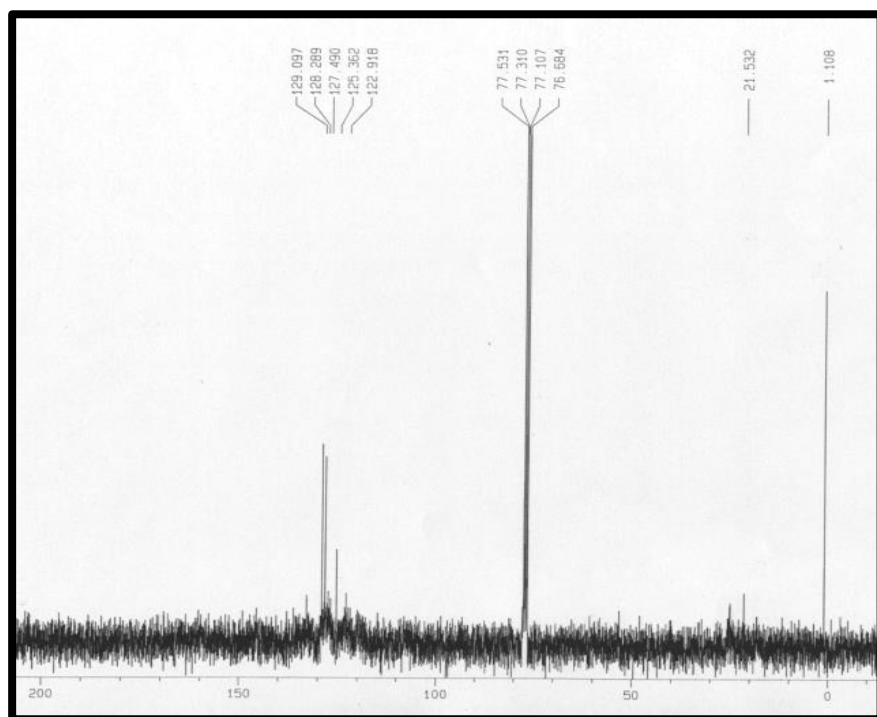
۳-۴-۱- شناسایی کمپلکس ۲- هیدروکسی ۱- نفتالدوکسیم با آلومینیوم

ایزوپروپوآکسید

این ترکیب از واکنش دو به یک، لیگاند به آلومینیوم ایزوپروپوآکسید بدست آمد. با توجه به ناپایداری ترکیب در هوا، تنها امکان استفاده از طیفهای $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ و $^{27}\text{Al NMR}$ برای شناسایی آن فراهم شد. طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۳، ۲۱) شامل چهار دسته نوار در چهار ناحیه مختلف می باشد. نوارهایی که در محدوده ppm ۰/۵-۱/۵ دیده می شوند به گروه های متیل موجود در ایزوپروپوآکسید نسبت داده می شوند. و هیدروژنی که بر روی کربن دارای اتم اکسیژن در ایزوپروپوآکسید متصل است و می بایست به صورت نواری هفت تایی ظاهر شود در ppm ۳/۵-۴/۵ به صورت نواری به نسبت پهن و کوتاه قابل مشاهده است. اما نوارهای مربوط به هیدروژن حلقه در ppm ۷-۸ دیده می شود و هیدروژن اکسیمی در ppm ۹/۳ نواری بسیار کوتاه را ایجاد کرده است. با توجه به سطح زیر نوارها و به دست آوردن نسبت هیدروژن های لیگاند و آلکوکسید می توان نتیجه گرفت که به طور تقریبی میزان لیگاند موجود در محلول دو برابر آلکوکسید است. اما در مورد نحوه اتصال آنها به یکدیگر نیاز به بررسی طیف $^{27}\text{Al NMR}$ ترکیب می باشد. اما پیش از بررسی این طیف، با توجه به طیف $^{13}\text{C NMR}$ (شکل ۳، ۲۲) ملاحظه می شود که حضور دو نوع کربن الکی در ppm ۲۱ و ۵۴ قابل مشاهده است و نوارهای مربوط به کربن های حلقه آروماتیک در محدوده ppm ۱۲۹-۱۲۲ دیده می شوند اما کربن اکسیمی را با توجه به شدت بسیار کمی که دارد قابل تفکیک از زمینه نمی باشد.

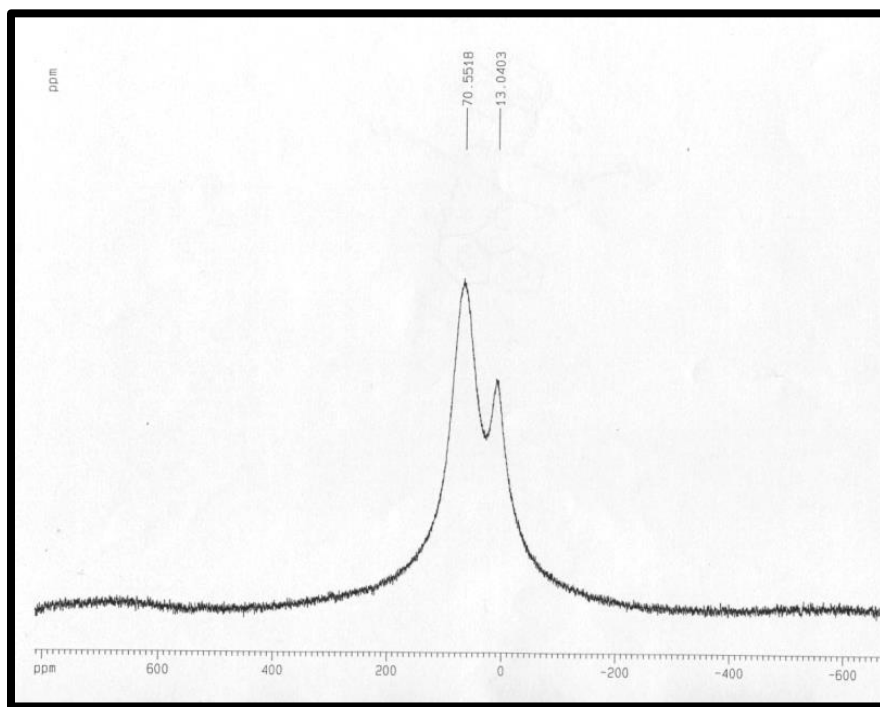


شکل ۲، ۳: طیف ¹H NMR کمپلکس ۲- هیدروکسی ۱- نفتالدوکسیم آلومینیوم ایزوپروپوکسید

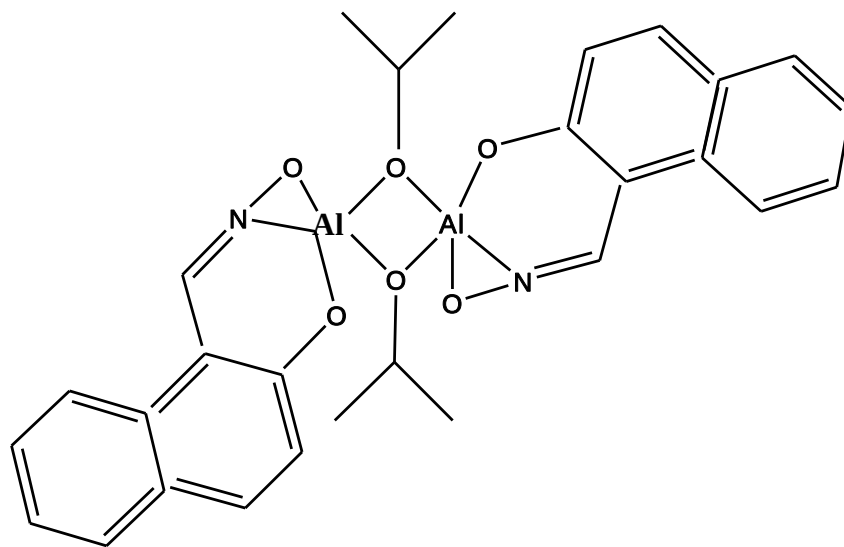


شکل ۲، ۳: طیف ¹³C NMR کمپلکس ۲- هیدروکسی ۱- نفتالدوکسیم آلومینیوم ایزوپروپوکسید

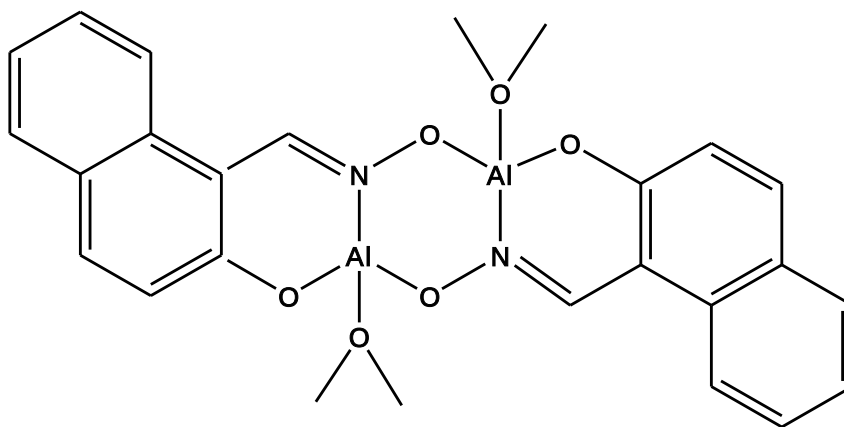
طیف $^{27}\text{AlNMR}$ ترکیب (۲۳،۳) وجود دو نوع کمپلکس با عدد کوئوردیناسیون ۴ و ۵ را در محلول تأیید می‌کند. مشاهده نواری در ۱۳ ppm و ۷۰ ppm به ترتیب مربوط به کمپلکس‌های پنج و چهار کوئوردینه فلز آلومینیوم می‌باشد. به این ترتیب با توجه به شواهد موجود، در مورد ساختار این کمپلکس می‌توان ساختارهای شکل ۲۴،۳ را پیشنهاد کرد. با توجه به نسبت ۲ به ۱ لیگاند به فلز اتصال دو لیگاند اکسیمی به فلز آلومینیوم انتظار می‌رفت اما به نظر می‌رسد با اتصال اولین لیگاند فضای مناسب برای دومین لیگاند وجود ندارد.



شکل ۲۳،۳: طیف $^{27}\text{AlNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم آلومینیوم ایزوپروپوکسید



(الف)



(ب)

شکل ۳، ۴: ساختارهای پیشنهادی برای کمپلکس پنج کوئوردینه (الف) چهار کوئوردینه (ب) ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم آلومینیوم ایزوپروپوکسید

۳-۴-۲- شناسایی کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم با آلومینیوم

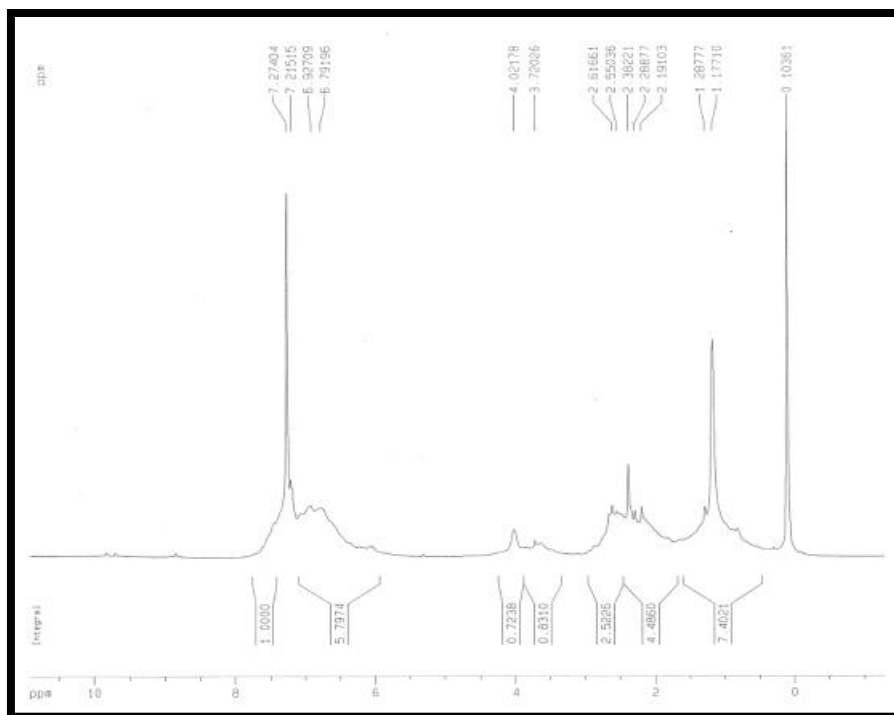
ایزوپروپوآکسید

این ترکیب از واکنش یک به یک، لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم به آلومینیوم ایزوپروپوآکسید تهیه شد. با وجود تلاش‌های صورت گرفته امکان تهیه بلور جهت شناسایی با دستگاه پراش اشعه ایکس فراهم نشد. با توجه به حساسیت بسیار زیاد ترکیب در هوا، پیش‌بینی ساختار کمپلکس تنها با استفاده از طیف‌های $^1\text{HNMR}$ و $^{13}\text{CNMR}$ صورت گرفت.

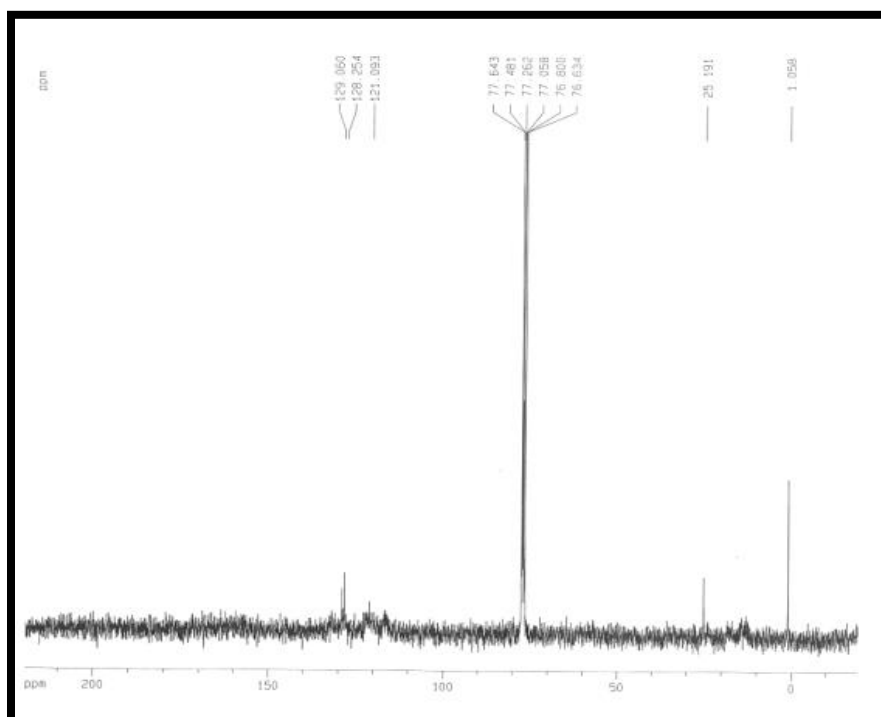
طیف $^1\text{HNMR}$ (شکل ۳، ۲۵) ترکیب پروتون‌های گروه‌های متیل ایزوپروپانول و لیگاند را در محدوده ppm ۱/۱-۲/۶ و هیدروژن کربن متصل به الکل را به صورت نواری پهن و کوتاه در ppm ۳/۷-۴ نشان می‌دهد. پروتون‌های حلقه آروماتیک لیگاند نیز در ناحیه ppm ۶/۷-۷/۲ دیده می‌شوند.

با محاسبه سطح زیر نوارها نسبت لیگاند به گروه الکلی یک به یک می‌باشد. با بررسی طیف $^{13}\text{CNMR}$ (شکل ۳، ۲۶) کربن‌های حلقه در محدوده ppm ۱۲۹-۱۲۱ و کربن متیل ایزوپروپانول و لیگاند در محدوده ppm ۳۰-۱۰ دیده می‌شوند.

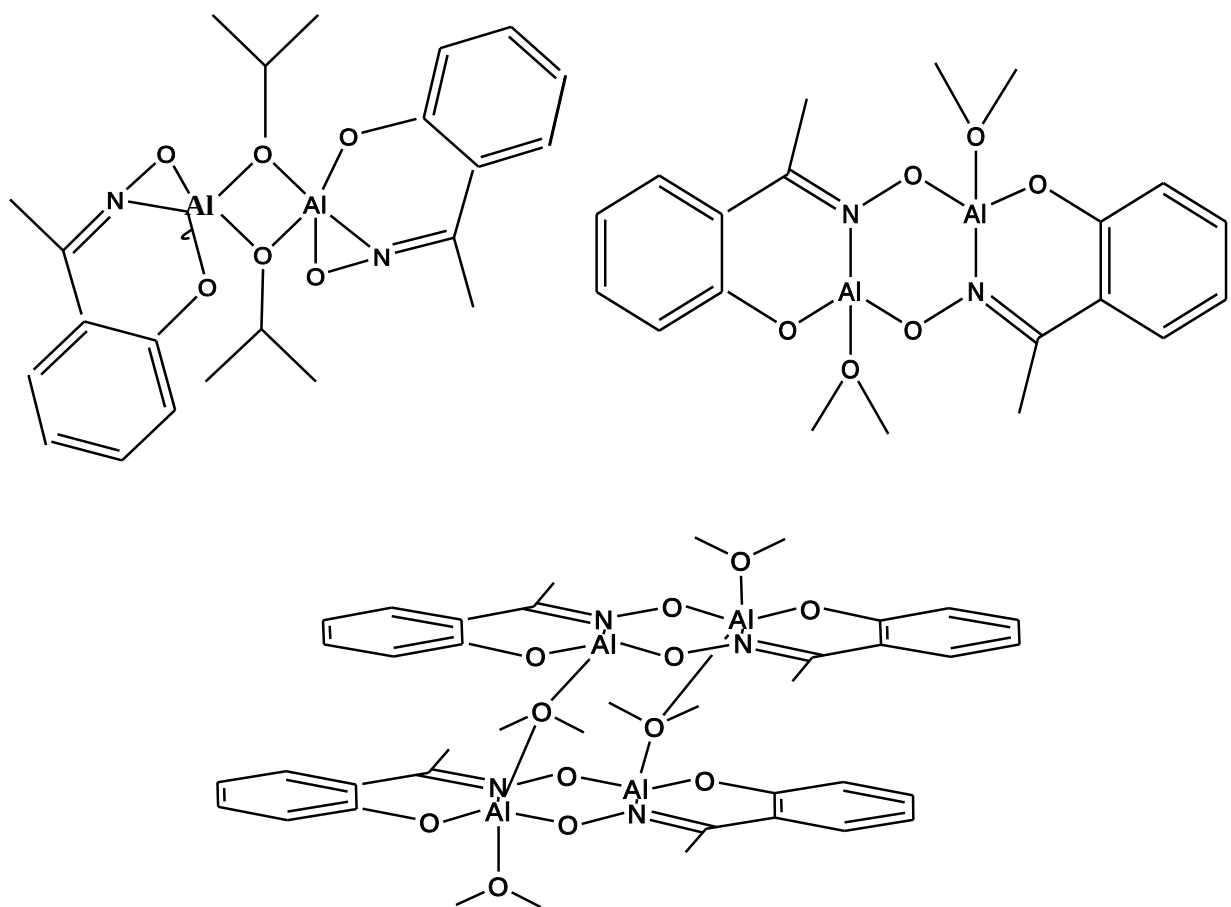
ساختارهای پیشنهادی برای این کمپلکس با توجه به شواهد موجود به صورت شکل ۳، ۲۷ ارائه می‌گردد.



شکل ۲۵،۳: طیف ¹H NMR کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم آلومینیوم ایزوپروپوکسید



شکل ۲۶،۳: طیف ¹³C NMR کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم آلومینیوم ایزوپروپوکسید



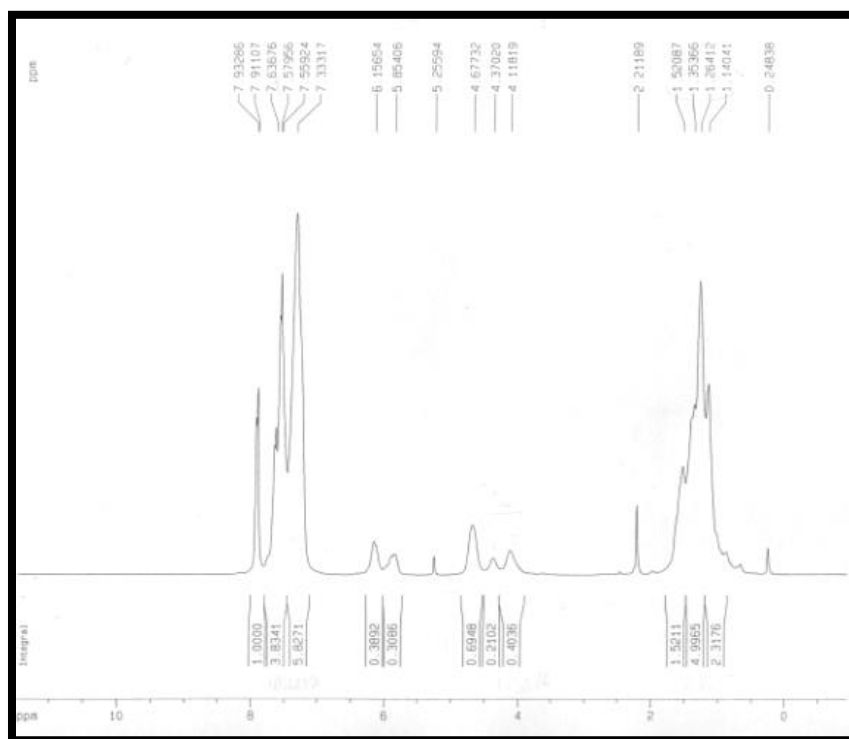
شکل ۲۷،۳: ساختارهای پیشنهادی برای کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم آلومینیوم ایزوپروپوکسید

۳-۴-۳- شناسایی کمپلکس متانون دی فنیل اکسیم با آلومینیوم ایزوپروپوکسید

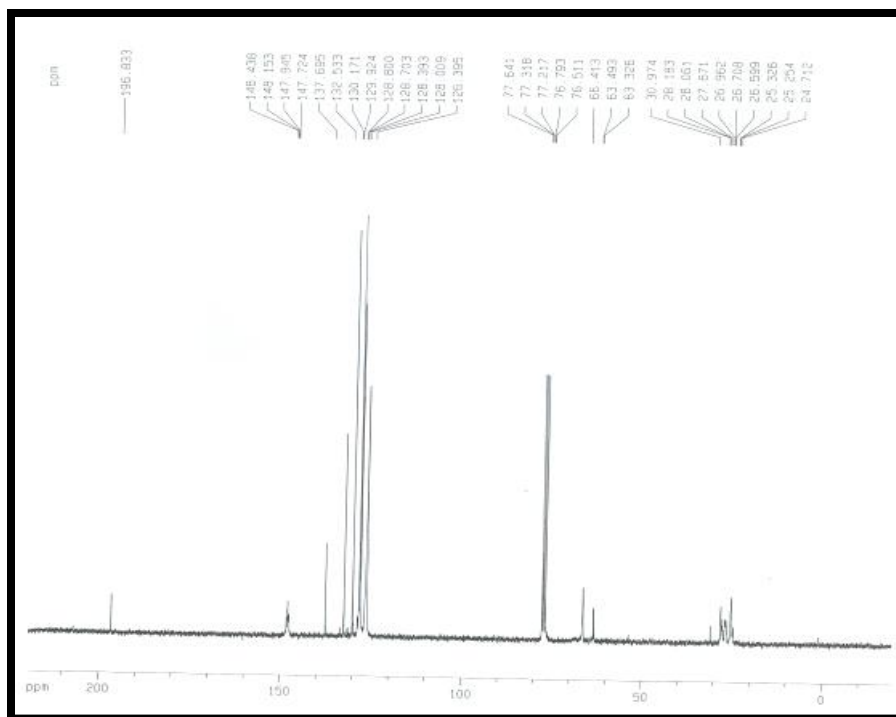
در تهیه این ترکیب از نسبت دو به یک لیگاند متانون دی فنیل اکسیم به آلومینیوم ایزوپروپوکسید استفاده شد. بررسی‌های اولیه نشان داد ترکیب نسبت به هوا حساس است و به سرعت هیدرولیز می‌شود. طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۲۸،۳) ترکیب در ناحیه ۱-۲ ppm پروتون‌های متیل ایزوپروپانول را نمایش می‌دهد. نوارهای ناحیه ۴/۶-۴/۱ که به صورت سه دسته مشاهده می‌شوند، بیانگر وجود سه نوع پروتون متصل به کربنی است که بر روی اتم اکسیژن الکلی قرار گرفته است. با توجه به این موضوع می‌توان نتیجه گرفت که گروه‌های ایزوپروپوکسید موجود در کمپلکس در سه وضعیت متفاوت قرار گرفته‌اند. دقت در سطح زیر نوارهای این ناحیه

نسبت ۲:۱:۳ را برای سه نوع ایزوپروپواکسید موجود در کمپلکس پیش‌بینی می‌کند. پروتون‌های حلقه آروماتیک در ناحیه ۷-۸ ppm دیده می‌شود.

نوارهایی که در ۳۰-۲۴ ppm طیف ^{13}C NMR ترکیب دیده می‌شود (شکل ۲۹،۳)، مربوط به کربن‌های متیل ایزوپروپواکسید می‌باشد. سه نوار کربن متصل به اتم اکسیژن الکلی که در سه موقعیت متفاوت قرار گرفته‌اند در ۶۳/۳ ppm و ۶۳/۴ و ۶۶/۴ دیده می‌شوند. کربن‌های حلقه آروماتیک در محدوده ۱۲۶-۱۳۷ ppm و کربن اکسیمی در ۱۹۶ ppm مشاهده می‌شوند.



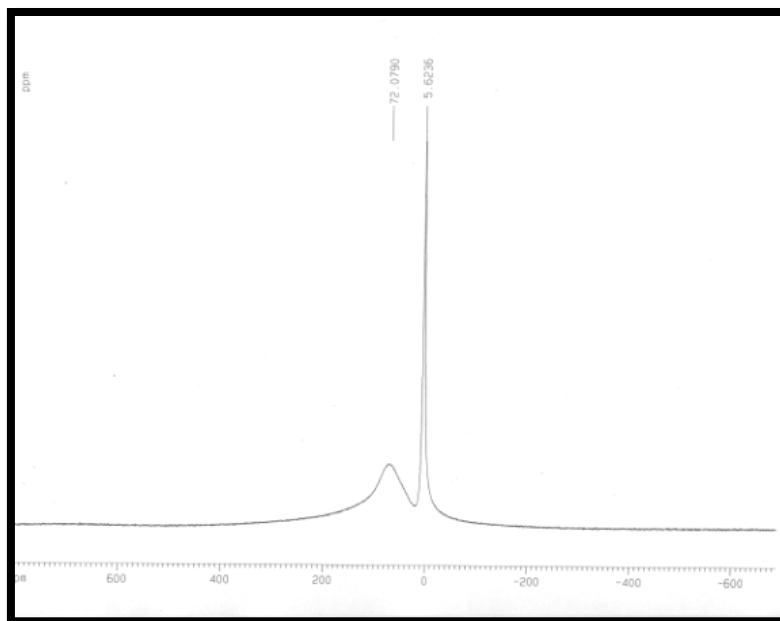
شکل ۲۸،۳: طیف ^1H NMR کمپلکس متانون دی فنیل اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید



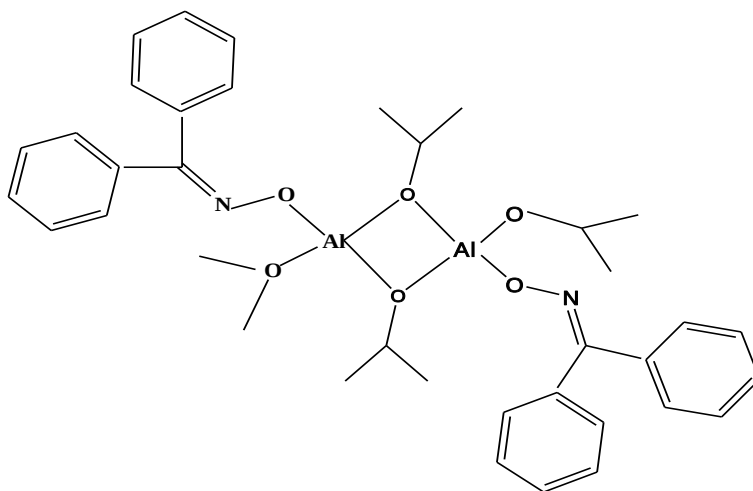
شکل ۳، ۲۹: طیف ^{13}C NMR کمپلکس متانون دی فنیل اکسیم آلومینیوم ایزوپروپوکسید

نوارهایی که در ۵/۶ و ۷۲ ppm طیف ^{27}Al NMR (شکل ۳، ۳۰) مشاهده می‌شود، نشان دهنده وجود کمپلکس-های شش و چهار کوئوردینه از فلز آلومینیوم در ترکیب است.

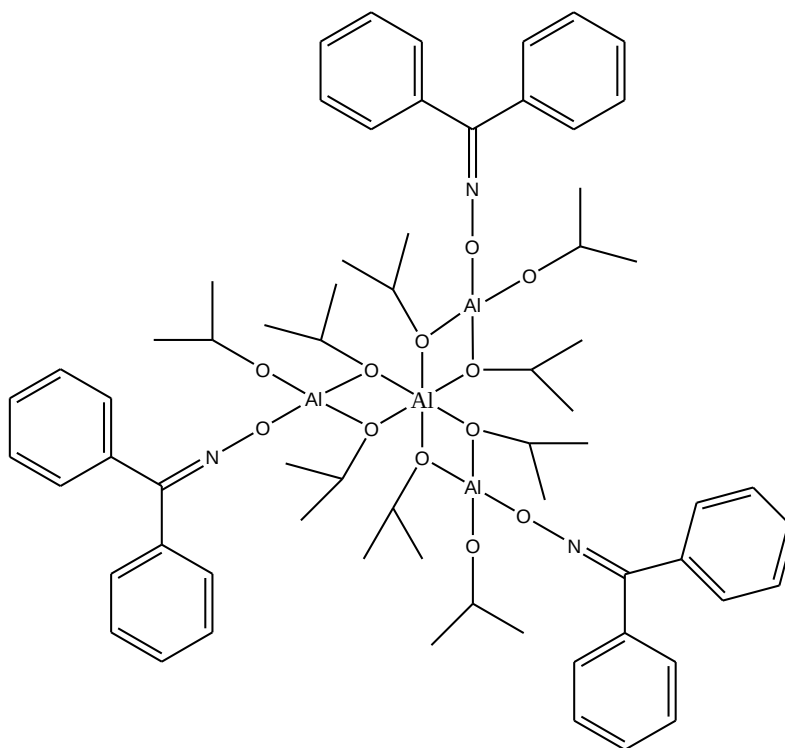
بنابراین می‌توان ساختارهایی را که در شکل ۳، ۳۱ مشاهده می‌شود برای این کمپلکس پیش‌بینی کرد. همان-طور که در این شکل دیده می‌شود، دو نوع ایزوپروپوکسید به عنوان پل در دو کمپلکس و همچنین ایزوپروپوکسید انتهایی که در هر دو کمپلکس در وضعیتی مشابه قرار گرفته‌اند، بیانگر سه نوع الکل مشاهده در طیف می‌باشد.



شکل ۳۰،۳: طیف ^{27}Al NMR کمپلکس متانون دی فنیل اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید



(الف)



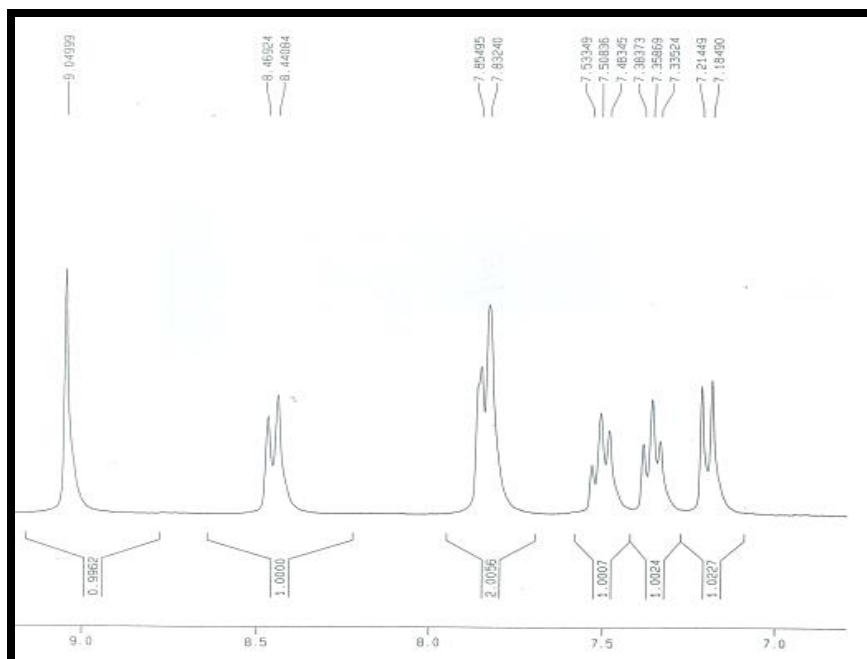
(ب)

شکل ۳۱،۳: ساختارهای پیشنهادی برای کمپلکس (الف) چهار کوئوردینه و (ب) شش کوئوردینه کمپلکس متانون دی فنیل اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید

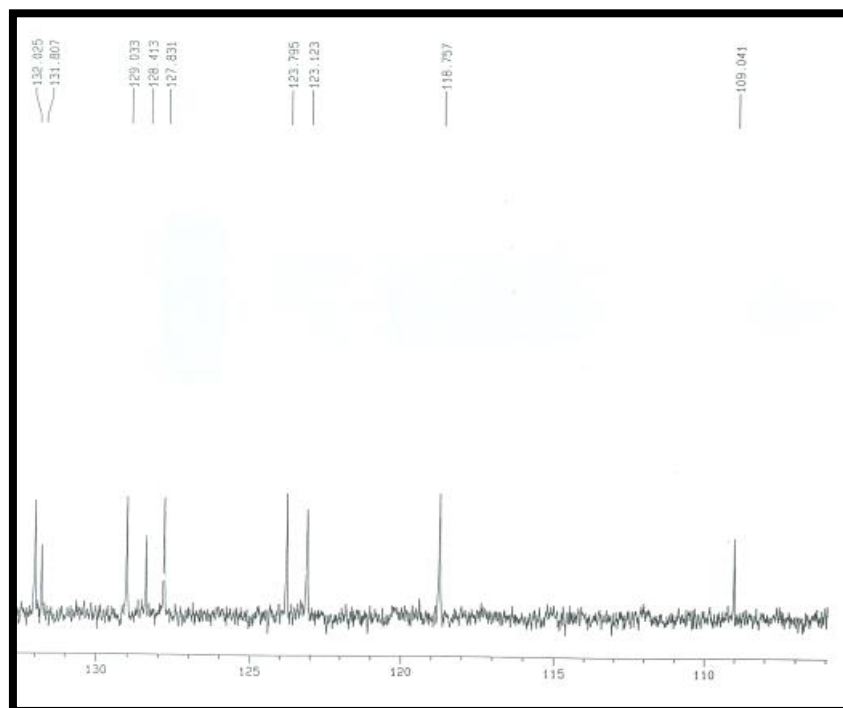
آینده نگری

- ۱- تهیه تک بلور از دیگر کمپلکس‌های تهیه شده با تغییر نوع حلال
- ۲- بررسی واکنش آلکواکسیدهای دیگر فلزات با لیگاندهای تهیه شده
- ۳- استفاده از لیگاندهای اکسیمی دیگر که دارای گروه‌های با خصوصیات الکترونی متفاوت قرار گرفته در موقعیت‌های مختلفی از حلقه آروماتیک باشند.
- ۴- استفاده از بلورها و کمپلکس‌های تهیه شده در فرایند سل-ژل یا CVD جهت تهیه اکسیدهای فلزی با خصوصیات و کاربردهای ویژه.

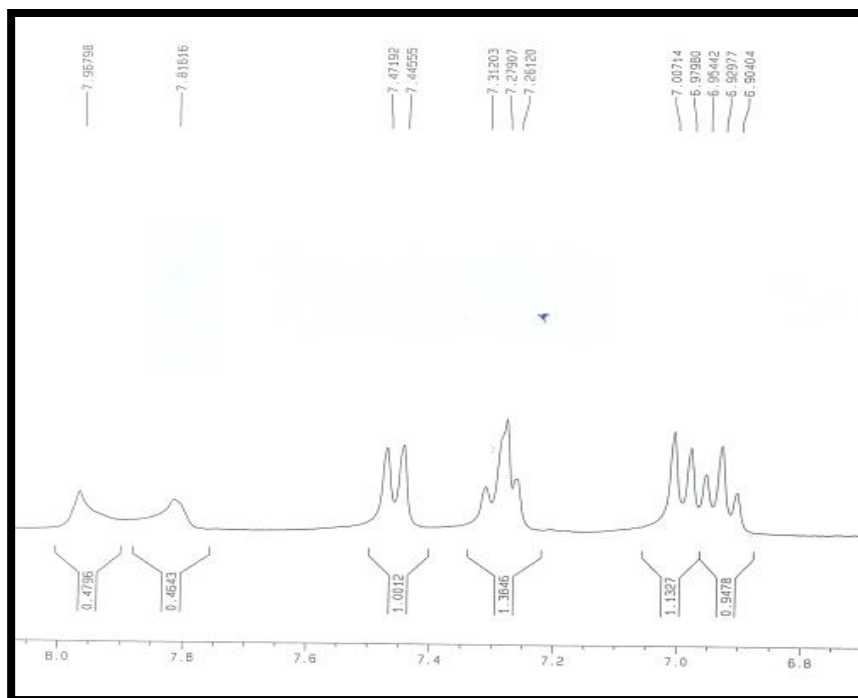
پیوست



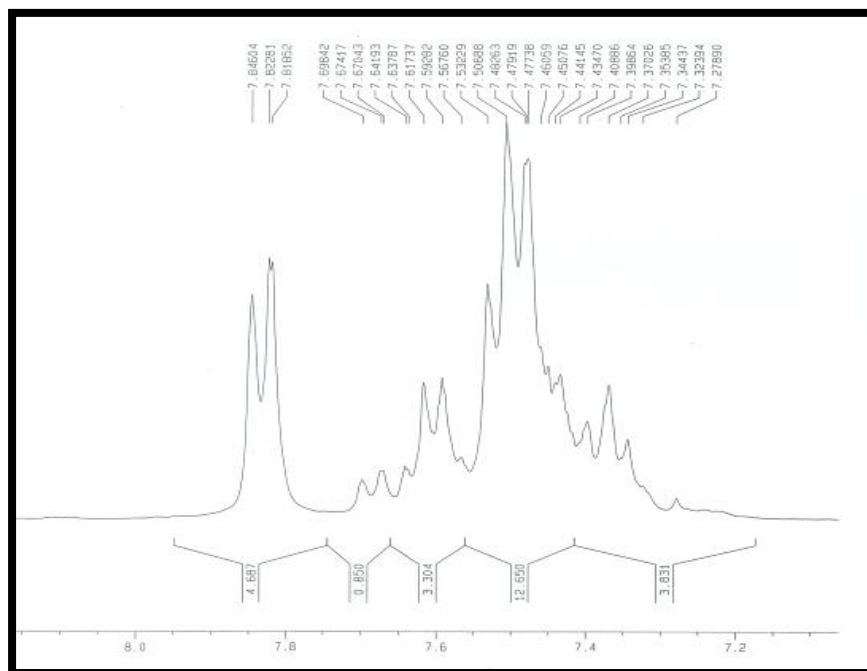
شکل ۱: طیف گسترده ¹H NMR - ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیم



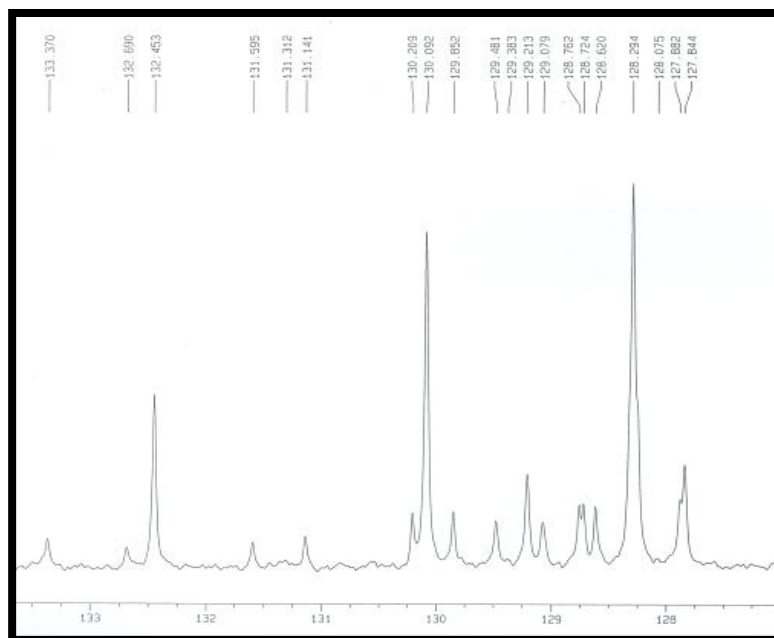
شکل ۲: طیف گسترده ¹³C NMR - ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیم



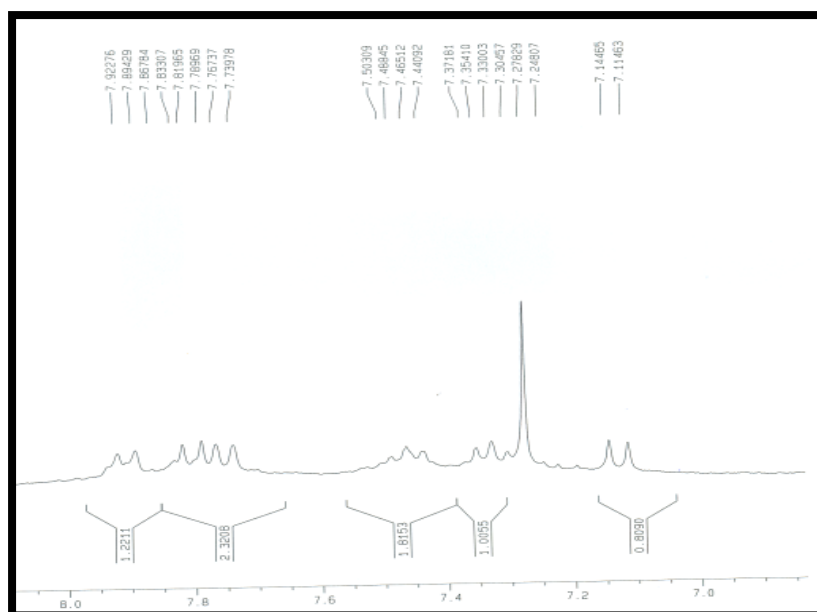
شکل ۳: طیف گسترده ^1H NMR ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم



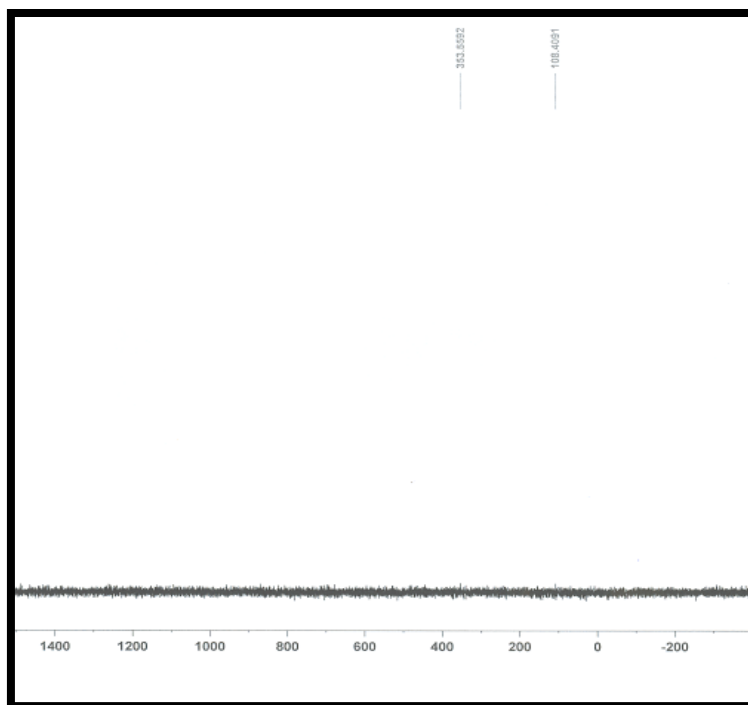
شکل ۴: طیف گسترده ^1H NMR متانون دی فنیل اکسیم



شکل ۵: طیف گسترده ^{13}C NMR متانون دی فنیل اکسیم



شکل ۶: طیف گسترده ^1H NMR ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی} [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم(V) {دی کلرومتان



شکل ۷: طیف ^{93}Nb NMR ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (۲-) نیوبیم(V) } دی کلرومتان

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 and S .J .King, Coord, ***Chem.Rev.***, 2006, 250, 682.
3. C. D. Chandler, C. Roger and M. J. Hampden-Smit., ***Chem. Rew.***, 1993, 93, 1205.
4. V. G. Kessler., ***Chem. Comm***, 2003, 11, 1213.
5. F.Yeganeh.Mousavi. M. Sc Thesis, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, 2003.
6. D. C. Bradley, ***Chem. Rev.***,1989, 89, 1317.
7. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, J. D. Swanwick and W. Wardlaw, ***J .Chem .Soc .***,1953, 2025.
8. M. H. Chisholm and I. P. Rothwell, ***Comprehensive Coordination Chemistry*** (G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty, eds) ,vol.2, 335, Pergamon, London 1987.
9. N. Ya. Turova, E. P. Turevskaya, M. I. Yansovskaya, A. I. Yanovsky, V. G. Kessler and D. E. Tcheboukov, ***Polyhedron.***, 1998, 17, 899.
10. R. C. Mehrotra, and A. Singh, ***prog. Inorg. Chem.***, 1997, 46, 239.
11. M. Shibasaki, H. Sasai, and T. Aria, Angew. ***Chem, InI. Ed. Engl.***, 1997, 36, 1236.
12. D. C. Bradley, ***Inorganic Polymers*** (F. G. A. Stone and W. A. Graham, eds), Ch. 7, 410, Academic Press, London 1962.
13. R. C. Mehrotra, and G. Srivastava, ***J. Chem. Soc.***, 1962, 4045.
14. D. P. Gaur, G. Srivastava, and R. C. Mehrotra, ***Indian J. Chem.***,1974, 12, 399
15. J. Dayal, and R. C. Mehrotra, Syn., ***Inorg. Metal Org. Chem.***, 1971, 1, 287
16. W. M. P. B. Menge, and J. G. Verkade, ***Inorg. Chem.***, 1991, 30, 4628.
17. R. C. Mehrotra, A. K. Rai, and R. Bohra, ***Z. Anorg. Allg. Chem.***, 1973, 399, 338.
18. S. C. Goel, M. Y. Chiang, and W. E. Buhro, ***Inorg. Chem.***, 1990, 29, 4646.
19. P. C. Bharara, V. D. Gupta, and R. C. Mehrotra, ***J.Indian Chem. Soc.***,1974 ,51 ,849
20. H. W. post, and C. H. Hofrichter Jr, ***J. Org. Chem***, 1940, 443
21. D. C. Bradley, ***Coor. Chem. Rev.***, 19967, 2, 299.
- 201
22. R. Choukroun, A. Dia, and D. Gervais, ***Inorg. Chim. Acta***, 1979, 34, 211
23. A. P. Purdy, A. D. Berry, R. T .Holm, M. Fatemi, D. K. Gaskill, ***Inorg .Chem.*** ,1989, 28, 2799.

24. J. Zhao, K. H. Dahmen, H. O. Marcy, L. M. Tonge, T. J. Marks, B. M. Wessels, C. R. Kannewurf, **Appl. Phys. Lett.**, 1989, 53, 1750.
25. J. A. Samuels, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Huffman, J. W. Zwanziger, K. G. Gaulton, **J. Am. Chem. Soc.**, 1993, 115, 5093.
26. A. G. Gordon, R. A. Ford, **the Chemists Companion: A Hand Book of Practical Data, Technics and References**, Wiley, 1972.
27. L. G. Hubert-Pfalzgraf, **Coord. Chem. Rev.**, 1998, 178-180, 967.
28. A. Singh, V. D. Gupta, G. Srivastava, and R. C. Mehrotra, **J. Organomet. Chem.**, 1974, 64, 145.
29. D. C. Bradley and I. M. Thomas, **J. Chem. Soc.**, 1960, 3857.
30. D. C. Bradley and M. H. Chisholm, **Acc. Chem. Res.**, 1976, 9, 273.
31. E. P. Kovsman, S. I. Andrusheva, L. I. Solovjeva, V. I. Fedyaev, M. N. Adamova, and T. V. Rogova, **J. Sol-Gel Sci and Tech.**, 1994, 2, 61.
32. N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, N. I. Kozlova, A. I. Belokon, **Russ. J. Inorg. Chem.**, 1992, 37, 26.
33. J. S. Banait, B. Lal, and B. Singh, **J. Indian Chem. Soc.**, 1994, 71, 543.
34. V. G. Kessler, A. N. Panov, N. Ya. Turova, Z. A. Starikova, A. I. Yanovsky, F. M. Dolgushin, A. P. Pisarevsky, and Y. T. Struchkov, **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 1998, 21.
35. R. C. Mehrotra and A. Singh, **Prog. Inorg. Chem.**, 1997, 49, 239.
36. C. H. Brubaker Jr, and M. Wicholas, **J. Inorg. Chem.**, 1965, 27, 59.
37. Steele and C. G. Screttas, **J. Am. Chem. Soc.**, 2000, 122, 2391.
38. P. O'Brien, in **Inorganic Materials**. D. W. Bruce and D. O'hare (eds), Ch. 9, John Wiley & sons (1992)
39. M. Valet, and D. M. Hoffman, **Chem. Mater.**, 2001, 13, 2135.
40. K. L. Fajdala, and T. D. Tilley, **Chem. Mater.**, 2001, 13, 1817.
41. R. C. Mehrotra, A. Singh, and S. Sogani, **Chem. Soc. Rev.**, 1994, 215.
42. R. C. Mehrotra, A. Singh, and S. Sogani, **Chem. Soc. Rev.**, 1994, 315.
- 201
43. D. Bradley, **Chem. Rev.**, 1989, 89, 1317.
44. D. C. Bradley, B. N. Chakravarti, and W. Wardlaw, **J. Chem. Soc.**, 1956, 2381.
45. V. A. Shreider, E. P. Turevskaya, N. I. Kozlova, and N. Ya. Turova, **Inorg. Chim. Acta**, 1981, 13, 73.

46. N.Brnicevic, F.Mustovic, and R.E.McCarley, ***Inorg.Chem.***1988, 27, 4532.
47. J.G.Bendnorz and A.Muller, Z.Phys. B.***Condens Matter***, 1986, 64,189.
48. A.Muller and J.G.Bendnorz, ***Science***, 1987, 217, 1133.
49. R.C.Mehrotra and PN.Kapoor, ***J.Indian Chem. Soc.***, 1967, 44, 6, 467
50. R.C.Mehrotra and A.K.Rai, ***Polyhedron***, 1991, 10(17), 1967.
51. R.K.Mehrotra and R.C.Mehrotra, ***Z.Anorg.Allg.Chem.***, 1961,311,198.
52. R.H.Baker, ***J.Am.Chem.Soc***, 1938, 60, 2673.
53. K.Maruoka, H.Imoto, S.Swto, and H.Yamamoto, ***J.Am.Chem.Soc.***, 1994, 116, 4131.
54. M.D.Healy, J.W.Ziller, A.R.Burron, ***J.Am. Chem. Soc.***, 1990, 112, 2949.
55. H.Noeth, and H.Suchy, ***Z.Anorg.All.Chem.***, 1968,384,44.
56. R.C.Mehrotra, A.Singh, ***Polyhedron.***, 1998, 17(5,6)689.
57. M.Guglichmi, G.Cartunan, ***J.Non-Cryst.Solids.***, 1988, 100, 16.
58. K.Tadanaga, T.Minami, and N.Tohge. ***Chem.Lett.***, 1994, 1507.
59. G.J.Gainsford, T.Kemmitt, and N.B.Milestone, ***Inorg.Chem.***, 1995, 34, 5244.
60. A.Dhmmmani, R.Bohra and R.C.Mehrotra, ***Polyhedron.***, 1996, 15(4), 733.
61. D.A.atwood, and M.J.Harvey, ***Chem.Rev***, 2001, 101, 37.
62. K.Tadanaga, S.Ito, Tminami, N.Toghe, ***J.Non-Cryst.Solids.***, 1996, 201, 231.
63. M.D.Healy and A.R.Barron, ***J.Am.Chem.Soc.***, 1989,111.
64. Burkin, A.R.Ed.***Production of aluminum and alumina, critical reports in applied chemistry***.Wiley, Chichester, UK,1987.
65. R. H. Baker, ***J. Am. Chem. Soc***, 1938, 60, 2673.
66. Vogel A. I., ***Text book of practical organic chemistry***, 4th edition, Longman, New York, London, 218. 1978.
67. M. Mirzaee, ***Ph.D. Thesis***, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, 2007.
68. A. J. Gordon, R. A. Ford, ***The Chemist's Companion: A Handbook of Partical Data, Techniques and References***, A wiley-Interscience Publication, 1972.
69. H. Adkins, F. W. Cox, ***J. Am. Chem. Soc.***, 1938, 60, 1151.
- 201
70. M. M. Amini and M. D. Sacks, ***J. Am. Ceramic. Soc.***, 1991, 74(I) 53.
71. M. M. Amini and M. D. Sacks, Mat. ***Res. Soc. Symp. Proc.***, 1990, 180, 675.
72. M. Guglielmi, G. Carturan, ***J. Non-Cryst. Solids***, 1988, 100, 16.

73. R. C. Mehrotra. And A. K. Rai, ***Polyhedron***. 1991. 10(17)1967.
74. V. G. Kessler, E. P. Turevskaya, A. I. BeloKon and N. Y. Turova, ***Polyhedron***, 2002, 21, 1629.
75. S. Sakida, S. Hayakawa and T. Yoko, ***J. Am. Ceram. Soc.***, 2001, 84.
76. M. Faghani, ***M. Sc. Thesis***, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran, 2011.
77. M.M.Amini, M.Mirzaee, S.Weng Ng.***Acta Cryst***,2004,E60,m53.
- 78.M.Mirzaee,T.Tamizkar,M.M.Amini.***Comptes Rendus Chimie.***,2011,14,927.
- 79.M.M.Amini, M.Mirzaee, S.Weng Ng.***Acta Cryst***,2004,E60,m145.
80. M.M.Amini, A.Mahmoodi, M.Mirzaee ,S.Weng Ng.***Acta Cryst***,2004,E60,m1053.
- 81.V.Sharma, V.Sharma, M.E.Light, ***Inorg.Chim.Acta.***,2007,360,2009.

Abstract

Metal Alkoxides with general formula of $M(OR)_n$, are derivatives of alcohols or metal hydroxides. Metal alkoxides are so reactive because of the polar metal-oxygen bond and reduction of their reactivity with chelating ligands are subject of desire and interest. In this research, $Al(OiPr)_3$ and $Nb(OEt)_5$ were stabilized by 2-hydroxy-1-naphthaldoxime, 2-hydroxy acetophenon oxime and methanon diphenyl oxime. All stabilized alkoxides were characterized by 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{27}Al NMR or ^{93}Nb NMR spectroscopy. The structures of $[Nb(C_{13}H_{10}NO)(OEt)_4]_2$ and $[Nb(C_{11}H_6O_2N)(OEt)_2]_2O$ were determined by X-ray diffraction of single crystal. Compound $[Nb(C_{13}H_{10}NO)(OEt)_4]_2$ were crystallized in triclinic system with $c=13.2532(5)A^\circ$, $b=11.5661(5)A^\circ$, $a=9.1391(4)A^\circ$ and $\alpha=86.073(3)^\circ$, $\beta=71.686(3)^\circ$, $\gamma=74.570(3)^\circ$ in space group $P\bar{1}$ with $z=1$. Compound $[Nb(C_{11}H_6O_2N)(OEt)_2]_2O$ were crystallized in triclinic system with $a=11.6664(5)A^\circ$, $b=12.0125(5) A^\circ$, $c=13.7483(6) A^\circ$ and $\alpha=65.458(3)^\circ$, $\beta=70.990(3)^\circ$, $\gamma=86.943(3)^\circ$ in space group $P\bar{1}$ with $z=2$.



دانشگاه صنعتی شاهرود

Shahrood University Of Technology

Faculty of Chemistry

Preparation and Characterization of Some Al & Nb Alkoxide Complexes with Oxime Ligands

Rahele Doosti

Supervisor:

Dr.Mahdi Mirzaee

Advisor:

Dr. M. M. Amini

December 2011