

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

تهیه و شناسایی برخی از کمپلکس های الکواکسیدهای فلزی

دانشجو: معصومه فغانی

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ۹۰

چکیده

آلکواکسیدهای $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$ و $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ، $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ، $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ با لیگاند کی لیتساز پیریدین-۲-کربالدهید اکسیم پایدار شده و با طیفسنجیهای ^1H ، ^{13}C ، ^{27}Al ، ^{93}Nb NMR مورد بررسی قرار گرفتند و ساختارهایی برای آنها پیشنهاد گردید. ساختار ترکیب (3)، $[\text{Ti}_2\text{O}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4(\text{ONCC}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ به وسیله پراش پرتو ایکس از تکبلور تعیین شد. ترکیب (3) در شبکه مونوکلینیک با گروه فضایی $P_{21/n}$ و $Z=4$ و ابعاد $a=11.3826(8)\text{\AA}$ ، $b=16.1134(15)\text{\AA}$ ، $c=18.7586(15)\text{\AA}$ ، $\alpha=90^\circ$ ، $\beta=102.877(6)^\circ$ و $\gamma=90^\circ$ بلور میشود. آلکواکسیدهای جدید $\text{Ti}(\text{OEt})_{4-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n:n(1,2,3)$ ، $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n:n(1,2)$ - $\text{Nb}(\text{OEt})_{5-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n:n(1,2,3,4)$ به روش جابجایی الکل تهیه شده و با طیفسنجی های ^1H ، ^{13}C ، ^{27}Al ، ^{93}Nb NMR مورد بررسی قرار گرفتند و بر آن اساس ساختارهایی برای آنها پیشنهاد گردید.

کلمات کلیدی: آلکواکسیدهای فلزی، پیریدین ۲-کربالدهید اکسیم، ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل، ساختار بلوری، روش جابجایی الکل، پراش پرتو X از تک بلور.

صفحه	عنوان
	چکیده
	فصل اول -مقدمه
۱	۱-۱- تاریخچه و تعریف
۲	۲-۱- خواص الکوآکسید های فلزی
۲	۱-۲-۱- معرفی خواص ساختاری
۴	۲-۲-۱- فراریت و تجمع مولکولی الکوآکسیدهای فلزی
۵	۳-۲-۱- شناسایی الکوآکسیدهای فلزی
۵	۱-۳-۲-۱- طیف سنجی مادون قرمز
۵	۲-۳-۲-۱- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته
۶	۳-۳-۲-۱- طیف سنجی جرمی
۶	۴-۲-۱- خصوصیات شیمیایی الکوآکسید های فلزی
۷	۱-۴-۲-۱- واکنش با گلیکولها
۷	۲-۴-۲-۱- واکنش با بتادی کتونها و بتاکتواسترها
۸	۳-۴-۲-۱- واکنش با اکسیم ها و هیدروکسیل آمین ها
۹	۳-۱- روشهای تهیه الکوآکسیدها

صفحه	عنوان
۹	۱-۳-۱- واکنش مستقیم فلزات با الكلها
۹	۱-۳-۲- واکنش هالید فلزات با الكلها
۹	۱-۳-۳- واکنش هیدروكسیدها و اكسیدهای فلزی با الكلها
۱۰	۱-۳-۴- جابجایی الكلها
۱۰	۱-۳-۵- واکنش ترانس استرفيكاسیون
۱۱	۱-۳-۶- واکنش دی آلکیل آمیدهای فلزی با الكلها
۱۱	۱-۳-۷- روش الكتروشیمیایی
۱۱	۱-۴-۴- کاربرد الكواكسید های فلزی
۱۲	۱-۴-۱- انباشت اكسیدهای فلزی با روش انباشت بخارات شیمیایی (MOCVD)
۱۲	۱-۴-۲- سرامیکها و شیشه ها
۱۳	۱-۴-۳- الكواكسیدهای فلزی به عنوان کاتالیزور
۱۴	۱-۴-۵- الكواكسیدهای آلومینیوم
۱۵	۱-۴-۶- الكواكسیدهای تیتانیم
۱۸	۱-۴-۷- الكواكسیدهای نیوبیم
۲۰	۱-۸-۱- پایدارسازی الكواكسیدها با لیگاندهای کی لیت ساز
۲۲	۱-۸-۱- ترکیبات سنتز شده با لیگاند ۲- پیریدین کربالدهید اكسیم (L)

فصل دوم - روش تجربی

۲۵	۱-۲- دستگاہها
۲۵	۲-۲- مواد اولیه
۲۵	۳-۲- خشک کردن حلالها
۲۶	۴-۲- تهیه لیگاند ها
۲۶	۱-۴-۲ - سنتز و جداسازی لیگاند فن-دی- اکسیم (ترکیب ۱)
۲۷	۲-۱-۴-۲ - شناسایی فن-دی-اون اکسیم
۲۷	۵-۲- تهیه و جداسازی $Al(O^iPr)_3$
۲۸	۶-۲- تهیه، جداسازی و شناسایی کمپلکس ها با پیریدین ۲- کربالدهید اکسیم
۲۹	۱-۶-۲ - تهیه، جداسازی و شناسایی
	$\{Ti_2-\mu-O-\mu-(orto-NC_5H_4CH=NO)_2[OCH(CH_3)_2]\}$ (ترکیب ۳)
۲۹	۱-۱-۶-۲ - تهیه و جداسازی (ترکیب ۳)
۲۹	۲-۱-۶-۲- شناسایی (ترکیب ۳)
۳۰	۲-۶-۲ - تهیه ، جداسازی و شناسایی $Nb(OEt)_4(ONC_6H_5N)$ (ترکیب ۴)
۳۰	۲-۶-۲-۱- تهیه و جداسازی (ترکیب ۴)
۳۰	۲-۶-۲-۲- شناسایی (ترکیب ۴)

صفحه	عنوان
۳۱	۳-۶-۲ - تهیه، جداسازی و شناسایی $Ti(OEt)_3(ONC_6H_5N)$ (ترکیب ۵).....
۳۱	۳-۶-۲-۱ - تهیه و جداسازی (ترکیب ۵)
۳۱	۳-۶-۲-۲ - شناسایی (ترکیب ۵)
۳۲	۴-۶-۲ - تهیه، جداسازی و شناسایی $Al(O^iPr)_2(ONC_6H_5N)$ (ترکیب ۶).....
۳۲	۴-۶-۲-۱ - تهیه و جداسازی (ترکیب ۶)
۳۲	۴-۶-۲-۲ - شناسایی (ترکیب ۶)
۳۳	۷-۲ - تهیه ، جداسازی و شناسایی الکوآکسیدها به روش جانشیننی الکل با ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل.....
۳۳	۱-۷-۲ - تهیه، جداسازی و شناسایی $Ti(OEt)_{4-n}[OCH_2C_6H_4C(CH_3)_3]_n$
	(ترکیبات 7: n=1 , 8: n=2 , 9: n=3)
۳۳	۱-۱-۷-۲ - تهیه و جداسازی ترکیبات (۷-۹).....
۳۴	۲-۱-۷-۲ - شناسایی ترکیبات (۷-۹)
۳۵	۲-۷-۲ - تهیه ، جداسازی و شناسایی $Al(O^iPr)_{3-n}[OCH_2C_6H_4C(CH_3)_3]_n$
	(ترکیبات 10: n=1 , 11: n=2)
۳۵	۱-۲-۷-۲ - تهیه و جداسازی ترکیبات ۱۱ و ۱۰
۳۶	۲-۲-۷-۲ - شناسایی ترکیبات ۱۱ و ۱۰
۳۷	۳-۷-۲ - تهیه و جداسازی $Nb(OEt)_{5-n}[OCH_2C_6H_4C(CH_3)_3]_n$

(ترکیبات 12: n=1 , 13: n=2 , 14: n=3 , 15: n=4)

۳۷ ۱-۳-۷-۲- تهیه و جداسازی ترکیبات (۱۲-۱۵)

۳۷ ۲-۳-۷-۲- شناسایی ترکیبات (۱۲-۱۵)

فصل سوم - نتایج و بحث

۳۹ ۱-۳- شناسایی کمپلکس های تهیه شده با لیگاند کی لیت ساز پیریدین ۲- کاربالدهید اکسیم

۳۹ ۱-۱-۳- شناسایی الکوآکسید $\{Ti_2-\mu-O-\mu-(ortho-NC_5H_4CH=NO)_2[OCH(CH_3)_2]\}$

۴۳ ۱-۲- شناسایی الکوآکسید $Nb(OEt)_4(ONC_6H_5N)$ (ترکیب ۴)

۴۶ ۳-۱-۳- شناسایی الکوآکسید $Ti(OEt)_3(ONC_6H_5N)$ (ترکیب ۵)

۴۹ ۴-۱-۳- شناسایی الکوآکسید $Al(O^iPr)_2(ONC_6H_5N)$ (ترکیب ۶)

۵۳ ۲-۳- شناسایی کمپلکس های تهیه شده با ۴-ترشیو بوتیل بنزیل الکل

۵۳ ۱-۲-۳- شناسایی $Ti(OCH_2CH_3)_{4-n} [OCH_2C_6H_4C(CH_3)_3]_n$ ترکیبات ۷-۹

۵۳ 1H NMR : ۱-۱-۲-۳

۵۸ ^{13}C NMR : ۲-۱-۲-۳

۶۱ ۳-۱-۲-۳ : ساختار الکوآکسیدهای ۷، ۸ و ۹

۶۳ ۲-۲-۳- شناسایی $Al[OCH(CH_3)_2]_{3-n}[OCH_2C_6H_4C(CH_3)_3]_n$

n=1(10) ; n= 2(11)

صفحه	عنوان
۶۴	^{27}Al NMR - ۱-۲-۲-۳
۶۵	^1H NMR - ۲-۲-۲-۳
۶۷	^{13}C NMR - ۳-۲-۲-۳
۶۹	Al[O ⁱ Pr] _{3-n} [OCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃] _n ساختار الکوآکسیدهای - ۴-۲-۲-۳
۷۰	(n=1-4) Nb(OEt) _{5-n} [OCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃] _n شناسایی - ۳-۲-۳
۷۱	^{93}Nb NMR - ۱-۳-۲-۳
۷۲	^1H NMR - ۲-۳-۲-۳
۷۷	^{13}C NMR - ۳-۳-۲-۳
۸۰	(n=1-4) Nb(OEt) _{5-n} [OCH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃] _n ترکیبات برای پیشنهادی - ۴-۳-۲-۳
۸۵	آینده نگری
	پیوست ۱ - ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{93}Nb NMR
۹۸	مراجع
	چکیده انگلیسی

شکل	صفحه
-----	------

فصل اول - مقدمه

- شکل ۱-۱ - نحوه اتصال اکسیمها به فلزات ۸
- شکل ۱-۲ - ساختارهای آلومینیم ایزوپروپوکسید ۱۴
- شکل ۱-۳ - ساختار ترکیب $\text{Ti}[2,2'\text{-ethylenebis}(6\text{-tert-butyl-4-methylphenol})]\text{Br}_2$ ۱۶
- شکل ۱-۴ - ساختار ترکیب $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_3\}\text{Cl}]$ ۱۷
- شکل ۱-۵ - ساختار ترکیب $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ ۱۸
- شکل ۱-۶ - ساختار ترکیب $[\text{Nb}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4]$ ۱۹
- شکل ۱-۷ - ساختار ترکیب $\{\text{Nb}(\mu\text{-OEt})[\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4\}_2$ ۱۹
- شکل ۱-۸ - ساختار ترکیب $\text{Di-}\mu\text{-ethoxy-bis-}[\text{di-ethoxy}(8\text{-quinolinato})\text{titaninum (IV)}]$ ۲۰
- شکل ۱-۹ - ساختار $\text{tris}(8\text{-quinolinato})\text{oxonibium (V). dichloromethane}$ ۲۱
- شکل ۱-۱۰ - نحوه کنوردینه شدن لیگاند پیریدین ۲-کربالدهید اکسیم به فلزات. ۲۲
- شکل ۱-۱۱ - ساختار $\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{L})$ ۲۳
- شکل ۱-۱۲ - ساختار کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{phen})] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ۲۳

فصل سوم - نتایج و بحث

- شکل ۳-۱-۱ - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۳ در CDCl_3 ۳۹

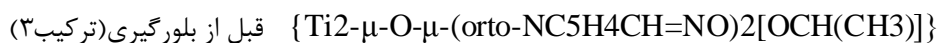
شکل	صفحه
شکل ۳-۲- ساختار بلوری ترکیب ۳	۴۰
شکل ۳-۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴	۴۳
شکل ۳-۴- ساختارهای پیشنهادی ترکیب $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ (۴) بانویوم ۶ و ۵ کوئوردینه	۴۵
شکل ۳-۵- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ (۵) در CDCl_3	۴۷
شکل ۳-۶- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ (۵) در CDCl_3	۴۸
شکل ۳-۷ - ساختارهای پیشنهادی ترکیب $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ (۵)	۴۹
شکل ۳-۸- طیف $^{27}\text{Al NMR}$ ترکیب $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ (۶) در CDCl_3	۵۰
شکل ۳-۹- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ (۶) در CDCl_3	۵۰
شکل ۳-۱۰ - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ (۶) در CDCl_3	۵۱
شکل ۳-۱۱- ساختارهای پیشنهادی ترکیب $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$	۵۲
شکل ۳-۱۲- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (۷)	۵۵
شکل ۳-۱۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (۸)	۵۶
شکل ۳-۱۴- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب (۹)	۵۶
شکل ۳-۱۵- طیف $^1\text{H NMR}$ ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل	۵۷
شکل ۳-۱۶- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (۷)	۵۹
شکل ۳-۱۷- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب (۸)	۵۹

- شکل ۳-۱۸ - طیف ^{13}C NMR ترکیب (۹) ۶۰
- شکل ۳-۱۹ - طیف ^{13}C NMR ۴- ترشیو بوتیل بنزیل الکل ۶۰
- شکل ۳-۲۰ - ساختار پیشنهادی (ترکیب ۷) $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ۶۱
- شکل ۳-۲۱ - ساختارهای پیشنهادی (ترکیب ۸) $\text{Ti}(\text{OEt})_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ۶۲
- شکل ۳-۲۲ - ساختارهای پیشنهادی (ترکیب ۹) $\text{Ti}(\text{OEt})[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ ۶۳
- شکل ۳-۲۳ - طیف های ^{27}Al NMR ترکیب ۱۰ $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ۶۴
- شکل ۳-۲۴ - طیف های ^{27}Al NMR ترکیب ۱۱ $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}][\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ۶۵
- شکل ۳-۲۵ - طیف ^1H NMR ترکیب ۱۰ ۶۶
- شکل ۳-۲۶ - طیف ^1H NMR ترکیب ۱۱ ۶۷
- شکل ۳-۲۷ - طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۰ ۶۸
- شکل ۳-۲۸ - ساختار پیشنهادی $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ۶۹
- شکل ۳-۲۹ - ساختار پیشنهادی $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}][\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ۷۰
- شکل ۳-۳۰ - طیف های ^{93}Nb NMR ترکیب ۱۲ $\text{Nb}(\text{OEt})_4[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ۷۲
- شکل ۳-۳۱ - طیف های ^{93}Nb NMR ترکیب ۱۴ $\text{Nb}(\text{OEt})_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ۷۲
- شکل ۳-۳۲ - طیف ^1H NMR ترکیب ۱۲ $\text{Nb}(\text{OEt})_4[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ۷۴
- شکل ۳-۳۳ - طیف ^1H NMR ترکیب ۱۳ $\text{Nb}(\text{OEt})_3[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ۷۵

- شکل ۳-۳۴ - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۴ $\text{Nb(OEt)}_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ ۷۵
- شکل ۳-۳۵ - طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۵ $\text{Nb(OEt)}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$ ۷۶
- شکل ۳-۳۶ - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۲ $\text{Nb(OEt)}_4[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ۷۸
- شکل ۳-۳۷ - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۳ $\text{Nb(OEt)}_3[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ۷۹
- شکل ۳-۳۸ - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۴ $\text{Nb(OEt)}_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ ۷۹
- شکل ۳-۳۹ - طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۵ $\text{Nb(OEt)}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$ ۸۰
- شکل ۳-۴۰ - ساختار پیشنهادی ترکیب ۱۲ با ۵ کئوردینه ۸۱
- شکل ۳-۴۱ - ساختارهای پیشنهادی برای ترکیب ۱۲ با ۶ کئوردینه ۸۱
- شکل ۳-۴۲ - ساختارهای پیشنهادی ترکیب ۱۳ ۸۲
- شکل ۳-۴۳ - ساختارهای پیشنهادی ترکیب ۱۴ ۸۳
- شکل ۳-۴۴ - ساختار پیشنهادی ترکیب ۱۵ ۸۴

پیوست

- شکل (۱) - طیف $^1\text{H NMR}$ پیریدین ۲ - کربالدهیداکسیم ۸۵
- شکل (۲) - طیف $^1\text{H NMR}$ محلول شامل ترکیب ۸۵



- شکل (۳)-طیف $^1\text{H NMR}$ ۸۶
- $\{\text{Ti}_2-\mu-\text{O}-\mu-(\text{orto-NC}_5\text{H}_4\text{CH=NO})_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)]\}$ بعد از بلورگیری ترکیب (۳)
- شکل (۴)-طیف $^{93}\text{Nb NMR}$ $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ترکیب (۴) ۸۷
- شکل (۵)-طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ترکیب (۴) ۸۷
- شکل (۶)-طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ترکیب (۴) ۸۸
- شکل (۷). طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب نیوبیم پنتا اتوکسید ۸۹
- شکل (۸). طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب نئوتانیم اتوکسید ۹۰
- شکل (۹)-طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{ONC}_6\text{H}_5\text{N})$ ترکیب (۶) ۹۰
- شکل (۱۰)- طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Ti}(\text{OEt})_3[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ترکیب (۷) ۹۱
- شکل (۱۱) - طیف $^{13}\text{C NMR}$ $\text{Ti}(\text{OEt})_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$ ترکیب (۸) ۹۱
- شکل (۱۲) طیف $^{13}\text{C NMR}$ $\text{Ti}(\text{OEt}) [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ ترکیب (۹) ۹۲
- شکل (۱۳) طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ترکیب (۱۰) ۹۲
- شکل (۱۴) طیف $^{13}\text{C NMR}$ $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}] [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ ترکیب (۱۱) ۹۳
- شکل (۱۵) طیف های $^{93}\text{Nb NMR}$ $\text{Nb}(\text{OEt})_3(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$ ترکیب (۱۳) ۹۳
- شکل (۱۶) طیف های $^{93}\text{Nb NMR}$ $\text{Nb}(\text{OEt}) (\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ ترکیب (۱۵) ۹۴
- شکل (۱۷) طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Nb}(\text{OEt})_4[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ترکیب (۱۲) ۹۴

شکل	صفحه
شکل (۱۸) طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Nb(OEt) [OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3\text{)}_3\text{]}_4$ ترکیب (۱۵).....	۹۵
شکل (۱۹) طیف $^1\text{H NMR}$ $\text{Nb(OEt)}_2[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C(CH}_3\text{)}_3\text{]}_3$ ترکیب (۱۵).....	۹۵
شکل (۲۰) طیف $^1\text{H NMR}$ فن-دی-اون اکسیم	۹۶

فهرست جداول

جدول	صفحه
فصل اول مقدمه	
جدول ۱-۱- درجه تجمع مولکولی، ساختار هندسی و درجه کنوردیناسیون	۴
پیشنهادی برای الکوآکسیدهای فلزی	
فصل سوم: بحث ونتیجه گیری	
جدول ۱-۳- داده‌های بلوری ترکیب ۳	۴۱
جدول ۲-۳- طول (Å) و زاویه (°) برخی از پیوندهای ترکیب ۳.....	۴۱
جدول ۳-۳- مقایسه داده های $^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{ppm}$) ترکیبات.....	۵۴
$\text{ROH}, \text{Ti(OEt)}_{4-n}(\text{OR})_n, \text{Ti(OEt)}_4 \quad n=1(7), 2(8), 3(9)$	
جدول ۴-۳- مقایسه داده های $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{ppm}$) ترکیبات.....	۵۸
$\text{ROH}, \text{Ti(OEt)}_{4-n}(\text{OR})_n : n=1(7), 2(8), 3(9)$	

صفحه	جدول
۶۴	جدول ۳-۵ - مقایسه نتایج طیف های ^{27}Al NMR ترکیبهای $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_{3-n}[\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$
۷۱	جدول ۳-۶ - داده های ^{93}Nb NMR ترکیبات $\text{Nb}(\text{OEt})_{5-n} [\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$ $(n=1-4)$
۷۳	جدول ۳-۷ - مقایسه داده های $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{ppm}$) ترکیبات $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ ROH به همراه الکل $\text{Nb}(\text{OEt})_{5-n} [\text{OR}]_n$ و ۱۵، ۱۲، ۱۳، ۱۴
۷۷	جدول ۳-۸ - مقایسه داده های $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3, \text{ppm}$) ترکیبات $\text{Nb}(\text{OEt})_{5-n} [\text{OR}]_n$ به همراه الکل ROH

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱- تاریخچه و تعریف

اولین الکوآکسیدهای شناخته شده، الکوآکسیدهای عناصر بور و سیلیکون میباشد که در سال ۱۸۴۶ تهیه شده است، ولی در سالهای ۱۹۵۰ بود که پیشرفت سریع در زمینه شیمی الکوآکسید رخ داد. تا این سالها، تنها الکوآکسیدهای تعداد کمی از عناصر شناسایی شده بودند، درحالیکه شیمی الکوآکسید تقریباً تمام عناصر فلزی و شبه فلزی، در طول بیست و پنج سال بعد از آن کشف گردید. یکی از مهمترین کشف ها در این زمینه تهیه تری الکوآکسید های آلومینیوم در قرن نوزدهم بوده است که اولین بار توسط ترایب^۱ و گلاستون^۲ در سال ۱۸۸۱ تهیه شده است. آنها از طریق واکنش آلومینیوم فلزی با اتانول، در حضور ید بعنوان کاتالیزور اولین تری الکوآکسید آلومینیوم را سنتز کردند [1].

الکوآکسیدهای فلزی با فرمول عمومی $[M(OR)_x]_n$ نمایش داده می شود که M فلز با ظرفیت x، R گروه الکیل یا الکن و n درجه تجمع مولکولی می باشد. برخلاف طبیعت یونی قابل ملاحظه پیوند $M^{+δ} - O^{-δ} - R$ که به دلیل الکترونگاتیوی زیاد اتم اکسیژن است، اغلب الکوآکسیدهای فلزی خاصیت کوالانس دارند که این خصوصیت براساس اثر القایی گروه الکیل که با شاخه دار شدن گروه افزایش می یابد، قابل توجیه است. برای مثال درمیان ایزومرهای بوتوکسید یک عنصر، مشتق ترشیو بوتوکسید، بیشتر ماهیت کوالانسی دارد. همچنین الکوآکسیدهای فلزی با تشکیل پلهای $M(\mu-OR)M$ تمایل به الیگومریزه شدن دارند که منجر به افزایش عدد کئوردیناسیون اتم مرکزی می گردد [2].

در مقایسه با گروههای ساده که به عنوان لیگاند به فلزها متصل می شوند، بیشتر لیگاندهایی که چند

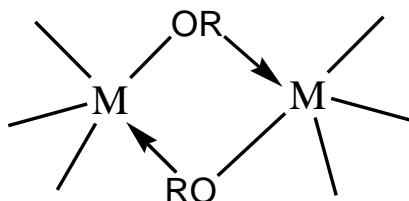
دندان‌ه هستند، دارای ممانعت فضایی بوده و باعث کاهش درجه الیگومریزه شدن الکوآکسیدهای فلزی می شوند. بدلیل پایین بودن تعداد هسته های مرکزی در این نوع الکوآکسیدها، آنها از حلالیت و فراریت خوبی برخوردار می باشند و این دو عامل که خواص کلیدی برای الکوآکسیدها می باشند روشهای مناسبی را برای خالص سازی آنها فراهم کرده تا به عنوان پیش ماده مناسب برای تهیه اکسیدهای فلزی که اساس مواد سرامیکی هستند استفاده گردند.

۱-۲- خواص الکوآکسید های فلزی

1-۲-۱- معرفی خواص ساختاری

خصوصیات فیزیکی الکوآکسید های فلزی، تا حدود زیادی تحت تاثیر اندازه و نوع گروه آلکیل، ظرفیت (X)، شعاع اتمی، استوکیومتری و درجه کوئوردیناسیون فلز است. با توجه به الکترون‌گاتیویته بالای اتم اکسیژن (۳/۵ در مقیاس پائولینگ) انتظار می رود که پیوند M-OR به مقدار قابل ملاحظه ای یونی باشد با این وجود اغلب الکوآکسیدها، حلالیت و فراریت خوبی در حلالهای آلی متداول دارند که این خاصیت از ویژگیهای ترکیبات کوالانس می باشد.

عوامل موثر در کاهش قطبیت پیوند فلز و اکسیژن عبارتند از: (۱) اثر القایی گروههای R بر اتم اکسیژن (با افزایش شاخه دار شدن زنجیر الکیل زیادتر می شود) (۲) پیوند π اربیتال p اتم اکسیژن و d فلز (فلزات واسطه آغازین) (۳) تشکیل الیگومر از طریق پلهای الکوآکسو به صورت شکل زیر:



تمایل اخیر که منجر به الیگومریزه شدن می شود در تمام الکوآکسیدهای فلزی وجود دارد [17-3].

انتظار می رود که میزان تجمع (n) با بزرگ شدن گروه الکیل کاهش یابد که مربوط به عوامل فضایی و اثر الکترون دهنده‌گی گروه الکیل است. نتایج نشان می دهد که میزان تجمع (n) برای یک استوکیومتری مناسب به عوامل زیر بستگی دارد :

۱ - تعداد الکترونهای d فلز در عناصر واسطه و بار فلز در عناصر اصلی که هرچه کمبود الکترون فلز بیشتر باشد، تجمع زیادتر می شود. ۲- اندازه یون فلزمرکزی که با افزایش اندازه اتم فلزی با تشکیل پل الکوکسو میزان تجمع بیشتر می شود. ۳- اثرات فضایی استخلاف های الکیل که با افزایش ممانعت فضایی، تجمع کمتر شده و در تعیین نهایی میزان تجمع، مهمتر از ماهیت الکترونی استخلاف ها می باشد.

حلالیت و فراریت کم و غیر عادی اغلب متوکسیدهای فلزی ناشی از مجموع این عوامل وعلاوه برآن، انرژی شبکه زیاد الیگومرهاست که علت آن اندازه کوچک گروه های متیل در سطح خارجی مولکول است. ساختار الکوآکسیدهای جور هسته مدت طولانی مورد توجه بوده است و در سال ۱۹۸۵، مدت ها قبل از آنکه تکنیک بلورشناسی اشعه X متداول شود برادلی^۱ [۱۸] براساس اطلاعات وزن مولکولی، آنتالپی و آنتروپی یک تئوری ساختاری برای الکوآکسیدهای فلزی $M(OR)_x$ پیشنهاد کرد. براساس این تئوری عموماً ساختار برگزیده آن است که به فلز اجازه می دهد تا به درجه کوئوردیناسیون و ساختار هندسی مناسب برسد درحالیکه دارای حداقل میزان الیگومرشدن از طریق تشکیل پلهای الکوکسو $(\mu_2 \text{ و } \mu_3)$ باشد و چون درجه کوئوردیناسیون اتم اکسیژن نمی تواند بیشتر از ۴ باشد، بنابراین می توان فرض کرد که درجه الیگومر شدن تنها براساس شیمی فضایی اتم فلزمرکزی باشد. برادلی^۱ سعی کرد میزان تجمع مولکولی برای الکوآکسید های فلزات و شبه فلزات را براساس عدد اکسایش، درجه کوئوردیناسیون و ساختارهای هندسی مختلف پیش بینی کند(جدول ۱-۱).

۱-Bradley