

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

پایان‌نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

دی ۹۰

فریاد باش تا کوه تا کله تکرار کنند و انعکاس وجود را صخره ها در آغوش گیرند! چون باد میا به تو باش تا در صفوف درختان پیچی و همونابارگ ها در کوع شانه ها و سلام دشت با سہمی داشته باشی!

خروش باش تا همونابا وجودت، دیباخ روشد، چشمه بجوشد و رعد تسبیح کند! فریاد باش که فریاد بودن تو یاد کردن از اوست! تو بانگ آن بی نیامتی، نغمه کر حیرت و دلدادگی، اندیشه حیرانت و آمیزه خردت، هر چند خرد ترا از آن است که جلوه کرد ذاتی شود که در مقابل احدیتش، 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 دل داده و سراسر نیاز یک فریاد چیزی نیست، جز اظهار عطش به آن ذات صمد! فریاد تو یاد اوست بانگی که زائیده ارتعاش تاریخی بی مقدار نیست، فریاد آن وجودی است که سرچشمه با تحسیر تر از آنند که او بی را بر اینند، که او نیازی به زائیده شدن و زادون ندارد!

فریاد تو یاد اوست، یاد او که بی هم است.

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

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

سپاس و قدردانی از جناب آقای دکتر مهدی میرزایی استاد عزیز و بزرگوارم که راهمایی این پروژه بر عهده ایشان بود و به‌یچگاه زحماتشان را فراموش نخواهم کرد و نیز استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمد مصطفی پوراینی که صمیمانه و صادقانه در پیشبرد این پروژه از پیچ‌گی دریغ نکردند، امید است روزی پانگهوی محبت‌های این دو بزرگوار باشم.

و همچنین از اساتید محترم دانشکده شیعی بویژه اساتید عزیزم آقایان دکتر بهرام بهرامیان، دکتر محمدباخرد و جناب آقای دکتر منصور عرب‌چم‌جنگلی که بر نوعی در طول دوره کارشناسی ارشد از راهمایی باو کلبایشان بهره‌مند شدم، از صمیم قلب شکر می‌کنم.

و در پایان از دوستان خوبم در دانشگاه صنعتی شاهرود بویژه خانم باعارفیان، گل محمدپور و مومنی و آقایان رحمانیان و نوری و همچنین دوستان عزیزم در دانشگاه شهید بهشتی، مخصوص خانم همسار مغفان و نیز کادر آموزشی دانشگاه صنعتی شاهرود که بودند نشان‌یاری کرمن در این دوره بود صمیمانه شکر می‌کنم.

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

لیست مقاله‌ها

- ✓ Synthesis and Spectroscopic Study of $[\text{Nb}(\text{OEt})_3\text{C}_{11}\text{H}_6(\text{O})\text{CHNO}]_2$

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

- ✓ Synthesis and Spectroscopic Study of $[\text{Nb}(\text{OEt})_3\text{C}_{12}\text{H}_1\text{CNO}]_2$

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

چکیده

آلکواکسیدهای فلزی با فرمول عمومی $M(OR)_n$ ، مشتقات الکلها یا هیدروکسیدهای فلزی در نظر گرفته می-شوند که با توجه به ماهیت پیوند فلز-اکسیژن ترکیبات بسیار واکنش پذیری هستند. به همین جهت برای بررسی خصوصیات آنها سعی می-شود با استفاده از لیگاندهای کیلیت-ساز واکنش پذیری 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 ایزوپروپواکسید $Al(O^iPr)_3$ ، 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 $[Nb(C_{12}H_{11}NO)(OEt)_4]_2$ در سیستم بلوری تری‌کلینیک با گروه فضایی $P\bar{3}$ 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 $\gamma=74/570(3)^\circ$ در سیستم بلوری تری‌کلینیک با گروه فضایی $P\bar{3}$ 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 $\gamma=86/943(3)^\circ$ 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 الكلها	۱۶
۱-۴-۲- واکنش هالیدهای فلزی با الكلها	۱۷
۱-۴-۳- واکنش هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی با الكلها	۱۷
۱-۴-۴- واکنشهای تبادل الكل(الكولیز) 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 الكلها	۲۱
۱-۴-۷- روش الکتروشیمیایی	۲۲
۱-۴-۸- واکنش کلریدهای فلزی یا نیتراهای دوتایی با الكل ها در حضور یک باز	۲۳
۱-۵- کاربردهای آلکواکسیدهای فلزی	۲۵
۱-۵-۱- لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی	۲۵
۱-۵-۲- سرامیکها و شیشه‌ها	۲۶
۱-۵-۳- آلکواکسیدهای فلزی به عنوان کاتالیزور	۲۸
۱-۶- آلکواکسیدهای نیوبیوم	۲۸

۲۸.....	۱-۶-۱-تجمع مولکولی و فراریت
۳۰.....	۱-۶-۲- روشهای مختلف سنتز آلکوکسیدهای نیوبیوم.....
۳۱.....	۱-۶-۳- کمپلکسهای آلکوکسیدهای نیوبیوم با لیگاندهای کیلیت‌ساز.....
۳۴.....	۱-۷-۷- آلکوکسیدهای آلومینیوم.....
۳۴.....	۱-۷-۱- تهیه آلکوکسیدهای آلومینیوم
۳۷.....	۱-۷-۲- ساختار آلکوکسیدهای آلومینیوم
۳۸.....	۱-۷-۳- واکنشهای آلکوکسید آلومینیوم.....
۳۹.....	۱-۷-۴- کاربردهای آلکوکسیدهای آلومینیوم
۴۲.....	۲- بخش تجربی
۴۲.....	۲-۱- دستگاهها.....
۴۳.....	۲-۲- مواد اولیه
۴۳.....	۲-۳- خشک کردن حلالها
۴۳.....	۲-۳-۱- خشک کردن اتانول.....
۴۳.....	۲-۳-۲- خشک کردن تولوئن، هگزان و اتر
۴۴.....	۲-۳-۳- خشک کردن کلروفرم و دی کلرومتان.....
۴۴.....	۲-۴- تهیه لیگاندها
۴۴.....	۲-۴-۱- تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم
۴۶.....	۲-۴-۲- تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم.....
۴۷.....	۲-۴-۳- تهیه لیگاند متانول دی فنیل اکسیم
۴۸.....	۲-۵- تهیه آلکوکسیدها.....
۴۸.....	۲-۵-۱- تهیه نیوبیوم اتواکسید
۵۲.....	۲-۵-۲- تهیه آلومینوم ایزوپروپواکسید
۵۳.....	۲-۶- تهیه کمپلکسهای نیوبیوم اتواکسید با لیگاندهای اکسیمی
۵۳.....	۲-۶-۱- تهیه کمپلکس ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم با نیوبیوم اتواکسید
۵۶.....	۲-۶-۲- تهیه کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم با نیوبیوم اتواکسید
۵۶.....	۲-۶-۳- تهیه کمپلکس متانول دی فنیل اکسیم با نیوبیوم اتواکسید
۵۹.....	۲-۷- تهیه کمپلکسهای آلومینیوم ایزوپروپواکسید از لیگاندهای اکسیمی
۵۹.....	۲-۷-۱- تهیه کمپلکس ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم با آلومینیوم ایزوپروپواکسید
۶۰.....	۲-۷-۲- تهیه کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم با آلومینیوم ایزوپروپواکسید
۶۰.....	۲-۷-۳- تهیه کمپلکس متانول دی فنیل اکسیم با آلومینیوم ایزوپروپواکسید
۶۳.....	۳- بحث و نتیجه گیری.....

۶۳.....	۳-۱-۱- شناسایی ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم
۶۶.....	۳-۱-۲- شناسایی ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم
۶۹.....	۳-۱-۳- شناسایی متانون دی فنیل اکسیم
۷۱.....	۳-۲- شناسایی آلکواکسیدهای فلزی تهیه شده
۷۱.....	۳-۲-۱- نیویوم اتواکسید
۷۳.....	۳-۲-۲- آلومینوم ایزوپروپواکسید
۷۵.....	۳-۳- شناسایی کمپلکسهای تهیه شده از نیویوم اتواکسید و لیگاندهای اکسیمی
	۳-۳-۱- شناسایی ترکیب μ -اکسو- بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (-۲)] نیویوم(V) } دی
۷۵.....	کلرومتان
۸۱.....	۳-۳-۲- شناسایی کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم با نیویوم اتواکسید
۸۵.....	۳-۳-۳- شناسایی ترکیب دی- μ اتواکسی بیس -[متانون دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیویوم(V)] دی کلرومتان
۹۲.....	۳-۴- شناسایی کمپلکسهای تهیه شده از آلومینوم ایزوپروپواکسید و لیگاندهای اکسیمی
۹۲.....	۳-۴-۱- شناسایی کمپلکس ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم با آلومینوم ایزوپروپواکسید
۹۶.....	۳-۴-۲- شناسایی کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم با آلومینوم ایزوپروپواکسید
۹۸.....	۳-۴-۳- شناسایی کمپلکس متانون دی فنیل اکسیم با آلومینوم ایزوپروپواکسید
۱۰۳.....	آینده نگری
۱۰۴.....	پیوست

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱.۱: درجه تجمع مولکولی، ساختار هندسی و عدد کوئوردیناسیون پیشنهادی برای آلکواکسیدهای فلزی [۷] ۷
- جدول ۲.۱: نقطه جوش و درجه تجمع مولکولی برخی از آلکوکسیدهای نیوبوم_۵(OR)..... ۲۹
- جدول ۱.۲: اطلاعات کریستالوگرافی ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی-۱- نفتالیدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم(V)}
دی کلرومتان ۵۵
- جدول ۲.۲: اطلاعات کریستالوگرافی دی- μ اتواکسی بیس- [متانول دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبوم(V)] دی کلرومتان
..... ۵۸
- 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 ۷۸
- جدول ۲.۳: محاسبه سطح زیر نوارهای طیف ¹HNMR کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبوم اتواکسید و نحوه پیش
بینی نسبت لیگاند و گروه اتواکسی متصل به فلز ۸۴
- جدول ۳.۳: طول پیوند $[A^\circ]$ و زاویه های منتخب $[^\circ]$ برای ترکیب دی- μ اتواکسی بیس- [متانول دی فنیل اکسیماتو تری
اتواکسی نیوبوم(V)] دی کلرومتان ۸۹

فهرست شکل ها

- شکل ۱.۱: نمایش پیوند لیگاندهای کربوکسیلات با فلز مرکزی..... ۱۴
- شکل ۲.۱: گروه عاملی اکسیم..... ۱۵
- شکل ۳.۱: برخی از کمپلکس های آمینو آلکوکسیدهای فلزی..... ۳۲
- شکل ۴.۱: ساختار الیگومری آلکوکسیدهای آلومینیوم..... ۳۸
- شکل ۱.۲: واکنش کلی تهیه اکسیم..... ۴۴
- شکل ۲.۲: واکنش تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم..... ۴۵
- شکل ۳.۲: تهیه لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم..... ۴۶
- شکل ۴.۲: تهیه لیگاند متانول دی فنیل اکسیم..... ۴۸
- شکل ۵.۲: ظرف تهیه نیوبیوم اتواکسید..... ۴۹
- شکل ۶.۲: مرحله رفلاکس آلکوکسید..... ۵۰
- شکل ۷.۲: مرحله صاف کردن آلکوکسید..... ۵۱
- شکل ۸.۲: دستگاه تقطیر آلکوکسیدها در فشار کاهش یافته..... ۵۱
- شکل ۹.۲: دستگاه تهیه آلکوکسید آلومینوم..... ۵۳
- شکل ۱.۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم..... ۶۴
- شکل ۲.۳: طیف ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم $^{13}\text{C-NMR}$ ۶۵
- شکل ۳.۳: طیف IR ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم..... ۶۶
- شکل ۴.۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم..... ۶۷
- شکل ۵.۳: طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم..... ۶۸
- شکل ۶.۳: طیف IR ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم..... ۶۹

- شکل ۷.۳: طیف $^1\text{HNMR}$ متانول دی فنیل اکسیم ۷۰
- شکل ۸.۳: طیف $^{13}\text{CNMR}$ متانول دی فنیل اکسیم ۷۰
- شکل ۹.۳: طیف IR متانول دی فنیل اکسیم ۷۱
- شکل ۱۰.۳: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب پنتا اتواکسید نیوبیوم ۷۳
- شکل ۱۱.۳: نمایش تغییر عدد کوئوردیناسیون ۴ به ۶ در آلومینیوم ایزوپروپوآکسید ۷۴
- شکل ۱۲.۳: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالیدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم (V) } دی کلرومتان ۷۶
- شکل ۱۳.۳: طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالیدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم (V) } دی کلرومتان ۷۶
- شکل ۱۴.۳: ساختار ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالیدوکسیماتو (۲-)] نیوبیم (V) } دی کلرومتان ۷۷
- شکل ۱۵.۳: طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبیم اتواکسید ۸۲
- شکل ۱۶.۳: طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبیم اتواکسید ۸۳
- شکل ۱۷.۳: ساختار پیشنهادی کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم نیوبیم اتواکسید ۸۵
- شکل ۱۸.۳: طیف $^1\text{HNMR}$ دی- μ اتواکسی بیس - [متانول دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیم (V)] دی کلرومتان ۸۷
- شکل ۱۹.۳: طیف $^{13}\text{CNMR}$ دی- μ اتواکسی بیس - [متانول دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیم (V)] دی کلرومتان ۸۷
- شکل ۲۰.۳: ساختار ترکیب دی- μ اتواکسی بیس - [متانول دی فنیل اکسیماتو تری اتواکسی نیوبیم (V)] دی کلرومتان ۸۸
- شکل ۲۱.۳: طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالیدوکسیم آلومینیوم ایزوپروپوآکسید ۹۳
- شکل ۲۲.۳: طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالیدوکسیم آلومینیوم ایزوپروپوآکسید ۹۳
- شکل ۲۳.۳: طیف $^{27}\text{AlNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالیدوکسیم آلومینیوم ایزوپروپوآکسید ۹۴
- شکل ۲۴.۳: ساختارهای پیشنهادی برای کمپلکس پنج کوئوردینه (الف) چهار کوئوردینه (ب) ۲- هیدروکسی - ۱- نفتالیدوکسیم آلومینیوم ایزوپروپوآکسید ۹۵

- شکل ۲۵.۳: طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید ۹۷
- شکل ۲۶.۳: طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید ۹۷
- شکل ۲۷.۳: ساختارهای پیشنهادی برای کمپلکس ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید ۹۸
- شکل ۲۸.۳: طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس متانول دی فنیل اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید ۹۹
- شکل ۲۹.۳: طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس متانول دی فنیل اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید ۱۰۰
- شکل ۳۰.۳: طیف $^{27}\text{Al NMR}$ کمپلکس متانول دی فنیل اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید ۱۰۱
- شکل ۳۱.۳: ساختارهای پیشنهادی برای کمپلکس (الف) چهار کوئوردینه و (ب) شش کوئوردینه کمپلکس متانول دی فنیل اکسیم آلومینیوم ایزوپروپواکسید ۱۰۲
- شکل ۱: گسترده طیف $^1\text{HNMR}$ ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم ۱۰۵
- شکل ۲: طیف گسترده $^{13}\text{CNMR}$ ۲- هیدروکسی -۱- نفتالدوکسیم ۱۰۵
- شکل ۳: طیف گسترده $^1\text{HNMR}$ ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم ۱۰۶
- شکل ۴: طیف گسترده $^1\text{HNMR}$ متانول دی فنیل اکسیم ۱۰۶
- شکل ۵: طیف گسترده $^{13}\text{CNMR}$ متانول دی فنیل اکسیم ۱۰۷
- شکل ۶: طیف گسترده $^1\text{HNMR}$ ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (-۲)] نیوبیم(V) } دی کلرومتان ۱۰۷
- شکل ۷: طیف $^{93}\text{NbNMR}$ ترکیب μ -اکسو-بیس {دی اتواکسی [۲- هیدروکسی - ۱- نفتالدوکسیماتو (-۲)] نیوبیم(V) } دی کلرومتان ۱۰۸

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 [۱].

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 [۲]. 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 [۳].

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

^۱ Leibig
^۲ Tribe
^۳ Gladston
^۴ Bradley

و شناسایی قرار گرفته است [۴]. 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 [۵].

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 [۶].

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 جورهسته، سال‌ها مورد توجه بوده است و در سال ۱۹۵۸، مدت‌ها قبل از آنکه تکنیک بلورشناسی اشعه X متداول شود، بردلی [۷] 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) [۸]، 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 [۷]

Metal alkoxides $M(OR)_x$	Coordination number of M	Stereochemistry of M	Minimum degree of association
MOR	۲	OMO=۱۸۰°	۲
	۲	OMO=۱۲۰°	۳
	۳	pyramidal	۴
$M(OR)_2$	۳	Planar one OMO=۹۰°	۲
	۳	Planar OMO=۱۲۰°	۳
	۴	Tetrahedral	۳
	۴	Planar	۴
	۶	Octahedral	Initiaite three- dimensional polymer
$M(OR)_3$	۴	Tetrahedral	۲
	۴	Planar	۲
	۴ and ۶	Tetrahedral and Octahedral	۴
	۶	Octahedral	۸
$M(OR)_4$	۵	Trigonal bipyramidal	۲
	۶	Octahedral	۳
	۸	Cubic	۴
$M(OR)_5$	۶	Octahedral	۲
	۸	Cubic	۴
$M(OR)_6$	۸	Cubic	۲

بر این اساس عوامل اصلی که باعث پذیرش یک ساختار نسبت به ساختارهای دیگر می‌گردند عبارتند از [۸]:

(۱) فرمول تجربی $M(OR)_x$

(۲) اندازه و درجه اکسایش اتم‌های فلزی

(۳) ممانعت فضایی گروه آلکیل