بسم الله الرحمن الرحیم

**دانشگاه صنعتی اصفهان**

دانشکده شیمی

# بررسی تاثیر اسیدها و بازهای آلی بر مورفولوژی و شبکه نانوساختارهای آلومینا
# و
# مطالعات شیمی کوانتومی تحلیل کانفورمری، ساختار، NMR و پیوند هیدروژنی هیدرازینوترن‌ها
# و
# بررسی تاتومری، اثر حلال و استخلاف تری آزول‌ها و مشتقات آن

رساله دکتری شیمی آلی

**الهام راستی**

استاد راهنما

**پروفسور عبدالحسین دباغ**

۱۳۸۹

**کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعـــات، ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.**

## چکیده

در بخش اول این تحقیق سنتز و تهیه نانوساختارهای بوهمیت و گاما آلومینا به خصوص نانوساختار گاماآلومینای تک بعدی به روش سل-ژل با استفاده از پیشسازه آلومینیوم تری ایزوپروپیلات در حضور مقادیر معینی از آلانین با نسبت‌های مولی ۱- ۰/۵ =$S_n$ /Al بررسی شده و سپس میزان بلورینگی، ریخت شناسی، مساحت سطح ویژه و میزان تخلخل کاتالیست‌های تهیه شده مطالعه گردید. از روش‌های XRD، SEM، TEMو BET جهت شناسایی کاتالیست‌ها استفاده گردید. در این پژوهش، با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان عنوان کرد که یک روش راحت و سبز برای تهیه بوهمیت با میانگین اندازه دانه بلوری ۷ nm و نانومیله‌های گاماآلومینا با میزان تخلخل عالی و مساحت سطح ویژه ۴۲۲ $m^2/gr$ و حجم حفرات ۰/۵۹ $cm^3/gr$ معرفی شده است.

در بخش دوم این تحقیق از روش‌های شیمی کوانتومی محاسباتی استفاده شد تا مقایسه‌ای بین اختلاف جابجایی شیمیایی رزونانس مغناطیسی پروتون‌های آمیدی ($\Delta\delta$) تجربی با توجه به مراجع و نتایج حاصل از $^1$H-NMR به صورت محاسباتی انجام گیرد. هم‌خوانی بسیار خوبی بین یافته‌های تجربی و محاسباتی در این مورد بدست آمد. این محاسبات ابزاری ارزشمند برای بررسی و مطالعه سامانه‌های دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌باشد. مطالعات شیمی کوانتومی این ترکیبات نشان می‌دهد که پیوند هیدروژنی یکی از مهمترین عوامل در پایداری این دسته از سامانه‌های آمیدی می‌باشد. مقایسه کمّی بین $\Delta\delta$ این ساختارها در نتیجه طبیعت گروه پذیرنده هیدروژن در پیوند هیدروژنی، هندسه پیوند هیدروژنی، اثرات محیطی، اثر فضایی، ازدحام فضایی و اندازه شبه حلقه می‌باشد. در نتیجه این پیوند هیدروژنی درون مولکولی شبه حلقه‌های ۵، ۶ و بالاتر ایجاد می‌شود. ما اعتقاد داریم این بررسی جهت مطالعات آینده در سیستم‌های پیوند هیدروژنی و بررسی اتصالات پیوند و تعیین قدرت پیوند هیدروژنی کارآمد باشد. الگوی پیوند هیدروژنی هیدرازینوترن به عنوان یک نیروی محرّکه بسیار موثر برای پایدار کردن ساختارهای پیچ خورده در این سیستم‌ها ظاهر می‌گردد.

در بخش پایانی این تحقیق به بررسی محاسباتی پایداری تری آزول‌ها و مشتقات آن در فاز گازی و محلول و تعادلات تاتومری آن‌ها پرداخته و ارتباط بین تاثیر استخلاف و خصلت آروماتیسیته تری آزول‌ها، تری آزول‌های پروتونه شده و تری آزولات و مشتقات آن با استفاده از روش‌های محاسباتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد با افزایش قدرت $\pi$ الکترون دهندگی استخلاف‌های روی حلقه تری آزول طول پیوند N-H در هر سه تاتومر کاهش پیدا کرد. بهترین حالت پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و تری آزول زمانی رخ می‌دهد که اتم اکسیژن مولکول آب به عنوان پذیرنده پروتون و اتم هیدروژن N-H مولکول تری آزول به عنوان دهنده پروتون عمل می‌کند. تحلیل NBO نشان می‌دهد که در تمامی مشتقات تری آزول کربن شماره ۴ چگالی بار مثبت بیشتری نسبت به کربن شماره ۵ داشته و اتم‌های نیتروژن شماره ۱ و شماره ۳ در دو تاتومر [N1-H] و [N3-H] دارای چگالی بار منفی بیشتری می‌باشند.


کلمات کلیدی: نانوساختارهای آلومینا، آلانین، هیدرازینوترن، شیمی کوانتومی، تری آزول.

## فهرست مطالب

**عنوان** **صفحه**


فهرست مطالب

چکیده ..... ۱

**فصل اول: مقدمه**

**بخش اول: کاتالیست**

۱-۱- مقدمه‌ای بر کاتالیست ..... ۲

۱-۱-۲- خصوصیات کاتالیست‌های ناهمگن ..... ۴

۱-۱-۲-۱- فعالیت ..... ۴

۱-۱-۲-۲- گزینش پذیری ..... ۵

۱-۱-۲-۳- پایداری ..... ۵

۱-۱-۳- مکان‌های سطحی ..... ۵

۱-۱-۴- پدیده جذب ..... ۶

۱-۱-۵- توصیف پدیده جذب به کمک همدمای جذب ..... ۸

۱-۱-۵-۱- همدمای لانگمویر ..... ۸

۱-۱-۵-۲- همدمای لانگمویر اصلاح شده ..... ۹

۱-۱-۵-۳- همدمای فرندلیخ ..... ۹

۱-۱-۵-۴- همدمای ردلیخ-پترسون ..... ۹

۱-۱-۵-۵- همدمای BET و BET اصلاح شده ..... ۱۰

۱-۱-۵-۶- همدمای هیل ..... ۱۰

۱-۱-۶- فرایند سل-ژل ..... ۱۱

۱-۱-۷- واکنش‌های هیدرولیز آلکوکسیدهای فلزی ..... ۱۳

۱-۱-۸- سل ..... ۱۵

۱-۱-۹- فرایند ژل شدن ..... ۱۶
۱-۱-۹-۱- فرایند آبگیری ..... ۱۷
۱-۱-۱۰- پیرسازی، خشک و کلسینه کردن ..... ۱۷
۱-۱-۱۱- سورفکتانت‌ها و رفتار آن‌ها در محلول آبی ..... ۱۷
۱-۱-۱۲- اهداف پایان‌نامه بخش اول..... ۲۰

**بخش دوم: پیوند هیدروژنی هیدرازینوترن‌ها**

۱-۲- مقدمه‌ای بر پیوند هیدروژنی ..... ۲۱
۱-۲-۱- پیوند هیدروژنی درون مولکولی ..... ۲۳
۱-۲-۲- محاسبه قدرت پیوند هیدروژنی ..... ۲۳
۱-۲-۲-۱- انرژی برهمکنش الکتروستاتیکی مستقّر کولنی ..... ۲۳
۱-۲-۲-۲- محاسبه انرژی پیوند هیدروژنی مستقّر ..... ۲۴
۱-۲-۲-۳- محاسبه درجه پیوند هیدروژنی مستقّر ..... ۲۴
۱-۲-۳- انرژی‌های پایداری نسبی ..... ۲۴
۱-۲-۴- مقدمه‌ای بر ساختار پپتیدها و طراحی مولکولی ..... ۲۴
۱-۲-۴-۱- ساختارهای پپتیدها ..... ۲۶
۱-۲-۵- روش‌های محاسباتی یا نظری ..... ۲۸
۱-۲-۵-۱- روش‌های نیمه تجربی ..... ۲۸
۱-۲-۵-۲- محاسبه‌های مکانیک کوانتومی از اساس (ab initio) ..... ۲۹
۱-۲-۵-۳- نظریه تابعی چگالی (DFT) ..... ۳۰
۱-۲-۵-۴- مجموعه‌های پایه قطبیده ..... ۳۱
۱-۲-۵-۵- توابع نفوذی ..... ۳۱

۱-۲-۵-۶- روش‌های اوربیتال پیوندی طبیعی ..... ۳۲

۱-۲-۶- اهداف پایان‌نامه بخش دوم..... ۳۳

**بخش سوم: تری‌آزول‌ها**

۱-۳- تری آزول‌ها ..... ۳۴

۱-۳-۱- آروماتیسیته ..... ۳۵

۱-۳-۲- اهداف پایان‌نامه بخش سوم ..... ۳۷

**فصل دوم: تجربی**

۲-۱- مشخصات دستگاه‌ها ..... ۳۸

۲-۲- تهیه کاتالیست ..... ۳۹

۲-۲-۱- تهیه آلومینیوم اکسی هیدروکسید (بوهمیت) ..... ۳۹

۲-۲-۲- تهیه آلومینیوم اکسی هیدروکسید در حضور آلانین ..... ۳۹

۲-۲-۳- تهیه کاتالیست‌ها ..... ۴۰

**فصل سوم: نتایج و بحث**

**بخش اول: کاتالیست**

۳-۱- مقدمه ..... ۴۳

۳-۱-۱- بررسی ساختار کاتالیست ..... ۴۴

۳-۱-۱-۱- تفسیر طیف‌های XRD ..... ۴۴

۳-۱-۱-۲- مساحت سطح ویژه کاتالیست‌ها ..... ۴۷

۳-۱-۱-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM و TEM) ..... ۵۲

۳-۱-۱-۴- بررسی طیف‌های FT-IR ..... ۵۴

۳-۱-۱-۵-تجزیه حرارتی (TGA و DTA) ..... ۵۶

۳-۱-۲- نتیجه‌گیری ..... ۵۸

**بخش دوم: مطالعات شیمی کوانتومی تحلیل کانفورمری، ساختار، NMR و پیوند هیدروژنی هیدرازینوترن‌ها**

۳-۲- مقدمه ..... ۵۹

۳-۲-۱- بررسی پارامترهای ساختاری شبکه پیوند هیدروژنی ..... ۶۱

۳-۲-۲- محاسبات شیمی کوانتومی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ..... ۶۵

۳-۲-۳- تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) ..... ۷۶

۳-۲-۴- محاسبات شیمی کوانتومی رزونانس مغناطیسی هسته نیتروژن ..... ۷۹

۳-۲-۵- مقایسه پارامترهای ساختاری دو ترکیب **1a** و **7a** (یافته‌های حاصل از محاسبات و پراش اشعه X) ..... ۸۰

۳-۲-۶- بررسی تحلیل کانفورمری ..... ۸۴

۳-۲-۶-۱- تحلیل کانفورمری ترکیب $N^{\alpha}$-بنزیل،$N^{\beta}$-باک هیدرازینواستامید (**1a**) ..... ۸۴

۳-۲-۶-۲- تحلیل کانفورمری ترکیب $N^{\alpha}$-بنزیل $N^{\beta}$-دی‌متیل کربامویل هیدرازینواستامید (**1b**) ..... ۸۵

۳-۲-۶-۳- تحلیل کانفورمری ترکیب $N^{\alpha}$-بنزیل هیدرازینواستامید (**2**) ..... ۸۶

۳-۲-۶-۴- تحلیل کانفورمری ترکیب $N$،$N$-دی‌متیل پروپان دی‌آمید (**3**) ..... ۸۸

۳-۲-۶-۵- تحلیل کانفورمری ترکیب $N$،$N$-دی‌متیل پنتان دی‌آمید (**4**) ..... ۸۹

۳-۲-۶-۶- تحلیل کانفورمری ترکیب ۵-پنتان آمیدکربوکسیلیک اسیدمتیل استر (**5**) ..... ۹۱

۳-۲-۶-۷- تحلیل کانفورمری ترکیب بنزیل آمینواستامید (**7a**) ..... ۹۲

۳-۲-۶-۸- تحلیل کانفورمری ترکیب ایزوبوتیل آمینواستامید (**7b**) ..... ۹۴

۳-۲-۶-۹- تحلیل کانفورمری ترکیب بنزیل آمینوپروپیونامید (**8**) ..... ۹۵

۳-۲-۶-۱۰- تحلیل کانفورمری ترکیب (بنزیل،ترشیو-بوتوکسی-کربونیل-متیل) آمینواستامید (**9a**) ..... ۹۷

۳-۲-۶-۱۱- تحلیل کانفورمری ترکیب (بنزیل،دی‌متیل آمینوکربامویل-متیل) آمینواستامید (**9b**) ..... ۹۸

۳-۲-۶-۱۲- تحلیل کانفورمری ترکیب (دی‌کربامویل-متیل) بنزیل آمین (**9c**) ..... ۱۰۰

۳-۲-۷- نتیجه‌گیری ..... ۱۰۱

**بخش سوم: مطالعات محاسباتی تری آزول‌ها و مشتقات آن در فازهای گازی و محلول و بررسی ارتباط بین تاثیر استخلاف و خصلت آروماتیسیته تری آزول‌ها، تری آزول‌های پروتونه شده و تری آزولات و مشتقات آن**


۳-۳- مقدمه ..... ۱۰۳

۳-۳-۱- اثرات حلال ..... ۱۰۹

۳-۳-۲- بررسی انرژی آزاد گیبس ..... ۱۱۳

۳-۳-۳- اثر ویژه حلال ..... ۱۱۵

۳-۳-۴- ارتباط بین تاثیر استخلاف و خصلت آروماتیسیته ..... ۱۱۹

۳-۳-۴-۱- معیار NICS برای محاسبه آروماتیسیته تری آزول‌ها ..... ۱۲۱

۳-۳-۴-۲- ضریب HOMA ..... ۱۲۲

۳-۳-۴-۳- ضریب پوژارسکی ..... ۱۲۴

۳-۳-۵- توزیع بار و تحلیل پیوند ..... ۱۲۴

۳-۳-۶- نتیجه گیری ..... ۱۳۲

**مراجع** ..... ۱۳۴

چکیده انگلیسی ..... ۱۴۲

# فصل اول
# مقدمه
# بخش اول: کاتالیست

### ۱-۱- مقدمه‌ای بر کاتالیست

قدمت استفاده از کاتالیست به گذشته دور باز می‌گردد. به عنوان مثال می‌توان از مصرف آن در تولید سرکه با واکنش تخمیر و استفاده از آن در تهیه صابون از چربی و روغن نام برد. ولی آنچه از نظر علمی در این زمینه آمده است مربوط به قرن نوزدهم میلادی می‌باشد. گزارش‌هایی از نیمه اول قرن هجدهم وجود دارندکه درباره آنچه ما امروز فعل و انفعالات کاتالیستی می‌نامیم صحبت نموده است [۱].

اولین تلاش مفید در تطبیق دادن کشفیات عجیب در سال ۱۸۳۶ توسط برزیلیوس[1] صورت گرفت. وی با مطالعه کارهای انجام شده در ۳۰ تا ۴۰ سال گذشته دریافت که در تمام فعل و انفعالات شیمیایی گزارش شده پدیده مشابهی وجود دارد و درباره اثرات آن چنین نظر داد که، بنابراین من باید "توان کاتالیستی" مواد بنامم و تجزیه توسط این توان "کاتالیست" گفته می‌شود، همانگونه که عبارت تجزیه را برای نشان دادن جداسازی اجزاء مولفه‌های اجسام توسط نیروهای شیمیایی معمولی بکار می‌بریم. در واقع توان کاتالیستی به این معناست که کاتالیست‌ها موادی هستند که بدون شرکت در واکنش قادر به فعال ساختن واکنش‌دهنده‌ها در دمایی می‌باشند که بدون حضور کاتالیست انجام واکنش در آن دما به کندی انجام می‌گیرد.

[1] Bersilios, P.

عبارت کاتالیست از دو لغت یونانی تشکیل می‌شود: پیشوند "کاتا" به معنای پایین و فعل "لیزین" به معنای پخش یا شکست یا بیدار کردن میل ترکیبی خفته است، یک کاتالیست نیروهای طبیعی را که مانع واکنش می‌گردند را از بین می‌برد [۱].

کاتالیست‌ها از نظر نحوه عمل بر روی واکنش‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند.

۱- کاتالیست‌های مثبت[1] به موادی اطلاق می‌شوند که با حضورشان در یک سامانه شیمیایی سرعت فعل و انفعال را افزایش می‌دهند ولی در محصول نهایی ظاهر نمی‌شود. کاتالیست مثبت را در ساده ترین شکل می‌توان با فعل و انفعال عمومی زیر نشان داد. در این واکنش، A و B در حضور کاتالیست C عمل نموده و AB را تولید می‌نمایند حال آنکه نهایتاً کاتالیست C بدون تغییر باقی می‌ماند.

$$\begin{cases} A+B+C \longrightarrow AC+B & (۱) \\ AC+B \longrightarrow AB+C & (۲) \end{cases}$$

مثلاً اکسایش $SO_2$ بوسیله کاتالیست $V_2O_5$ به طریق ذیل انجام می‌پذیرد:

$$\begin{cases} V_2O_5 + SO_2 \longrightarrow V_2O_4 + SO_3 & (۳) \\ V_2O_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow V_2O_5 & (۴) \end{cases}$$

کلاً خاصیت یک کاتالیست این است که در به تعادل رسیدن یک فعل و انفعال را تسریع می‌نماید، ولی قادر نیست شرایط تعادل را تغییر دهد. در ضمن در مقایسه با واکنش شیمیایی بدون کاتالیست فعل و انفعالات کاتالیستی در دمای کمتری انجام می‌شود.

۲- کاتالیست‌های منفی[2] به ماده یا مخلوطی اطلاق می‌شود که سرعت پیشبرد یک فعل و انفعال را کاهش می‌دهند. کاتالیست‌های منفی در مقایسه با کاتالیست‌های مثبت چندان مورد مطالعه قرار نگرفته‌اند ولی در هر صورت در فعل و انفعالات از اهمیت خاصی برخوردارند.

اهمیت صنعتی کاتالیست منفی در مسائلی مثل اکسایش روغن‌ها، چربی‌ها، ترکیبات ضدضربه برای سوخت‌های موتور و جلوگیری از خوردگی فلزات بخوبی روشن می‌شود.

همچنین کاتالیست‌ها با درنظر گرفتن فازی که در آن فعل و انفعالات انجام می‌شود به دو گروه همگن[3] و ناهمگن[4] تقسیم می‌شوند.

وقتی کاتالیست و ترکیب شونده‌های شرکت کننده در یک فعل و انفعال کاتالیستی همفاز باشند (گاز–گاز یا مایع–مایع) سامانه همگن و در موقعیکه فاز کاتالیست و ترکیب شونده‌ها هم فاز نباشند (مایع–جامد، ... و غیره) سامانه کاتالیستی از نوع ناهمگن است.

در فعل انفعالات کاتالیستی همگن ترکیبات واسطه تشکیل شده اغلب شناخته شده و با روش‌های شیمیایی قابل‌شناسایی می‌باشند.

---

[1] Positive catalysts
[2] Negative catalysts
[3] Homogeneous
[4] Heterogeneous

در فرآیندهای کاتالیستی همگن برمبنای اثر متقابل بین ترکیب شونده‌ها و کاتالیست، فعل و انفعالات را به گروه‌های اکسایش-کاهش[1] و اسید-باز[2] دسته بندی می‌نمایند و با درنظرگرفتن حالت فازی آن‌ها فرآیندهای کاتالیستی همگن به دو دسته فاز مایع و فاز گاز تقسیم می‌شوند.

در صنایع مختلف شیمیایی، نفت و پتروشیمی، بیشتر از فرآیندهای کاتالیستی ناهمگن استفاده می‌شود. این فرآیندها را می‌توان براساس با فازی که در آن فعل و انفعالات انجام می‌شود، بصورت زیر تعریف کرد.

کاتالیست جامد، برای افزایش سرعت واکنش بین مایعات و یا گازها بکار می‌رود.

کاتالیست مایع، برای افزایش سرعت واکنش بین مایعات و گازها (ترکیب شونده‌ها) و بین گازها بکار می‌رود.

فرآیندهای کاتالیستی ناهمگن نیز دو گروه کاتالیست را شامل می‌شوند که اولین دسته از این نوع به نام کاتالیست الکترونی معروف است که در ارتباط با فعل و انفعالات اکسایش و کاهش عمل می‌نمایند.

کاتالیست‌های این دسته از موادی هستند که رسانای جریان برق می‌باشند، مثل فلزات و نیمه رساناهایی از جمله اکسیدها و سولفیدهای فلزی.

فعل و انفعالات آب‌دارشدن[3]، آب‌گیری[4]، ایزومریزه‌کردن[5]، آمینه‌کردن[6]، آلکیله‌کردن[7] و غیره در گروه فعل و انفعالات کاتالیستی دسته دوم یعنی اسید- باز قرار دارد.

اسیدهای جامد که فقط رسانای یونی هستند و نمک‌های اسیدی (فسفات‌ها، سولفات‌ها) و ترکیبات جامد معدنی که قابلیت انتقال آنیون‌ها را دارند در این نوع واکنش‌ها به عنوان کاتالیست عمل می‌نمایند.

آلومینا، سیلیکات‌ها، اکسیدهای Al، Si و W که جزئی آب‌دارشدن شده‌اند و هالیدهای فلزی جزو کاتالیست‌های اسیدی و هیدروکسیدهای فلزی قلیایی و قلیایی خاکی خواه بر روی بستر نشانده شده باشند یا بدون آنکه برروی بستری قرار گیرند و نمک‌های اسیدی قلیایی یا قلیایی خاکی (کربنات‌ها، سولفیدها و غیره) جزو کاتالیست‌های اسیدی می‌باشند.

### ۱-۱-۲- خصوصیات کاتالیست‌های ناهمگن [۲]

هر کاتالیستی دارای خصوصیاتی است که در هنگام عمل آن کاتالیست باید مدنظر قرار بگیرد. این خصوصیات به ویژه برای کاتالیست‌های ناهمگن حائز اهمیت می‌باشند، که به شرح زیر مورد بررسی قرار می‌گیرند.

#### ۱-۱-۲-۱- فعالیت[8]

فعالیت کاتالیست در ارتباط با سرعت واکنش تا رسیدن به مرحله تعادل مطرح می‌گردد. بسته به اینکه واکنش در چه راکتوری انجام بگیرد متفاوت است. فعالیت در یک راکتور پیوسته[9] و یا در یک راکتور ناپیوسته[10] اندکی باهم تفاوت دارند و این تفاوت در محاسبات در نظر گرفته می‌شوند. کاتالیستی از نظر فعالیت مناسب است که اولاً دارای درصد تبدیل[1] بالایی باشد، ثانیاً این درصد تبدیل با گذشت زمان ثابت بماند که نکته اخیر در برگیرنده

---

[1] Oxidation- reduction
[2] Acid-base
[3] Hydration
[4] Dehydration
[5] Isomerisation
[6] Amination
[7] Alkylation
[8] Activity
[9] Continous
[10] Batch

درصد تبدیل[1] بالایی باشد، ثانیاً این درصد تبدیل با گذشت زمان ثابت بماند که نکته اخیر در برگیرنده خصوصیت دیگری از کاتالیست‌ها به نام پایداری است.

**۱-۱-۲-۲-گزینش پذیری[2]**

گزینش‌پذیری کاتالیست در ارتباط با ترکیبات میانی یا واسطه مطرح می‌شود. هرچه کاتالیست مورد استفاده در واکنش در جهت تولید محصولات دلخواه باشد؛ به اصطلاح آن کاتالیست گزینش پذیرتر است. گزینش پذیری معمولاً به فشار، دما و ترکیبات شرکت کننده و طبیعت کاتالیست بستگی دارد. گزینش پذیری معمولاً بر حسب درصد ترکیب شونده مصرف شده‌ای که بواسطه آن محصول مورد نظر حاصل می‌شود و نیز میزان تولید آن محصول تعریف می‌شود و معمولاً تابعی از درجه تبدیل و شرایط واکنش است.

**۱-۱-۲-۳- پایداری[3]**

پایداری عبارت است از توانایی و قدرت کاتالیست برای حفظ ویژگی‌های خود یعنی فعالیت و گزینش. اکثر قریب به اتفاق کاتالیست‌های ناهمگن هنگامی که در آزمایشگاه یا در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند، با گذشت زمان فعالیتشان کاهش می‌یابد و معمولاً بسته به نوع کاتالیست غیر فعال شدن با گذشت زمان اتفاق می‌افتد. در تهیه کاتالیست‌ها تلاش بر این است که کاتالیستی تهیه شود که دارای طول عمر بالا با حفظ قدرت فعالیت خود باشد.

**۱-۱-۳- مکان‌های سطحی[4]**

غالب فعل و انفعالات کاتالیستی بر روی سطح کاتالیست عمل می‌نماید و برای این فعل و انفعالات معمولاً سطح زیادی در اختیار واکنش قرار می‌گیرد. تحت شرایط فعل و انفعال، تمام کاتالیست‌های جامد همگون عمل نمی‌نمایند، بدین معنی که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بر روی سطح از یک مکان به مکان دیگر متغیر است. این ناهمگونی به روش‌های مختلف از جمله اندازه‌گیری حرارت جذب، مشاهده نمودن حضور بیشتر از یک مکانیسم در همدمای جذب واکنش شیمیایی و غیره مشخص و ثابت شده است.

در سال ۱۹۸۴ تایلر[5] این موضوع را مطرح کرد که برخی فعل‌وانفعالات فقط بر روی مکان‌های خاصی از سطح انجام می‌شوند که به نام مکان فعال سطح[6] معروف است. این مکان‌ها جهت فعل و انفعال خاصی فعال هستند که ممکن است برای فعل‌وانفعال دیگری فعال نباشد. در ارتباط با مکان‌های فعال، اصطلاح دیگری به نام عدد بازگردانی[7] مطرح می‌شود که طبق تعریف عبارت است از تعداد مولکول‌هایی که در واحد زمان بر روی هر مکان فعال عمل می‌نماید. این کمیت، معیاری برای اندازه‌گیری فعالیت کاتالیست می‌باشد اما به لحاظ اینکه همیشه نمی‌توان تعداد مکان‌های فعال حقیقی را مشخص ساخت، کاربرد آن محدود شده است.

---

[1] Conversion
[2] Selectivity
[3] Stability
[4] Surface sites
[5] Tyler, H. S.
[6] Active surface site
[7] Turnover number

**۱-۱-۴- پدیده جذب** [1]

اتم‌ها در سطح یک ماده جاذب، نیروی جاذبه‌ای عمود بر سطح به گاز در تماس با آن اعمال می‌نمایند. در نتیجه در یک سطح مشترک گاز/جامد، غلظت گاز در مقایسه با فاز گاز آزاد بیشتر است. افزایش غلظت در سطح را اصطلاحاً جذب سطحی و ماده جامد را جاذب[2] و گاز را جذب شونده[3] می‌نامند. با اینکه برای هر نوع سطحی احتمال جذب وجود دارد ولی مقدار جذب به پارامترهای مختلفی مثل میزان مساحت سطح در واحد جرم، دما، فشار محیط و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب و جذب شونده بستگی خواهد داشت. وجود منافذ[4] در جامدات، میزان سطح را افزایش داده و تاثیر مثبت در عمل جذب می‌گذارد. افزایش فشار و کاهش دما باعث افزایش جذب می‌گردد که در دماهای پایین، جذب گاز با افزایش فشار به شدت زیاد می‌شود و با بالا بردن دما کاهش جذب چشمگیری حاصل می‌شود.

۱- مکانیسم کاتالیز سطحی

در واکنش که بوسیله کاتالیست ناهمگن صورت می‌گیرد، واکنش شیمیایی عملاً بین واکنشگرهایی که روی سطح کاتالیست جذب سطحی شده‌اند روی می‌دهد. بنابراین فضای در دسترس برای کاتالیست ناهمگن کوچک‌تر از حجم راکتور است. حوزه نفوذ و تاثیرگذاری یک سطح کاتالیستی فقط در حد اندازه‌های اتمی دورتر از سطح می‌باشد [۳]. مکانیسم عملاً شامل ۵ مرحله زیر می‌باشد:

الف- انتشار واکنشگرها در بین ذرات کاتالیست.

ب- جذب سطحی واکنشگرها روی کاتالیست.

ج- برهم‌کنش واکنشگرها روی سطح کاتالیست.

د- واجذب فرآورده‌های واکنش از سطح کاتالیست.

ه- انتشار محصولات واکنش به محیط اطراف.

۲- جذب فیزیکی و شیمیایی

از حیث نظری تفاوت بین جذب فیزیکی[5] و شیمیایی[6] مشخص است و در آن ابهامی موجود نیست. جذب فیزیکی از نیروهای مولکولی بوجود می‌آید که شامل دوقطبی دائم، دوقطبی القایی و اثر متقابل چهارقطبی هستند و بدین علت معمولاً جذب واندروالس[7] خوانده می‌شود. در جذب شیمیایی، بین الکترون‌های گاز و جامد یک جابجایی بوجود می‌آید و در نتیجه یک اتصال شیمیایی تشکیل می‌شود. جذب شیمیایی را می‌توان یک فعل و انفعال شیمیایی تصور نمود که به لایه سطح جسم جاذب محدود می‌شود. معمولاً تشخیص بین جذب فیزیکی و شیمیایی امکانپذیر است، اما در بعضی موارد تشخیص بقدری مشکل است که استفاده از معیارها و قیاس‌های مختلفی را ایجاب می‌نماید.

۳- روش‌های مقایسه و تشخیص بین دو حالت جذب

---

[1] Adsorption phenomenon
[2] Adsorbent
[3] Adsorbate
[4] Pores
[5] Physical adsorption
[6] Chemical adsorption
[7] Van der Waals

الف) حرارت جذب: کمیت حرارت حاصل از واکنش جذب، یکی از مهمترین معیارها برای تشخیص جذب فیزیکی و شیمیایی است. در جذب فیزیکی، حرارتی که از جذب یک مولکول گاز آزاد می‌شود معمولاً در محدوده ۶-۲ کیلوکالری است اما استثناً اعدادی در حدود ۲۰ کیلوکالری نیز گزارش شده است.

در جذب شیمیایی، اعدادی بیشتر از این‌ها انتظار می‌رود مثلاً حرارت جذب شیمیایی اکسیژن بر روی بعضی فلزات به چند درصد کیلوکالری بر مول بندرت وجود دارد ولی با وجود این اعدادی در حدود گرماهای جذب فیزیکی نیز گزارش شده است و حتی مواردی از جذب گرماگیر نیز مشاهده شده است.

ب) سرعت واکنش جذب: جذب فیزیکی نیروی محرّکه‌ای لازم ندارد و به سرعت انجام می‌پذیرد. ولی در جذب شیمیایی مانند اغلب فرآیندهای شیمیایی حضور نیروی محرّکه ضروری است.

ج) سرعت واکنش دفع: انرژی فعال سازی جهت دفع گاز در یک جذب فیزیکی (در صورتی جسم جامد از تخلخل پایینی برخوردار باشد) به ندرت بیش از ۲۰ کیلوکالری بر مول می‌باشد، حال آنکه برای دفع گاز در حالت جذب شیمیایی انرژی فعال سازی معمولاً از ۲۰ کیلوکالری برمول بیشتر می‌باشد که در حدود گرمای جذب شیمیایی یا بیشتر از آن است.

د) دمای جذب: جذب فیزیکی در دماهایی نزدیک نقطه جوش ماده جذب شونده در فشار عملیاتی اتفاق می‌افتد، حال آنکه جذب شیمیایی که نیروهای خیلی قوی‌تر در آن دخالت دارد قادر است در دمایی خیلی بالاتر از نقطه جوش ماده جذب شونده انجام شود. اگرچه این روش، روش مفیدی برای شناسایی جذب فیزیکی از جذب شیمیایی نیست با وجود این می‌تواند در مورد جسم با تخلخل بالا گمراه کننده باشد. برای جامداتی از این نوع جذب فیزیکی می‌تواند در محدوده وسیعتری از دما صورت می‌گیرد.

۴- انواع جذب شیمیایی [۱]

در بررسی دو جذب فیزیکی و شیمیایی، مشاهده می‌شود که تنها جذب شیمیایی است که نقش فعّالی در کاتالیست ایفا می‌کند. جذب فیزیکی تنها نقش نفوذ را به عهده می‌گیرد و عامل اصلی در واکنش، جذب شیمیایی می‌باشد. لذا آنتالپی جذب سطحی مربوط به جذب شیمیایی است.

جذب شیمیایی به دو دسته کلی تقسیم می‌شود:

الف- جذب تفکیکی[1]

معمولاً جذب تفکیکی در حالتی اتفاق می‌افتد که مولکول‌های جذب‌شونده اشباع باشند، مانند پارافین‌ها یا آلکان‌ها همچنین مولکول‌هایی مانند هیدروژن و یا اکسیژن روی بسیاری از عناصر واسطه به این صورت جذب می‌گردند. این فرآیند جذب در سه مرحله صورت می‌گیرد.

[1] Dissociative

ب- جذب تجمعی[1]

این جذب هنگامی اتفاق می‌افتد که مولکول‌های جذب شونده دارای یک یا چند پیوند غیر اشباع باشند. در مورد مولکولی که دارای چندین پیوند غیر اشباع می‌باشد، جذب می‌تواند از چند نقطه صورت بگیرد و مولکول به صورت چتری روی سایت‌ها قرار بگیرد.

**۱-۱-۵- توصیف پدیده جذب به کمک همدمای[2] جذب** [۱]

همدمای جذب رابطه مقدار ماده جذب شده در فشارهای تعادلی گاز در دمای ثابت را نشان می‌دهد. همفشار[3] جذب، رابطه مقدار جذب شده گاز بر سطح جامد در دمای مختلف و فشار ثابت را نشان می‌دهد و یک ایزوستر[4] ارتباط بین فشار تعادل با دمای جذب را برای یک مقدار قراردادی گاز مشخص می‌سازد.

در مقایسه با روش‌های دیگر همدما مناسب‌ترین روش برای توضیح و نتیجه گیری از اندازه‌گیری تجربی جذب در حال تعادل می‌باشد. همدمای تعادلی جذب اساساً در طراحی سامانه‌های جذبی خیلی مهم می‌باشد. جذب تعادلی معمولاً به وسیله معادله همدمای تشکیل شده از تعدادی پارامتر که مقادیرشان خواص سطح و تمایل جاذب را بیان می‌کنند، توصیف می‌شود. رابطه تعادلی بین جاذب و جذب شونده، به وسیله همدمای جذب که نشان دهنده نسبت بین میزان ماده جذب شده و مقدار باقیمانده تعادلی در محلول و یا غلظت تعادلی اولیه محلول در دمای ثابت می‌باشد، بیان می‌شود.

داده‌های جذبی در دمای ثابت به وسیله همدماهای متفاوتی می‌تواند تفسیر شود. تعدادی از همدماهای جذبی مهم که در مورد جذب بر روی سطوح کاربرد دارند، در زیر فهرست شده‌اند:

۱- همدمای لانگمویر[5] [۴]

۲- همدمای فرندلیخ[6] [۵]

۳- همدمای ردلیخ-پترسون[7] [۶]

۴- همدمای برونئر-امت-تلر[8] (BET) و BET اصلاح شده[9] [۸،۷]

۵- همدمای هیل[10] [۹]

**۱-۱-۵-۱- همدمای لانگمویر** [۴]

این همدما در ابتدا برای جذب سطحی گازها معرفی گردید اما پس از آن تحقیقات زیادی برای استفاده از این همدما در جذب سطحی مایعات صورت گرفت و نتایج این تحقیقات نشان دهنده کاربرد همدمای لانگمویر در سامانه‌های مایع است. در نظریه همدمای لانگمویر، پنج فرض در نظر گرفته شده است:

---

[1] Associative
[2] Isotherm
[3] Isobar
[4] Isoster
[5] Langmuir, I.
[6] Freundlich, H.
[7] Redlich, O-Peterson, D. L.
[8] Breuner, S.-Emett, P. H.-Teller, E.
[9] Modified BET
[10] Hill, Mc. G.

۱- گاز جذب شده بر روی سطح جامد در حالت تبخیر، مثل گاز کامل عمل می‌نماید.
۲- گاز جذب شده حداکثر تشکیل یک لایه تک مولکولی خواهد داد.
۳- سطح جسم جامد یکنواخت است.
۴- مولکول‌ها ساکن هستند.

همدمای جذب لانگمویر به طور گسترده‌ای برای فرآیند جذب بسیاری از سورفکتانت‌ها روی سطح جامد در محلول نیز استفاده می‌شود [۴]. همدمای لانگمویر با بسیاری از یافته‌ها تجربی مختلف مربوط به جذب ماده حل شونده از محلول مایع توافق خوبی دارد. معادله لانگمویر می‌تواند به صورت معادله خطی زیر نوآرایی شود:

$$(C/q) = (1/M) + (C/M) \qquad (۵)$$

که M میزان ماده جذب شده روی سطح جامد در حالت تعادل بر حسب (mol/kg)، C غلظت تعادلی محلول بر حسب (mol/L) و q شدت جذب یا ضریب لانگمویر بر حسب (L/mol) می‌باشد.

۱-۱-۵-۲- همدمای لانگمویر اصلاح شده

در به دست آوردن همدمای جذب سطحی لانگمویر در محلول؛ چهار فرض تلویحی به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود: (۱) سطح همگن است، (۲) مولکول‌ها تنها به صورت تک لایه‌ای روی سطح جذب می‌شوند، (۳) برهم‌کنش‌های جانبی بین مولکول حلال و مولکول مورد نظر وجود ندارد و (۴) مولکول‌هایی که جذب سطحی می‌شوند ثابت هستند یعنی روی سطح حرکت نمی‌کنند. فرض اول ضعیف می‌باشد زیرا سطوح واقعی ناهمگن هستند. فرض دوم نیز در مورد اکثر مولکول‌ها در غلظت بالا نقض می‌شود و فرض چهارم نیز عملاً امکان پذیر نیست. با توجه به این شرایط، تبعیت جذب از همدمای لانگمویر تصادفی خواهد بود و به ساختار مولکول بستگی دارد. از همین رو همدمای لانگمویر اصلاح شده و در بعضی موارد از شکل اصلاح شده آن استفاده می‌شود.

۱-۱-۵-۳- همدمای فرندلیخ

در سال ۱۹۰۶، فرندلیخ اولین معادله تجربی جذب را ارائه داد. او جذب ماده روی ذغال حیوانی را بررسی کرد و متوجه شد که اگر غلظت محلول در تعادل، C به توان $1/n$ افزایش داده شود و میزان ماده جذب شده q باشد، نسبت $C^{1/n}/q$ ($K_F$) ضریب فرندلیخ در دمای معین ثابت می‌باشد. این معادله تجربی می‌تواند برای جذب غیر کامل روی سطوح غیرهمگن و همچنین جذب چند لایه‌ای به کاربرده شود [۵]. معادله فرندلیخ به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q = K_F C^{1/2} \qquad (۶)$$

۱-۱-۵-۴- همدمای ردلیخ-پترسون

همدمای ردلیخ-پترسون سه پارامتر دارد و ویژگی‌های هر دو معادله لانگمویر و فرندلیخ را به هم مرتبط می‌کند [۶]. همدمای ردلیخ-پترسون وابستگی خطی به غلظت در صورت و وابستگی نمایی در مخرج معادله دارد. این همدما می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

$$q = \frac{KC}{1 + aC^n} \qquad (۷)$$

که K و n (۰ < n <۱) ثوابت همدما هستند. در غلظت‌های پایین، همدمای ردلیخ-پترسون تقریباً به صورت قانون هنری در می‌آید و در غلظت‌های بالا رفتار معادله به صورت فرندلیخ می‌باشد.

۱-۱-۵-۵- همدمای BET و BET اصلاح شده [۷۸]

همدمای BET عموماً برای گازها به کار رفته است. اما این همدما برای جذب مایعات نیز کاربرد دارد. این همدما برای جذب سطحی چند لایه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. در اینجا فرض می‌شود که سطح جامد شامل مواضع یکنواخت و مستقر است و اینکه جذب سطحی در یک موضع اثری بر جذب سطحی در مواضع مجاور نخواهد داشت، که درست مانند آنچه در معادله لانگمویر فرض می‌شود است. به علاوه، فرض می‌شود که مولکول‌ها می‌توانند در لایه‌های دوم و ... جذب شوند. شکل غیر خطی معادله BET برای جذب از محلول‌ها به صورت زیر می‌باشد:

$$q = \left(\frac{MKC}{(1-C)(1-C+KC)}\right) \qquad (۸)$$

که در این معادله K ثابت جذب و M مقدار ماده جذب شده در جذب تک لایه‌ای می‌باشد. این معادله به طور وسیعی برای تعیین مساحت سطح کاتالیست‌های جامد و جاذب سطحی به کاربرده می‌شود. مقادیر مساحتی که به این طریق محاسبه می‌شود، عموماً با وجود تقریب‌های سردستی به کاربرده شده در نظریه؛ کاملاً قانع کننده می‌باشد. بر اساس اینکه دما می‌تواند تاثیر مستقیم بر جذب سطحی سورفکتانت داشته باشد، معادله BET به صورت اصلاح شده زیر نیز به کار می‌رود:

$$q = \frac{(A+BT)KC}{(1-BC)(1-BC+BKC)} \qquad (۹)$$

که در این معادله A، B و K ثوابت همدما را نشان می‌دهند و T بیانگر دما بر حسب (°C) است.

۱-۱-۵-۶- همدمای هیل [۹]

در صورتی که فرض کنیم سطح همگن است و فرآیند جذب همراه با برهمکنش‌های میان گونه‌های جذب شونده است؛ معادله دیگری که از لحاظ ریاضی برابر معادله لانگمویر-فرندلیخ (لانگمویر اصلاح شده) است، بدست خواهد آمد که به نام همدمای هیل مشهور است. برای برهمکنش‌های مثبت n>۱ معادله هیل به صورت زیر می‌باشد.

$$q = \frac{M(KC)^n}{1+(KC)^n} \qquad (۱۰)$$

علاوه بر همدماهایی که ذکر شد، برای جذب همدماهای دیگری نیز به کار می‌روند که معادلات آن‌ها در جدول ۱-۱-۱ مشخص شده است.

جدول ۱-۱-۱- معادلات همدمای جذب.

| نام مدل | فرمول مدل | مرجع |
|---|---|---|
| هالسی[1] خطی | $\ln y = [(\frac{1}{n})\ln k] - (\frac{1}{n})\ln[\ln(\frac{1}{C})]$ | ۱۰ |
| هالسی غیرخطی | $y = (k/\ln C)^{1/n}$ | ۱۱ |
| هارکینس-جورا[2] | $y = (k/\ln C)^{1/n}$ | ۱۰ |
| اسمیت[3] خطی | $y = W_b - W\ln(1-C)$ | ۱۰ |
| اسوین[4] غیرخطی | $y = k(C/(1-C))^n$ | ۱۲ |
| چانگ-فوست[5] اصلاح شده | $y = -\frac{1}{B}\ln[-\frac{T+D}{A}\ln C]$ | ۱۳،۱۴ |
| هاندرسون[6] خطی | $\ln[-\ln(1-C)] = \ln k + n\ln y$ | ۱۰ |
| هاندرسون اصلاح شده | $y = 0.01[-\frac{\ln(1-C)}{A(T+D)}]^{1/B}$ | ۱۶،۱۵ |

### ۱-۱-۶- فرآیند سل-ژل[7]

این فرآیند یک روش از شیمی مرطوب می‌باشدکه بطور گسترده در علم مواد و مهندسی سرامیک استفاده می‌شود. هدف روش سل-ژل انجام فرآیندهای شیمیایی در دمای پایین برای تولید اشیاء، فیلم‌ها، فیبرها، ذرات یا کامپوزیت‌هایی با شکل و سطح مناسب می‌باشد. فرآیندهای سنتی سرامیک‌ها منجر به ساخت موادی می‌شوند که دارای ساختاری میکرو در محدوده ۱μm تا ۱۰۰μm می‌باشندس. بوسیله فرآیند سل-ژل می‌توان ساختار میکرو محصولات را در محدوده ۱nm تا ۱۰۰nm که ساختاری در مرتبه مولکولی می‌باشد، بدست می‌آورد. سل‌ها ذرات تعلیقی پراکنده در محلول به ابعاد (۱-۱۰۰nm) هستند که به علت کوچکی بیش از حد بوسیله حرکت براونی در محلول به حالت معلق باقی می‌مانند و ژل نیز عبارتست از یک شبکه جامد و به هم پیوسته‌ای با منافذی به ابعاد زیر میکرومتر و زنجیرهای پلیمری که طول متوسط آنها بزرگتر از ۱μm است. در حقیقت، فرآیند سل-ژل سنتز شبکه معدنی توسط واکنش‌های شیمیایی در محلول و در دمای پایین است که به دلیل تشکیل شبکه بی‌شکل (در مراحل اولیه) در مقابل فرآیند بلوری شدن در محلول قرار دارد.

محصولات مختلفی از قبیل قطعات پوشش داده شده، پودرهای نانو، الیاف، جامدات دارای خلل و فرج، اکسیدهای فلزی مرکب، ابر رساناها، لنزها، سرامیک‌هایی با مقاومت ویژه، انواع کاتالیزگرها، مواد محافظت کننده‌ها، دی الکتریک‌ها، الکترولیت‌های جامد، مواد فروالکتریک و پیزوالکتریک همگی حاصل این فرآیند می‌باشند. همچنین فرآیند سل-ژل کاربردهایی در صنایع الکترونیک، نوری، ساخت موتورها، صنایع شیمیایی و غذایی و انرژی

[1] Halsey, G.
[2] Harkins, W. D.- Jura, G.
[3] Smith, D. M.
[4] Oswin, C. R.
[5] Chung, D. S.- Pfost, H. B.
[6] Henderson, A. P.
[7] Sol-gel

هسته‌ای هم دارد [۱۷،۱۸]. جهت‌یابی در فناوری سل-ژل توسط مزدی‌یسنی[1] در اواخر سالهای ۱۹۶۰ و اوایل ۱۹۷۰ صورت گرفت. اگرچه مشتقات آلکوکسیدهای عناصر بور و سیلیسیم جزو اولین آلکوکسیدهای شناخته شده در سال ۱۸۴۶ می‌باشند ولی تا سال ۱۹۵۰ پیشرفت چشمگیری در این زمینه حاصل نشد [۱۹]. از آن تاریخ به بعد بررسی اینگونه ترکیبات تقریباً برای همه عناصر جدول تناوبی به استثنای عناصری مانند اسمیم، رنیم، فرانسیم و تکنتیم صورت گرفت [۲۰،۲۱].

نیاز مبرم به کاتالیست‌های فعال و انتخابی، منجر به توسعه روش‌های سنتزی متنوعی شده است که یکی از این روش‌ها، روش سل-ژل می‌باشد [۲۶-۲۲].

مهمترین و متداولترین روش فرآیند سل-ژل در تهیه مواد معدنی اعم از شیشه‌ها، بسترهای کاتالیست و سرامیک‌های پیشرفته مسیر آلکوکسیدی می‌باشد. این روش براساس شیمی آلکوکسیدها بنا نهاده شده است. مزیت این روش توزیع همگن‌تر و واکنش پذیری بالاتر اجزا، کنترل درجه تخلخل،کاهش مراحل ساخت و زیر ساختارهای ریزتر است. این روش جایگزین بسیار مناسبی برای آسیاب کاری‌های طولانی مدت و مکرر یا استفاده از روش‌های پیشرفته آسیاب کاری است. اما به علت حساسیت‌های شیمیایی واکنش‌ها، این روش در مقابل ورود آلودگی بسیار حساس و برای انجام فرآیندها به دقت بیشتری نیاز است.

روش سل-ژل برای ایجاد پودرهای بسیار ریز، با توزیع یکنواخت بسیار مناسب است. سل به تعلیق یا پخش ذرات گسسته جامد در مایع و ژل یک جامد تعلیق یا بسپاری شامل هر دو مولفه جامد یا مایع است.

در فرآیند سل-ژل از پیش ماده‌های معدنی یا آلی فلزها استفاده می‌گردد. این پیش ماده‌ها در حلال‌های آلی یا معدنی هیدرولیز شده و به صورت پلیمرهای معدنی به صورت اتصالات M-O-M متراکم می‌شوند (M معرف فلز است) [۲۹-۲۷].

پیش ماده‌های معمول، آلکوکسیدهای فلزها $M(OR)_n$ هستند که در آن R یک گروه آلکیل $(C_nH_{2n+1})$ می‌باشد، که معمولاً آلکوکسید در یک حلال آلی حل شده و با افزایش آب تحت شرایط اسیدی، خنثی و یا بازی هیدرولیز می‌گردد. عمل هیدرولیز؛ لیگاند آلکوکسید را با لیگاند هیدروکسید جایگزین می‌کند.

$$M(OR)_z + H_2O \longrightarrow M(OR)_{z-1}(OH) + ROH \qquad (۱۱)$$

واکنش‌های تراکم بواسطه لیگاندهای هیدروکسیل تولید پلیمرهایی با ساختار M-O-M یا M-(μOH)-M می‌نماید (μ معرف پل هیدروکسیل می‌باشد). امروزه به‌روش NMR می‌توان ساختمان منافذ را در طی فرآیند سل-ژل در محل واکنش بررسی کرده و نهایتاً ساختارهایی با منافذ کنترل شده به دست آورد [۱۸].

آلکوکسیدهای فلزی با فرمول عمومی $M(OR)_n$ نمایش داده می‌شوند. این گونه ترکیبات را می‌توان به عنوان مشتق‌های الکلی در نظر گرفت که در آن هیدروژن گروه هیدروکسیل با فلز M جایگزین شده است. با اینکه خاصیت الکترونگاتیوی بالای اتم اکسیژن (۳/۵ در مقیاس پائولینگ) باعث ایجاد طبیعت قطبی در پیوند M-O-R می‌شود، ولی اغلب آلکوکسیدهای فلزی بدلیل اثر القایی گروه آلکیل خاصیت کووالانسی از خود نشان می‌دهند.

می‌توان گفت که برای آلکوکسیدهای یک عنصر خاص با افزایش اثر القایی گروه آلکیل، خصلت القایی افزایش و در نتیجه خاصیت کووالانسی پیوند M-O هم افزایش می‌یابد.

[1] Mazdiyasni, K. S.