

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده : شیمی

تهیه و شناسایی برخی از کمپلکس‌های الکوکسیدهای فلزی به عنوان پیش‌ماده نانو سرامیک‌ها

دانشجو:

آزاده دلوری

استاد راهنما :

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور:

دکتر مصطفی محمدپور امینی

پایان‌نامه جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۱

تقدیم به

آن که دوست‌داشتنی است...

مادر

آن که ستودنی است...

پدر

آن که نامش پرازنده اوست...

همسر "امسان"

و قواهر عزیزه...

مریم

سپاس و ستایش از پروردگار مهربانی که با نور عنایتش همواره مسیر زندگی او را روشن ساخته است.

سپاس و قدردانی از جناب آقای دکتر میرزایی، استاد راهنمای بزرگوارم که در تمامی مراحل کار مرا از راهنمایی‌ها و کمک‌های بی دریغ و بی شائبه خود بهره‌مند نمودند و نیز جناب آقای دکتر پورامینی که در پیشبرد این پروژه از هیچ کمکی دریغ نکردند. همچنین از استاد عزیزم جناب آقای دکتر بهرامیان به خاطر تمامی لطف‌ها و کمک‌هایشان صمیمانه تشکر می‌کنم.

در پایان از تمام دوستان و عزیزانی که به نمودی در انجام این پروژه همراه من بودند، قدردانی می‌کنم.

چکیده

الکوکسیدهای 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 ویژگی‌های آن‌ها سعی می‌شود با استفاده از لیگاندهای کیلیت‌ساز واکنش پذیری آن‌ها کاهش داده شود. بنابراین در این تحقیق برای شناسایی و بررسی الکوکسید نیوبیوم، از لیگاند N -ترشیوبوتیل-2 و 2-ایمینو دی اتانول استفاده گردید. الکوکسید نیوبیوم اتوکسید، $Nb(OEt)_5$ ، از واکنش نیوبیوم کلرید با اتانول تهیه شد. سپس با استفاده از تکنیک Schelink line، واکنش آن با لیگاند مورد نظر، مورد بررسی قرار گرفت.

کمپلکس سنتز شده به وسیله $^1\text{HNMR}$ ، FT-IR و پراش اشعه ایکس از تک بلور بررسی گردید. کمپلکس $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{Nb}_6\text{N}_6\text{O}_{22}$ در سیستم بلوری تری کلینیک با گروه فضایی $\text{P}\bar{1}$ با ابعاد و زاویه‌های $a=15/9913(7) \text{ \AA}$ ، $b=16/7943(6) \text{ \AA}$ ، $c=16/9241(6) \text{ \AA}$ ، $\alpha=81,235(3)^\circ$ ، $\beta=74/060(3)^\circ$ و $\gamma=65/852(3)^\circ$ بلور می‌شود.

کلمات کلیدی: الکوکسید فلزی، پراش اشعه ایکس، تک بلور

لیست مقاله‌ها

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

(چهاردهمین سمینار شیمی معدنی ایران، دانشگاه صنعتی شریف، ۷ و ۸ شهریور ۱۳۹۱)

Synthesis and characterization of Niobium Oxo complex with $\text{tBu-N}(\text{EtOH})_2$

(دومین همایش ملی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه آزاد واحد گچساران، ۱۶ و ۱۷ اسفند ۱۳۹۱)

فهرست

۱-مقدمه.....	۲
۱-۱-الکوکسیدهای فلزی.....	۲
۱-۲-ویژگی های الکوکسیدهای فلزی.....	۳
۱-۲-۱-ویژگی های فیزیکی الکوکسیدهای فلزی.....	۳
۱-۲-۲-ویژگی های شیمیایی الکوکسیدهای فلزی.....	۴
۱-۲-۲-۱-واکنش هیدرولیز الکوکسیدهای فلزی نسبت به آب.....	۵
۱-۳-روش های تهیه الکوکسیدها.....	۶
۱-۴-شناسایی الکوکسیدهای فلزی.....	۸
۱-۵-کاربردهای الکوکسیدهای فلزی.....	۸
۱-۶-الکوکسید نیوبیوم.....	۱۱
۱-۶-۱-کمپلکس های الکوکسیدهای نیوبیوم با لیگاندهای کی لیت ساز.....	۱۱
۲-بخش تجربی.....	۱۵
۲-۱-مواد اولیه.....	۱۵
۲-۲-خشک کردن حلال ها.....	۱۵
۲-۲-۱-اتانول.....	۱۵
۲-۲-۲-تولوئن.....	۱۵
۲-۲-۳-دی کلرو متان.....	۱۶

۱۶	۳-۲-دستگاه‌ها.....
۱۶	۴-۲-تهیه ترکیبات.....
۱۶	۴-۲-۱-تهیه پنتا اتوکسید نیوبیوم.....
۱۹	۴-۲-۲-تهیه کمپلکس نیوبیوم پنتا اتوکسید با لیگاند N-ترشیوبوتیل-2 و 2-ایمینو دی اتانول.....
۲۳	۳-بحث و نتیجه‌گیری.....
۲۳	۳-۱-شناسایی نیوبیوم اتوکسید تهیه شده.....
۲۵	۳-۲-شناسایی کمپلکس نیوبیوم اتوکسید با N-ترشیوبوتیل-2,2-ایمینو دی اتانول.....
۳۵	نتیجه‌گیری.....
۳۶	آینده‌نگری.....
۳۷	پیوست.....

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: اطلاعات کریستالوگرافی $C_{48}H_{104}Nb_6N_6O_{22}$ ۲۱
- جدول ۱-۳: طول پیوندهای منتخب [A°] برای ترکیب $C_{48}H_{104}N_6Nb_6O_{22}$ ۳۰
- جدول ۲-۳: زوایای پیوندی منتخب [$^\circ$] برای ترکیب $C_{48}H_{104}N_6Nb_6O_{22}$ ۳۱

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: فرآیند سل-ژل و فرآورده‌های آن [۳۷] ۱۰
- شکل ۱-۲: ساختار N-ترشیو بوتیل-2 و 2-ایمینو دی اتانول ۱۳

- شکل ۱-۲: ظرف تهیه نیوبیوم اتوکسید..... ۱۷
- شکل ۲-۲: مرحله رفلاکس الکوکسید..... ۱۸
- شکل ۳-۲: مرحله صاف کردن الکوکسید..... ۱۸
- شکل ۴-۲: دستگاه تقطیر الکوکسید در فشار کاهش یافته..... ۱۹
- شکل ۱-۳: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب پنتا اتوکسید نیوبیوم..... ۲۳
- شکل ۲-۳: طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند N-ترشیو بوتیل-2 و 2-ایمینو دی اتانول..... ۲۵
- شکل ۳-۳: طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{22}$ ۲۷
- شکل ۴-۳: طیف FT-IR ترکیب $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{22}$ ۲۸
- شکل ۵-۳: ساختار بلوری ترکیب $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{22}$ ۲۸
- شکل ۶-۳: ساختار ترکیب $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{22}$ ۳۰
- شکل ۱: طیف گسترده $^1\text{HNMR}$ لیگاند N-ترشیو بوتیل-2, 2-ایمینو دی اتانول..... ۳۷
- شکل ۲: طیف گسترده $^1\text{HNMR}$ ترکیب $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{22}$ ۳۷

فصل اول

مقدمه

۱-مقدمه

۱-۱-الکوکسیدهای فلزی

الکوکسیدهای 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 ملکولی می‌باشد. این ترکیبات را می‌توان مشتقاتی از الکل‌ها، 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 ، جایگزین شده است [۱].

نخستین گزارش تهیه الکوکسیدها به سال ۱۸۴۶ باز می‌گردد، که الکوکسیدهای عنصرهای بور و سیلیکون تهیه شده است. در طول ۱۰۰ سال بعد، گزارش‌های پراکنده‌ای از تهیه الکوکسیدها منتشر شد. اما در طی ۶۰ سال اخیر به ویژه در دو دهه‌ی گذشته، شیمی الکوکسیدهای اکثر عناصر به صورت سیستماتیک مورد بررسی و شناسایی قرار گرفته است [۲]. دلیل این توجه، کاربردهای وسیع این ترکیبات در نقش پیش ماده در تهیه سرامیک‌های خاص، تهیه الکوکسیدهای چندتایی و نیز به‌عنوان کاتالیزگر می‌باشد.

۱-۲-ویژگی‌های الکوکسیدهای فلزی

۱-۲-۱-ویژگی‌های فیزیکی الکوکسیدهای فلزی

خصوصیات فیزیکی الکوکسیدهای 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 الکوکسیدهای 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 الکوکسیدها، 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 کووالانسی در الکوکسیدهای فلزی می‌باشد.

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

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

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

۳) تمایل الکوکسیدهای فلزی در الیگومر شدن از طریق تشکیل پل‌های الکوآکسو که در تمامی الکوکسیدهای فلزی وجود دارد مگر این که عوامل فضایی و الکترونی مانع آن شود.

تجمع ملکولی در حلال‌های غیرقطبی و فراریت الکوکسیدهای فلزی، به‌طور عمومی به ماهیت و اندازه اتم فلز مرکزی، اثرهای القایی و ممانعت فضایی گروه‌های R بستگی دارد. یعنی در یک گروه، با افزایش اندازه اتمی، تجمع ملکولی افزایش یافته و فراریت کاهش می‌یابد.

این درحالی است که با شاخه‌دار شدن گروه R، اثر القایی و ممانعت فضایی آن افزایش یافته و این سبب کاهش تجمع ملکولی و به دنبال آن افزایش فراریت می‌شود.

به غیر از متوکسیدهای منومری شبه فلزات (B، Si، Ge، As و Te) که بسیار فرار و محلول در حلال‌های آلی‌اند، اغلب متوکسیدهای فلزی (به جز پنتا متوکسیدهای نیوبیوم، تانتالیم، هگزا متوکسید اورانیوم) نسبتاً غیرفرار و نامحلول در حلال‌های آلی متداول هستند. این خاصیت ویژه متوکسیدها ناشی از عوامل فضایی و القایی می‌باشد.

۱-۲-۲- ویژگی‌های شیمیایی الکوکسیدهای فلزی

یکی از ویژگی‌های الکوکسیدهای فلزی، مستعد بودن جهت حمله‌های الکتروفیلی و نوکلئوفیلی است [۱]. اتم اکسیژن الکترون‌گاتیو بوده و سبب القای بار مثبت روی فلز می‌شود. این موضوع، افزون بر داشتن اوربیتال‌های خالی با انرژی مناسب که می‌توانند الکترون بپذیرند، فلز را مستعد حمله نوکلئوفیلی می‌کند. از سوی دیگر، اتم‌های اکسیژن جفت الکترون آزاد داشته و آماده حمله الکتروفیلی هستند. بدین ترتیب، اثر مشترک این دو پدیده، الکوکسید فلزی را به ترکیب‌های بسیار واکنش‌پذیری در میان ترکیبات فلزی-آلی تبدیل می‌کند که به سرعت در رطوبت هوا هیدرولیز می‌شوند و کار کردن با آن‌ها به دقت زیادی نیاز دارد. این ترکیبات با هالیدهای هیدروژن یا آسیل هالیدها واکنش داده و تولید هالیدهای فلزی می‌کنند، همچنین

به آسانی با پروتون‌های گروه وسیعی از ترکیبات آلی مثل الکل‌ها، گلیکول‌ها، کربوکسیلیک اسیدها، بتادی-کتون‌ها و آلکانول آمین‌ها که دارای گروه هیدروکسی فعال می‌باشند، واکنش داده و با جابه‌جایی گروه آلکوکسی مطابق واکنش ۱-۱ ترکیب‌های جدیدی حاصل می‌شود [۳].



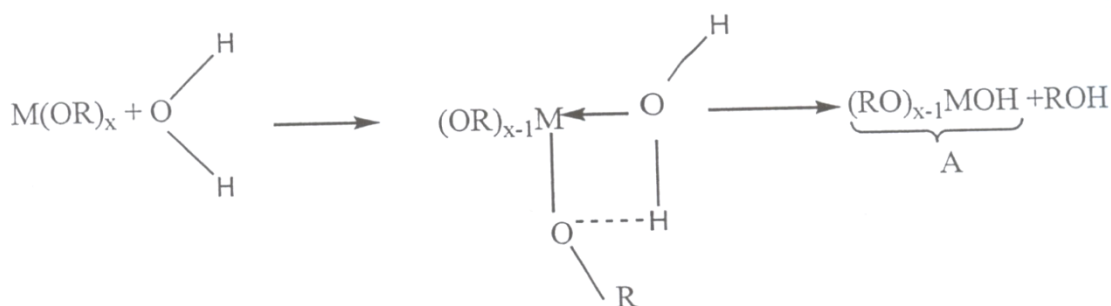
در واکنش (۱-۱)، HOY شامل ترکیبات آلی با گروه‌های هیدروکسی فعال می‌باشد.

۱-۲-۲-۱- واکنش هیدرولیز الکوکسیدهای فلزی

واکنش‌پذیری بالای الکوکسیدهای فلزی با آب منجر به هیدرولیز شدن آنها می‌شود [۵]. در حین فرآیند هیدرولیز گروه‌های الکوکسیدی [OR⁻] با لیگاندهای اکسو [O²⁻] و یا هیدروکسیل [OH⁻] جایگزین می‌شوند. این واکنش‌ها به وسیله چند عامل کنترل می‌شوند که عبارتند از: طبیعت گروه آلکیل یا آریل، طبیعت حلال، غلظت ترکیبات، نسبت آب به الکوکسید فلزی و دما.

برای واکنش هیدرولیز که منجر به کوئوردینه شدن ملکول آب از طریق اتم اکسیژن می‌شود می‌توان فرآیند ساده نوکلئوفیلی را با توجه به واکنش (۲-۱) در نظر گرفت:

واکنش ۲-۱:



الکوکسوهیدروکسو فلزها (A) تمایل به واکنش در دو مسیر متفاوت، برای تشکیل مشتقات اکسو-الکوکسوفلز دارند:

الف) الکل زدایی



ب) آب زدایی:



اغلب این واکنش‌ها تا تشکیل هیدروکسیدهای نهایی (اکسیدهای هیدراته) و گاهی هیدروکسی الکوکسیدها، پیش می‌روند. مطالعه دقیق‌تر مکانیسم واکنش‌های هیدرولیز توسط بردلی [۵-۶] انجام گرفته است. او تعداد زیادی از اکسوالکوکسیدهای 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 الکوکسیدهای فلزی (یا سایر پیش‌ماده‌ها) می‌باشد.

۱-۳- روش‌های تهیه الکوکسیدها

معمولاً الکوکسیدهای فلزی نسبت به رطوبت بسیار حساس هستند. بنابراین هنگام کار کردن و یا سنتز آنها، باید دقت شود تا تمامی واکنشگرها، حلال‌ها و حتی اتمسفر واکنشگرها و محصولات کاملاً خشک باشد. روش سنتز هر نوع الکوکسید فلزی یا شبه‌فلزی، بستگی به الکترون‌گاتیویته عنصر مرکزی دارد. فلزات با الکتروپوزیتیویته بالا و ظرفیت حداکثر ۳ (فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و لانتانیدها)، به راحتی با الکل‌ها واکنش داده، با آزاد کردن هیدروژن، الکوکسید فلزی مورد نظر را تشکیل می‌دهند. برای سنتز موفقیت‌آمیز الکوکسیدهای فلزات با الکتروپوزیتیویته کم (مانند منیزیم و آلومینیوم)، یک کاتالیزگر $HgCl_2$ یا I_2 مورد نیاز می‌باشد.

روش دیگر واکنش هالید فلزها با الکل‌ها می‌باشد. هالیدهای فلزی به صورت گسترده‌ای به عنوان ماده اولیه برای تهیه گستره وسیعی از الکوکسیدهای فلزی استفاده می‌شود. این روش به شکل معمول برای عنصرهای الکترون‌گاتیو مثل بور، سیلیکون و فسفر و فلزهایی مثل نیوبوم، تانتالم، تیتانیوم و زیرکونیم استفاده می‌شود. البته در این روش در صورت پایین بودن الکترون‌گاتیوی، به منظور افزایش بازده، استفاده از یک باز مثل

آمونیاک یا پیریدین، برای به تله انداختن هالواسید آزاد شده الزامی است [۷].

روش سوم واکنش هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی با الکل هاست که در آن هیدروکسید و اکسیدهای غیرفلزی به عنوان اکسی اسیدها رفتار کرده و در واکنش با الکل ها تولید آب و الکوکسید می کنند [۱] که به منظور فراهم کردن بازده بالای فرآورده، آب با تشکیل آزتوتروپ دوتایی با حلال های آلی از واکنش خارج می شود.

روش چهارم جابه جایی الکل ها است که برای تهیه الکوکسیدهای با زنجیر بلندتر از الکوکسیدهای با زنجیر کوتاه استفاده می شود. بازده واکنش در این روش به عامل های گوناگونی همچون توانایی جابه جایی گروه های الکوکسید، عامل های فضایی و سهولت خارج سازی الکل آزاد شده بستگی دارد [۱].

روش بعدی واکنش ترانس استریفیکاسیون است که از واکنش استر و الکوکسید برای تهیه الکوکسید جدید بهره گرفته می شود. در این روش هم به منظور افزایش بازده، باید استر ایجاد شده را از واکنش خارج کرد [۱].

روش ششم واکنش دی آلکیل آمیدهای فلزی با الکل ها است که جهت تهیه الکوکسیدهایی که فلز مرکزی تمایل بیشتری برای جذب اکسیژن نسبت به نیتروژن دارد استفاده می شود. مزیت این روش، فراریت دی آلکیل آمید تولید شده است که به راحتی از سیستم خارج می شود [۸ و ۱].

روش آخر، روش الکتروشیمیایی است که شامل واکنش های یونش الکترودی الکل ها و فلزهای قطبیده شده در آند، در حضور یک افزودنی هدایتگر الکترون است [۱]. این روش برای فلزهای با الکتروپوزیتیویته کم مناسب است و افزون بر سادگی روش و بازده بالا، عدم نیاز به خالص سازی ترکیب، یکی از بزرگ ترین برتری های این روش می باشد، زیرا فرآورده ی جانبی در این روش فقط گاز هیدروژن است.

۱-۴- شناسایی الکوکسیدهای فلزی

به جز چند مورد استثنایی، تا اواسط دهه ۱۹۸۰، گزارش های سیستماتیک ساختار الکوکسیدهای فلزی [۹]، محدود به مطالعه تجمع ملکولی، فراریت، واکنش پذیری، طیف جرمی، طیف سنجی های فروسرخ و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن و همچنین ویژگی های مغناطیسی بود. از اواخر دهه ۱۹۸۰، بررسی های ساختاری تک بلور الکوکسیدهای فلزی با پراش پرتو x پیشرفت کرد و به تعیین ساختار بسیاری از الکوکسیدها

منجر شد. در مورد ترکیب‌های مایع که تعیین ساختار آنها به وسیله این روش‌ها امکان‌پذیر نیست، استفاده از روش‌های مطالعاتی دیگر از جمله فن NMR هسته‌های فلزی، که به محیط کوئوردیناسیون فلز حساس است [۱] نیز مناسب می‌باشد.

۱-۵- کاربردهای الکوکسیدهای فلزی

کاربرد الکوکسیدهای فلزی به فعالیت شیمیایی، فراریت و حلالیت آنها در حلال‌های آلی بستگی دارد. این ترکیبات کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف از جمله به‌عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های آلی، به‌عنوان پیش‌ماده برای تهیه لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی، مواد سرامیکی و یا شیشه‌ای دارند. فعالیت شیمیایی الکوکسیدهای فلزی در کاربردهای کاتالیزوری آنها آشکار می‌گردد. فراریت و حلالیت این ترکیبات، به خصوص در حلال‌های آلی، استفاده از آنها را به‌عنوان پیش‌ماده جهت انباشت اکسیدهای فلزی خالص با تکنیک انباشت بخارات شیمیایی ترکیبات فلزی-آلی (MOCVD) و یا فرآیند سل-ژل جذاب‌تر می‌سازد. الکوکسیدهای فلزی به صورت هموزن در واکنش‌های بسیاری مثل پلیمریزاسیون آلکن‌ها و آلکین‌ها، اکسایش نامتقارن الکل‌های آللیک، آلکیل‌سیون آروماتیک‌ها و اکسایش ترکیبات آلی گوگرددار، به‌عنوان کاتالیزور استفاده شده‌اند و در غالب موارد بسیار گزینشی عمل می‌نمایند [۱۰].

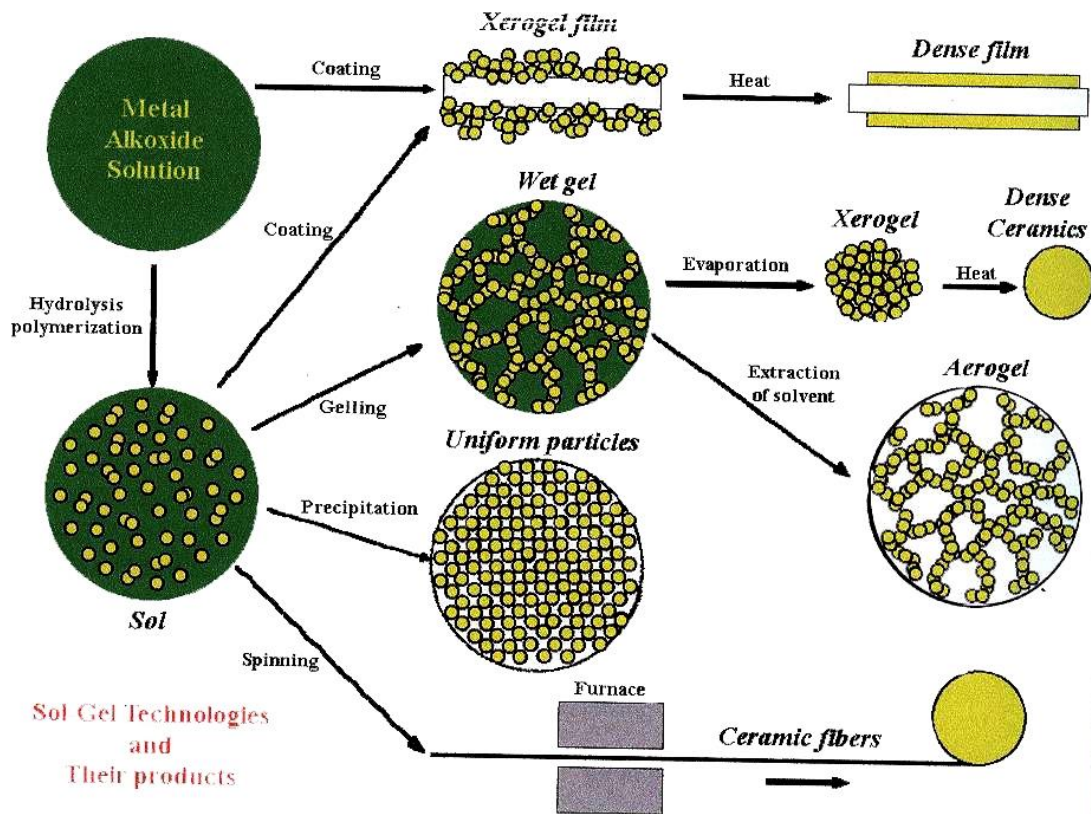
از دیگر کاربردهای الکوکسیدهای فلزی می‌توان به تهیه پوشش‌های ضدآب و ضدحریق اشاره کرد که کاربردهای بسیاری در صنایع گوناگون دارند [۱۱]. در سال‌های اخیر، استفاده از لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی در صنایع الکترونیک، گسترش یافته است. این کاربردها شامل نارساها، مواد با ثابت دی‌الکتریک بالا، ترکیبات پیزوالکتریک، مواد اپتیکی غیرخطی، ابررساناها و یون رساناهای سریع می‌باشد [۱۲]. استفاده از الکوکسیدهای فلزی فرار به‌عنوان 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. الکوکسیدهای فلزی به دلیل فراریت بالا و تجزیه حرارتی آسان به اکسیدهای فلزی خالص، به صورت گسترده‌ای در تکنیک MOCVD استفاده می‌شوند [۱۳]. علیرغم فراریت خوب برخی از آنها و تمایل آنها به تجزیه به حالت اکسیدی، استفاده

از این پیش ماده 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 می باشد و استفاده از الکوکسیدها جهت تهیه اکسیدهای فلزی خالص با فرآیند سل-ژل ترجیح داده می شود.

یک تکنیک دیگر، شامل انباشت لایه های نازک اکسیدهای فلزی بر روی زیرلایه، و به دنبال آن تجزیه حرارتي می باشد. الکوکسیدهای فلزی که ممکن است به لحاظ فراريت چندان مناسب نباشند، با انتخاب مناسب گروه R می توانند در حلال های آلی فرار، حل شوند. این روش برای تهیه الکوکسیدهای فلزی مرکب مفید است زیرا نسبت استوکیومتری با غلظت اولیه هر ترکیب الکوکسید فلزی تعیین می گردد. گزارش های متعددی در مورد کاربردهای این تکنیک جهت تهیه پوشش های تک لایه یا چند لایه اکسید فلزات برای عناصر مختلف وجود دارد [۱۴].

الکوکسیدهای فلزی به عنوان پیش ماده برای تهیه سرامیک های پیشرفته، به ویژه شیشه ها، در فرآیند سل-ژل به کار برده می شوند. در این فرآیند، پیش ماده در شرایطی کنترل شده آبکافت شده و محلول سل که یک محلول کلوتیدی با اندازه ذره های ۱۰۰-۱ نانومتر است، تشکیل می شود. سپس به مرور زمان یا با حرارت دهی کنترل شده، ذره های سل به هم متصل شده و زنجیره های پلیمری بلندتر از میکرومتر تشکیل می شود که به آن ژل می گویند. این مرحله، مهم ترین مرحله در فرآیند سل-ژل در تهیه قطعه های یکپارچه شفاف، الیاف و ... بسته به شرایط آزمایش است که در حین آن، پیش ماده به جامدی با اتصال های عرضی زیاد، که یک پلیمر معدنی است، تبدیل می شود [۱۶-۱۵]. در پایان، ژل حاصل در شرایط خاصی خشک شده و سرامیک مورد نظر تهیه می شود (شکل ۱-۱).

فرآیند سل-ژل برای الکوکسیدهای فراری که نمی توانند در روش MOCVD استفاده شوند و نیز برای تهیه الکوکسیدهای فلزی مرکب که کنترل استوکیومتری مهم است، بسیار مناسب می باشد [۱۸-۱۷].



شکل ۱،۱: فرآیند سل-ژل و فرآورده‌های آن [۳۴]

۱-۶- الکوکسیدهای نیوبیوم

از میان پنتا الکوکسیدهای نیوبیوم، پنتا متوکسید نیوبیوم یک جامد کریستالی سفیدرنگ، با نقطه ذوب 60°C است. اما دیگر الکوکسیدهای نیوبیوم مایع و به رنگ زرد روشن با فشار بخار مناسبی هستند که می‌توان آنها را در فشار $1-0.5\text{ mmHg}$ تقطیر کرد.

الکوکسیدهای نیوبیوم در صورت عدم وجود ازدحام فضایی، چون با تشکیل دimer به عدد کوئوردیناسیون شش می‌رسند، درجه تجمع دو را در ترکیبات جور هسته ترجیح می‌دهند [۱۹-۲۰ و ۱۱ و ۱]. فراریت آنها نیز به نسبت بالا و قابل تقطیر هستند. در مورد بیشتر الکوکسیدهای ناجور هسته آن نیز درجه تجمع و ساختار به‌گونه‌ای تنظیم می‌شود که در صورت عدم وجود ازدحام فضایی، عدد کوئوردیناسیون نیوبیوم به شش برسد و ساختار هشت وجهی حاصل شود.

۱-۶-۱- کمپلکس‌های الکوکسیدهای نیوبیوم با لیگاندهای کی‌لیت ساز

ماهیت تجمع‌پذیر الکوکسیدهای فلزی را می‌توان براساس تمایل اتم مرکزی در رسیدن به عدد کوئوردیناسیون بالاتر توضیح داد. با استفاده از لیگاندهای کی‌لیت ساز می‌توان مانع از افزایش تجمع ملکولی در الکوکسیدهای فلزی گردید. در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای برای تهیه چنین کمپلکس‌هایی از الکوکسیدهای فلزی انجام شده است چرا که با استفاده از لیگاندهای کی‌لیت ساز به نسبت مقاومت الکوکسیدهای فلزی در برابر هیدرولیز افزایش یافته و مطالعه آنها به دلیل افزایش احتمال تهیه تک بلور آسان‌تر می‌شود [۲۱].

کمپلکس‌های آمینوالکوکسید در فرایند سل-ژل به عنوان اصلاح‌کننده نقش مهمی دارند و از این‌رو بررسی ویژگی‌های آن‌ها از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. آمینوالکل‌ها با اتم‌های هیدروژن فعال روی اتم‌های نیتروژن و اکسیژن در هر دو انتهای ملکول، لیگاندهای کی‌لیت‌ساز مناسبی برای تهیه کمپلکس از الکوکسید-های فلزی هستند. با این‌که انتظار می‌رود نیتروژن آسان‌تر جفت الکترون غیر پیوندی خود را به‌صورت داتیو در اختیار فلز قرار دهد، اما گروه هیدروکسیل، به‌سبب اسیدیته بالاتر، بسیار فعال‌تر عمل می‌نماید.

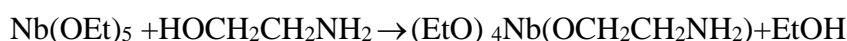
در واکنش آمینوالکل‌ها با الکوکسیدهای فلزی، در الگوی واکنش‌پذیری و ماهیت فرآورده‌های پایانی، تنوع گسترده‌ای وجود دارد. برای مثال، در واکنش با الکوکسیدهای تیتانیوم، تنها گروه هیدروکسیل آمینوالکل فعال است. در حالی‌که در مورد نیوبیوم هر دو گروه هیدروکسیل و آمین، در واکنش‌های جانشینی، شرکت دارند و فرآورده‌های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

واکنش‌های پنتا اتوکسید 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 رفلکس، دو مول اتانول آزاد کرده و طبق واکنش (۱-۴) کمپلکس زیر را تولید می‌کند:

واکنش ۱-۴:



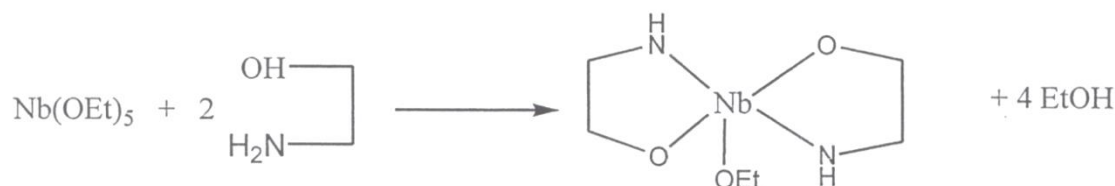
اما زمانی که واکنش (۴-۱) در دمای اتاق و با نسبت مولی برابر انجام گیرد، محصول به صورت زیر است:



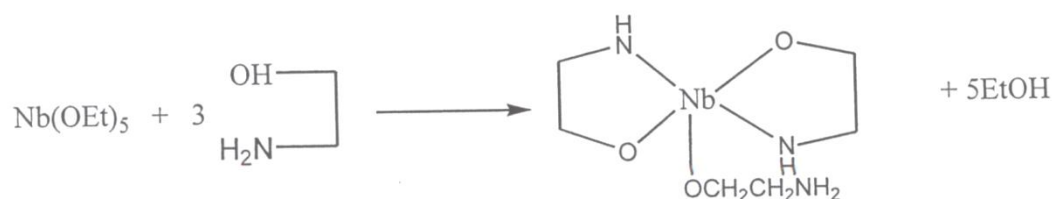
انجام واکنش با نسبت‌های مولی ۱:۲ و ۱:۳ به ترتیب منجر به آزاد شدن چهار و پنج مول اتانول می‌شود که

در واکنش‌های (۵-۱) و (۶-۱) نشان داده شده است.

واکنش ۵-۱:



واکنش ۶-۱:

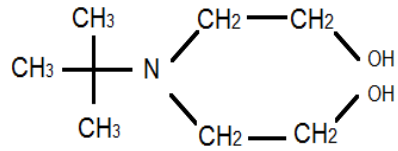


البته در تمام این واکنش‌ها، جانشینی هیدروژن گروه هیدروکسیل به آسانی انجام می‌گیرد، در حالی که واکنش بعدی بسیار کند است و به ساعت‌ها رفلاکس نیاز دارد [۲۲].

با توجه به موارد مطرح شده مشخص شد که الکوکسیدهای فلزی ترکیباتی بسیار واکنش‌پذیرند و به همین علت گاهی مشکلاتی در شناسایی آن‌ها ایجاد می‌شود. از این رو جهت ساده تر شدن شناسایی این ترکیبات سعی می‌شود با استفاده از لیگاندهای کی‌لیت ساز واکنش‌پذیری آن‌ها کاهش داده شود و همچنین امکان تهیه تک بلور فراهم گردد.

در این راستا لیگاند N-ترشیو بوتیل-2 و 2-ایمینو دی اتانول (شکل ۱-۲) مورد استفاده قرار گرفت و با الکوکسید نیوبیوم واکنش داده شد. فرآورده حاصل از این فرآیند مورد شناسایی قرار گرفت که در ادامه مورد

بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.



شکل ۱-۲: ساختار N-ترشیو بوتیل-2و2-ایمینو دی اتانول

فصل دوم

روش تجربی

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

نیوبیوم کلرید، بنزوفنون، اتانول، دی کلرومتان، سدیم فلزی، تولوئن، فسفر پنتا اکسید، N-ترشیوبوتیل - 2 و 2- ایمینو دی اتانول از شرکت مرک خریداری شد و بدون خالص سازی به کار رفت.

۲-۲- خشک کردن حلال ها

با توجه به حساسیت شدید الکوکسید نیوبیوم به رطوبت و هیدرولیز سریع آن، تمام حلال ها قبل از استفاده با روش های موجود در منابع [۲۳] خشک شدند.

۲-۲-۱- اتانول

ابتدا اتانول به مدت طولانی بر روی مولکولارسیو^۱ قرار گرفت و سپس به آن آهک زنده (CaO) اضافه شد و به مدت چند 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 رفلاکس انجام شد. سپس اتانول خشک تقطیر و جمع آوری گردید.

^۱Molecular sieve

۲-۲-۲-تولوئن

برای خشک کردن تولوئن، سدیم و بنزوفنون به کار رفت و رفلاکس انجام شد. با مصرف تدریجی سدیم و آزاد شدن گاز هیدروژن، رنگ محلول آبی شد که نشانه خشک شدن حلال است. سپس تولوئن خشک تقطیر و جمع‌آوری گردید.

۲-۲-۳-دی‌کلرومتان

دی‌کلرومتان به وسیله رفلاکس آن بر روی P_2O_5 خشک شد. چند قطره از آن به مقداری آلومینیوم ایزوپروپوکسید اضافه شد. نشانه خشک شدن حلال، ایجاد نشدن حالت ژله‌ای در آلومینیوم ایزوپروپوکسید است.

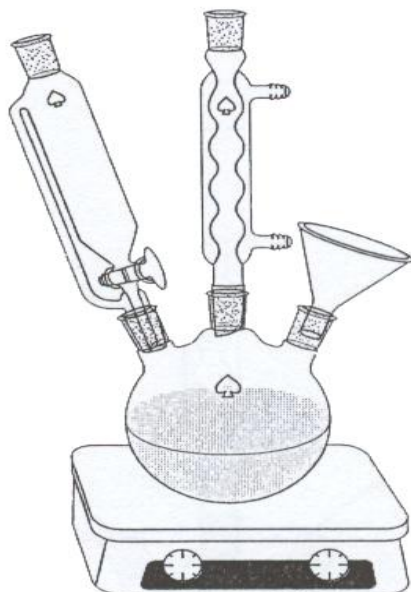
۲-۳-دستگاه‌ها

طیف‌های 1H NMR به وسیله دستگاه Bruker DRX – 300 MHz ثبت شد. طیف‌های IR با دستگاه Bomem MB – Series FTIR تهیه شد. برای تعیین ساختار بلوری ترکیب از دستگاه پراش اشعه x از تک بلور مدل STOE II IPDS 2T استفاده شد.

۲-۴-تهیه ترکیبات

۲-۴-۱-تهیه پنتا‌اتوکسید نیوبیوم

تهیه پنتا‌اتوکسید نیوبیوم با استفاده از نمک نیوبیوم کلرید و اتانول انجام شد. بدین منظور ابتدا بالن ۵۰۰ ml و سه دهانه، به گونه‌ای که در شکل ۱-۲ نمایش داده شده است به پمپ خلاء متصل گردید. حدود ۲۵ گرم $NbCl_5$ (مول ۰/۰۹۲۵) که به صورت پودری نرم و زردرنگ می‌باشد، به بالن ۵۰۰ ml اضافه شد.



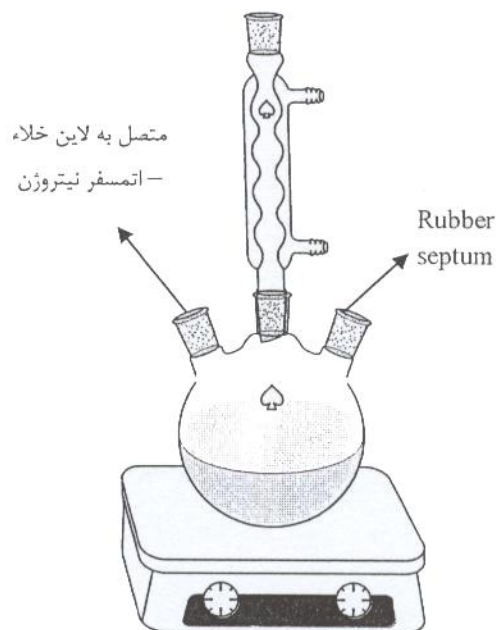
شکل ۱،۲: ظرف تهیه نیوبیوم اتوکسید

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 زردرنگی حاصل شد و با پیشرفت واکنش محلول بی رنگ 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.

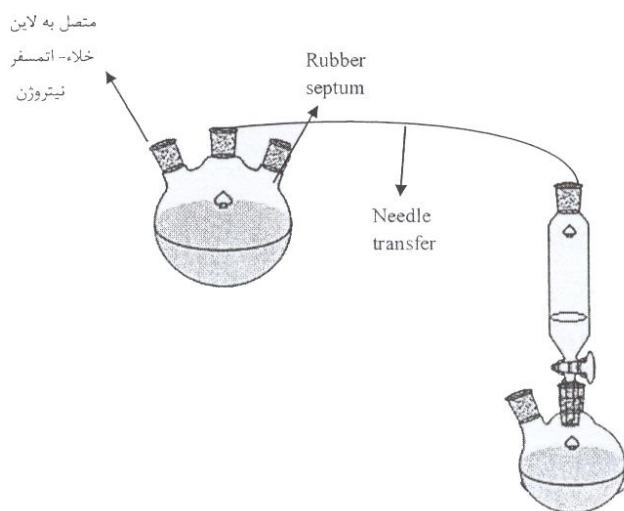


گاز آمونیاک با عبور از ستونی به طول ۱/۵ متر که با KOH و Na پر شده بود به طور کامل خشک گردید. تا زمانی که گرما احساس شود نیازی به رفلاکس نیست، اما با کم شدن دمای ظرف واکنش، رفلاکس در دمای $150^\circ C$ انجام شد (شکل ۲-۲).



شکل ۲-۲ : مرحله رفلاکس الکوکید

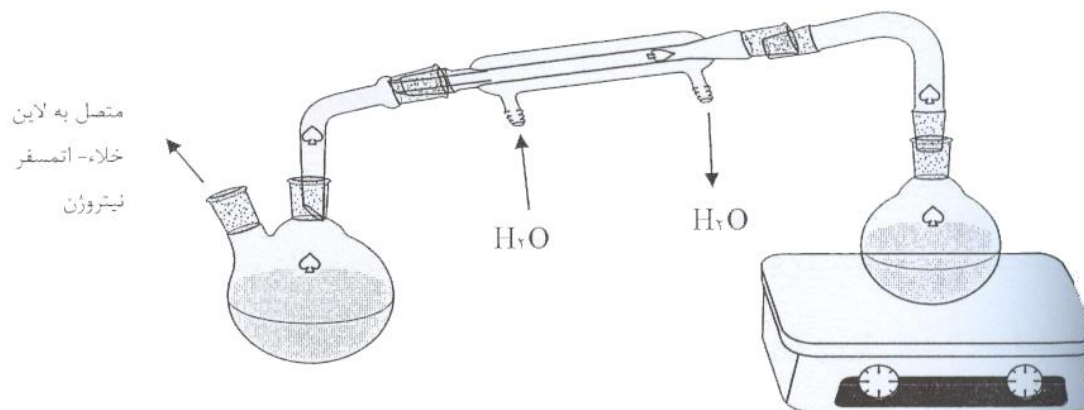
با پایان واکنش و قطع جریان آمونیاک، رفلاکس به مدت یک ساعت به منظور تکمیل واکنش ادامه پیدا کرد. صاف کردن مخلوط با استفاده از کیف سینتردار که بر روی بالن شیلینک ۱۰۰ میلی لیتر قرار گرفت، انجام شد. شکل ۲-۳ مرحله صاف کردن را به نمایش می گذارد.



شکل ۲-۳ : مرحله صاف کردن الکوکید

در نهایت حلال در فشار کاهش یافته خارج گردید و برای خالص سازی محصول مورد نظر، تقطیر در فشار

کاهش یافته انجام شد.



شکل ۲-۴: دستگاه تقطیر الکوکسیدها در فشار کاهش یافته

بدین ترتیب نیوبیوم پنتا اتوکسید به دست آمد که تهیه آن با اسپکتروسکوپی $^1\text{HNMR}$ تأیید شد (شکل ۳-۱).

اطلاعات طیف $^1\text{HNMR}$ (شکل ۳-۱):

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}): 1/20-1/40 \cdot \text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5, 4/25-4/50 \cdot \text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$

۲-۴-۲- تهیه کمپلکس نیوبیوم پنتا اتوکسید با لیگاند N-ترشیوبوتیل-2 و 2-ایمینو

دی اتانول

۱ میلی لیتر نیوبیوم اتوکسید ۱ مولار (۰/۰۱ مول) به بالن ۵۰ میلی لیتری که حاوی ۵ میلی لیتر تولوئن خشک بود، در اتمسفر نیتروژن اضافه شد و با توجه به نسبت مولی دو به یک لیگاند و الکوکسید، ۰/۳۳۵ گرم (۰/۰۰۲ مول) لیگاند N-ترشیوبوتیل-2 و 2-ایمینو دی اتانول در اتمسفر نیتروژن به بالن افزوده شد. در این مرحله، رنگ محلول کرم بود. پس از گذشت ۱۲ ساعت از هم خوردن و خارج کردن حلال، مایع ویسکوز زردرنگی حاصل شد. با افزودن ۵ میلی لیتر دی کلرومتان خشک و قرار دادن آن در دمای 1°C به مدت چند هفته

بلورهای سوزنی شکل بی‌رنگ به دست آمد که در دمای 180°C تجزیه شد. بلورها با روش اسپکتروسکوپی $^1\text{HNMR}$ (شکل ۳-۳) و IR (شکل ۴-۳) مورد شناسایی قرار گرفت و ساختار بلوری آن در دمای 120 کلوین به کمک پراش سنجی پرتو x از تک بلور (شکل ۵-۳) بررسی شد. این ترکیب در سیستم بلوری تری کلینیک با گروه فضایی $P\bar{1}$ و 2 واحد فرمولی متبلور می‌شود. ابعاد و زاویه‌های سلول واحد این بلور به ترتیب $a=15/9913(7)\text{A}$ ، $b=16/7943(6)\text{A}$ ، $c=16/9241(6)\text{A}$ ، $\alpha=81/235(3)^{\circ}$ ، $\beta=74/060(3)^{\circ}$ و $\gamma=65/852(3)^{\circ}$ می‌باشد. داده‌های بلورشناسی این ترکیب با استفاده از روش Full-matrix least-squares بررسی گردید و مقادیر $R1=0/0778$ و $WR2=0/1844$ به دست آمد (جدول ۱-۲). همچنین برخی از طول پیوندها و زوایای پیوندی در (جدول ۱، ۳) و (جدول ۲، ۳) آورده شده است.

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

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}): 1/00-1/50 [\text{C}(\text{CH}_3)_3]$, $2/00-3/00 [\text{CH}_2\text{-N}]$, $3/50-5/00 [\text{CH}_2\text{-O}]$, $5/30 [\text{CH}_2\text{Cl}_2]$, $7/18 [\text{CHCl}_3]$, $9/88 [\text{OH}]$

اطلاعات طیف IR (شکل ۴-۳):

FT-IR(KBr, cm^{-1}): $503(\text{Nb=O})$, $2846-2965(\text{C-H}_{\text{Aliphatic}})$, $3430(\text{O-H})$

جدول ۱، ۲: اطلاعات کریستالوگرافی $\text{C}_{48}\text{H}_{102}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{22}$

Empirical formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{22}$
Formula weight	1672/82
Temperature	120(2) K
Crystal system	Triclinic

Space group	$P\bar{1}$
Crystal size	$\cdot/17 \times \cdot/23 \times \cdot/45$ mm
Calculated density	1/395
Volume	$3983/8(3) \text{ \AA}^3$
Z	2
Unit cell dimensions	
a, \AA	15/9913(7)
b, \AA	16/7943(6)
c, \AA	16/9241(8)
α , $^\circ$	81/235(3)
β , $^\circ$	74/060(3)
γ , $^\circ$	65/852(3)
θ range for data collection	2/49–26/00
Index ranges	$-18 \leq h \leq 19, -2 \leq k \leq 2, 0 \leq l \leq 2$
Goodness of fit on F^2	$\cdot/114$
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Final R indices for $\lambda\lambda\gamma\lambda$ reflection with $I < 2\sigma(I)$	$R1 = \cdot/778, WR1 = \cdot/1144$

بحث و شناسایی

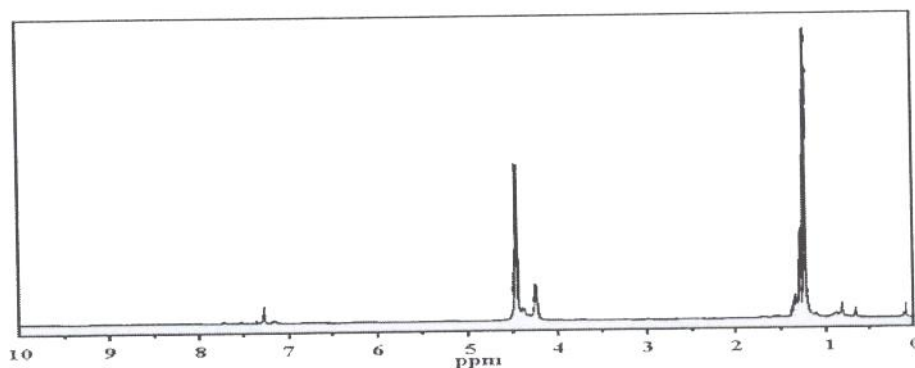
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- شناسایی نیوبیوم اتوکسید تهیه شده

سنتز ترکیب پنتا اتوکسید نیوبیوم، با توجه به نقطه جوش (149°C , $0/1\text{mmHg}$) و طیف $^1\text{HNMR}$ و مقایسه با اطلاعات موجود در منابع [۲۴] تایید شد.

الکوکسیدهای 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.

طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب پنتا اتوکسید نیوبیوم در شکل ۱-۳ ارائه گردیده است [۲۴]. دو گروه نوار در طیف مشاهده می‌گردد. یک گروه چهارتایی در جابه‌جایی شیمیایی ۴/۲۵-۴/۵ ppm ظاهر می‌شود که مربوط به گروه متیلن اتوکسی می‌باشد. گروه بعدی، یک سه تایی با جابه‌جایی شیمیایی ۱/۴۰-۱/۲۰ ppm می‌باشد که مربوط به گروه متیل اتوکسی 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 هستند که در ترکیب دی‌مر $\text{Nb}_2(\text{OEt})_{10}$ وجود دارد.



شکل ۱-۳ طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب پنتا اتوکسید نیوبیوم

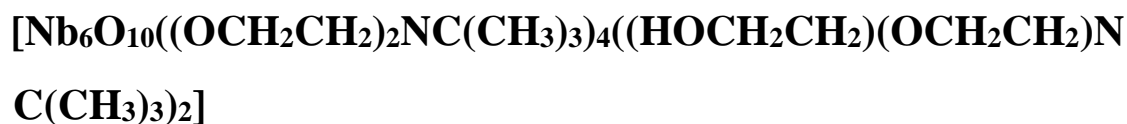
هسته نیوبیوم با عدد اتمی ۹۳ دارای فراوانی ۱۰۰٪ می‌باشد و همچنین حساسیت قابل توجه $(\gamma = 1/0.49)$ ، امکان بررسی طیف‌های NMR ترکیبات این فلز را فراهم می‌کند، اما وجود گشتاور چهارقطبی با $I=9$ ، این بررسی‌ها را تنها به ترکیباتی با تقارن بالا محدود می‌کند.

درطیف NbNMR پنتا اتوکسید نیوبیوم گزارش شده [۲۵] یک سری نوار در محدوده جابه‌جایی شیمیایی ۴۰۰-۰ ppm دیده شده است. این سه نوار نشان دهنده وجود یک تعادل بین گونه‌های مختلف ترکیب در محلول است (مونومر، دی‌مر، تری‌مر). نوار میانی در جابه‌جایی شیمیایی ۱۲۵ ppm ظاهر می‌شود که مربوط به هسته نیوبیوم شش کوئوردینه است که در حالت دی‌مر ترکیب وجود دارد. نوار ظاهر شده در میدان

پایین تر (۲۵۴ppm) مربوط به گونه پنج کوئوردینه است که در حالت منومری گونه وجود دارد. یک نوار نیز در میدان بالا (۵۲ppm) ظاهر گردیده است که می‌بایست مربوط به وجود هسته نیوبیوم هفت کوئوردینه در محلول باشد که به گونه تری‌مر نسبت داده می‌شود.

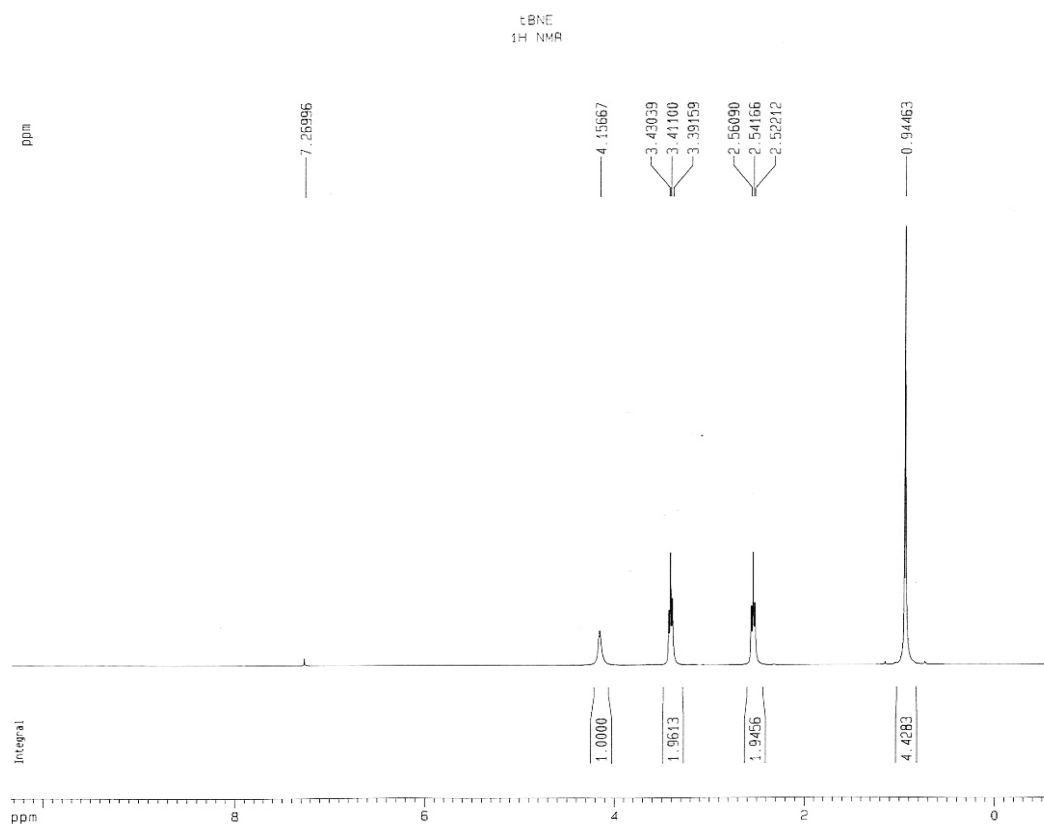
۳-۲- شناسایی کمپلکس نیوبیوم اتوکسید با N-ترشیوبوتیل-2 و 2-ایمینو

دی اتانول: $C_{48}H_{104}N_6Nb_6O_{22}$



این ترکیب از واکنش دو به یک لیگاند N-ترشیو بوتیل-2 و 2-ایمینو دی اتانول با نیوبیوم اتوکسید به دست آمد. در طیف 1H NMR این لیگاند (شکل ۳-۲)، یک نوار بلند در ۰/۹۴ ppm قابل مشاهده است که مربوط به پروتون‌های گروه ترشیوبوتیل است. پروتون‌های متیلن متصل به نیتروژن به صورت سه تایی در ۲/۵۴ppm و

پروتون‌های متیلن متصل به اکسیژن به صورت سه تایی در ۳/۴۱ ppm دیده می‌شوند. نواری که در ۴/۱۵ ppm دیده می‌شود، به پروتون گروه هیدروکسیل نسبت داده می‌شود.



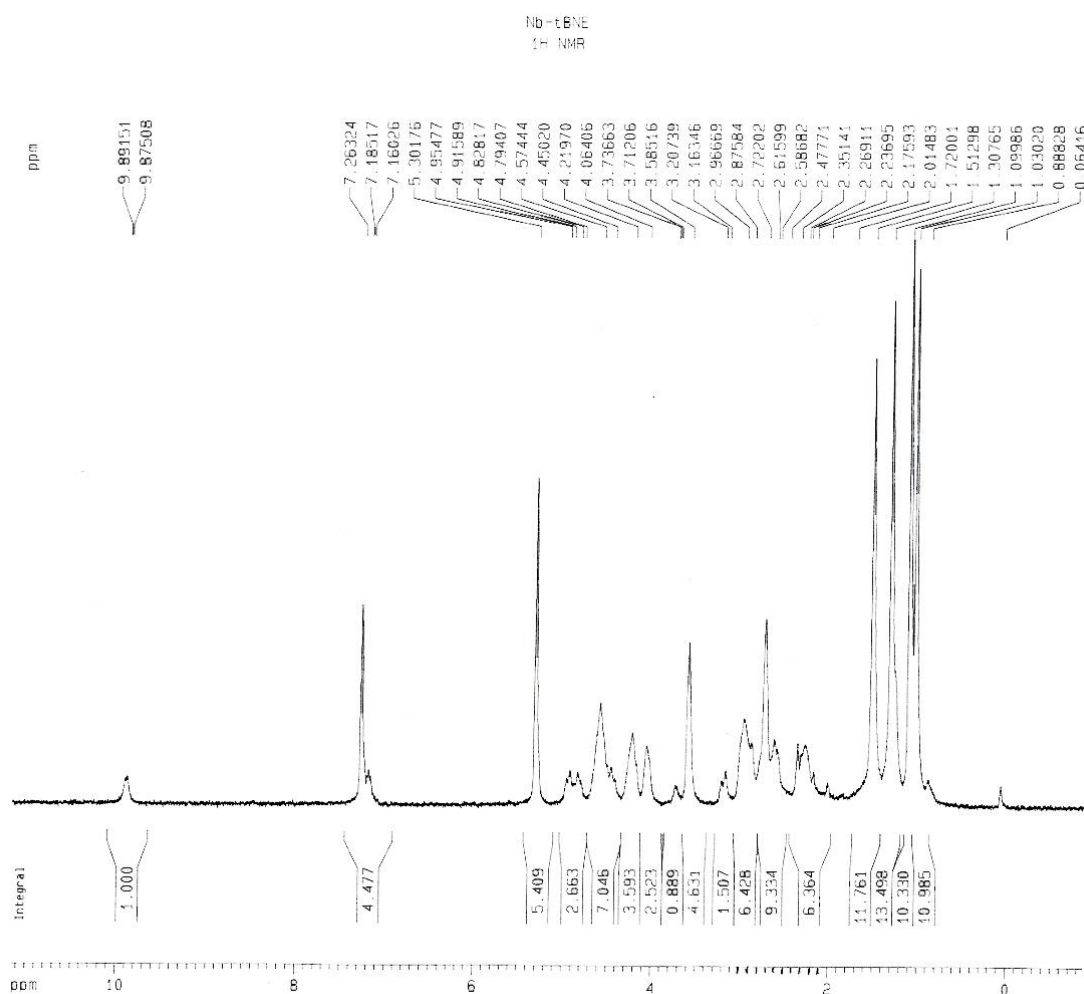
شکل ۲-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند N-ترشیو بوتیل-2 و 2-ایمینو دی اتانول

ترکیب تهیه شده نسبت به هوا حساس نبود و در دمای 18°C تجزیه شد. شکل ۳-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب را نشان می‌دهد. در این طیف در محدوده ۱/۵۰-۱/۰۰ ppm نوارهای مربوط به پروتون‌های ترشیو بوتیل قابل مشاهده است. اگر ساختار جامد در حالت محلول حفظ شده باشد، سه نوع tert-Bu داریم، اما اگر گروه‌های الکلی کوئوردینه شده در محلول باز و بسته شوند، یک گروه tert-Bu دیگر نیز دیده خواهد شد که سبب مشاهده شدن چهار نوار تکی در این محدوده می‌شود. این پدیده سبب شلوغ شدن محدوده پروتون‌های متیلن نیز می‌گردد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پروتون‌های متیلن متصل به نیتروژن در ۳/۲۰-۲/۰۰ ppm و پروتون‌های متیلن متصل به اکسیژن در ۵/۰۰-۳/۵۰ ppm ظاهر شده‌اند. نوار تکی که در ۵/۳۰ ppm دیده می‌شود، نشان دهنده حضور دی کلرومتان است. نواری که در ۷/۱۸ ppm ظاهر شده است مربوط به کلروفرم

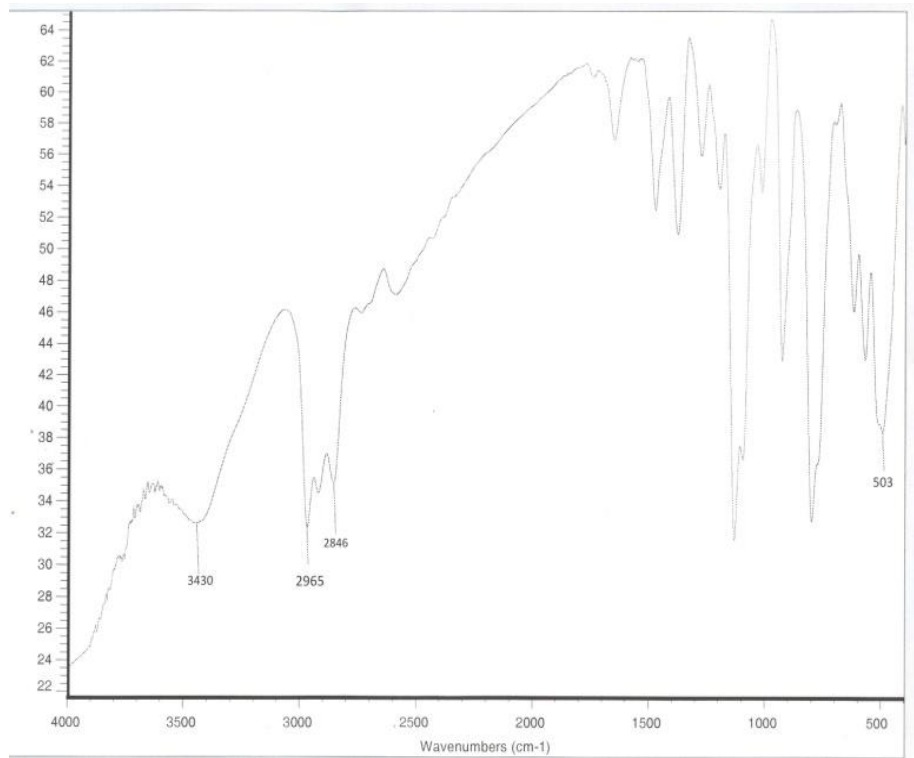
غیر دوتره است. نواری که در ۹/۸۸ ppm دیده می‌شود، پروتون متصل به O کوئوردینه شده به فلز است که در میدان پایین‌تری نسبت به حالت غیر کوئوردینه ظاهر شده است.

در طیف IR این ترکیب (شکل ۳-۴)، نوار ارتعاشی کششی مربوط به C-H آلیفاتیک در محدوده 2965 cm^{-1} - 2846 cm^{-1} دیده می‌شود. نوار مربوط به Nb=O نیز در 503 cm^{-1} قابل مشاهده است [۳۵]. مشاهده نوار پهنی در 3430 cm^{-1} نشان‌دهنده وجود گروه هیدروکسیل است. نوارهای ارتعاشی مربوط C-C، C-N و C-O به دلیل نزدیک بودن به هم، به راحتی قابل تشخیص نمی‌باشد.

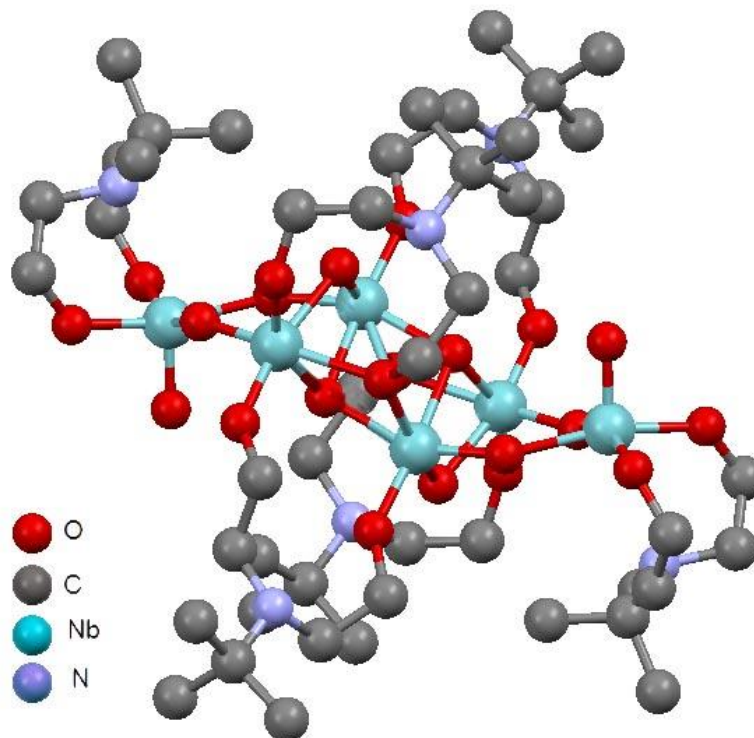
با این همه، از داده‌های جمع‌آوری شده، پیش‌بینی ساختار میسر نگردید. بنابراین بلور این ترکیب با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس مورد بررسی واقع شد و ساختار شکل ۳-۵ برای آن به دست آمد.



شکل ۳-۳ طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{22}$



شکل ۳-۴: طیف FT-IR ترکیب $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{22}$

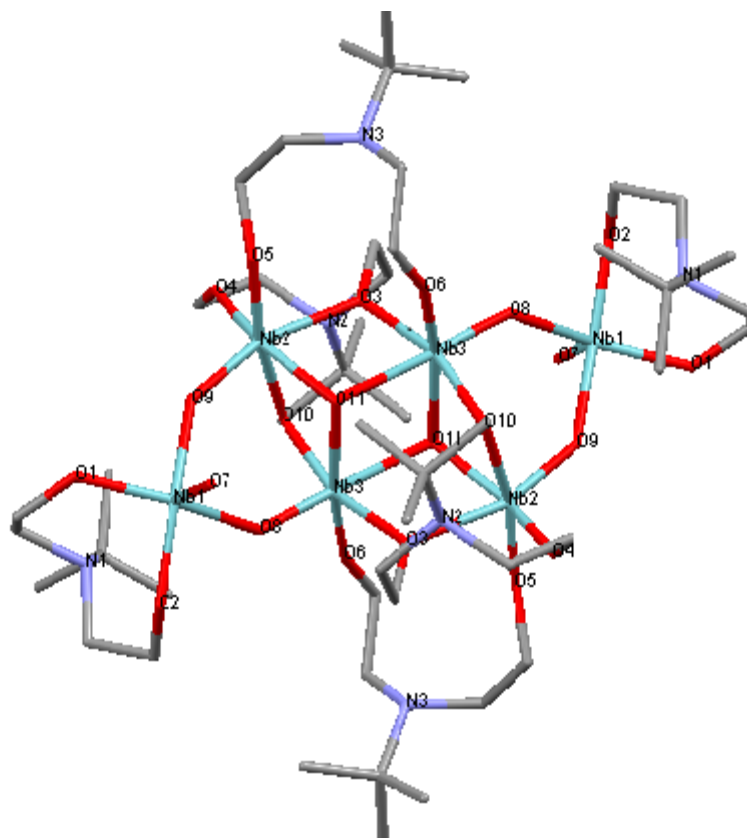


شکل ۳-۵: ساختار بلوری ترکیب $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{22}$

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این ترکیب ساختار دو اتم نیوبیوم انتهایی، هرم مربعی با عدد کوئوردیناسیون ۵ می‌باشد. در قاعده مربعی، یک لیگاند از طریق دو اتم اکسیژن خود به اتم فلزی متصل شده است. دو راس دیگر قاعده مربعی را دو لیگاند اکسو تشکیل می‌دهند که به صورت پل بین دو اتم فلزی قرار گرفته‌اند. وجود یک لیگاند اکسو در موقعیت محوری، ساختار هرم مربعی را کامل می‌کند.

در دو اتم نیوبیوم دیگر که ساختار هشت‌وجهی دارند، دو راس را دو لیگاند اکسو تشکیل می‌دهند که به صورت پل بین دو اتم نیوبیوم قرار گرفته‌اند. در دو راس دیگر، دو لیگاند از طریق یک اتم اکسیژن خود به اتم فلزی متصل شده‌اند. یک راس دیگر، لیگاند اکسویی است که به صورت پل بین سه اتم فلزی قرار گرفته‌اند. در راس ششم، یک اتم اکسیژن لیگاند، یک پل سه‌تایی با دو اتم فلزی تشکیل داده است.

دو اتم نیوبیوم باقی‌مانده نیز ساختار هشت‌وجهی شبیه به یکدیگر دارند. دو راس از این ساختار را دو لیگاند اکسو تشکیل می‌دهند که به صورت پل بین دو اتم فلزی قرار گرفته‌اند. دو راس دیگر لیگاندهای اکسویی می‌باشند که به صورت پل بین سه اتم فلزی قرار گرفته‌اند. در یک راس، یک اتم اکسیژن لیگاند یک پل سه‌تایی با دو اتم فلزی تشکیل داده است. در راس دیگر نیز یکی از اتم‌های اکسیژن لیگاند قرار دارد. در شکل ۳-۶ ساختار ترکیب نشان داده شده است و برخی از طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی این ساختار در جداول ۳-۱ و ۳-۲ داده شده است.



شکل ۳-۶: ساختار ترکیب $C_{48}H_{104}N_6Nb_6O_{22}$

جدول ۳-۱: طول پیوندهای منتخب [Å] برای ترکیب $C_{48}H_{104}N_6Nb_6O_{22}$

Nb-O _{ligand}		Nb-O _{μ(2),oxo}	
O(1)-Nb(1)	۱/۹۵۰...	O(8)-Nb(3)	۱/۸۲۸(۷)
O(2)-Nb(1)	۱/۹۵۴...	۲/۰۸۳(۹)O(9)-Nb(1)	
O(4)-Nb(2)	۱/۹۱۸...	۲/۰۹۸(۷)O(10)-Nb(2)	
O(5)-Nb(2)	۱/۸۷۷...	۱/۸۶۸(۸)O(10)-Nb(3)	
Nb-O _{μ(2),ligand}		Nb-O _{μ(3),oxo}	
O(3)-Nb(2)	۲/۱۹۶...	O(11)-Nb(2)	۱/۹۹۹...
Nb(3)-O(3)	۲/۱۳۸...	۲/۱۰۸...Nb(3)-O(11)	
Nb-O _{terminal}			
O(7)-Nb(1)	۱/۷۱۲...		

جدول ۳-۲: زوایای پیوندی منتخب [°] برای ترکیب $C_{48}H_{104}Nb_6O_{22}$

$Nb-O_{\mu(2),oxo}-Nb$	$Nb-O_{\mu(3),oxo}-Nb$
Nb(1)-O(8)-Nb(3) ۱۴۱/۲(۴) ۱۴۲/۶(۴) Nb(1)-O(9)-Nb(2) Nb(2)-O(10)-Nb(3) ۱۰۳/۷(۳)	Nb(2)-O(11)-Nb(3) ۱۱۰/۷(۳) ۱۰۵/۰(۳) Nb(3)-O(11)-Nb(3)
$O_{\mu(2),oxo}-Nb-O_{ligand}$	$O_{\mu(2),ligand}-Nb-O_{ligand}$
O(1)-Nb(1)-O(8) ۱۵۲/۸(۳) O(1)-Nb(1)-O(9) ۸۹/۸(۳) ۸۵/۹(۳) O(2)-Nb(1)-O(8)	O(3)-Nb(2)-O(4) ۸۷/۹(۳) O(3)-Nb(2)-O(5) ۸۹/۲(۳)
$O_{\mu(2),oxo}-Nb-O_{terminal}$	$O_{ligand}-Nb-O_{terminal}$
۱۰۵/۱(۳) O(7)-Nb(1)-O(8)	O(1)-Nb(1)-O(7) ۱۰۲/۰(۳) O(2)-Nb(1)-O(7) ۹۷/۱(۳)
$O_{\mu(2),oxo}-Nb-O_{\mu(2),ligand}$	$O_{ligand}-Nb-O_{ligand}$
O(3)-Nb(2)-O(9) ۱۶۲/۷(۳) O(3)-Nb(2)-O(10) ۷۸/۸(۳)	O(4)-Nb(2)-O(5) ۹۰/۹(۳) ۹۳/۸(۳) O(1)-Nb(1)-O(2)
$O_{\mu(3),oxo}-Nb-O_{\mu(2),ligand}$	$O_{\mu(3),oxo}-Nb-O_{\mu(2),oxo}$
O(3)-Nb(2)-O(11) ۷۲/۵(۳)	O(9)-Nb(2)-O(11) ۹۱/۸(۳) O(10)-Nb(2)-O(11) ۷۶/۷(۳)
$O_{\mu(3),oxo}-Nb-O_{ligand}$	
O(4)-Nb(2)-O(11) ۱۵۴/۷(۳) O(5)-Nb(2)-O(11) ۱۰۴/۳(۳)	

همان‌طور که در جدول ۳-۱ مشاهده می‌شود، طول پیوند نیوبیوم با اکسیژن انتهایی در این ترکیب، O(7)-

Nb(1)، 171.2° می‌باشد که از طول پیوند مشابه در $[26] [NbO(C_9H_6NO)_3] \cdot 2CH_2Cl_2$ ،

Nb(1)-O(1) $173.2(3)^\circ$ کمتر است.

طول پیوند نیوبیوم با لیگاند اکسو(μ₂)، در این ترکیب، O(9)-Nb(1)، ۲/۰۸۳A°، O(10)-Nb(2)، ۱/۹۴۱(۳)A°، O(8)-Nb(3) و ۱/۸۶۸(۸)A°، O(10)-Nb(3)، ۲/۰۹۸(۷) شده برای [۲۷][Nb(C₁₃H₁₀NO)(OEt)₄]₂، Nb(1)-O(9)، ۱/۹۰۵(۴)A° و Nb(2)-O(9)، ۱/۹۴۰(۱) A°، [۲۸][Nb₂O(C₇H₅NO₂)₂(C₂H₅O)₄] Nb(1)-O(9)، ۱/۹۳۰(۱)A° و Nb(2)-O(9)، ۱/۹۴۰(۱) A°، [۲۹][Ta₂O(C₇H₅NO₂)₂(C₂H₅O)₄] Ta(1)-O(9)، ۱/۹۲۸(۳) A° و Ta(2)-O(9)، ۱/۹۲۰(۳) A° و [۳۰][μ-O-μ-(orto-NC₅H₄CH=NO)₂(OCH(CH₃)₂)₄] Ti(1)-O(4)، ۱/۸۵۴(۵)A° و Ti(2)-O(1)، ۱/۸۲۱(۵) A° است.

طول پیوند نیوبیوم با اتم اکسیژن قرار گرفته در موقعیت پل، O(3)-Nb(2)، ۲/۱۹۶A° و Nb(3)-O(3)، ۲/۱۳۸A° می باشد که قابل مقایسه با طول پیوندهای مشابه در ترکیب [۲۷][Nb(C₁₁H₆O₂N)(OEt)₂]₂O، Nb(1)-O(3)، ۲/۱۹۳(۳)A°، [۳۱][Zr₂(C₉H₆NO)₂(C₂H₅O)₆]، Zr(1)-O(2)، ۲/۲۱۳(۲)A° و [۳۲][Ti₂(C₉H₆NO)₂(C₂H₅O)₆]، Ti(1)-O(1)، ۲/۰۱۳(۱)A° است.

طول پیوند نیوبیوم با لیگاند اکسو(μ₃)، O(11)-Nb(2)، ۱/۹۹۹ A° و Nb(3)-O(11)، ۲/۱۰۸A° می باشد. طول پیوند نیوبیوم با اتم اکسیژن لیگاند در این ترکیب، O(1)-Nb(1)، ۱/۹۵۰A°، O(2)-Nb(1)، ۱/۹۵۴A° و O(4)-Nb(2)، ۱/۹۱۸A° و O(5)-Nb(2)، ۱/۸۷۷A° است که قابل مقایسه با طول پیوند نیوبیوم با گروه های اتوکسی نهایی در [۳۲][Ti₂(C₉H₆NO)₂(C₂H₅O)₆]، Ti(1)-O(2)، ۱/۸۱۹(۱)A° و Ti(1)-O(3)، ۱/۷۹۹(۱)A°، C₃₀H₃₄N₂Nb₂O₉، ۱/۸۶۰(۴)-۱/۹۰۱(۳)A°، [۲۹]Ta₂O(C₇H₅NO₂)₂(C₂H₅O)₄، ۱/۸۷۵(۴)-۱/۸۹۶(۴)A°، [۲۸][Nb₂O(C₇H₅NO₂)₂(C₂H₅O)₄]، ۱/۸۸۲(۲)-۱/۸۹۷(۲)A° و ترکیب [۳۱]Zr₂(C₉H₆NO)₂(C₂H₅O)₆، Zr(1)-O(3)، ۱/۹۳۸(۲)A° و Zr(1)-O(4)، ۱/۹۳۵(۲)A° می باشد.

همان طور که در جدول ۲-۳ مشاهده می شود، زاویه پیوندی Nb(1)-O(8)-Nb(3) در این ترکیب، ۱۴۱/۲(۴)° است که در مقایسه با زوایای مشابه در [۲۷][Nb(C₁₃H₁₀NO)(OEt)₄]₂، ۱۲۸/۴۵(۱۹)°، [۲۸][Nb₂O(C₇H₅NO₂)₂(C₂H₅O)₄]، ۱۲۸/۰۰(۱۸)°، [۲۹]Ta₂O(C₇H₅NO₂)₂(C₂H₅O)₄، ۱۲۹/۴۰(۱)° و [۲۷][Nb(C₁₁H₆O₂N)(OEt)₂]₂O، ۱۰۱/۹۶(۱۳)° بیشتر می باشد اما نسبت به

و $144/0(4)^\circ$ $[33]Nb_2(O)(O_2CCMe_3)_2(OCH_2CMe_3)_6$

$[33][Nb(O)(O_2CCH_2CMe_3)(OCH_2CMe_3)_2]_4$ $146/4(3)^\circ$ کمتر است.

زوایای پیوندی $O(3)-Nb(2)-O(11)$ ، $O(10)-Nb(2)-O(11)$ ، $O(3)-Nb(2)-O(10)$ به ترتیب $72/5(3)^\circ$ ، $76/7(3)^\circ$ ، $78/8(3)^\circ$ می باشد که از مقدار ایده آل در ساختار هشت وجهی 90° بسیار کمتر است. اما زوایای پیوندی $O(4)-Nb(2)-O(5)$ و $O(9)-Nb(2)-O(11)$ به ترتیب $90/9(3)^\circ$ و $91/8(3)^\circ$ است که به مقدار ایده آل 90° نزدیک است.

زوایای پیوندی $O(3)-Nb(2)-O(9)$ و $O(4)-Nb(2)-O(11)$ به ترتیب $154/7(3)^\circ$ و $162/7(3)^\circ$ می باشد که این مقادیر نسبت به مقدار ایده آل 180° در ساختار هشت وجهی بسیار کوچکتر بوده و تا حدی مشابه زوایای مشاهده شده در ترکیب $[29]Ta_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4$ $156/58-170/42^\circ$ و $[28][Nb_2O(C_7H_5NO_2)_2(C_2H_5O)_4]$ $155/5-171/0^\circ$ می باشد.

در مقایسه زوایای پیوندی در مورد دو اتم نیوبیوم انتهایی که ساختار هرم مربع القاعده دارند دیده می شود، زوایای $O(7)-Nb(1)-O(8)$ ، $O(1)-Nb(1)-O(7)$ و $O(2)-Nb(1)-O(7)$ به ترتیب $105/1(4)^\circ$ ، $102/0(3)^\circ$ ، $97/1(3)^\circ$ می باشد که نسبت به مقدار ایده آل 90° بیشتر است. زوایای $O(1)-Nb(1)-O(9)$ و $O(2)-Nb(1)-O(8)$ به ترتیب $89/8(3)^\circ$ و $85/9(3)^\circ$ می باشد که نسبت به مقدار ایده آل 90° تا حدی کمتر است.

زوایای پیوندی اطراف لیگاند اکسو (μ_3) در این ترکیب $Nb(2)-O(11)-Nb(3)$ و $Nb(3)-O(11)-Nb(3)$ به ترتیب $110/7(3)^\circ$ و $105/0(3)^\circ$ می باشد که یکی نسبت به مقدار ایده آل $109/5^\circ$ کمتر و دیگری نسبت به مقدار ایده آل بیشتر است.

نتیجه گیری

لیگاند به

کار رفته در این کار، لیگاند کی لیت ساز مناسبی برای تهیه کمپلکس از الکوکسیدهای فلزی است. با این که انتظار می رود نیتروژن آسان تر جفت الکترون غیر پیوندی خود را به صورت داتیو در اختیار فلز قرار دهد، اما گروه هیدروکسیل، به سبب اسیدیته بالاتر، بسیار فعال تر عمل می کند. البته وجود ازدحام فضایی در نیتروژن مزید بر علت است.

آینده نگری

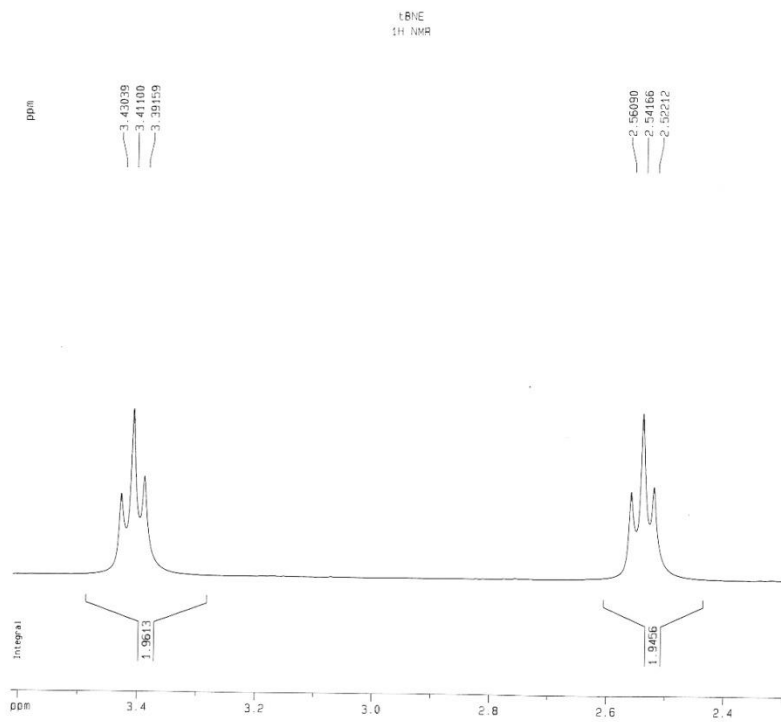
۱- بررسی واکنش الکوکسیدهای دیگر فلزات با لیگاند ذکر شده

۲- استفاده از لیگاندهای دیگر و تلاش برای تهیه تک بلور از کمپلکسها

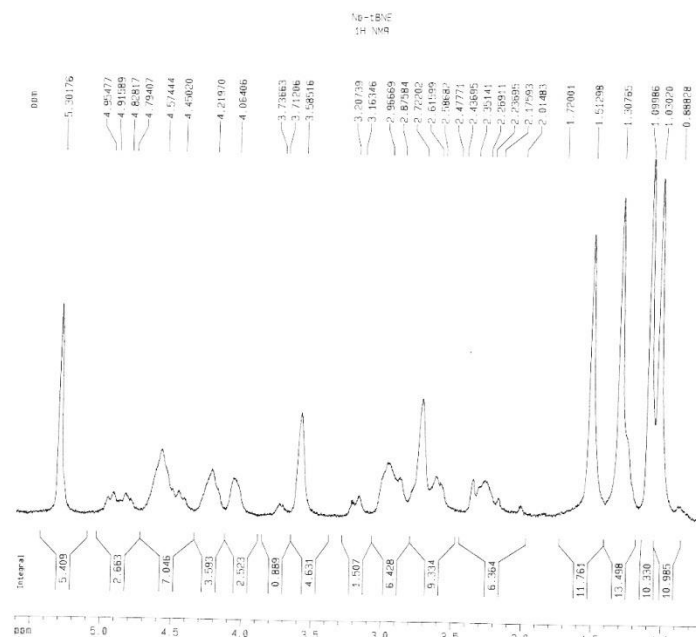
۳- استفاده از بلور تهیه شده در فرآیند سل-ژل یا CVD جهت تهیه اکسیدهای فلزی با خصوصیات و کاربردهای

ویژه

پیوست



شکل ۱: طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ لیگاند N-ترشیوبوتیل-2, 2-ایمینو دی اتانول



شکل ۲: طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ ترکیب $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{N}_6\text{Nb}_6\text{O}_{22}$

مرجع‌ها

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. V. G. Kessler, *Chem. Comm*, 2003, 11, 1213.
3. N. Ya. Turova, E. P. Turevskaya, M. I. Yansovskaya, A. I. Yanovsky, V. G. Kessler and D. E. Tchekoukov, *Polyhedron.*, 1998, 17, 899.
4. R. C. Mehrotra, and A. Singh, *Prog. Inorg. Chem.*, 1997, 46, 229.
5. M. Shibasaki, H. Sasai, and T. Aria, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1997, 36, 1236.
6. D. C. Bradley, *Inorg. Polymers* (F. G. A. Stone and W. A. Graham, eds), Ch. 7, 410, Academic Press, London 1962.
7. P. N. Kapoor, R. N. Kapoor and R. C. Mehrotra, *Chem. Industry*, 1968, 1314.
8. I. M. Thomas, *Can. J. Chem.*, 1961, 39, 1386.
9. C. G. Barraclough, D. C. Bradley, J. Lewis, and I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1961, 2601.
10. C. H. Brubaker Jr, and M. Wicholas, *J. Inorg. Chem.*, 1965, 27, 59.
11. D. C. Bradley, B. N. Chakravarti and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2381.

12. Steels and C. G. Screttas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 2391.
13. P. O'Brien, in *Inorg. Mater.* D. W. Bruce and D. O'hare(eds), Ch. 9, John Wiley & sons(1992)
14. M. Valet, and D. M. Haffman, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 2135.
15. A. W. Apblett, A. C. Warren and A. R. Barron, *Chem. Mater.* 1992, 4, 167-182.
16. R. J. P. Corriu and D. Leelereq, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1420-36.
17. K. L. Furdala, and T. D. Tilley, *Chem Mater.*, 2001, 13, 1817.
18. R. C. Mehrotra, A. Singh, and S. Sogani, *Chem. Soc. Rev.*, 1994, 215.
19. D. C. Bradley, W. Wardlaw and Whitley, *J. Chem. Soc.*, 1955, 726.
20. W. J. Evans, J. H. Hains Jr and J. W. Ziller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, 1628.
21. A. Muller and J. G. Bendnorz, *Science*, 1987, 217, 1133.
22. R. C. Mehrotra and P. N. Kapoor, *J. Indian Chem. Soc.*, 1967, 44, 6, 467.
23. R. H. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 2673.
24. H. Adkins, F. W. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1151.
25. M. M. Amini and M. D. Sacks, *J. Am. Ceramic. Soc.*, 1991, 74(I) 53.
26. M. M. Amini, M. Mirzaee, F. Yeganeh. S. Weng Ng. *Acta Cryst*, 2004, E60, m147.
27. R. Doosti, *M. Sc. Thesis*, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran, 2011
28. M. M. Amini, M. Mirzaee, S. Weng Ng. *Acta Cryst*, 2004, E60, m53.
29. M. Mirzaee, T. Tamizkar, M. M. Amini. *Comptes Rendus Chimie.*, 2011, 14, 927.
30. M. Faghani, *M. Sc. Thesis*, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran, 2011.
31. M. M. Amini, A. Mahmoodi, M. Mirzaee, S. Weng Ng. *Acta Cryst*, 2004, E60, m1053.
32. M. M. Amini, M. Mirzaee, S. Weng Ng. *Acta Cryst*, 2004, E60, m145.
33. T. J. Boyle, N. L. Andrews, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, J. M. Santana, B. L. Scott, *Polyhedron*, 2002, 21, 2333.
34. <http://www.chemat.com/html/solgel.html>.
35. M. Mirzaee, *Ph.D. Thesis*, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, 2007.

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, $Nb(OEt)_5$ was stabilized by N-tert-Butyl-2,2-iminodiethanol. The stabilized alkoxide was characterized by 1H NMR, FT-IR. The structure of $C_{48}H_{104}N_6Nb_6O_{22}$ was determined by X-ray diffraction of single crystal. Compound $C_{48}H_{104}N_6Nb_6O_{22}$ was crystallized in triclinic

system with $a=15.9913(7)$ Å, $b=16.7943(6)$ Å, $c=16.9241(6)$ Å, $\alpha=81.235(3)^\circ$, $\beta=74.060(3)^\circ$, $\gamma=65.852(3)^\circ$ in space group $P\bar{1}$ with $z=2$.

Keyword: Metal alkoxide, X-ray diffraction, single crystal.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Preparation and Characterization of Some Metal Alkoxide Complexes as Nano-Ceramics
Precursors**

By:

Azadeh Delavari

Supervisors:

Dr. M. Mirzaee

Advisor:

Dr. M. Mohammadpour Amini

February 2013