

ZWIĄZKI ALKOHOLANOWE W SYNTEZIE NANOMATERIAŁÓW

THE ALKOXIDE COMPOUNDS IN THE SYNTHESIS OF NANOMATERIALS

Łukasz John, Piotr Sobota*

*Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska
e-mail: piotr.sobota@chem.uni.wroc.pl
strona internetowa: <http://zn1.stud.wchuwr.pl>*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Metody syntezy alkoksylanowych kompleksów metali
 - 1.1. Bezpośrednia reakcja metali z alkoholami
 - 1.2. Reakcje alkoholi z halogenkami metali
 - 1.3. Reakcje halogenków metali z alkoholami w obecności zasad
 - 1.4. Reakcje alkoholi z wodorotlenkami i tlenkami metali
 - 1.5. Reakcje wymiany ligandów
 - 1.6. Reakcje alkoholi z amidkami $M(NR_2)_x$ ($R = Me, Et, SiMe_3$)
 - 1.7. Reakcje związków metaloorganicznych z alkoholami i alkoholanami
2. Struktury alkoksylowych kompleksów metali
3. Rodzaje związków molekularnych dla materiałów tlenkowych
 - 3.1. Związki typu SSP-1
 - 3.2. Związki typu SSP-2
 - 3.3. Związki typu SSP-3
4. Alkoholany jako związki molekularne dla materiałów tlenkowych

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Łukasz John jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (2004), gdzie uzyskał stopień doktora nauk chemicznych (2008) w grupie badawczej prof. Piotra Soboty. Jego główne zainteresowania naukowe skupiają się na bioaktywnych materiałach ceramicznych i organiczno-nieorganicznych biomateriałach hybrydowych do zastosowań w inżynierii kości oraz na chemii alkoholów i związków metaloorganicznych w aspekcie syntezy prekursorów molekularnych dla materiałów tlenkowych. Dzięki zdobytemu stypendium w ramach programu MABIO (Conseil Régional d'Auver-

gne, Francja) odbył staż podoktorski (2009–2010) na Uniwersytecie Blaise Pascal w Clermont-Ferrand (Francja) w grupach badawczych prof. Jean-Marie Nédélec'a i prof. Edouarda Jallota. Laureat licznych nagród naukowych, m.in. Nagrody Fundacji na rzecz Nauki Polskiej – Program START (2010, 2009), SCOPUS-Perspektywy Young Researcher Award (2009). Od marca 2011 roku jest członkiem Rady Młodych Naukowców w Ministerstwie Nauki i Szkolnictwa Wyższego.



Prof. dr hab. Piotr Sobota ukończył studia chemiczne na Wydziale Matematyczno-Fizyczno-Chemicznym Uniwersytetu Wrocławskiego w 1966 roku. Tam też uzyskał swoje wszystkie stopnie i tytuł naukowy (dr 1973, dr hab. 1978, prof. 1989). Prof. Sobota jest uznanym i cenionym specjalistą w dziedzinie chemii koordynacyjnej, metaloorganicznej, katalizy i polimerów. Jego dorobek to ponad 180 prac naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej. Jest kierownikiem Zespołu Badawczego Aktywacji Małych Cząsteczek i Kinetyki oraz Zakładu Dydaktycznego Chemii dla Przy-

rodników na Wydziale Chemii UW. Był konsultantem naukowym w *Union Carbide* (USA) i *The Dow Chemical Company* (USA). Od 2003 r. jest konsultantem firmy farmaceutycznej *HASCO-Lek* (Polska), a od 2009 r. Dyrektorem Generalnym ds. Naukowych *Centrum Badawczo-Rozwojowego Novasome* we Wrocławiu. Przez wiele lat był również członkiem Zespołu Specjalistów ds. oceny wniosków o finansowanie projektów badawczych KBN, MEiN i MNiSW. Profesor Sobota współpracuje z wieloma zagranicznymi ośrodkami naukowymi, m.in. w Norwich (Wielka Brytania), Lizbonie (Portugalia), Iowa (USA), Ohio (USA), Ottawie (Kanada), Heidelbergu (Niemcy) i Kijowie (Ukraina).

ABSTRACT

Polynuclear metal alkoxides are nearly as common in today's chemistry as any other simple inorganic complexes and constitute an interesting family of species with a very broad structural diversity (Fig. 3 and Tab. 1) [14]. These compounds form structural motifs which range from simple bimetallic complexes to very specific aggregates that result from the versatile coordinating abilities of an alkoxo and aryloxo ligands (Fig. 1).

For the last few decades, there has been a growing interest in the development of the chemistry of metal alkoxides. Such interest derives from their fascinating structural chemistry, interesting catalytic properties, and a high potential for industrial utilization. The fact that most of them can generate highly pure and well-defined metal oxides (Table 4) has resulted in high research activity in chemistry of materials. Alkoxides and their derivatives, e.g. organometallics, are easily accessible and consist inexpensive compounds. Moreover, alkoxide ligands are easily removable during thermal treatment in a relatively low temperatures compare to conventional methods involving inorganic salts. Such compounds already have metal-oxygen bonds established on molecular structure. Due to these, alkoxides can generate oxide ceramics in a single step – so-called single-source precursors (SSPs) [11]. SSPs deliver appropriate metal elements of a final oxide product(s) eliminating the need to match the reaction rates required from a multicomponent mixture. All of these features made the metal oxides derived from metal alkoxides highly pure products possessing specific properties, chemical and mechanical resistance, excellent functions and shapes.

The aim of this article is to serve as a guide in understanding the principles in a one step strategy for oxide ceramics using metal alkoxide compounds. It includes synthesis of alkoxides and their derivatives, the concept of SSPs strategy and design of molecular precursors for oxide ceramic materials.

Keywords: metal alkoxides, molecular compounds, oxide ceramic materials

Słowa kluczowe: alkoholany metali, związki molekularne, tlenkowe materiały ceramiczne

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ALD	– ang. <i>Atomic Layer Deposition</i>
Ar	– grupa arylowa
Cp	– grupa cyklopentadienyłowa
CVD	– ang. <i>Chemical Vapor Deposition</i>
ddbfoH	– 2,3-dihydro-2,2-dimetylobenzofuran-7-ol
Et	– grupa etylowa
ⁱ Pr	– grupa izopropylowa
M	– metal
Me	– grupa metylowa
M-O	– metal-tlen
MOCVD	– ang. <i>Metal Organic Chemical Vapor Deposition</i>
NMR	– ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
ⁿ Pr	– grupa <i>n</i> -propylowa
PACVD	– ang. <i>Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition</i>
R	– grupa alkilowa
ROH	– alkohol
SSP	– ang. <i>Single-Source Precursor</i>
^t Bu	– grupa <i>t</i> -butylowa
THF	– tetrahydrofuran

WPROWADZENIE

Nowe dziedziny nauki związane z nanotechnologią, nanomateriałami oraz tlenkowymi materiałami ceramicznymi przeżywają od kilkunastu lat swój renesans. Jesteśmy świadkami ich gwałtownego rozwoju, który w najbliższych latach pozwoli dostosować nowe materiały do naszych potrzeb [1].

Określenie „materiały tlenkowe” stosowane w niniejszym manuskrypcie dotyczy nowych substancji szeroko ostatnio używanych w mikroelektronice, telekomunikacji, motoryzacji, przemyśle zbrojeniowym i petrochemicznym, w naukach biologicznych, medycznych, farmaceutycznych, a także w optoelektronice. Niektóre, np. tlenki tytanu, indu, galu i glinu – jako nanomateriały – są wykorzystywane w technologii kosmicznej oraz do produkcji materiałów i włókien ceramicznych, a tlenki krzemu – do produkcji światłowodów. Zainteresowanie tymi materiałami jest ogromne i wciąż rośnie. Znalezienie zastosowań dla nowego typu urządzeń elektronicznych jest dziś jednym z głównych czynników determinujących chemiczne i fizyczne badania na poziomie molekularnym [2], w tym badania alkoksylanowych kompleksów metali i związków metaloorganicznych. Związki te, zawierające wiele centrów metalicznych i wykazujące stabilność termiczną są niezwykle pożądanymi prekursorami w syntezie, m.in. tlenkowych materiałów nadprzewodzących [3]. Efektem zastosowania alkoholów i ich pochodnych jest bezpośrednie połączenie centrum metalicznego z atomami tlenu liganda, dzięki czemu rozkład tych związków następuje z zachowaniem rdzenia metal–tlen i utworzeniem właściwych połączeń tlenkowych. Ponadto są stosowane jako katalizatory, m.in. do polimeryzacji olefin [4–6], odwodornienia hydrosilanów sprzężonych z terminalnymi alkinami [7], w reakcjach polimeryzacji laktydów [8, 9] itp.

Alkoksylanowe kompleksy metali i ich metaloorganiczne pochodne stanowią ważną grupę prekursorów molekularnych (ang. *Single-Source Precursors*, SSPs) dla materiałów tlenkowych [10–12], charakteryzujących się wysoką czystością. Nowe tlenkowe materiały ceramiczne, ze względu na swe specyficzne właściwości, takie jak wysoka twardość, wytrzymałość, odporność chemiczna i stabilność w wysokich temperaturach tworzą grupę ceramiek zaawansowanych (ang. *High-Tech Ceramics*), stosowanych jako materiały konstrukcyjne. Zastosowanie związków metaloorganicznych jako prekursorów materiałów ceramicznych umożliwiło otrzymanie tworzyw w postaci amorficznej i nanometrycznej [10]. Materiały te eliminują podstawowe wady ceramiek, jakimi są kruchość i niska odporność na pękanie. Ponadto użycie prekursorów metaloorganicznych do wytwarzania ceramiek umożliwia radykalne obniżenie temperatury spiekania, co wpływa na znaczne obniżenie kosztów produkcji oraz poprawę mikrostruktury materiału [13]. Ten kierunek syntezy zaawansowanych tlenkowych materiałów ceramicznych oraz ich kompozytów jest intensywnie rozwijany na świecie i jest jednym z najbardziej perspektywicznych w dziedzinie inżynierii materiałowej.

1. METODY SYNTEZY ALKOKSYLANOWYCH KOMPLEKSÓW METALI

Znanych jest wiele metod syntezy alkoksylanowych kompleksów metali. Ich wybór zależy od energii jonizacji metalu, którego alkohol chcemy otrzymać. Pierwiastki o niskim potencjale jonizacji reagują bezpośrednio z alkoholami, natomiast reakcje metali o wyższym potencjale, np. magnezu czy glinu, wymagają aktywacji poprzez dodanie I_2 lub $HgCl_2$. Przy otrzymywaniu alkoholów innych pierwiastków stosuje się inne reakcje [14]. W niniejszym rozdziale zostaną krótko omówione najczęściej stosowane metody syntezy alkoholów.

1.1. BEZPOŚREDNIA REAKCJA METALI Z ALKOHOLAMI

Pierwiastki 1 grupy układu okresowego, m.in. Na, K, Rb, Cs, reagują z alkoholami energicznie, czemu towarzyszy intensywne wydzielanie ciepła i diwodoru (Reakcja 1).



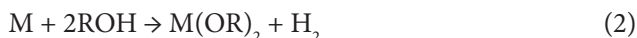
$M = Li, Na, K, Rb, Cs; R = Me, Et, ^iPr, ^tBu; x = 0$ [15]

$M = Li; R = ^tBu, CMe_2Ph; x = 0$ [16]

$M = K, Rb, Cs; R = ^tBu; x = 1$ [17]

$M = K, Rb; R = ^tBu; x = 0$ [17]

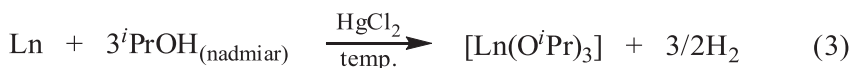
Pierwiastki 2 grupy układu okresowego mają wyższą energię jonizacji oraz ulegają pasywacji, co powoduje, że ich reakcje z alkoholami są wolniejsze. Dobrze rozpuszczalne alkoholany można otrzymać w reakcjach z alkoholami [18] o rozbudowanych podstawnikach R [19]. Stosowanie takich alkoholi zapobiega aglomeracji, a powstający alkohol jest dobrze rozpuszczalny w węglowodorach alifatycznych (Reakcja 2).



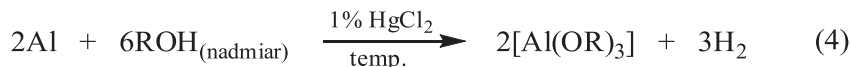
$M = Ba; R = CMe_3, CEt_3, CHMe_2, CH(CF_3)_2$

$M = Ca, Sr; R = C(CF_3)_3$

Z kolei lantanowce oraz pierwiastki 3 i 13 grupy układu okresowego w reakcjach z alkoholami wymagają stosowania do aktywacji $HgCl_2$. Powstający na powierzchni metalu amalgamat inicjuje reakcję pomiędzy metalem i alkoholem. Przykładami są reakcje itru, dysprozu i iterbu z propan-2-olem (Reakcja 3) [20] oraz reakcje metalicznego glinu z alkoholami I-, II- i III-rzędowymi (Reakcja 4) [21].



$\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Yb}$

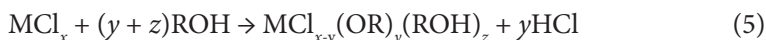


$\text{ROH} = \text{alkohole I-, II- i III-rzędowe}$

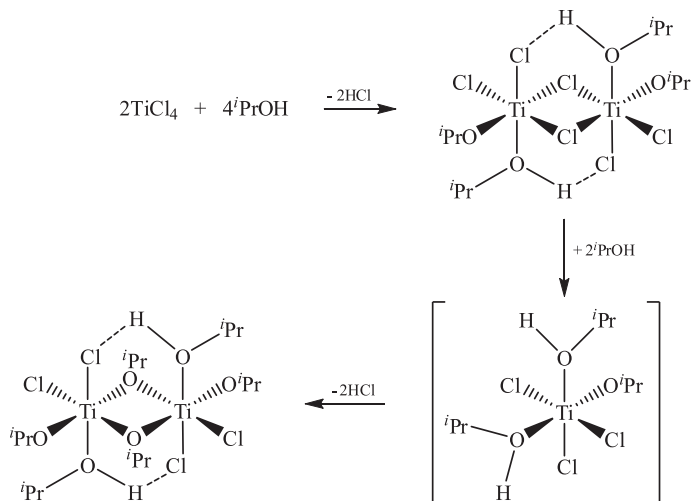
W podwyższonej temperaturze (temperatura wrzenia) tworzą się dimery, trimery itd. danego alkoholanu.

1.2. REAKCJE ALKOHOŁI Z HALOGENKAMI METALI

W wyniku reakcji alkoholu z halogenkiem metalu następuje substytucja jonu halogenkowego na alkoholany i utworzenie odpowiedniego kompleksu alkoksyłanowego (Reakcja 5).



W zależności od typu rozpuszczalnika, stosunku molowego substratów i temperatury, można otrzymać różne kompleksy. Przykładem jest reakcja TiCl_4 z $^i\text{PrOH}$ w CH_2Cl_2 (Schemat 1) [22]. W zależności od stosunku molowego reagentów, tworzą się kompleksy o składzie: $[\text{Ti}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{O}^i\text{Pr})_4]$, $[\text{TiCl}_3(\text{O}^i\text{Pr})(\text{HO}^i\text{Pr})_2]$ oraz $[\text{Ti}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{HO}^i\text{Pr})_2]$.



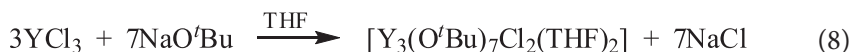
Schemat 1. Reakcja TiCl_4 z propan-2-olem
Scheme 1. Reaction of TiCl_4 and propan-2-ol

1.3. REAKCJE HALOGENKÓW METALI Z ALKOHOŁAMI W OBECNOŚCI ZASAD

Podczas reakcji halogenków metali z alkoholami w obecności zasad Brönsteda otrzymuje się alkoksylanowe kompleksy wielu metali [23-25]. Na przykład w wyniku reakcji chlorku tytanu(IV) z izopropanolem w obecności amoniaku powstaje monomer $Ti(O^iPr)_4$ (Reakcja 6). Użyta w tej reakcji zasada (amoniak) reaguje z wydzielającym się chlorowodorem i tworzy chlorek amonu.

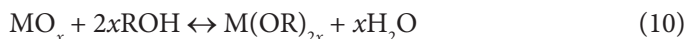
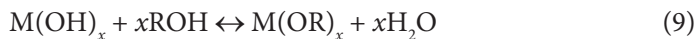


Homoleptyczne alkoholany tworzą się także podczas Reakcji 7 i 8. Ich „siłą napędową” jest wydzielanie soli.

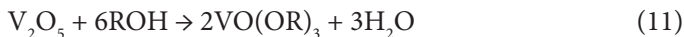


1.4. REAKCJE ALKOHOŁI Z WODOROTLENKAMI I TLENKAMI METALI

Wodorotlenki i tlenki pierwiastków grup głównych, jak i pobocznych reagują z alkoholami tworząc odpowiednie kompleksy alkoksylanowe i wodę (Reakcja 9 i 10).



Ze względu na odwracalny charakter tych reakcji, niezbędne jest usuwanie wody z układu reakcyjnego. Na przykład w wyniku reakcji tlenku wanadu(V) z alkoholem etylowym lub izopropylowym, powstaje związek $VO(OR)_3$ (Reakcja 11) [26, 27].

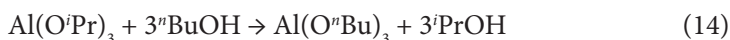


1.5. REAKCJE WYMIANY LIGANDÓW

Jedną z właściwości alkoholanych, zwłaszcza tych z monodentnymi grupami OR, jest labilność w reakcjach substytucji grup alkoksylowych na inne, o większych zawadach sterycznych oraz na di- i polidentne (Reakcja 12).



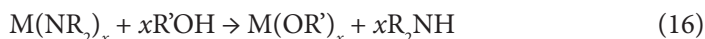
Na przebieg reakcji substytucji mają wpływ: (I) rzędowość alkoholu i stopień rozgałęzienia grup alkilowych, (II) wartość energii wiązania O–H alkoholu oraz (III) energia wiązania M–O. Przykładami są reakcje alkoksylowych kompleksów metali $M(OR)_x$ (gdzie $M = Zr, Al, Nb$; $RO = {}^tBuO^-, {}^iPrO^-, EtO^-$) z metanolem, izopropanolem i *n*-butanolem (Reakcje 13–15).



W wyniku tych reakcji otrzymano szereg kompleksów homo- i heteroleptycznych [28–30].

1.6. REAKCJE ALKOHOLI Z AMIDKAMI $M(NR_2)_x$ ($R = Me, Et, SiMe_3$)

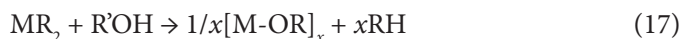
Dialkiloamidki metali reagują z alkoholami zgodnie z ogólnym równaniem chemicznym (Reakcja 16):



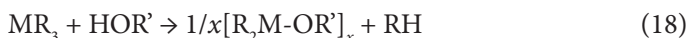
Metoda ta jest użyteczna w przypadku metali, które mają większe powinowactwo do atomów tlenu, aniżeli azotu [31–33]. Jej zaletą jest to, że powstające w niej dialkiloaminy są łatwe do usunięcia z układu reakcyjnego, dzięki czemu powstający produkt alkoholanyowy charakteryzuje się wysoką czystością [14].

1.7. REAKCJE ZWIĄZKÓW METALOORGANICZNYCH Z ALKOHÓLAMI I ALKOHOLANAMI

Kolejną metodą syntezy alkoksylanowych kompleksów metali, intensywnie eksploatowaną przez wiele grup badawczych, są reakcje związków metaloorganicznych z alkoholami lub alkoholanami (Reakcje 17–21).



$M = Mg$; $R =$ grupa alkilowa; $R' = CH_2CH_2OCH_3$



$M = Ga, In$; $M' =$ metal 1 grupy;

R, R' = grupa alkilowa, arylowa; X = anion halogenkowy



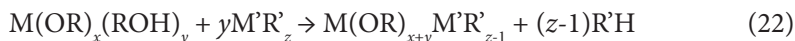
R = Me, Et; R' = bidentny ligand typu O–O, O–S



R = Me, Et, ^tBu; R' = Et

Reakcje te polegają na podstawieniu grupy bądź grup alkilowych związku metaloorganicznego i zastąpieniu jej/ich anionem alkoholowym. Metodę tę stosuje się przy otrzymywaniu alkoholatów pierwiastków 2, 12 i 13 grupy układu okresowego [34–38].

Ciekawą modyfikacją tej metody syntezy jest bezpośrednia reakcja pomiędzy związkiem metaloorganicznym a alkoholem, który posiada cząsteczki alkoholu skoordynowane do centrum metalicznego (Reakcja 22).



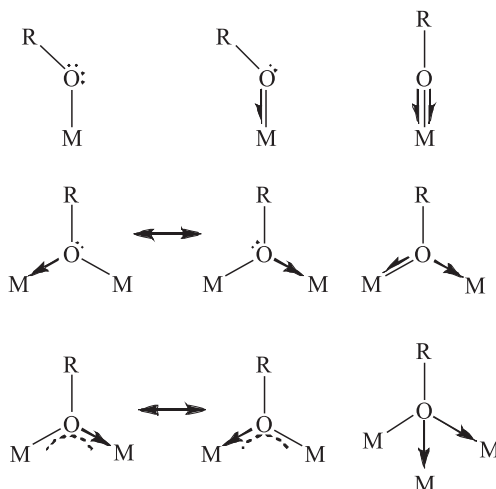
Obecność niezdeprotonowanych grup hydroksylowych powoduje, że alkoholany te są atrakcyjnymi substratami do syntezy związków heterometalicznych [39].

2. STRUKTURY ALKOKSYLOWYCH KOMPLEKSÓW METALI

Od 1980 roku, dzięki rozwojowi badań krystalograficznych, obserwuje się wzrost struktur alkoksylowych kompleksów metali [40–42]. Wśród tej grupy związków jest mało przykładów kompleksów homoleptycznych. Większość związków posiada różne ligandy alkoksyłowe lub inne, najczęściej halogenkowe. Pod koniec lat 50. ubiegłego wieku, Bradley przedstawił na łamach czasopisma *Nature* [43] swoją koncepcję na temat struktury kompleksów alkoholowych. W pracy tej postulował m.in., że:

- alkoholany wykazują silną tendencję do tworzenia aglomeratów koordynacyjnych,
- stopień aglomeracji wzrasta z rozmiarem promienia atomowego metalu,
- powstające aglomeraty koordynacyjne są relatywnie mniejsze od typowych polimerów organicznych i krzemowych,
- alkoholany przyjmują najmniejszą jednostkę strukturalną możliwą dla najwyższej liczby koordynacyjnej metalu.

Anion alkoholowy RO⁻ posiada donorowy atom tlenu z trzema parami elektronów, które tworzą wiązanie kowalencyjne z metalem. Aniony te mogą być skoordynowane terminalnie lub mostkowo do centrów metalicznych (Rys. 1).

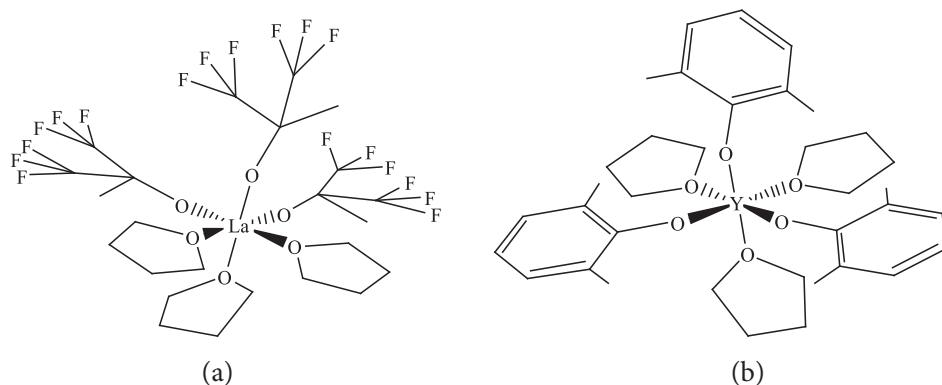


Rysunek 1. Typy koordynacji liganda RO^- do centrum metalicznego według Bradleya, Mehrotry, Rothwella i Singha [14]

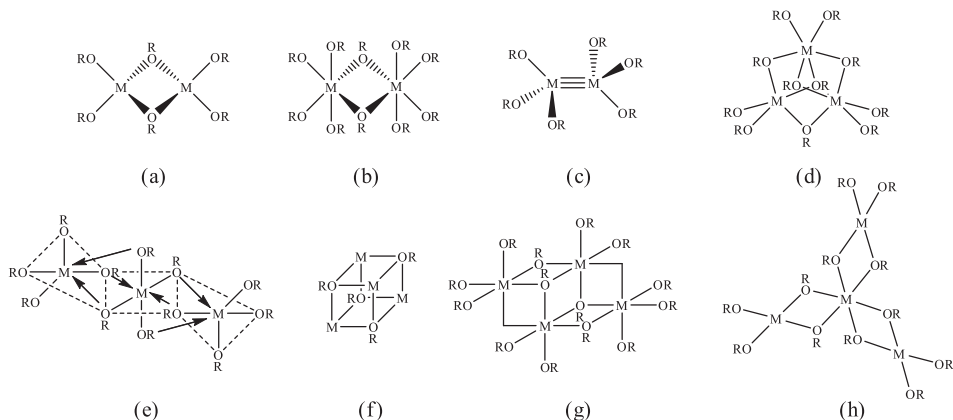
Figure 1. Coordination modes of RO^- ligand according to Bradley, Mehrotra, Rothwell and Singh [14]

Alkoholany wykazują tendencję do tworzenia aglomeratów typu $[\text{M}(\text{OR})_x]_y$, w których grupy RO^- łączą dwa lub więcej centrów metalicznych. Zjawisko to decyduje o właściwościach i reaktywności chemicznej tych kompleksów [14]. Ponadto, obecność grup hydroksylowych wpływa na wzrost ich stabilności, ze względu na możliwość tworzenia wiązań wodorowych.

Efekt steryczny i elektronowy grup alkoksylowych wpływa na właściwości tworzonych kompleksów. Na przykład, obecność halogenków lub grup aromatycznych w podstawniku alkoholowym powoduje obniżenie gęstości elektronowej na atomie tlenu, osłabiając jednocześnie możliwość tworzenia połączeń mostkowych między centrami metalicznymi [44]. Jednocześnie elektrofilowa natura kationów metali umożliwia przyłączenie neutralnych ligandów (L), np. tetrahydrofuranu, pirydyny, itp. Takie nasycenie koordynacyjne metali prowadzi do utworzenia monomerycznych alkoholów typu $[\text{M}(\text{OCH}_2\text{X})_x\text{L}_y]$. Przykładami są kompleksy lantanu i itru o liczbie koordynacji 6 i geometrii nieznacznie zdeformowanego oktaedru: $[\text{La}\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{THF})_3]$ i $[\text{Y}\{\text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,6}\}_3(\text{THF})_3]$ (Rys. 2) [45, 46].



Rysunek 2. Struktury molekularne: (a) $[La\{OCMe(CF_3)_2\}_3(THF)_3]$ i (b) $[Y(OC_6H_3Me_2-2,6)_3(THF)_3]$
 Figure 2. Molecular structures of (a) $[La\{OCMe(CF_3)_2\}_3(THF)_3]$ and (b) $[Y(OC_6H_3Me_2-2,6)_3(THF)_3]$



Rysunek 3. Rodzaje struktur alkoholowych kompleksów metali [14]
 Figure 3. Various structure motifs of metal alkoxides [14]

Alkoholany, które są dobrze rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach, wykazują niski stopień aglomeracji $n = 2, 3$ lub 4 [43]. W przypadku grup MeO^- , EtO^- , $^nPrO^-$ itp., niski stopień jest osiągnięty poprzez tworzenie połączeń z sąsiednimi centrami metalicznymi (ang. *face-sharing polyhedra*). Motyw strukturalny wspólnych ścian występuje m. in. w związkach, w których atomy metalu posiadają liczbę koordynacji 4 lub 6, np. $[Al_2(\mu-O^tBu)_2(O^tBu)_4]$ (Rys. 3a i b) [47]. W kompleksach o ogólnym wzorze $[M_3(\mu-OR)(OR)_6]$ (Rys. 3e), trzy centra metaliczne mają liczbę koordynacyjną 4 [48]. Z kolei pomiar masy cząsteczkowej dla tetraetoksydanu tytanu „Ti(OEt)₄”, przeprowadzony w temperaturze bliskiej krzepnięcia benzenu, dowiódł iż alkohol ten jest trimerem, podczas gdy badania struktury krystalicznej jednoznacznie wskazały, że jest to tetramer o strukturze otwartego dikubanu (Rys. 3g), o składzie $[Ti_4(OEt)_8]$. Dalsze badania wykazały, że ten typ struktury krystalicznej

występuje w wielu innych związkach o ogólnym wzorze $[M_4(OR)_x X_y L_z]$ (gdzie: X = anionowy ligand; L = neutralny ligand; $x + y + z = 16$) [49].

Trójcentryowe alkoksylanowe kompleksy metali posiadają typ struktur molekularnych pokazanych na Rysunku 3d. Przykładami są $[Y_3(\mu_3\text{-Cl})(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_3(\text{O}^t\text{Bu})_4(\text{THF})_2]$ [50] i $[W_3(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-OR})(\mu\text{-OR})_3(\text{OR})_6]$ (gdzie: X = O lub NH), w których sześciokoordynacyjne centra metaliczne mają geometrię zniekształconych oktaedrów [51].

Strukturę sześcianu (kubanu) typu $[M_4(\mu_3\text{-OR})_4]$ (Rys. 3f) posiadają związki *tert*-butanolanów takich pierwiastków jak K, Rb, Cs [52] oraz alkoholanów talu(I) [53] i pokrewnych związków, np. $[\text{Me}_4\text{Zn}_4(\mu\text{-OMe})_4]$ [54]. Z kolei strukturę czterocentryową, o ogólnym wzorze $[M_4(\mu\text{-OR})_6(\text{OR})_6]$ (Rys. 3h), posiada kompleks erbowo-glinowy o składzie $[\text{ErAl}_3(\text{O}^i\text{Pr})_{12}]$ [55]. W związku tym atomy glinu posiadają geometrię tetraedru, natomiast atom erbu oktaedru.

W Tabeli 1 zebrano przykłady homo- i heterometalicznych alkoksylanowych kompleksów metali o różnej budowie.

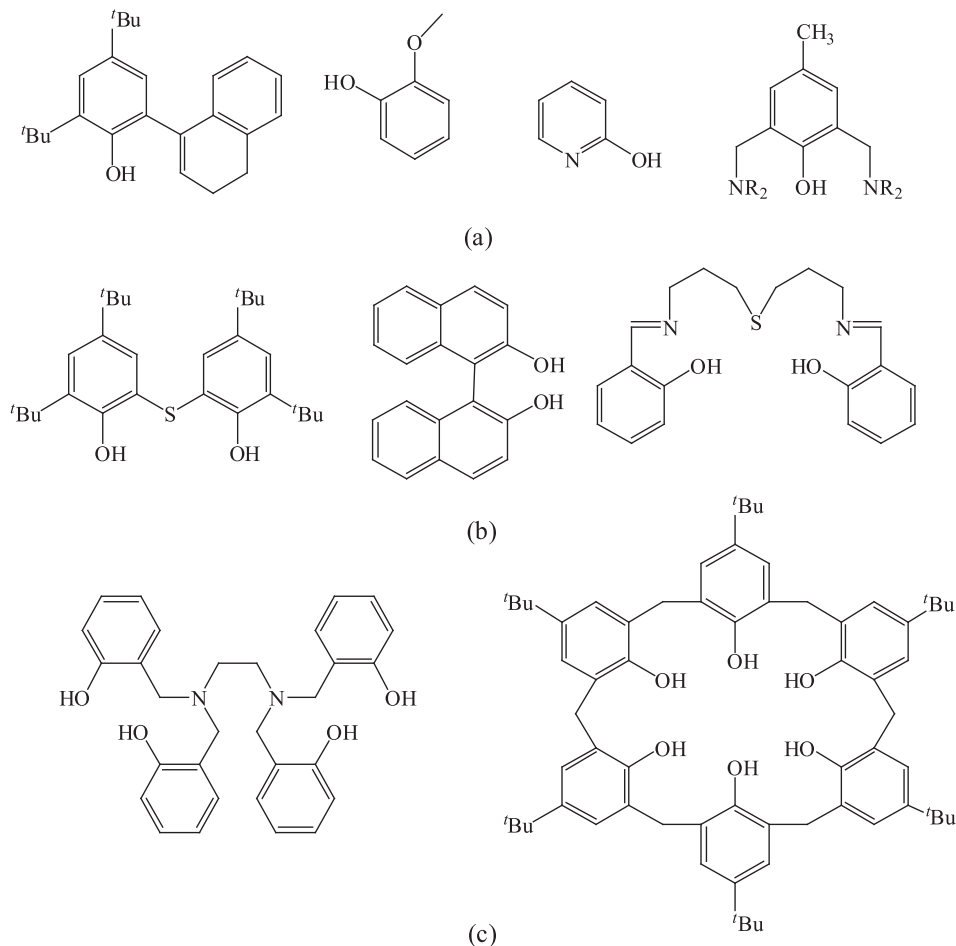
Tabela 1. Przykłady homo- i heterometalicznych alkoksylanowych kompleksów metali o różnej strukturze

Table 1. Examples of selected homo- and heterometallic metal alkoxides with various structures

Związek	Struktura	Literatura
$[\text{Mg}_4(\mu_3\text{-OMe})_4(\text{OMe})_4(\text{MeOH})_8]$	Kuban z rdzeniem M_4O_4	[56]
$[\text{Ca}_9(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{18}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2]$	Warstwy połączonych ze sobą otwartych dikubanów	[57]
$[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)_4\text{Y}(\mu\text{-OCH}=\text{CH}_2)_2]$	Dimer z rdzeniem M_2O_2	[58]
$[Y_3(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_3(\text{O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$	Analogiczna do struktury na Rysunku 3d	[50]
$[\text{Ti}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_4(\text{acac})_2]$ (R = Me, Et, ⁱ Pr; acac = acetyloacetonian)	Dimer z rdzeniem M_2O_{10}	[59]
$[\text{Me}_4\text{Zn}_4(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_4]$	Kuban z rdzeniem M_4O_4	[60]
$[\text{W}_2(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})_3]$	Struktura z wiązaniem $M\equiv M$	[61]
$[\text{Ga}_2(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_2\text{Bu}_4]$	Dimer z mostkującym dwa atomy galu anionem alkoholowym	[62]
$[\text{Mg}_2\text{V}_2(\text{thffo})_6\text{Cl}_4]$ (thffoH = alkohol tetrahydrofurfurylowy)	Otwarty dikuban	[63]
$[(\text{thf})(\text{O}^t\text{Bu})\text{Y}\{(\mu\text{-O}^t\text{Bu})(\mu\text{-CH}_3)\text{AlMe}_2\}_3]$	Analogiczna do struktury na Rysunku 3h	[14]
$[\text{Zr}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^i\text{Pr})_2(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_4(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{acac})_2]$	Otwarty dikuban	[14]
$[\text{Al}\{(\text{OEt})_2\text{GaMe}_2\}_3]$	Analogiczna do struktury na Rysunku 3h	[64]

Śród aryloksanowych kompleksów metali stosowane są najczęściej ligandy mono-, bis- i poliaryloksanowe (Rys. 4). Do tej ostatniej grupy zaliczyć można również kaliksareny, które są makrocyklicznymi oligomerami, otrzymywanymi w reakcji kondensacji podstawionych w pozycji para fenoli z formaldehydem [65], którymi w ostatnich latach zajmuje się coraz więcej zespołów badawczych [66, 67]. Pierwszymi były badania Funka zapoczątkowane już w 1937 roku, a dotyczące prostych aryloksanowych kompleksów metali przejściowych [69]. Od kilkunastu lat zainte-

resowania koncentrują się wokół metaloorganicznych pochodnych kompleksów aryloksanowych [14].

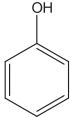
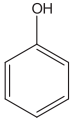
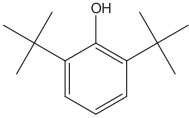
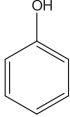
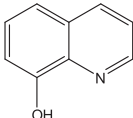
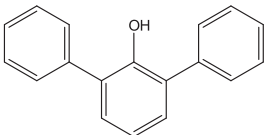
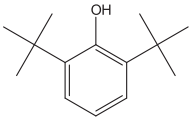
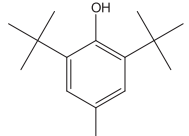
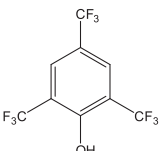


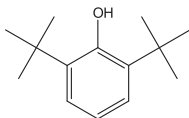
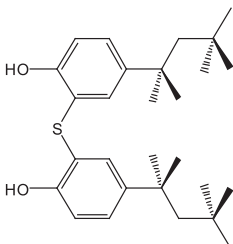
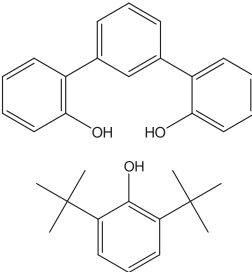
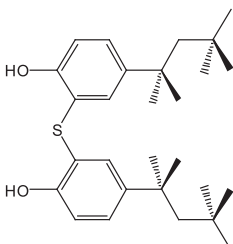
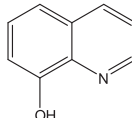
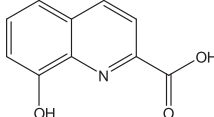
Rysunek 4. Przykłady trzech grup ligandów: (a) mono-, (b) bis- i (c) poliaryloksanowych [68]

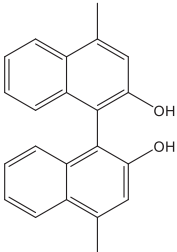
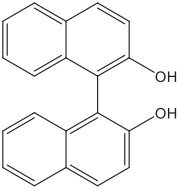
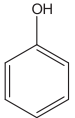
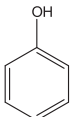
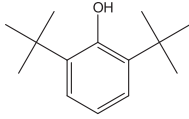
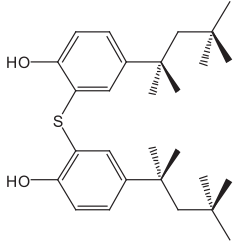
Figure 4. Examples of (a) mono-, (b) di- and (c) polyaryloxy ligands [68]

Metody syntezy aryloksylowych kompleksów metali nie różnią się zbytnio od metod syntezy alkoksylowych związków opisanych w Rozdziale 1. Do najczęściej stosowanych należą bezpośrednie reakcje aromatycznych alkoholi z metalami, solami metali, halogenkami metali, dialkiloamidkami metali, alkoksylowymi kompleksami metali na zasadzie wymiany ligandów, związkami metaloorganicznymi oraz wodorkami metali. W Tabeli 2 podano przykłady homo- i heterometalicznych kompleksów aryloksanowych.

Tabela 2. Przykłady homo- i heterometalicznych kompleksów aryloksanowych
 Table 2. Examples of homo- and heterometallic aryloxides

Związek	Rodzaj liganda ArOH	Literatura
$[\text{Ba}_6(\text{OAr})_{12}(\text{HMPA})_4]$		[70]
$[\text{Sr}_4(\text{OAr})_8(\text{HOAr})_2(\text{THF})_6]$		[71]
$[\text{Ca}(\text{OAr})_2(\text{THF})_3]$		[72]
$[\text{Y}(\text{OAr})_3]_n$		[73]
$[\text{Al}(\text{OAr})_3]$		[74]
$[\text{Ti}(\text{OAr})_2\text{Cl}_2]$		[75]
$[\text{Ti}(\text{OAr})_2(\text{NMe}_2)_2]$		[76]
$[\text{Mg}_2(\mu\text{-OAr})_2(\text{OAr})_2]$		[77]
$[\text{In}_2(\mu\text{-OAr})_2]$		[78]

Związek	Rodzaj liganda ArOH	Literatura
$[\text{Zr}(\text{OAr})_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$		[79]
$[\text{Ti}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{OMe})_2(\text{OAr})_2]$		[80]
$[(\text{ArO})\text{Y}(\text{THF})(\text{OAr}')]$		[81]
$[\text{Ti}_2(\mu\text{-OAr})_2(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}_2^t\text{Bu})_2]$		[82]
$[\text{Ga}(\mu\text{-OAr})\text{Me}_2]_2$		[83]
$[\text{Zn}_4(\text{OAr})_8]$		[84]

Związek	Rodzaj liganda ArOH	Literatura
[Ti ₂ (μ ₂ -di-OAr) ₂ (O ⁱ Pr) ₄]		[85]
[(C ₆ H ₁₀ O)(thf) ₂ Li(μ ₂ -di-OAr)Al(di-OAr)]		[86]
[Ba ₂ Sr ₆ (OAr) ₁₄ (O) ₂ (H) ₂ (HMPA) ₆]		[87]
[(THF) ₂ (ArO) ₂ Nd(μ ₂ -OAr)AlEt ₂]		[88]
[K(THF) ₆][Zn(OAr) ₃]		[89]
[Ti(μ-OAr) ₂ Me ₂ (μ-AlMe ₂) ₂]		[90]

3. RODZAJE ZWIĄZKÓW MOLEKULARNYCH DLA MATERIAŁÓW TLENKOWYCH

„Strategia jednego kroku” przy wytwarzaniu materiałów tlenkowych obejmuje syntezę chemiczną, prowadzącą do otrzymania związku w postaci krystalicznej i wyznaczenie jego struktury metodami rentgenograficznymi. Ścisłe zdefiniowane prekursorzy molekularne o znanej strukturze krystalicznej mogą być użyte – w zależności od ich właściwości – do otrzymywania materiałów tlenkowych takimi metodami, jak: CVD (ang. *Chemical Vapor Deposition*), MOCVD (ang. *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*), ALD (ang. *Atomic Layer Deposition*), PACVD (ang. *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*), zol-żel i innymi. Metody te są wiodącymi we współczesnej chemii materiałów.

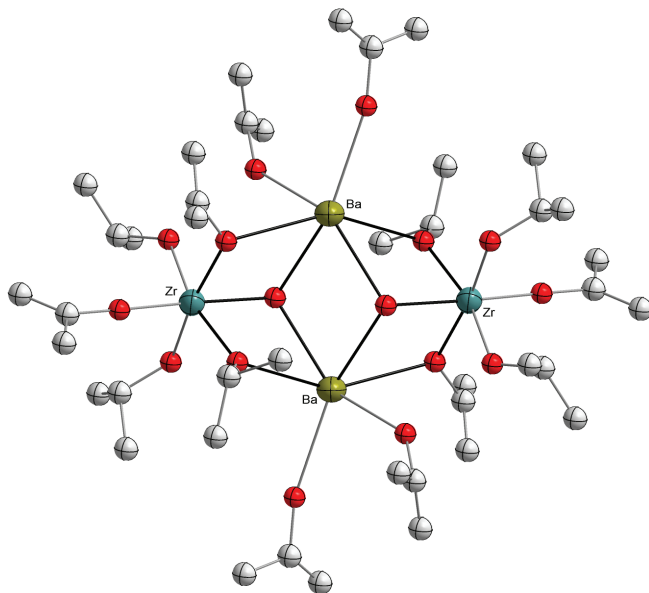
Alkoksylanowe kompleksy metali są efektywnymi prekursorami molekularnymi typu SSP (ang. *Single-Source Precursor*) dla materiałów tlenkowych. Materiały tlenkowe, powstające w wyniku ich rozkładu, otrzymuje się w jednym etapie, unikając mieszania wielu substratów. W końcowym produkcie tlenkowym stechiometria pierwiastków metalicznych jest zazwyczaj taka sama jak w prekursorze. Klasyfikacja prekursorów molekularnych, po raz pierwszy zaproponowana przez Veitha, jest krótko przedstawiona, wraz z przykładami, w niniejszym rozdziale [11].

3.1. ZWIĄZKI TYPU SSP-1

Związki typu SSP-1 zawierają pierwiastki niezbędne do utworzenia końcowego tlenku w takim samym stosunku molowym, jak w prekursorze (Reakcja 23).



W powyższym równaniu składniki A i B to atomy metali, a „ligandy” C i D są lotnymi grupami organicznymi. Przykładami heterometalicznych prekursorów typu SSP-1 są $[BaZr_2(O^iBu)_{10}]$, $[BaTi_3(O^iPr)_{14}]$, $[BaZr(OH)(O^iPr)_5(HO^iPr)_3]_2$ (Rys. 5) [91, 92]. Ich rozkład termiczny umożliwia otrzymanie materiałów tlenkowych o następujących składach: $BaZr_2O_5$, $BaTi_3O_7$, Ba_2ZrO_4 i $BaZrO_3$.



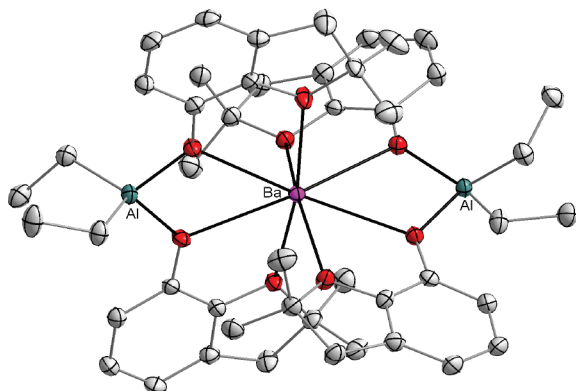
Rysunek 5. Struktura molekularna $[\text{BaZr}(\text{OH})(\text{O}^i\text{Pr})_5(\text{HO}^i\text{Pr})_3]_2$ (atomy H pominięto)
 Figure 5. Molecular structure of $[\text{BaZr}(\text{OH})(\text{O}^i\text{Pr})_5(\text{HO}^i\text{Pr})_3]_2$ (the H atoms are omitted)

3.2. ZWIĄZKI TYPU SSP-2

W prekursorach typu 2 (SSP-2) stosunek molowy pierwiastków A i B jest identyczny przed i po rozkładzie, natomiast ligandy są tak dobrane, aby w wyniku rozkładu termicznego utworzyły lotny związek organiczny (Reakcja 24).



Przykładem prekursora SSP-2 jest kompleks $[\text{Ba}\{(\mu\text{-OR})_2\text{AlEt}_2\}_2]$ (gdzie ROH = 2,3-dihydro-2,2-dimetylobenzofuran-7-ol) (Rys. 6), który w wyniku rozkładu termicznego tworzy spinel barowo-glinowy o składzie BaAl_2O_4 [39].

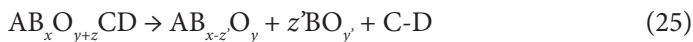


Rysunek 6. Struktura molekularna kompleksu $[Ba\{(\mu\text{-OR})_2\text{AlEt}_2\}_2]$ (gdzie ROH = 2,3-dihydro-2,2-dimetylobenzofuran-7-ol) (atomy wodoru pominięto)

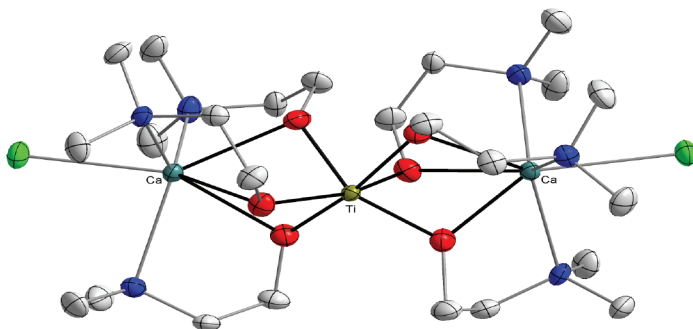
Figure 6. Molecular structure of $[Ba\{(\mu\text{-OR})_2\text{AlEt}_2\}_2]$ (where ROH = 2,3-dihydro-2,2-dimetylobenzofuran-7-ol) (the H atoms are omitted)

3.3. ZWIĄZKI TYPU SSP-3

Na skutek rozkładu prekursorów typu SSP-3, tworzą się układy wielofazowe, wbrew stechiometrii „narzuconej” na poziomie struktury molekularnej (Reakcja 25).



Przykładem jest kompleks $[Ca_2Ti(\mu,\eta^2\text{-OR})_6Cl_2]$ (gdzie ROH = $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), którego strukturę molekularną przedstawia Rysunek 7 [93].



Rysunek 7. Struktura molekularna $[Ca_2Ti(\mu,\eta^2\text{-OR})_6Cl_2]$ (gdzie ROH = $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (atomy wodoru pominięto)

Figure 7. Molecular structure of $[Ca_2Ti(\mu,\eta^2\text{-OR})_6Cl_2]$ (where ROH = $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (the H atoms are omitted)

Rozkład termiczny tego związku prowadzi do utworzenia mieszaniny o składzie CaO i CaTiO_3 .

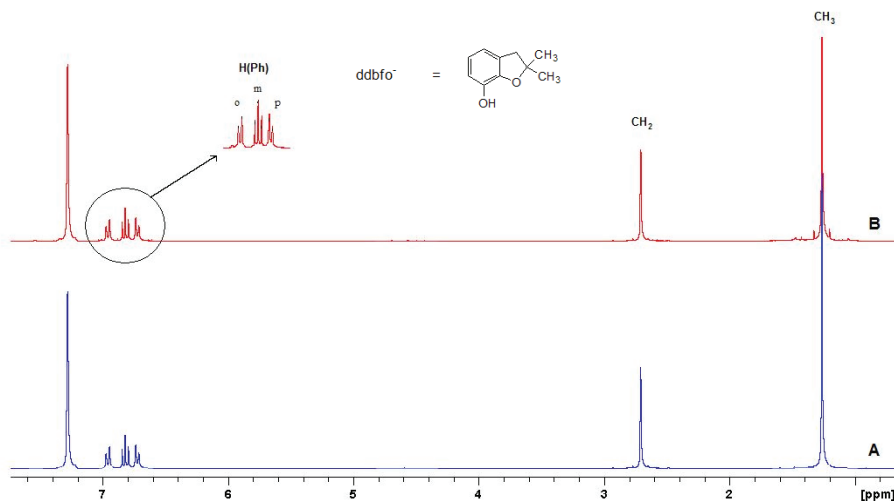
4. ALKOHOLANY JAKO ZWIĄZKI DLA MATERIAŁÓW TLENKOWYCH

Badania dotyczące tlenków metali, prowadzone w laboratoriach badawczych na całym świecie, doprowadziły do rozwoju nowej dyscypliny naukowej – nauki o materiałach. Nadrzędną cechą inżynierii materiałowej jest jej interdyscyplinarny charakter i wynikający z tego nieustający rozwój badań oraz wzrost liczby odkryć i zastosowań praktycznych. Chemia spełnia tutaj dwie zasadnicze role. Pierwszą jest synteza nowych materiałów. Przykładem jest odkrycie w 1987 roku wysokotemperaturowych nadprzewodników o składzie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [2, 94]. Druga to intensywne poszukiwania nowych technik syntezy umożliwiających wyrób materiału o z góry założonym kształcie, wielkości i morfologii.

Alkoholane kompleksy metali mają wiele zastosowań zarówno jako katalizatory w ważnych reakcjach organicznych, jak i prekursorzy do otrzymywania cienkich warstw tlenkowych, materiałów ceramicznych lub szkieł. Katalityczna aktywność wynika z chemicznej labilności alkoholanych, a w szczególności ich reaktywności ze związkami zawierającymi grupy hydroksylowe. Lotność i rozpuszczalność w powszechnie używanych rozpuszczalnikach organicznych czyni je znakomitymi prekursorami do otrzymywania materiałów tlenkowych metodami CVD, zol-żel i innymi. Do najczęściej stosowanych chemicznych metod syntezy materiałów tlenkowych zalicza się reakcje w fazie stałej, metody współstrącaniowe, reakcje w stopionych solach, procesy w układach zol-żel koloidów i alkoksylowych kompleksów metali, syntezę hydrotermalną, rozkład termiczny kompleksów metali, reakcje w roztworach bezwodnych, reakcje prowadzone w fazie gazowej, pirolizę aerozoli, reakcje spaleniowe, reakcje z użyciem prekursorów Pechiniego i inne. Użyteczność heterometalicznych tlenków, jako materiałów m.in. w przemyśle elektronicznym, stymuluje nadal badania w tej dziedzinie chemii.

Dlaczego kompleksy alkoholane i ich pochodne znalazły się w centrum zainteresowania chemików materiałowych? Po pierwsze, alkoksylowe kompleksy metali są związkami tanimi i można je łatwo otrzymywać. Po drugie, dzięki obecności wiązania metal-tlen, mają od razu zdefiniowany rdzeń matrycy tlenkowej już na poziomie struktury molekularnej. Ponadto, ligandy alkoholane można łatwo usuwać w warunkach rozkładu termicznego, uzyskując gotowy produkt tlenkowy. Zalety te czynią je idealnymi kandydatami dla prekursorów typu *single-source* przy wytwarzaniu materiałów z wiązaniem M-O. Niestety, związki te posiadają też pewne wady. Ogólnie alkoholany są wrażliwe na wilgoć i tlen atmosferyczny i ulegają trudnym do kontroli reakcjom hydrolizy. Na przykład, „ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ” trudno jest przechowywać, a praca z nim bywa kłopotliwa bez odpowiedniego sprzętu laboratoryjnego. Oksofilowa natura centrów metalicznych w alkoholanych, zwłaszcza tych z małymi podstawnikami monodentnymi, może zostać zablokowana przez większe ligandy bi- i polidentne. Najczęściej stosowaną strategią syntezy jest użycie funkcjonalizowanych alkoholi, zawierających eterowe atomy tlenu lub aminowe atomy azotu. Takie kompleksy są zdecydowanie bardziej odporne na wilgoć i tlen. Przykładem może być kompleks tytanowy $[\text{Ti}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ (gdzie ROH = 2,3-dihydro-2,2-dimetylo

benzofuran-7-ol) [95], który nie zmienia swojego składu po dłuższej ekspozycji na powietrzu, co potwierdzono badaniami spektroskopowymi ^1H NMR (Rys. 8).

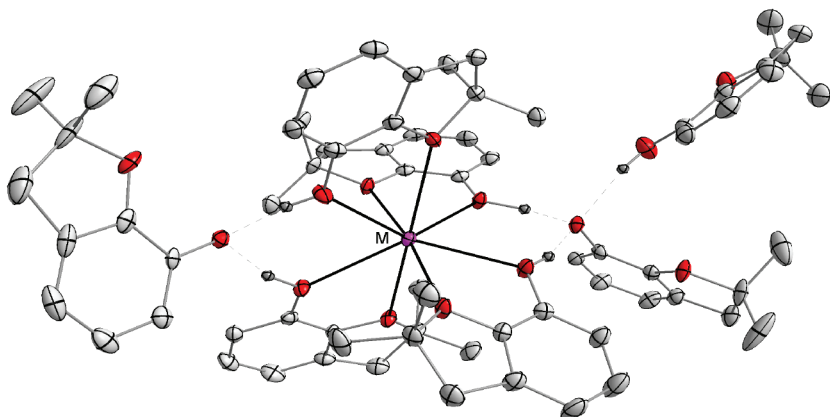


Rysunek 8. Widmo ^1H NMR kompleksu $[\text{Ti}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ (gdzie ROH = 2,3-dihydro-2,2-dimetylobenzofuran-7-ol): (A) po syntezie i (B) po 4 tygodniowej ekspozycji na wilgoć i tlen atmosferyczny

Figure 8. ^1H NMR spectra of $[\text{Ti}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ (where ROH = 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ol): (A) as synthesized and (B) after four weeks of exposure to the air and a moist atmosphere

Ponadto, dzięki większym zawodom stercznym rozbudowanych ligandów alkoksyłowych, otrzymuje się kompleksy mono- i dimeryczne, które są preferowane m.in. w metodach chemicznego osadzania par CVD [12].

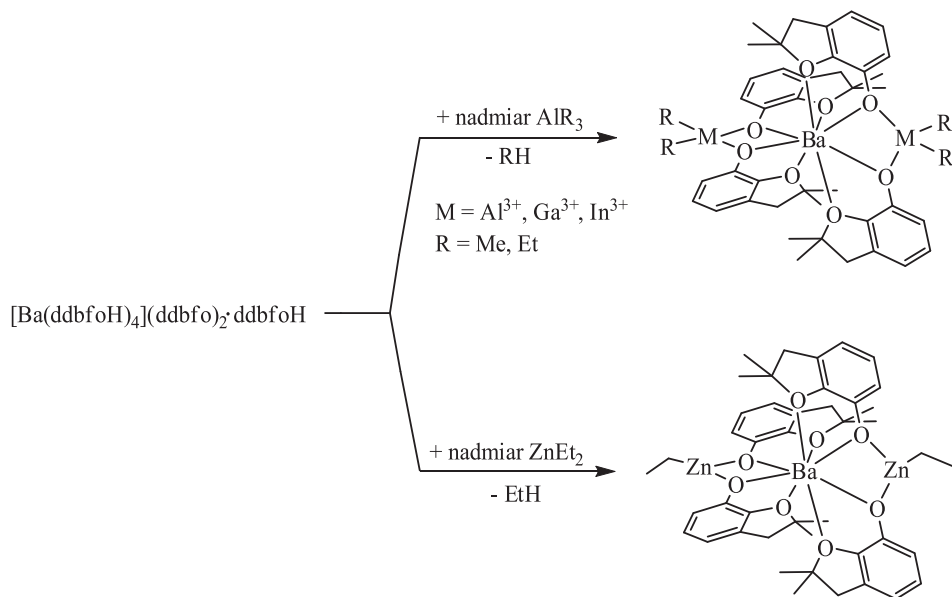
Nasze dotychczasowe badania koncentrowały się na otrzymywaniu nowych heterobi- i heteropolimetalicznych kompleksów alkoholowych metali grup głównych oraz przejściowych. W reakcjach tych pierwszym etapem jest synteza dobrze zdefiniowanych homoleptycznych kompleksów alkoholowych 2 grupy. Pierwiastki te posiadają duże liczby koordynacji – 6, 8, 9 i większe. Na przykład w reakcji metalicznego baru [96] lub strontu z 2,3-dihydro-2,2-dimetylobenzofuran-7-olem powstają jonowe kompleksy $[\text{M}(\text{OR})_4(\text{OR})_2\cdot\text{ROH}]$, w których centrum metaliczne jest ośmiokoordynacyjne i otoczone przez cztery niezdeprotonowane ligandy aryloksyłowe (Rys. 9).



Rysunek 9. Struktura molekularna kompleksów $[M(OR)_4](OR)_2 \cdot ROH$ (gdzie $M = Ba^{2+}, Sr^{2+}$; $ROH = 2,3$ -dihydro-2,2-dimetylobenzofuran-7-ol) (atomy wodoru pominięto, z wyjątkiem atomów wodoru grup hydroksylowych)

Figure 9. Molecular structure of $[M(OR)_4](OR)_2 \cdot ROH$ (where $M = Ba^{2+}, Sr^{2+}$; $ROH = 2,3$ -dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ol) (the H atoms are omitted except hydroxy hydrogens)

Dotychczasowe badania wykazały, że alkoholany posiadające niezdeprotonowane cząsteczki alkoholi bądź grupy hydroksylowe, stanowią atrakcyjne substraty w reakcjach ze związkami metaloorganicznymi [39, 97]. Ogólną koncepcję tego typu reakcji przedstawia Rysunek 10 [98].

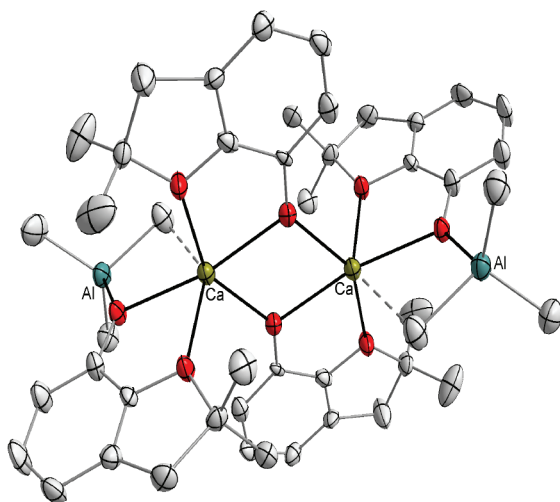


Rysunek 10. Synteza heterometalicznych kompleksów baru

Figure 10. Synthesis of heterometallic barium complexes

Siłą napędową tych reakcji jest utworzenie lotnych węglowodorów prostych, które powstają w wyniku odłączenia jednego podstawnika alkilowego R⁻ od związku metaloorganicznego i połączenie go z jonem H⁺ grupy hydroksylowej. Z kolei powstający labilny kation MR_x⁺ przyłącza się do atomu tlenu liganda alkoholowego (gdzie M = Zn²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺; R = Me, Et, x = 1, 2).

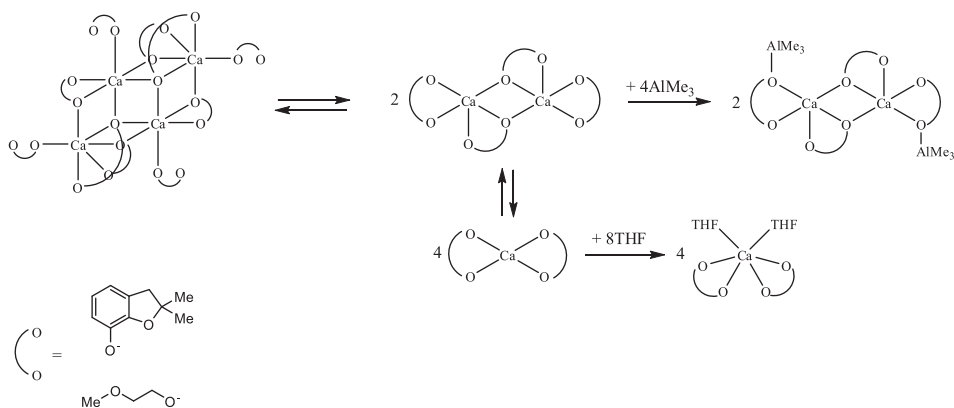
W przypadku homoleptycznych kompleksów, które nie zawierają wolnych cząsteczek niezdeprotonowanych alkoholi, stosowane są inne strategie syntezy ze związkami metaloorganicznymi. Na przykład, oligomeryczne alkoholany magnezu i wapnia o strukturze otwartych dikubanów (Rys. 3g) nie posiadają możliwości oderwania grupy alkilowej ze związku metaloorganicznego. Bezpośrednia reakcja [Ca₄(OR)₈] (ROH = 2,3-dihydro-2,2-dimetylobenzofuran-7-ol) z AlMe₃ w toluenie prowadzi do deoligomeryzacji alkoholany wapnia i utworzenia kompleksu z trimeptyloglinem o składzie [Ca(μ-OR){(μ-OR)(μ-Me)AlMe₂}]₂ (Rys. 11) [99].



Rysunek 11. Struktura molekularna [Ca(μ-OR){(μ-OR)(μ-Me)AlMe₂}]₂ (gdzie ROH = 2,3-dihydro-2,2-dimetylobenzofuran-7-ol) (atomy wodoru pominięto)

Figure 11. Molecular structure of [Ca(μ-OR){(μ-OR)(μ-Me)AlMe₂}]₂ (where ROH = 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ol) (the H atoms are omitted)

W roztworze alkoholany dysocjują na mniejsze fragmenty. Aby nie utworzyły trudno rozpuszczalnych aglomeratów, można je „zablokować” przy użyciu związków metaloorganicznych lub zasad Brönsteda, np. tetrahydrofuranu. Ogólną ideę „blokowania” tworzenia aglomeratów za pomocą AlMe₃ i THF przedstawiono na Schemacie 2 [99].



Schemat 2. Ogólna idea „blokowania” tworzenia aglomeratów za pomocą AlMe_3 i THF (gdzie M = pierwiastek 2 grupy)

Scheme 2. General idea of blocking the formation of agglomerates by AlMe_3 and THF (where M = Group 2 metal)

Interesującą grupą prekursorów molekularnych dla materiałów tlenkowych są również chlorkowe pochodne alkoholów. Ogólne związki te są postrzegane jako nieskuteczne w syntezie czystych fazowo ceramików tlenkowych, co tłumaczy się obecnością liganda Cl^- , który w wyniku rozkładu tworzy lotny HCl przyczyniający się do korozji urządzeń. Ponadto, końcowy materiał często jest zanieczyszczony solami zawierającymi atomy chloru. Jednakże w literaturze znanych jest kilka przykładów chlorkowych pochodnych alkoholów z powodzeniem używanych w syntezie materiałów tlenkowych o wysokiej czystości. Na przykład $[\text{Zn}_7(\text{OAc})_{10}(\mu\text{-OH})_6\text{Cu}_5(\text{OR})_4\text{Cl}_4]$ (gdzie $\text{ROH} = \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), w wyniku chemicznego osadzania par CVD, jest prekursorem dla $\text{Cu}_5\text{Zn}_7\text{O}_{12}$ z zachowaniem stechiometrii metali zdefiniowanej na poziomie struktury molekularnej [100].

Inna efektywna i prosta metoda syntezy obejmuje reakcje tanich prekursorów metaloorganicznych typu Cp_2MCl_2 (gdzie $\text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}$) z alkoholami $\text{M}'(\text{OR})_2$ (gdzie $\text{M}' = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $\text{ROH} =$ funkcjonalizowany alkohol) (Reakcja 26) [93, 101]. Dzięki tej metodzie otrzymano szereg heterometalicznych prekursorów dla materiałów tlenkowych (Tab. 3).



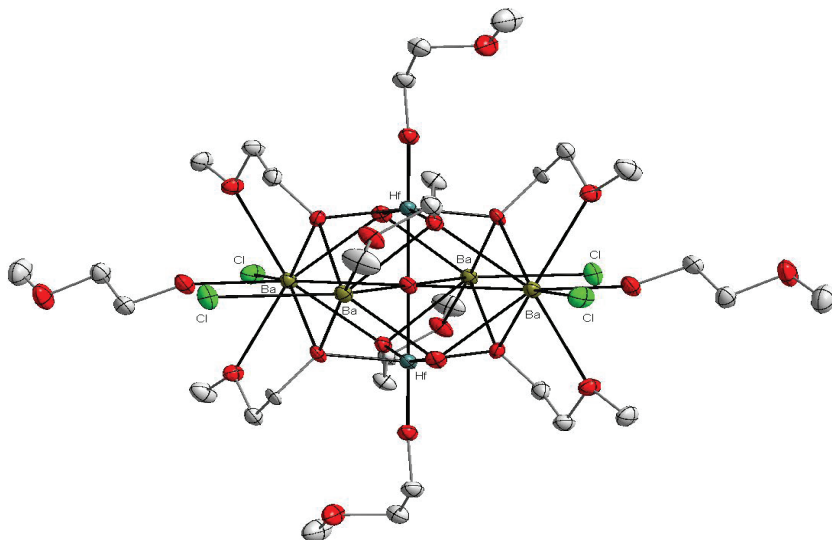
Przykładem kompleksu otrzymanego w wyniku tego typu reakcji jest $[\text{Ba}_4\text{Hf}_2(\mu_6\text{-O})(\mu_3\eta^2\text{-OR})_8(\mu\text{-OR})_2(\mu\text{-ROH})_4\text{Cl}_4]$ (gdzie $\text{ROH} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) (Rys. 12).

Tabela 3. Przykłady alkoholowych związków otrzymanych z prekursorów cyklopentadienylowych (ROH = CH₃OCH₂CH₂OH; R'OH = Me₂NCH₂CH₂OH) [93]

Table 3. Examples of series alkoxide compounds obtained from cyclopentadienyl precursors (ROH = CH₃OCH₂CH₂OH; R'OH = Me₂NCH₂CH₂OH) [93]

Związek
[Ca ₄ Ti ₂ (μ ₆ -O)(μ ₃ ,η ² -OR) ₈ (η-OR) ₂ Cl ₄]
[Sr ₄ Hf ₂ (μ ₆ -O)(μ ₃ ,η ² -OR) ₈ (η-OR) ₂ (η-HOR) ₄ Cl ₄]
[Ca ₄ Zr ₂ (μ ₆ -O)(μ-Cl) ₄ (μ,η ² -OR) ₈ Cl ₂]
[Sr ₄ Ti ₂ (μ ₆ -O)(μ ₃ ,η ² -OR) ₈ (η-OR) ₂ (η-HOR) ₂ Cl ₄]
[Ca ₄ Zr ₂ Cp ₂ (μ ₄ -Cl)(μ-Cl) ₃ (μ ₃ ,η ² -OR) ₄ (μ,η ² -OR) ₄ Cl ₂]
[CaTiCl ₂ (μ,η ² -OR') ₃ (η-HOR') ₃][OR']
[Ca ₂ Ti(μ,η ² -OR) ₆ Cl ₂]
[Mn ₄ Ti ₄ (μ-Cl) ₂ (μ ₃ ,η ² -OR) ₂ (μ,η ² -OR) ₁₀ Cl ₆]
[Mn ₁₀ Zr ₁₀ (μ ₄ -O) ₁₀ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₃ ,η ² -OR) ₂ (μ,η ² -OR) ₁₆ (μ,η-OR) ₄ (η-OR) ₂ Cl ₈]
[Ba ₄ Ti ₂ (μ ₆ -O)(OR) ₁₀ (HOR) ₄ Cl ₄]
[Ba ₄ Zr ₂ (μ ₆ -O)(OR) ₁₀ (HOR) ₄ Cl ₄]
[Ba ₄ Hf ₂ (μ ₆ -O)(OR) ₁₀ (HOR) ₄ Cl ₄]

W temperaturze 800°C związek ten rozkłada się do mieszaniny BaHfO₃/BaCl₂ w stosunku 1 : 1. Chlorek baru można łatwo oddzielić od perowskitu barowo-hafnowego poprzez przemycie surowego produktu po termolizie wodą destylowaną [102].



Rysunek 12. Struktura molekularna [Ba₄Hf₂(μ₆-O)(μ₃,η²-OR)₈(μ-OR)₂(μ-ROH)₄Cl₄] (gdzie ROH = CH₃OCH₂CH₂OH) (atomy wodoru pominięto)

Figure 12. Molecular structure of [Ba₄Hf₂(μ₆-O)(μ₃,η²-OR)₈(μ-OR)₂(μ-ROH)₄Cl₄] (where ROH = CH₃OCH₂CH₂OH) (the H atoms are omitted)

Przedstawione w niniejszym rozdziale kompleksy alkoholane są przydatnymi prekursorami dla tlenkowych materiałów ceramicznych. W Tabeli 4 znajdują się inne przykłady alkoksylowych prekursorów oraz otrzymanych z nich tlenków metali.

Tabela 4. Przykłady tlenków metali otrzymanych z prekursorów alkoholanych
Table 4. Examples of metal oxides derived from alkoxide precursors

Związek	TLENEK	Literatura
$[\text{Me}_2\text{Al}(\mu\text{-ddbfo})_2]_2^a$	Al_2O_3	[68, 103]
$[\text{Me}_2\text{In}(\mu\text{-ddbfo})_2]_2^a$	In_2O_3	68, 103
$[\text{Ti}_2(\mu\text{-ddbfo})_2(\text{ddbfo})_6]_2^a$	TiO_2	[95]
$[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{maltolato})_2]_2^b$	TiO_2	[104]
$[(\text{VO})\text{Cl}_2(\text{OCH}_2)_4]^c$	V_2O_5	[105]
$[\text{Ba}\{(\mu\text{-ddbfo})_2\text{AlMe}_2\}_2]_2^a$	BaAl_2O_4	[39]
$[\text{Ba}\{(\mu\text{-ddbfo})_2\text{GaMe}_2\}_2]_2^a$	BaGa_2O_4	[39]
$[\text{Ca}\{(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\mu\text{-Me})(\text{AlMe}_2)\}_2]$	CaAl_2O_4	[68, 99]
$[\text{Ca}\{(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{AlMe}_2)\}_2(\text{THF})_2]$	CaAl_2O_4	[68, 99]
$[\text{CaTiCl}_2(\mu, \eta^2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3(\eta\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3][\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2]$	CaTiO_3	[93]
$[\text{Ca}_2\text{Ti}(\mu, \eta^2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_6\text{Cl}_2]$	$\text{CaTiO}_3/\text{CaO}$	[93]
$[\text{MnAl}(\text{acac})_3(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{OAc})]^d$	MnAl_2O_4	[106]
$[\text{CoAl}(\text{acac})_3(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{OAc})]^d$	CoAl_2O_4	[106]
$[\text{ZnAl}(\text{acac})_3(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{OAc})]^d$	ZnAl_2O_4	[106]
$[\text{NiAl}_2(\text{acac})_4(\text{O}^i\text{Pr})_4]^d$	NiAl_2O_4	[107]
$[\text{MgAl}_2(\text{O}^i\text{Pr})_8]$	MgAl_2O_4	[108]
$[\text{MgAl}_2(\text{O}^i\text{Bu})_8]$	MgAl_2O_4	[108]
$[\text{Nd}\{\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_4\}_3(\text{O}^i\text{PrOH})]$	$\text{NdAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	[109]
$[\text{Ba}_4\text{Ti}_2(\mu_6\text{-O})\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{10}(\text{HOCH}_2\text{CHOCH}_3)_4]$	BaTiO_3	[110]
$[\text{Ba}_4\text{Zr}_2(\mu_6\text{-O})\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{10}(\text{HOCH}_2\text{CHOCH}_3)_4]$	BaZrO_3	[110]
$[\text{Ba}\{(\mu\text{-ddbfo})_2\text{InMe}_2\}_2]_2^a$	BaIn_2O_4	[68]
$[\text{Sr}\{(\mu\text{-ddbfo})_2\text{AlMe}_2\}_2]_2^a$	SrAl_2O_4	[68]

^addbfoH = 2,3-dihydro-2,2-dimetylbenzofuran-7-ol; ^bmaltol = 3-hydroksy-2-metylo-4H-pyran-4-on; ^c(x + y) = 4; ^dacac = acetylacetonian.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy składają serdeczne podziękowania Pani mgr Barbarze Latko za korektę edytorską niniejszego artykułu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M.C. Roco, Świat Nauki, wrzesień 2006.
- [2] D. Segal, J. Mater. Chem., 1997, 7, 1297.
- [3] D.C. Bradley, Chem. Rev., 1989, **89**, 1317.
- [4] G. Wilke, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, **42**, 5000.
- [5] L.L. Böhm, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, **42**, 5010.
- [6] P. Sobota, S. Szafert, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 1379.
- [7] J. Ishikawa, M. Itoh, J. Catal., 1999, **185**, 454.
- [8] M.H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, Chem. Commun., 2003, 48.
- [9] M.H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, Inorg. Chem., 2004, **43**, 6717.
- [10] K.G. Caulton, Chem. Rev., 1990, **90**, 969.
- [11] M. Veith, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2002, 2405.
- [12] L. McElwee-White, Dalton Trans., 2006, 5327.
- [13] U. Schubert, Acc. Chem. Res., 2007, **40**, 730.
- [14] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, I.P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, London, 2001.
- [15] D.C. Bradley, Prog. Inorg. Chem., 1960, **2**, 303.
- [16] M.H. Chisholm, S.R. Drake, A.A. Naiini, W.E. Streib, Polyhedron, 1991, **10**, 805.
- [17] M.H. Chisholm, S.R. Drake, A.A. Naiini, W.E. Streib, Polyhedron, 1991, **10**, 337.
- [18] A.P. Purdy, C.F. George, J.H. Callahan, Inorg. Chem., 1991, **30**, 2812.
- [19] S.R. Drake, W.E. Streib, K. Folting, M.H. Chisholm, K.G. Caulton, Inorg. Chem., 1992, **31**, 3205.
- [20] K.S. Mazdiyasi, C.T. Lynch, J.S. Smith, Inorg. Chem., 1966, **5**, 342.
- [21] W.G. Young, W.H. Harting, F.S. Crossley, J. Am. Chem. Soc., 1936, **58**, 100.
- [22] Y.T. Wu, Y.C. Ho, C.C. Lin, H.M. Gau, Inorg. Chem., 1996, **35**, 5948.
- [23] J. Nelles, Brit. Patent, 1939, **512**, 452.
- [24] W.A. Herrmann, N.W. Huber, T. Priermeier, Angew. Chem. Int. Ed., 1994, **33**, 105.
- [25] W.J. Evans, M.S. Sollberger, T.P. Hanusa, J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 1841.
- [26] R.C. Mehrotra, Coord. Chem., 1981, **21**, 113.
- [27] R.C. Mehrotra, R.K. Mitkal, Z. Anorg. Allg. Chem., 1964, **327**, 111.
- [28] R.C. Mehrotra, J. Indian. Chem. Soc., 1954, **31**, 904.
- [29] R.C. Mehrotra, J. Indian. Chem. Soc., 1953, **30**, 585.
- [30] D.C. Bradley, B.N. Chakravatri, A.K. Chatterjee, W. Wardlaw, A. Whitley, J. Chem. Soc., 1958, 99.
- [31] W.G. Van der Sluys, A.P. Sattelberger, M. McElfresh, Polyhedron, 1990, **9**, 1843.
- [32] M.A. Matchett, M.Y. Chiang, W.E. Buhro, Inorg. Chem., 1990, **29**, 358.
- [33] M.H. Chisholm, J.C. Huffman, C.C. Kirkpatric, J. Leonelli, K. Folting, J. Am. Chem. Soc., 1981, **103**, 6093.
- [34] B. Neumüller, Chem. Soc. Rev., 2003, **32**, 50.
- [35] S. Basharat, C.J. Carmalt, S.A. Barnett, D.A. Tocher, H.O. Davies, Inorg. Chem., 2007, **46**, 9473.
- [36] S. Basharat, W. Betchley, C.J. Carmalt, S. Barnett, D.A. Tocher, H.O. Davies, Organometallics, 2007, **26**, 403.
- [37] P. Sobota, J. Utko, K. Sztajnowska, J. Ejfler, L. B. Jerzykiewicz, Inorg. Chem., 2000, **39**, 235.
- [38] L.B. Jerzykiewicz, J. Utko, P. Sobota, Organometallics, 2006, **25**, 4924.
- [39] Ł. John, J. Utko, S. Szafert, L.B. Jerzykiewicz, L. Kępiński, P. Sobota, Chem. Mater., 2008, **20**, 4231.
- [40] K.G. Coulton, L.G. Hubert-Pfalzgraf, Chem. Rev., 1990, **90**, 969.
- [41] R.C. Mehrotra, A. Singh, S. Sogani, Chem. Soc. Rev., 1994, **23**, 215.
- [42] M.H. Chisholm, Chem. Soc. Rev., 1995, **24**, 79.

- [43] D.C. Bradley, *Nature*, 1958, **182**, 1211.
- [44] D.C. Bradley, H. Chudzynska, M.B. Hursthouse, M. Motevalli, *Polyhedron*, 1991, **10**, 1049.
- [45] D.C. Bradley, H. Chudzynska, M.B. Hursthouse, M. Motevalli, *Polyhedron*, 1994, **13**, 7.
- [46] R.D. Brost, S.R. Stobart, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 4308.
- [47] R.H. Cayton, M.H. Chisholm, E.R. Davidson, V.F. DiStasi, P. Du, J.C. Huffman, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 1020.
- [48] N.Y. Turova, E.P. Turevskaya, V.G. Kessler, M.I. Yanovskaya, *The Chemistry of Metal Alkoxides*, Kluwer Academic Publisher, USA, 2002.
- [49] M.H. Chisholm, A.C.S. Symp. Ser., 1983, **211**, 243.
- [50] W.J. Evans, M.S. Sollberger, T.P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1841.
- [51] M.H. Chisholm, D.L. Clark, M.J. Hampden-Smith, D.M. Hoffman, *Angew. Chem.*, 1989, **101**, 446.
- [52] E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kuhr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1967, **6**, 801.
- [53] L.F. Dalh, G.L. Davies, D.L. Wampler, R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, **24**, 357.
- [54] H.M.M. Shearer, C.B. Spenser, *Chem. Commun.*, 1966, 194.
- [55] M. Wijk, R. Norrestam, M. Nygren, G. Westin, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1077.
- [56] Z.A. Starikova, A.I. Yanovsky, E.P. Turevskaya, N.Y. Turova, *Polyhedron*, 1997, **16**, 967.
- [57] S.C. Goel, M.A. Matchett, M.Y. Chiang, W.E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 1844.
- [58] W.J. Evans, R. Dominguez, T.P. Hanusa, *Organometallics*, 1986, **5**, 1291.
- [59] R.J. Errington, *Komunikat konferencyjny*, 1998.
- [60] W.A. Hermann, S. Bogdanovic, J. Behm, M. Denk, M., *J. Organomet. Chem.*, 1992, **C33**, 430.
- [61] M.H. Chisholm, K. Folting, M. Hampden-Smith, C.A. Smith, *Polyhedron*, 1987, **6**, 1747.
- [62] M.B. Power, W.M. Cleaver, A.W. Apblett, A.R. Barron, J.W. Ziller, *Polyhedron*, 1992, **11**, 477.
- [63] Z. Janas, P. Sobota, M. Klimowicz, S. Szafert, K. Szczegot, L.B. Jerzykiewicz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 3897.
- [64] D.A. Atwood, J.A. Jegier, S. Liu, D. Rutherford, P. Wie, R.C. Tucher, *Organometallics*, 1999, **18**, 976.
- [65] J. Vincens, V. Bomer, *Calixarenes: a Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer Academic, Boston, MA, 1991.
- [66] P.K. Thallapally, G.O. Lloyd, J.L. Atwood, L.J. Barbour, *Angew. Chem.*, 2005, **44**, 3848.
- [67] B.W. Puree, A. Tissot, J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 1122.
- [68] Ł. John, *Alkoksy kompleksy metali jako prekursorzy nowych materiałów tlenkowych*, Rozprawa doktorska, Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, 2008.
- [69] H. Funk, W. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1937, **231**, 264.
- [70] K.G. Caulton, M.H. Chisholm, S.R. Drake, K. Folting, J.C. Huffman, W.E. Streib, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1970.
- [71] S.R. Drake, W.E. Streib, M.H. Chisholm, K.G. Carlton, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 2707.
- [72] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1141.
- [73] K.S. Mazdivasni, C.T. Lynch, J.S. Smith, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 342.
- [74] M.U. Haque, W. Horne, S.J. Lyle, *J. Cryst. Spectrosc.*, 1991, **21**, 411.
- [75] J.R. Dilworth, J. Hanich, M. Krestel, J. Beck, J. Strahle, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **315**, 9.
- [76] T.W. Coffindaffer, W.M. Westler, I.P. Rothwell, *Inorg. Chem.*, 1985, **26**, 4565.
- [77] J.C. Calabrese, M.A. Cushing Jr., S.D. Ittel, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 867.
- [78] M. Scholz, M. Noltemeyer, H.W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 1383.
- [79] S.L. Latesky, A.K. McMullen, I.P. Rothwell, J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 5981.
- [80] Z. Janas, L.B. Jerzykiewicz, K. Przybylak, P. Sobota, K. Szczegot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, **8**, 1639.
- [81] G.W. Rabe, M. Hang-Prese, F.A. Riederer, G.P.A. Yap, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 3527.

- [82] Z. Janas, L.B. Jerzykiewicz, K. Przybylak, P. Sobota, K. Szczegot, D. Wiśniewska, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **6**, 1063.
- [83] H. Schmidbaur, J. Lettenbauer, D.L. Wilkinson, G. Muller, O. Kumberger, *Z. Naturforsch. B*, 1991, **66**, 901.
- [84] Y. Kai, M. Morita, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, **58**, 1631.
- [85] T.J. Boyle, D.L. Barnes, J.A. Geppert, L. Morale, F. Takusagawa, J.W. Connolly, *Organometallics*, 1992, **11**, 1112.
- [86] T. Arai, H. Sasai, K. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 104.
- [87] K.G. Caulton, M.H. Chisholm, S.R. Drake, K. Foltz, J.C. Hoffman, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 816.
- [88] W.J. Evans, M.A. Ansami, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 3079.
- [89] D.J. Darensbourg, S.A. Niezgoda, J.D. Draper, J.H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 1356.
- [90] D. Wiśniewska, Z. Janas, P. Sobota, L.B. Jerzykiewicz, *Organometallics*, 2006, **25**, 6166.
- [91] M. Veith, S. Mathur, V. Huch, T. Decker, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 1327.
- [92] M. Veith, S. Mathur, V. Huch, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2391.
- [93] P. Sobota, A. Drąg-Jarząbek, Ł. John, J. Utko, L. B. Jerzykiewicz, M. Duczmal, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 6584.
- [94] D.L. Segal, *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Processing of Ceramics*, VCH Publisher, Weinheim, 1996.
- [95] K. Krauzy-Dziedzic, J. Ejfler, S. Szafert, P. Sobota, *Dalton Trans.*, 2008, 2620.
- [96] J. Utko, S. Szafert, L.B. Jerzykiewicz, P. Sobota, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 5194.
- [97] S. Singh, H.W. Roesky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2007, 1360.
- [98] Ł. John, P. Sobota, *Ceramic Materials, Alkoxide Molecular Precursors for Nanomaterials: A One Step Strategy for Oxide Ceramics*, SCIYO Publisher, 2010.
- [99] J. Utko, J. Ejfler, S. Szafert, Ł. John, L.B. Jerzykiewicz, P. Sobota, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 5302.
- [100] M. Hamid, A.A. Tahir, M. Mazhar, M. Zeller, A.D. Hunter, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 4120.
- [101] P. Sobota, J. Utko, Ł. John, L.B. Jerzykiewicz, A. Drąg-Jarząbek, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 7939.
- [102] A. Drąg-Jarząbek, M. Kosińska, Ł. John, L.B. Jerzykiewicz, P. Sobota, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 4212.
- [103] S. Szafert, Ł. John, P. Sobota, *Dalton Trans.*, 2008, 6509.
- [104] P. Sobota, K. Przybylak, J. Utko, L.B. Jerzykiewicz, A.J.L. Pombeiro, M.F.C. Guades da Silva, K. Szczegot, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 951.
- [105] M. Epifani, T. Andreu, J. Arbiol, R. Diaz, P. Siciliano, J.R. Morante, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 5215.
- [106] G.A. Seisenbaeva, E. . Suslova, M. Kritikos, V.G. Kessler, L. Rapenne, M. Andrieux, F. Chassagneux, S. Parola, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 3150.
- [107] V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva, S. Parola, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2004, **31**, 63.
- [108] S. Mathur, M. Veith, T. Ruegamer, E. Hemmer, H. Shen, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 1304.
- [109] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, K. Bartz, M. Heintz, V. Huch, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 271.
- [110] A. Drąg-Jarząbek, *Związki metalocenowe IV grupy jako prekursorzy nowych materiałów*, Rozprawa doktorska, Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, 2011.