

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

تهیه و شناسایی برخی از کمپلکس‌های آلکواکسیدهای فلزی با
لیگاندهای ایمینی و آکسیمی-کینونی جهت کاربرد در تهیه
نانوسرامیک‌ها

دانشجو: سعید نوروزی

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور:

پروفسور مصطفی محمدپور امینی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۲

تشکر و قدردانی

ممد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی‌کرانش مرا نیز در برگرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در گستره علم و معرفت بردارم. اکنون که به یاری خداوند متعال، این دوران پرفاخره از علم‌اندوزی را به پایان رسانده‌ام، هر چند واژه‌ها را یارای آن نیست که لطف و محبت و بزرگواری آنانی را که در تمام دوران زندگی‌ام جریحه‌نوش دریای مهر و محبتشان بوده‌ام به تصویر بکشم، اما به رسم ادب و احترام، در ابتدا از استاد محترم و بزرگواریم، جناب آقای دکتر مهدی میرزایی که در طول این مسیر، اخزون بر راهنمایی‌های علمی، همپون دوست و برادری مهربان همواره مرا یاری کرده و مرا غرق در محبت خود نمودند، و نیز استاد ارجمند جناب آقای پروفیسور مصطفی محمدپور امینی که صمیمانه و صادقانه در پیشبرد این پروژه از هیچ کمکی دریغ نکردند، تشکر و قدردانی نمایم. امید است روزی پاسنگوی محبت‌های این دو بزرگواری باشم.

بر خود واجب می‌دانم زحمات پدر و مادر مهربانم و خواهر عزیز و دوست‌داشتنی‌م را که همواره راه‌کشی مشکلاتم در تمام مراحل زندگی بوده‌اند و راه پیمودن این مسیر را برایم هموار نمودند، ارج نهاده و مراتب تشکر قلبی و باطنی را از الطاف و مهربانی‌های این فرشتگان ابراز می‌دارم.

و همچنین از استاد محترم، جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که به نوعی در طول دوره کارشناسی ارشد از راهنمایی‌ها و کمک‌هایشان بهره‌مند شدم، و همچنین کارشناسان آزمایشگاه‌ها از صمیم قلب تشکر می‌نمایم.

و در پایان از دوستان خوبم در دانشگاه صنعتی شاهرود به ویژه خانم‌ها دوستی، اشرفیان و تیموری و آقای ممد نوروزی که بودن همه‌ی این عزیزان، یاری‌گر من در این دوره بود صمیمانه تشکر می‌کنم.

امید است پایان این پروژه، آغازی برای پیمودن مسیری دیگر از زندگی در کنار این عزیزان باشد.

تقدیرم به ...

پدرم به استواری کوه،

به مادرم، دریای بی کمران خداکاری و عشق که وجودم
برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر،

او که بودنش،

آرامش بخش

زندگیم است،

دوست خوب و عزیزم استاد مهدی میرزایی.

تعهد نامه

اینجانب **سعید نوروزی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی (معدنی) دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه‌ی تهیه و شناسایی برخی از کمپلکس‌های آلکواکسیدهای فلزی با لیگاندهای ایمینی و آکسیمی-کینونی جهت کاربرد در تهیه نانوسرامیک‌ها به راهنمائی دکتر مهدی میرزایی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

آلکواکسیدهای فلزی با فرمول عمومی $M(OR)_n$ ، به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیست و پیش‌ماده برای تهیه‌ی سرامیک‌ها به شکل لایه‌ها و الیاف نازک، به روش‌های CVD یا سل-ژل بکار می‌روند. دیده شده است که بیشتر آلکواکسیدهای فلزی در برابر گروه هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر هستند و به سادگی با رطوبت هیدرولیز می‌شوند. بنابراین پایدارسازی آن‌ها با لیگاندهای کی‌لیت‌کننده یا گروه‌های حجیم، در فرآیند سل-ژل مورد توجه است. در این پروژه، ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید، ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید و N',N -۱,۱'-دی تیو بیس (فنیلن){بیس (سالیسیلیدن ایمین) به عنوان لیگاندهای کی‌لیت‌کننده تهیه شد. ساختار مولکولی ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید و N',N -۱,۱'-دی تیو بیس (فنیلن){بیس (سالیسیلیدن ایمین) به وسیله‌ی پراش سنجی پرتو X از تک بلور تعیین گردید. همچنین ساختار بلوری کمپلکس $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$ که از واکنش تیتانیوم ۲-پروپوآکسید با لیگاند N',N -۱,۱'-دی تیو بیس (فنیلن){بیس (سالیسیلیدن ایمین) تهیه شده است به وسیله‌ی پراش پرتو X از تک بلور تعیین گردید. این کمپلکس در شبکه‌ی بلوری هگزاگونالی با گروه فضایی $R\bar{3}$ و ۱۲ واحد فرمولی با ابعاد $a=20.8247 \text{ \AA}$ ، $b=20.8247 \text{ \AA}$ و $c=57.522 \text{ \AA}$ متبلور می‌شود. ساختار این کمپلکس از سه کاتیون تیتانیوم هشت وجهی انحراف‌یافته که به هر تیتانیوم یک لیگاند N',N -۱,۱'-دی تیو بیس (فنیلن){بیس (سالیسیلیدن ایمین) کوئوردینه شده است و میان هر دو یون تیتانیوم یک پل اکسو وجود دارد، تشکیل شده است.

واژگان کلیدی: تیتانیوم ۲-پروپوآکسید، N',N -۱,۱'-دی تیو بیس (فنیلن){بیس (سالیسیلیدن ایمین)، ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید و ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید، پراش سنجی پرتو X از تک بلور.

لیست مقاله‌های برگرفته از پایان نامه

- ✓ **Synthesis and Spectroscopic Study of V, Nb, Ti and Al Alkoxides with Aromatic Imines**

16th Iranian Chemistry Congress (شهریور ماه ۱۳۹۲)

- ✓ **Crystal Structure of the First Geminal Diol Derivative of Quinoline: 8-Hydroxy-2-(dihydroxymethyl)quinolinium Chloride**

16th Iranian Chemistry Congress (شهریور ماه ۱۳۹۲)

فهرست

عنوان.....صفحه

۱ دیباچه

- ۱-۱ کینولین.....۲
- ۱-۲ ۸-هیدروکسی کینولین.....۳
- ۱-۳ ۲-متیل کینولین.....۴
- ۱-۴ ۸-هیدروکسی-۲-متیل کینولین.....۵
- ۱-۵ ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید.....۶
- ۱-۶ ژمینال دی-آل.....۸
- ۱-۷ ایمین ها.....۹
- ۱-۸ آلکوکسیدهای فلزی.....۱۸
- ۱-۹ آلکوکسیدهای تیتانیوم.....۲۰

۲ بخش تجربی

- ۲-۱ دستگاه ها.....۲۳
- ۲-۲ مواد اولیه.....۲۳
- ۲-۳ خشک کردن حلال ها و گازها.....۲۴
- ۲-۴ تهیه ی نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید.....۲۵
- ۲-۵ تهیه ی ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید.....۲۹
- ۲-۶ تهیه ی لیگاند $N,N'-1,1'-di(2-hydroxy-8-hydroxyquinoline-2-yl)ethane-1,2-diamine$ (فنیلن) بیس (سالیسیلیدن ایمین).....۳۱
- ۲-۷ تهیه کمپلکس از تیتانیوم ایزوپروپوکسید با لیگاند $N,N'-1,1'-di(2-hydroxy-8-hydroxyquinoline-2-yl)ethane-1,2-diamine$ (فنیلن) بیس (سالیسیلیدن ایمین).....۳۴

۳ بحث و نتیجه گیری

۳۸.....	۱-۳ شناسایی نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید.....
۴۹.....	۲-۳ شناسایی لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کاربآلدهید.....
۵۲.....	۳-۳ شناسایی لیگاند $N,N'-N^{\prime}-\{1,1'-\text{دی تیو بیس (فنیلن)}\}$ بیس (سالیسیلیدن ایمین).....
۶۷.....	۴-۳ شناسایی کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند دی سولفیدی.....
۸۱.....	۵-۳ نتیجه گیری
۸۲.....	۶-۳ آینده نگری.....
۸۳.....	پیوست.....

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: داده‌های بلورشناسی نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی‌هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید..... ۲۸
- جدول ۲-۲: داده‌های بلورشناسی N,N' -{۱,۱'-دی تیو بیس(فنیلن)} بیس (سالیسیلیدن ایمین)..... ۳۳
- جدول ۳-۲: داده‌های بلوری کمپلکس تیتانیوم ایزوپروپوکسید با لیگاند دی سولفیدی..... ۳۶
- جدول ۱-۳: طول ($\text{\AA}$) و زاویه‌های ($^\circ$) پیوندی نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی‌هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید و مقایسه آن‌ها با ساختار نمک دی-آلی گزارش شده‌ی دیگر و کمپلکس گزارش شده با لیگاند دی-آلی..... ۴۲
- جدول ۲-۳: طول ($\text{\AA}$) و زاویه‌های ($^\circ$) برهمکنش‌های هیدروژنی نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی‌هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید و مقایسه آن‌ها با نمک دی-آلی گزارش شده‌ی دیگر..... ۴۸
- جدول ۳-۳: طول ($\text{\AA}$) و زاویه‌های ($^\circ$) پیوندی مهم در لیگاند دی سولفیدی..... ۵۶
- جدول ۴-۳: مقایسه‌ی میان طول ($\text{\AA}$) پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده برای هر دو نوع مولکول‌های (۱) و (۲)..... ۵۹
- جدول ۵-۳: زاویه‌های ($^\circ$) پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده با کربن‌های مجاور هیدروژن‌ها در مولکول‌های (۱) و (۲)..... ۶۰
- جدول ۶-۳: طول ($\text{\AA}$) برهمکنش‌های $\pi-\pi$ حلقه‌های فنلی برای مولکول (۱) و (۲)..... ۶۵
- جدول ۷-۳: طول ($\text{\AA}$) برهمکنش‌های $\pi-\pi$ حلقه‌های سولفیدی برای مولکول (۱) و (۲)..... ۶۵
- جدول ۸-۳: طول ($\text{\AA}$) و زاویه‌های ($^\circ$) پیوندی کمپلکس (۱) و (۲) و مقایسه آن‌ها با کمپلکس تریمر تیتانیوم..... ۷۳
- جدول ۹-۳: طول ($\text{\AA}$) و زاویه‌های ($^\circ$) پیوندی کمپلکس (۱) و (۲) و مقایسه آن‌ها با کمپلکس مونومر تیتانیوم..... ۷۵
- جدول ۱۰-۳: طول ($\text{\AA}$) و زاویه‌های ($^\circ$) پیوندی کمپلکس (۱) و (۲) و مقایسه آن‌ها با کمپلکس وانادیوم..... ۷۷

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ساختار مولکولی ۲-(دی هیدروکسی متیل) پیریدینیوم کلرید..... ۸
- شکل ۲-۱: ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ۹
- شکل ۳-۱: نمونه‌هایی از ایمین‌های دارای پیوند دی سولفید..... ۱۰
- شکل ۴-۱: ساختار ترکیب $[\text{Fe}(\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2)\text{Cl}]$ ۱۱
- شکل ۵-۱: ساختار ترکیب $[\text{Fe}(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2)\text{Cl}]$ ۱۲
- شکل ۶-۱: ساختار ترکیب $[\text{Fe}(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Br}_2)\text{Cl}]$ ۱۲
- شکل ۷-۱: ساختار ترکیب $[\text{Fe}(\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2)\text{Br}]$ ۱۳
- شکل ۸-۱: ساختار ترکیب $[\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Mn}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ۱۴
- شکل ۹-۱: ساختار ترکیب $[\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2\text{Ni}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ۱۴
- شکل ۱۰-۱: ساختار ترکیب $[\text{Ni}(\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Br}_4\text{O}_2\text{S}_2)(\text{O}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2)] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ۱۵
- شکل ۱۱-۱: ساختار ترکیب $[\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4\text{Mn}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ۱۶
- شکل ۱۲-۱: ساختار ترکیب $[\text{VO}(\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cl}_1\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2) \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ ۱۶
- شکل ۱۳-۱: ساختار ترکیب $[\text{C}_{84}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{S}_6\text{Ti}_3]$ ۱۳
- شکل ۱۴-۱: ساختار ترکیب $[\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Ti}]$ ۲۱
- شکل ۱-۳: طیف IR نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید..... ۳۹
- شکل ۲-۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید در حلال DMSO-d_6 ۳۹
- شکل ۳-۳: طیف گسترده‌ی $^1\text{H-NMR}$ نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید در حلال DMSO-d_6 ۴۰
- شکل ۴-۳: ساختار مولکولی (a) و انباشتگی بلوری (b) نمک کینولینیوم کلرید..... ۴۱
- شکل ۵-۳: ساختار مولکولی نمک دی-آلی ۲-(دی هیدروکسی متیل) پیریدینیوم کلرید..... ۴۳

- شکل ۳-۶: ساختار مولکولی کمپلکس گزارش شده با لیگاند دی-آلی..... ۴۳
- شکل ۳-۷: طول Å برهمکنش‌های بین مولکولی ساختار بلوری نمک کینولینیوم کلرید..... ۴۴
- شکل ۳-۸: زاویه‌های پیوندهای هیدروژنی ($^{\circ}$) در ساختار بلوری نمک کینولینیوم کلرید..... ۴۵
- شکل ۳-۹: طول برهمکنش‌های یون کلرید با هیدروژن‌های متفاوت..... ۴۶
- شکل ۳-۱۰: زاویه‌های ایجاد شده‌ی میان یون کلرید و هیدروژن‌های متصل به اتم‌های متفاوت..... ۴۷
- شکل ۳-۱۱: طیف IR ترکیب ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید..... ۵۰
- شکل ۳-۱۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید در حلال CDCl_3 ۵۰
- شکل ۳-۱۳: طیف گسترده $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید در حلال CDCl_3 ۵۱
- شکل ۳-۱۴: طیف IR لیگاند $\text{N}',\text{N}-\{1',1\}$ -دی تیو بیس (فنیلن) {بیس (سالیسیلیدن ایمین)}..... ۵۳
- شکل ۳-۱۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند $\text{N}',\text{N}-\{1',1\}$ -دی تیو بیس (فنیلن) {بیس (سالیسیلیدن ایمین)} در حلال CDCl_3 ۵۳
- شکل ۳-۱۶: ساختار مولکولی انباشته لیگاند $\text{N}',\text{N}-\{1',1\}$ -دی تیو بیس (فنیلن) {بیس (سالیسیلیدن ایمین)}..... ۵۴
- شکل ۳-۱۷: ساختار مولکولی ساده لیگاند $\text{N}',\text{N}-\{1',1\}$ -دی تیو بیس (فنیلن) {بیس (سالیسیلیدن ایمین)}..... ۵۵
- شکل ۳-۱۸: پیوندهای هیدروژنی گوناگون لیگاند $\text{N}',\text{N}-\{1',1\}$ -دی تیو بیس (فنیلن) {بیس (سالیسیلیدن ایمین)}..... ۵۸
- شکل ۳-۱۹: زاویه‌های پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده در مولکول (۱)..... ۵۹
- شکل ۳-۲۰: زاویه‌های پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده در مولکول (۲)..... ۶۰
- شکل ۳-۲۱: زاویه چرخش 180° درجه‌ای حلقه‌های فنلی و سولفیدی مولکول (۱)..... ۶۱
- شکل ۳-۲۲: برهمکنش $\pi-\pi$ حلقه‌های فنلی مولکول (۱)..... ۶۲
- شکل ۳-۲۳: برهمکنش $\pi-\pi$ حلقه‌های سولفیدی مولکول (۱)..... ۶۲
- شکل ۳-۲۴: زاویه چرخش 180° درجه‌ای حلقه‌های فنلی و سولفیدی در مولکول (۲)..... ۶۳
- شکل ۳-۲۵: برهمکنش $\pi-\pi$ حلقه‌های فنلی و سولفیدی مولکول (۲)..... ۶۴
- شکل ۳-۲۶: طول (Å) برهمکنش‌های میان دو مولکول (۱) و (۲)..... ۶۶
- شکل ۳-۲۷: زاویه‌های ($^{\circ}$) پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده میان مولکول‌های (۱) و (۲)..... ۶۶

- شکل ۳-۲۸: طیف IR کمپلکس $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$ ۶۸
- شکل ۳-۲۹: طیف ^1H-NMR کمپلکس $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$ ۶۸
- شکل ۳-۳۰: انباشتگی بلوری کمپلکس $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$ ۶۹
- شکل ۳-۳۱: ساختار کمپلکس در واحد بی تقارن (a) و شماره گذاری اتم‌ها در یکی از مولکول‌ها (b) ۷۰
- شکل ۳-۳۲: ساختار ترکیب $[C_{84}H_{66}N_6O_{15}S_6Ti_3]$ [۱۸] (a) و شماره گذاری اتم‌ها در قسمتی از ساختار (b) ۷۲
- شکل ۳-۳۳: ساختار ترکیب $[C_{40}H_{50}N_4O_4S_2Ti]$ [۱۸] ۷۴
- شکل ۳-۳۴: ساختار ترکیب $[VO(C_{23}H_{18}Cl_1N_2O_2S_2).3CH_2Cl_2]$ [۱۷] ۷۶
- شکل ۳-۳۵: پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده در (a) کمپلکس (۱) و (b) کمپلکس (۲) ۷۸
- شکل ۳-۳۶: ساختار هگزاگونالی ایجاد شده در کمپلکس (۱) یا (۲) ۷۹
- شکل ۳-۳۷: قرارگیری لایه‌ای ساختارهای هگزاگونالی کمپلکس (۱) و (۲) در شبکه بلوری ۸۰

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

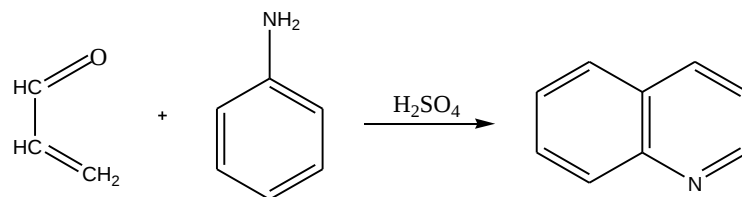
۱-۱ کینولین

کینولین^۱، ترکیب هتروسیکلیکِ نیتروژن دارِ معطر، با فرمول مولکولی C_9H_7N ، جاذب رطوبت و مایعی زرد رنگ و روغنی است که در آب کم محلول اما در الکل، اتر، کربن دی سولفید و بسیاری از حلال‌های آلی محلول می‌باشد. کینولین و ترکیب‌های خانواده آن به طور گسترده‌ای در تهیه‌ی داروها به ویژه داروهای ضد مالاریا، قارچ‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها بکار می‌روند. از دیدگاه بیولوژیکی کینولین‌ها قابلیت اتصال به DNA را داشته و به عنوان ضد تومور در شیمی درمانی کاربرد دارند. به علاوه برخی داروهای تهیه شده از آنها فعالیت بسیار قوی ضد ویروسی به ویژه در مقابل ویروس HIV دارند. علاوه بر این‌ها در صنعت به عنوان بازدارنده خوردگی، نگهدارنده، حلال برای رزین‌ها و اسانس‌ها و پیش‌ماده برای تهیه‌ی رنگ‌ها، آلکالوئیدها و کاتالیزورها به کار گرفته می‌شوند [۱].

کینولین و مشتق‌های آن را می‌توان از تقطیر قطران زغال‌سنگ بدست آورد. چندین روش نیز برای سنتز آن‌ها گزارش شده است که بسیاری از آن‌ها پر هزینه و کم بازده می‌باشند. از آن میان روش اسکراپ^۲ بیشتر از دیگر شیوه‌ها به کار می‌رود. در این روش (واکنش ۱-۱)، برای تهیه کینولین از واکنش آنیلین و آکرولین به همراه اسید سولفوریک گرم استفاده می‌شود [۱].

¹ Quinoline

² Skraup



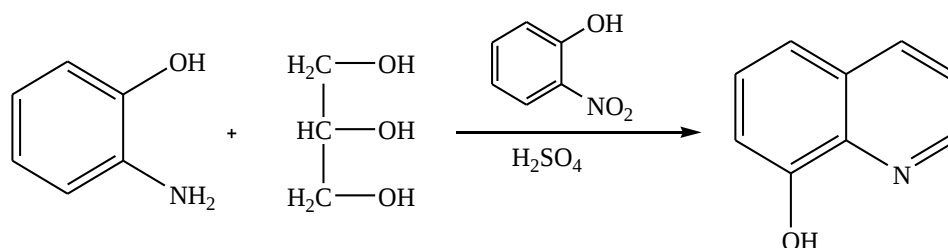
واکنش ۱-۱: واکنش اسکرپ برای تهیه‌ی کینولین [۱].

۸-۲-۱- هیدروکسی کینولین (اکسین)

۸-هیدروکسی کینولین^۳ و مشتق‌های آن فعالیت ضد باکتریایی، ضد انگلی و ضد قارچی دارند. همچنین برای شیمی درمانی و جلوگیری از بارداری به کار گرفته می‌شوند. به تازگی سولفات اکسین کاربرد گسترده‌ای در کشاورزی پیدا کرده است چرا که باعث تحریک جوانه زنی انواع انگور می‌شود. همچنین واکنشگری برای رسوب و جداسازی فلزهایی همچون آلومینیوم، منیزیم و روی می‌باشد [۲].

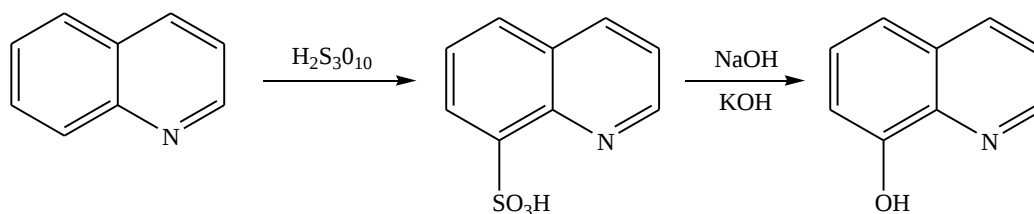
دو روش برای تهیه اکسین وجود دارد. در روش اول برای تهیه‌ی ۸-هیدروکسی کینولین، بر پایه‌ی واکنش اسکرپ (واکنش ۱-۲)، اورتو-آمینو فنول، گلیسرول و اورتو-نیترو فنول به کار گرفته می‌شوند. کنترل این واکنش در مقیاس بالا حتی با مهارکننده‌ی اسید بوریک سخت بوده و ممکن است سبب انفجار شود. به علاوه واکنشگرها گران قیمت هستند، زمان واکنش طولانی است (۳۲ ساعت) و بازده فرآیند نیز به نسبت پایین (۶۰٪) است [۳].

³ 8-HydroxyQuinoline



واکنش ۱-۲: واکنش اسکراب برای تهیه ۸-هیدروکسی کینولین [۳ و ۲].

روش دوم برای تهیه ۸-هیدروکسی کینولین، سولفون دار کردن کینولین است (واکنش ۱-۳) که بازده آن نیز بیش از ۶۰٪ نیست [۴].



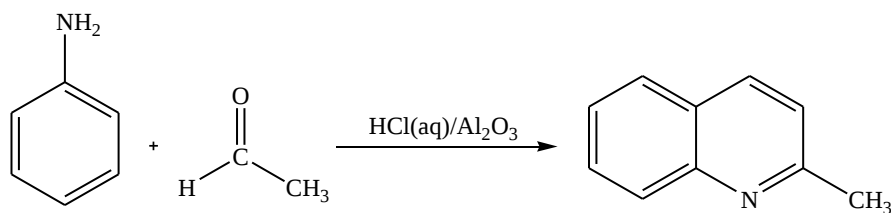
واکنش ۱-۳: واکنش سولفون دار کردن کینولین برای تهیه ۸-هیدروکسی کینولین [۴].

۱-۳-۲-متیل کینولین (کوئینالین)

از ۲-متیل کینولین^۴ در تهیه رنگ های محلول روغنی، فیبرهای پلاستیکی مصنوعی و رنگ زرد مواد غذایی به کار گرفته می شود. کوئینالین سولفات به عنوان بیهوش کننده در حمل و نقل ماهی ها و اسید کوئینالیدیک در تولید داروهای ضد ویروسی به کار می روند [۵].

^۴ 2-MethylQuinoline

۲-متیل کینولین نیز به روش اسکراب تهیه می‌شود (واکنش ۴-۱) [۶].

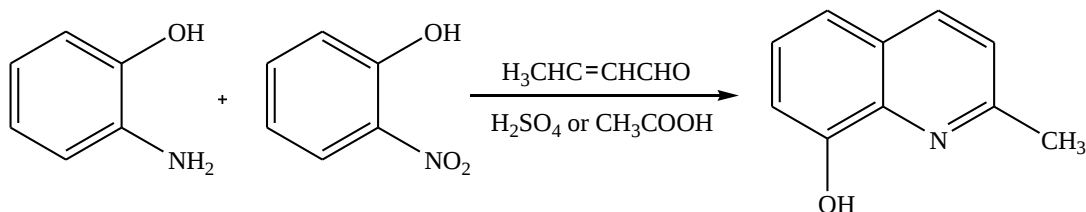


واکنش ۴-۱: واکنش اسکراب برای تهیه‌ی ۲-متیل کینولین [۶].

۸-۴-۱-هیدروکسی-۲-متیل کینولین

۸ هیدروکسی-۲-متیل کینولین^۵ به سبب ویژگی ضد میکروبی در داروهای مهارکننده‌ی باکتری‌های روده انسان کاربرد دارد [۷].

در شیوه‌ی نوین تهیه‌ی ۸-هیدروکسی-۲-متیل کینولین (واکنش ۵-۱)، کروتون آلدهید^۶ به آرامی به مخلوط ۲-آمینو فنول و ۲-نیترو فنول (اکسیدان) در استیک اسید یا سولفوریک اسید در دمای ۱۲۰°C اضافه می‌شود. بازده این فرآیند ۸۶-۹۹/۵٪ است که وابسته به کنترل شرایط واکنش است [۸].



واکنش ۵-۱: فرایند تهیه‌ی ۸-هیدروکسی-۲-متیل کینولین [۸].

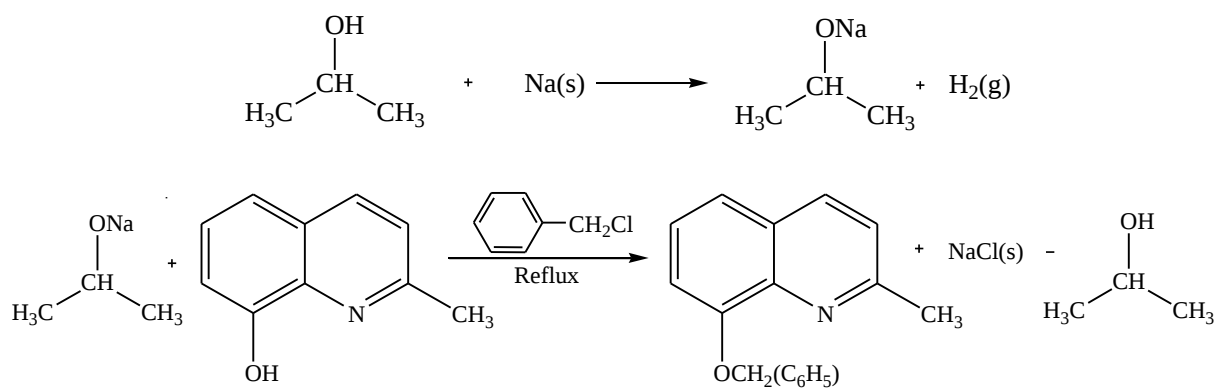
^۵ 8-Hydroxy-2-MethylQuinoline

^۶ Crotonaldehyde

۱-۵-۸- هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید

شیفت بازهای تهیه شده از ۸- هیدروکسی کینولین-۲- کربآلدهید^۷ با اتصال به یون‌های فلزی مختلف در بهبود سلول‌های سرطانی انسان و حیوان‌های اهلی در چند سال گذشته کاربرد چشم‌گیری داشته است [۹،۱۰].

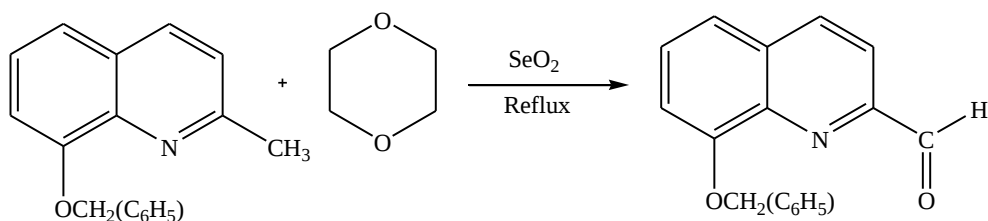
تهیه‌ی ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید در سه مرحله گزارش شده است [۱۱]. در مرحله اول (واکنش ۱-۶)، فلز سدیم در ایزوپروپانول خشک حل شده و به آن، ۸-هیدروکسی-۲-متیل کینولین، تا حل شدن کامل اضافه می‌شود. سپس بنزیل کلرید قطره قطره افزوده می‌شود و ۵ ساعت در دمای °C ۱۰۰ رفلاکس می‌گردد. در پایان رسوب سدیم کلرید تشکیل شده، صاف و محلول زیر صافی، در فشار کاهش یافته تبخیر می‌گردد. مایع ویسکوز باقی مانده با آب مخلوط شده و رسوب ۲-متیل-۸-بنزیل اُکسی کینولین تشکیل می‌شود.



واکنش ۱-۶: واکنش‌های تهیه‌ی ۲-متیل-۸-بنزیل اُکسی کینولین [۱۱].

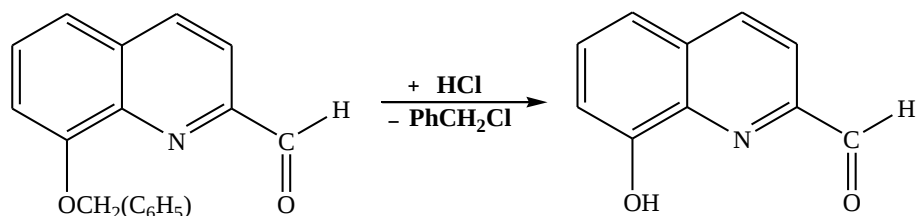
⁷ 8-HydroxyQuinoline-2-Carbaldehyde

در مرحله بعد (واکنش ۱-۷) رسوب ۲-متیل-۸-بنزیل اُکسی کینولین در ۴,۱-دی اُکسان خشک، حل می‌شود و این محلول قطره قطره به سوسپانسیون سلنیوم دی اُکسید در ۴,۱-دی اُکسان اضافه می‌گردد و به مدت ۵ ساعت در دمای 80°C رفلاکس می‌شود. سپس سلنیوم دی اُکسید تخریب شده (سیاه رنگ) صاف می‌شود و محلول زیر صافی در فشار کاهش یافته تبخیر می‌گردد. باقی مانده، چندین بار با سیکلو هگزان داغ شستشو می‌شود و آلدئید محافظت شده، ۸-بنزیل اُکسی کینولین-۲-کربآلدئید، رسوب می‌کند که برای نوبلور شدن آن، از ایزوپروپانول و زغال اُکتیو استفاده می‌شود.



واکنش ۱-۷: واکنش تهیه‌ی ۸-بنزیل اُکسی کینولین-۲-کربآلدئید [۱۱].

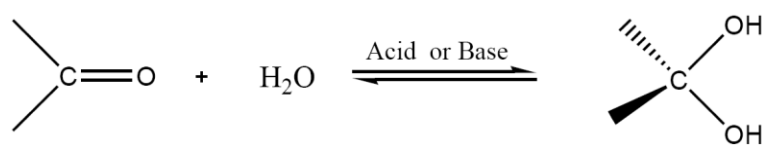
در مرحله پایانی (واکنش ۱-۸)، تمام سیکلو هگزان خارج می‌شود و با خشک شدن رسوب، محلول هیدروکلریک اسید غلیظ به آن افزوده می‌گردد و بعد از سه روز رسوب ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدئید تشکیل می‌شود.



واکنش ۱-۸: واکنش تهیه‌ی ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدئید [۱۱].

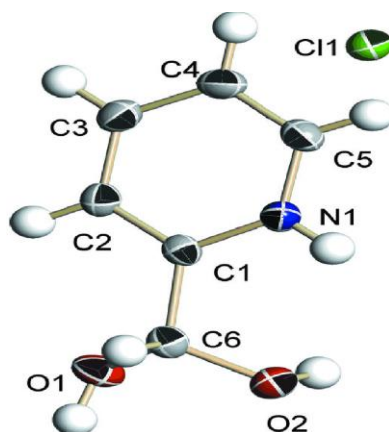
۱-۶ ژمینال دی-آل

هیدراته شدن گروه کربونیل آلدهیدها یا کتون‌ها به تشکیل ژمینال دی-آل‌ها می‌انجامد (واکنش ۱-۹). این ترکیب‌ها ناپایدار هستند و به ندرت آن‌ها را جداسازی و شناسایی کرده‌اند. کاتالیزور این فرآیند برگشت پذیر، اسید یا باز می‌باشد. دی-آل با حذف یک مولکول آب دوباره می‌تواند به آلدهید یا کتون تبدیل شود [۱۲].



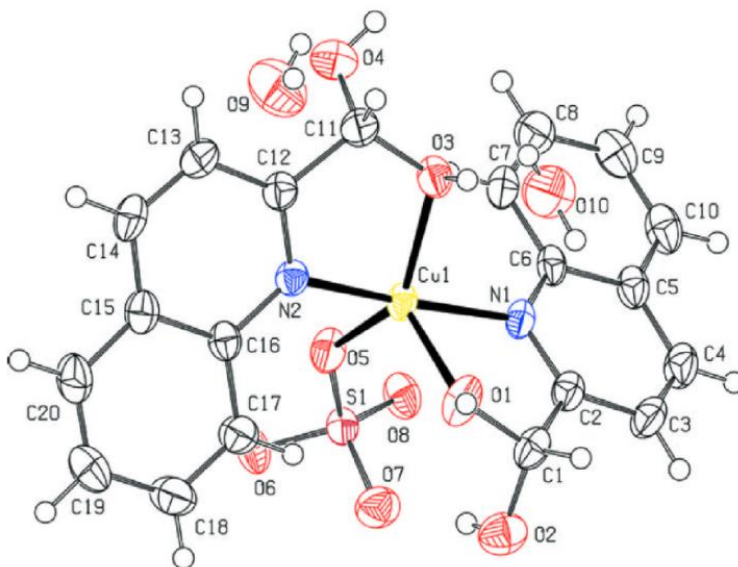
واکنش ۱-۹: هیدراته شدن گروه کربونیل آلدهید یا کتون [۱۲].

اگر چه دی-آل‌ها ناپایدارند اما گزارش‌های ساختاری فراوانی از آن‌ها به صورت آزاد یا کمپلکس ارائه شده است. از آن میان تنها در دو ترکیب، دی-آل در موقعیت اُرتو نیتروژن پیریدین وجود دارد. یکی از آن‌ها ۲-(دی‌هیدروکسی متیل) پیریدینیوم کلرید می‌باشد که در سال ۲۰۱۰ گزارش شده است و ساختار آن در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۱۳].



شکل ۱-۱: ساختار مولکولی ۲-(دی‌هیدروکسی متیل) پیریدینیوم کلرید [۱۳].

گزارش دیگر، کمپلکسی از لیگاند ۲- (دی هیدروکسی متیل) کینولین و نمک سولفات مس می‌باشد که ساختار یون مس در این کمپلکس دو هرمی مثلثی انحراف یافته است (شکل ۱-۲) و اکسیژن‌های دی-آل بدون پر کردن ظرفیتی از یون مس (+۲)، تنها به این یون کوئوردینه شده‌اند و به همراه یکی از اکسیژن‌های یون سولفات موقعیت‌های استوایی را اشغال نموده‌اند. همچنین نیتروژن‌های پیریدینی لیگاندها نیز در موقعیت محوری قرار گرفته‌اند [۱۴].



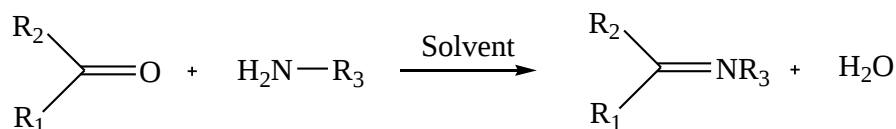
شکل ۱-۲: ساختار مولکولی کمپلکس $[Cu(SO_4)(C_{10}H_9NO_2)_2] \cdot 2H_2O$ [۱۴].

۱-۷ ایمین‌ها

ایمین‌ها^۸ به عنوان ترکیب‌های چند منظوره مشهورند چرا که در واکنش افزایشی هسته دوستی با واکنشگرهای آلی فلزی، در واکنش‌های حلقه زایی شرکت می‌کنند و علاوه بر آن دارای کاربردهای درمانی مانند مهارکننده‌ی لیپوکسیژناز، ضد التهاب و ضد سرطان می‌باشند [۱۵].

⁸ Imines

ایمین‌ها از واکنش بین آمین‌ها و ترکیب‌های کربونیل‌دار در حلال‌هایی همچون متانول، اتانول، دی‌کلرومتان، کلروفرم تهیه می‌شوند (واکنش ۱-۱۰). البته امکان تشکیل ایمین‌ها تا حد زیادی به میزان حذف آب، در این واکنش، وابسته می‌باشد [۱۵].



واکنش ۱-۱۰: واکنش کلی تهیه‌ی ایمین‌ها [۱۵].

از میان ایمین‌ها، ترکیب‌های دارای پیوند دی سولفید (شکل ۳-۱) در سیستم‌های شیمیایی از دیدگاه عملی و تئوری به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۶-۲۲].

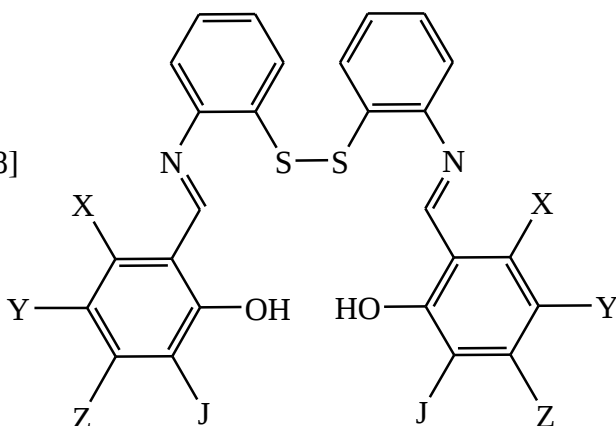
1) X=H , Y=H , Z=H , J=H [17,18,19]

2) X=H , Y=H , Z=H , J=OCH₃ [17,18]

3) X=H , Y=OCH₃ , Z=H , J=H [16]

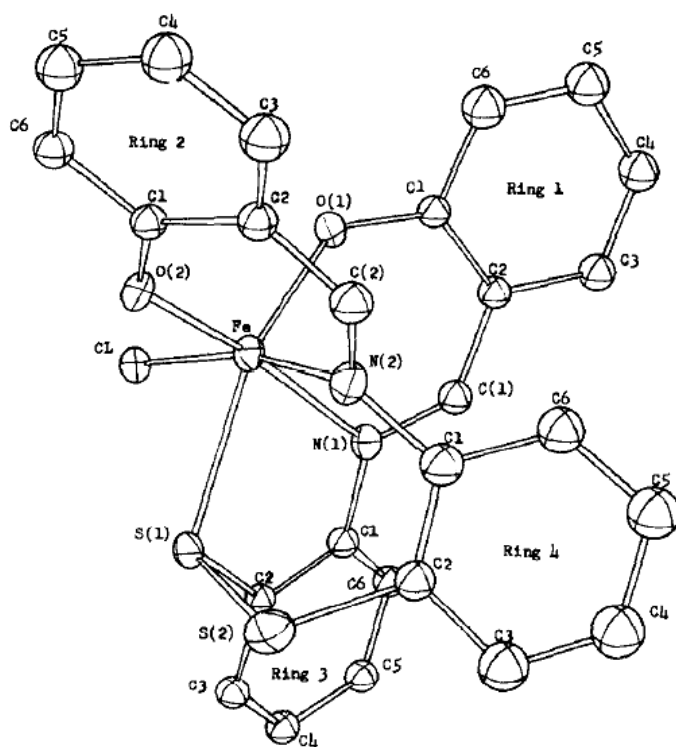
4) X=H , Y=Cl , Z=H , J=H [20,21]

5) X=H , Y=tBu , Z=H , J=tBu [22]

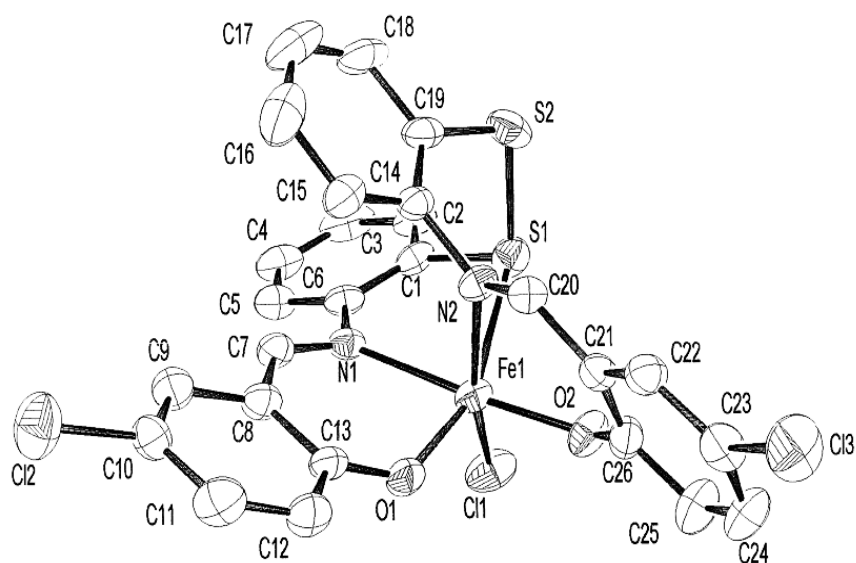


شکل ۳-۱: نمونه‌هایی از ایمین‌های دارای پیوند دی سولفید [۱۶-۲۲].

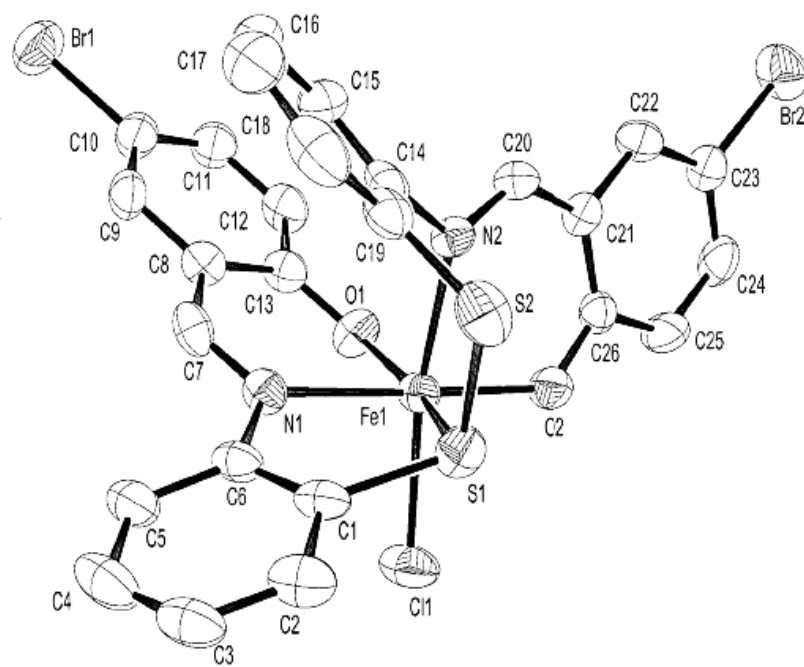
ترکیب‌های نادری از ایمین‌های دی سولفیدی وجود دارند که از طریق اتم سولفور خود به یون فلزی کوئوردینه شده باشند. چهار تا از این ترکیب‌ها، ساختارهای مونومری از آهن شش کوئوردینه به شکل هشت وجهی انحراف یافته هستند (شکل ۴-۱ تا ۷-۱). در این کمپلکس‌ها، اتم‌های اکسیژن و سولفور لیگاند ایمینی-دی سولفیدی N,N' -{۱،۱'-دی تیو بیس(فنیلن)} بیس (سالیسیلیدن ایمین) به موقعیت‌های محوری اتم آهن کوئوردینه شده‌اند. تفاوت این ترکیب‌ها تنها در استخلاف‌های لیگاند ایمینی-دی سولفیدی است، که در موقعیت اُرتو و پارای اکسیژن‌های فنولی، اتم‌های هیدروژن، کلر، برم یا ترشیو بوتیل قرار گرفته است [۲۲-۲۵].



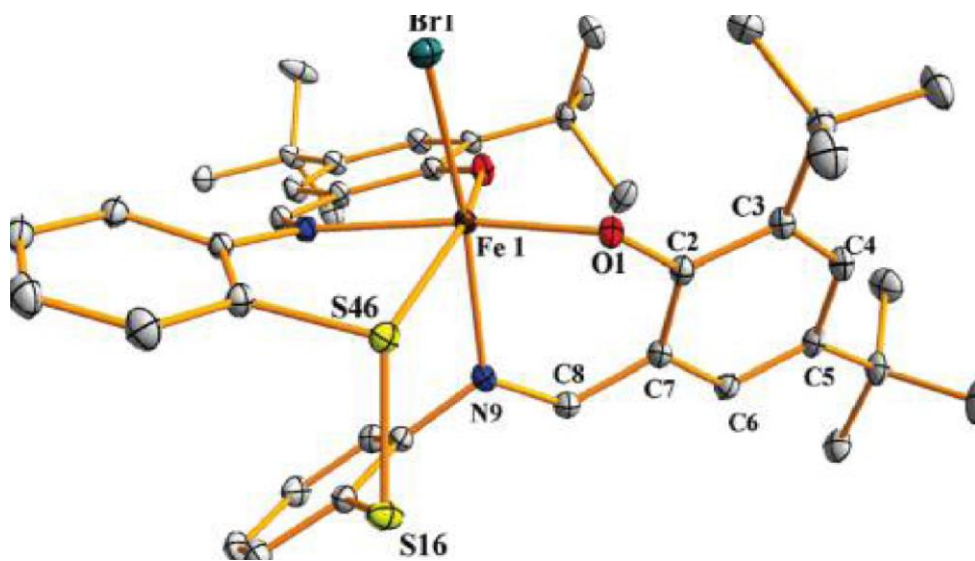
شکل ۴-۱: ساختار ترکیب $[Fe(C_{26}H_{18}N_2O_2S_2)Cl]$ [۲۳].



شکل ۱-۵: ساختار ترکیب $[\text{Fe}(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2)\text{Cl}]$ [۲۴].

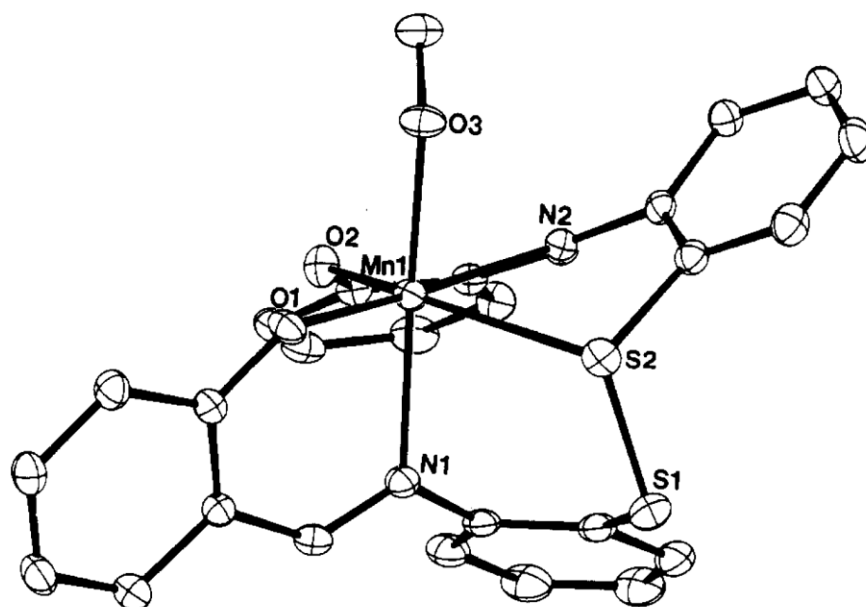


شکل ۱-۶: ساختار ترکیب $[\text{Fe}(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Br}_2)\text{Cl}]$ [۲۵].

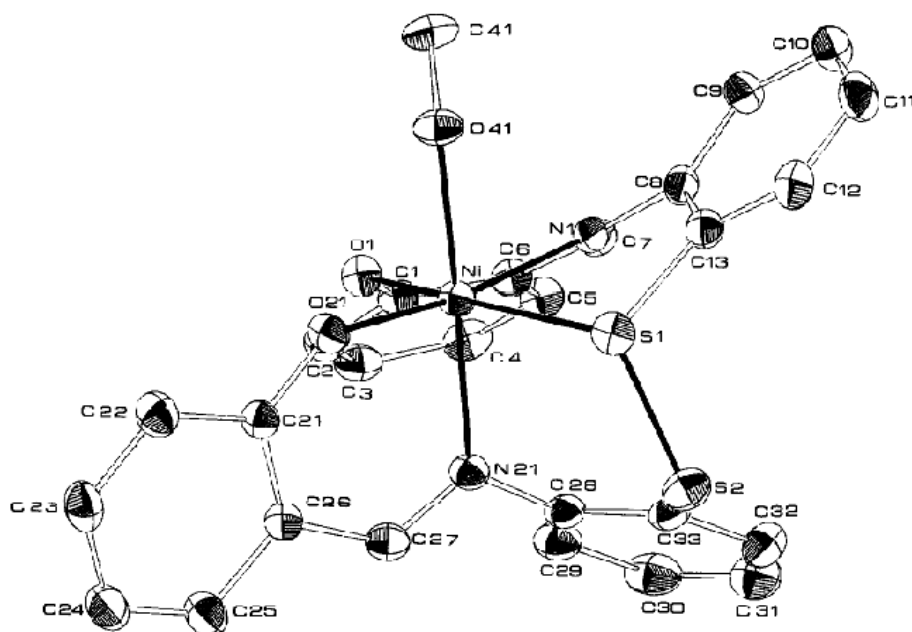


شکل ۷-۱: ساختار ترکیب $[\text{Fe}(\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2)\text{Br}]$ [۲۲].

دو ترکیب مونومر دیگر نیز از منگنز و نیکل با ساختار شش کوئوردینه گزارش شده است (شکل‌های ۸-۱ و ۹-۱). دو اتم اکسیژن، دو اتم نیتروژن و یک اتم سولفور از لیگاند دی سولفید به یون منگنز یا نیکل کوئوردینه شده‌اند. در این ساختارهای هشت وجهی انحراف یافته، یکی از نیتروژن‌های لیگاند به همراه اکسیژن متانول موقعیت‌های محوری فلز را اشغال کرده‌اند [۲۶، ۲۷].

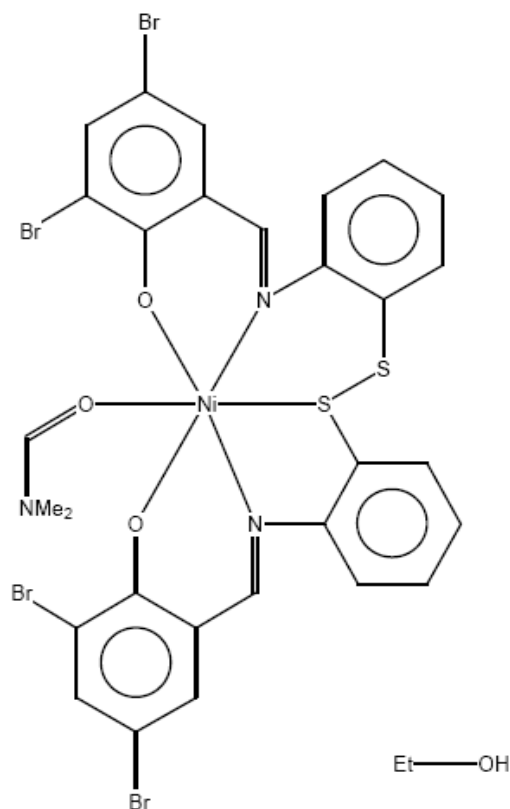


شکل ۸-۱: ساختار ترکیب $[C_{27}H_{22}N_2O_3S_2Mn].CH_3OH$ [۲۶].



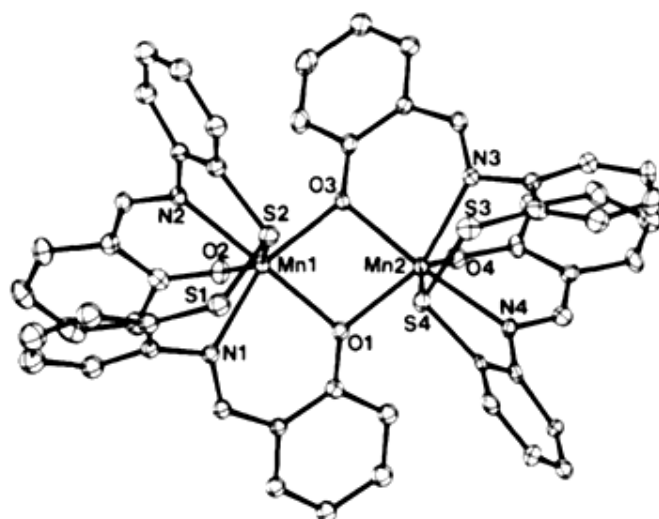
شکل ۹-۱: ساختار ترکیب $[C_{27}H_{22}N_2O_3S_2Ni].CH_3OH$ [۲۷].

آخرین ترکیب مونومر، کمپلکسی از نیکل با لیگاند دی سولفید دارای استخلاف‌های برم در موقعیت‌های ارتو و پارای اکسیژن فنلی است (شکل ۱-۱۰). ساختار این کمپلکس نیز کاملاً مشابه ترکیب نیکل قبلی است و تنها به جای اکسیژن متانول، اکسیژن N,N-دی متیل فرم آمید به نیکل کوئوردینه شده است [۲۸].



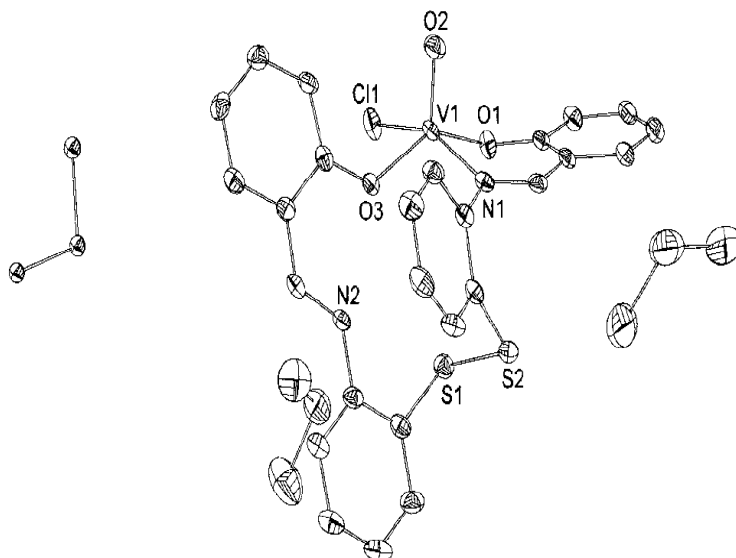
شکل ۱-۱۰: ساختار ترکیب $[\text{Ni}(\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Br}_4\text{O}_2\text{S}_2)(\text{O}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2)].0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [۲۸].

از لیگاند دی سولفید بدون استخلاف کمپلکس دیمری از منگنز با ساختار شش کوئوردینه گزارش شده است (شکل ۱-۱۱). یون‌های منگنز به سبب جهت‌گیری خاص لیگاند، ساختار هشت وجهی انحراف یافته دارند و اکسیژن فنلی یکی از لیگاندها میان دو یون منگنز پل شده است [۲۶].



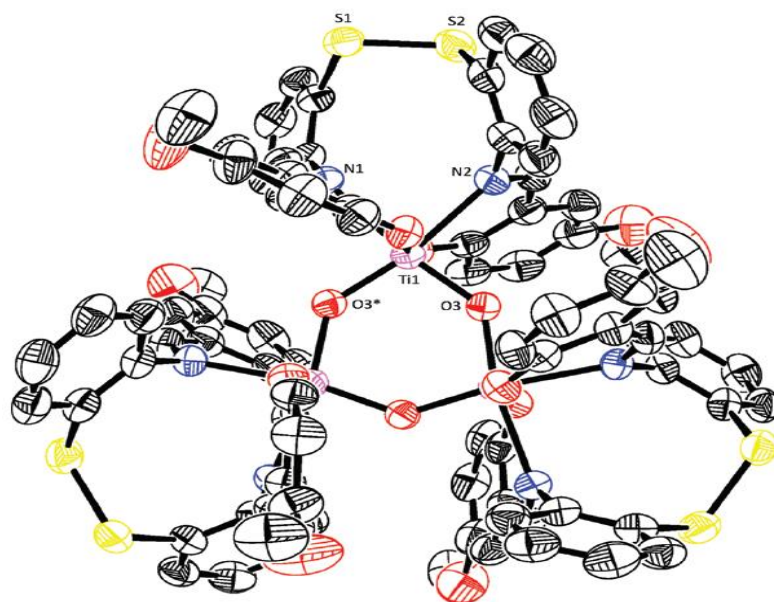
شکل ۱-۱۱: ساختار ترکیب $[C_{52}H_{36}N_4O_4S_4Mn_2] \cdot 2CH_3CN$ [۲۶].

گزارش‌هایی هم از کمپلکس‌های لیگاند دی سولفید با فلزات ابتدای سری واسطه، البته بدون کوئوردینه شدن اتم سولفور، وجود دارد. از آن جمله ترکیبی مونومر، از وانادیوم با ساختار پنج کوئوردینه است (شکل ۱-۱۲) که دو اتم اکسیژن و یک اتم نیتروژن از لیگاند دی سولفید به یون وانادیوم کوئوردینه شده‌اند. در ساختار هرم مربعی این کمپلکس، لیگاند اُکسو موقعیت محوری وانادیوم را اشغال کرده است [۱۷].



شکل ۱-۱۲: ساختار ترکیب $[VO(C_{26}H_{18}Cl_1N_2O_2S_2) \cdot 3CH_2Cl_2]$ [۱۷].

همچنین تریمری نیز از لیگاند دی سولفیدی دارای استخلاف متوکسی در موقعیت پارای اکسیژن فنلی و تیتانیوم با ساختار شش کوئوردینه گزارش شده است (شکل ۱-۱۳) که در آن یون‌های تیتانیوم ساختار هشت وجهی انحراف یافته دارند. در این ترکیب بین هر دو یون تیتانیوم یک پل اکسو وجود دارد [۱۸].



شکل ۱-۱۳: ساختار ترکیب $[C_{84}H_{66}N_6O_{15}S_6Ti_3]$ [۱۸].

۸-۱ آلکواکسیدهای فلزی

آلکواکسیدهای فلزی با فرمول عمومی $[M(OR)_x]_n$ نمایش داده می‌شوند. در این فرمول M نمایانگر فلز با ظرفیت x، R گروه آلکیل یا آریل و n درجه تجمع مولکولی می‌باشد. این ترکیب‌ها را می‌توان مشتق‌هایی از الکل‌ها (ROH)، یا هیدروکسیدهای فلزی $(M(OH)_x)$ دانست [۲۹].

از زمان گزارش نخستین آلکواکسیدهای فلزی در سال ۱۸۴۶، توسط لیبیگ^۹ تا سال ۱۹۵۰، گزارش‌های پراکنده‌ای از شناسایی آلکواکسیدها در دسترس است، که یکی از مهمترین آن‌ها تهیه تری آلکواکسیدهای آلومینیوم بوده است که نخستین بار تریب^{۱۰} و گلاستون^{۱۱} در سال ۱۸۸۱ گزارش نمودند. اما مهمترین گام پژوهشی در شیمی آلکواکسیدهای فلزی را در سال ۱۹۵۰ بردلی^{۱۲} برداشت. کارهای او بخش گسترده‌ای از عناصر جدول تناوبی از گروه سوم تا هشتم و همچنین لانتانیدها و اکتینیدها را پوشش داد. از آن هنگام به بعد پیشرفت‌های سریعی در تهیه و شناسایی این دسته از ترکیب‌ها رخ داد، به گونه‌ای که در طی ۶۰ سال گذشته و به ویژه در دو دهه گذشته، شیمی آلکواکسیدهای بیشتر عناصر به صورت سیستماتیک مورد بررسی و شناسایی قرار گرفته است [۳۰]. دلیل این توجه، کاربردهای گسترده این ترکیب‌ها در نقش پیش‌ماده برای تهیه سرامیک‌های ویژه و اکسیدهای چندتایی و نیز به عنوان کاتالیزور می‌باشد.

ویژگی‌های فیزیکی آلکواکسیدهای فلزی، به اندازه و نوع گروه آلکیل یا آریل، ظرفیت، شعاع یونی، استوکیومتری و عدد کوئوردیناسیون فلز وابسته است. از آنجا که الکترون‌گاتیویته اتم اکسیژن در مقیاس پائولینگ ۳/۵ است، در آلکواکسیدهایی که الکترون‌گاتیویته فلز آن‌ها ۱/۵-۱/۳ باشد، پیوندهای

⁹ Leibig

¹⁰ Tribe

¹¹ Gladston

¹² Bradley

فلز-اکسیژن (M-OR)، می‌بایست تا ۶۵٪ ویژگی یونی داشته باشند. این ویژگی در فلزهای با الکترون‌گاتیویته کمتر (۱/۲ - ۰/۹) به ۸۰٪ نیز می‌رسد. با این حال، بیشتر آلکواکسیدها، توانایی حل شدن و فشار بخار بالایی در حلال‌های آلی دارند و این رفتار نشانگر ویژگی کووالانسی پیوند فلز-اکسیژن می‌باشد. این ویژگی به سبب کاهش قطبیت پیوند با اثر القایی گروه‌های آلکیل یا آریل بر اتم اکسیژن، امکان انجام پیوندهای π برگشتی از اوربیتال‌های p اتم اکسیژن به اوربیتال‌های خالی d فلزات و گرایش آلکواکسیدهای فلزی به الیگومر شدن با ساخت پل‌های آلکواکسو می‌باشد [۳۱]. به این ترتیب در یک گروه، با افزایش اندازه اتمی، تجمع مولکولی افزایش یافته و فشار بخار کاهش می‌یابد. این در حالی است که با شاخه‌دار شدن گروه آلکیل، اثر القایی و ازدحام فضایی افزایش یافته و این پدیده سبب پایداری گرمایی، کاهش تجمع مولکولی و به دنبال آن افزایش فشار بخار می‌گردد که خالص سازی آلکواکسیدها را با تقطیر ساده‌تر می‌نماید [۳۲].

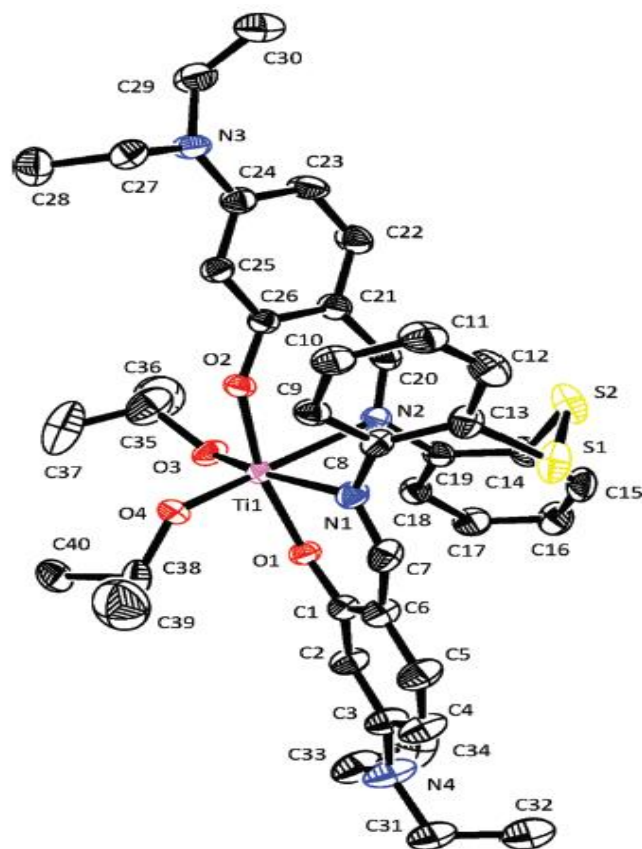
آلکواکسیدهای فلزی به سبب داشتن اتم اکسیژن با الکترون‌گاتیویته بالا و نیز فلزی که دارای اوربیتال‌های خالی با انرژی مناسب است، آماده‌ی حمله نوکلئوفیلی هستند. از سوی دیگر جفت الکترون‌های ناپیوندی اکسیژن آماده‌ی حمله الکتروفیلی نیز می‌باشند. این دو پدیده، آلکواکسیدهای فلزی را در میان ترکیب‌های فلزی-آلی بسیار واکنش‌پذیر می‌سازد بصورتی که به سرعت با رطوبت هوا هیدرولیز می‌شوند.

کاربرد آلکواکسیدهای فلزی به رفتار شیمیایی، فشار بخار و توانایی حل شدن آن‌ها در حلال‌های گوناگون بستگی دارد. این ترکیب‌ها کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های گوناگون همچون کاتالیزگر در واکنش‌های آلی و پیش‌ماده برای تهیه لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی و سرامیک‌ها دارند [۳۳-۳۶].

۹-۱ آلکواکسیدهای تیتانیوم

از میان تترا آلکواکسیدهای تیتانیوم، ترکیب تیتانیوم تترا متوکسید جامد بلوری سفید رنگ است و بقیه آن‌ها مایعات بی رنگ یا زرد رنگ با نقطه جوش بالا می باشند. آلکواکسیدهای سبک تر نسبت به گونه های سنگین تر آن، واکنش پذیری بیشتری نسبت به رطوبت هوا دارند و زودتر آبکافت می شوند. آبکافت آلکواکسیدهای تیتانیوم با فرآیند سل-ژل و یا پیرولیز آن‌ها منجر به تهیه ی تیتانیوم دی اکسید می گردد.

بیشتر آلکواکسیدهای تیتانیوم فشار بخار بالایی دارند و به سادگی تقطیر می شوند. گرایش برای رسیدن به عدد کوئوردیناسیون شش و ساختار هشت وجهی در آلکواکسیدهای تیتانیم بسیار دیده شده است [۳۷]. یکی از آنها ساختار تنها کمپلکس آلکواکسیدی گزارش شده از تیتانیوم با لیگاند ایمینی-دی سولفیدی است (شکل ۱-۱۴) که در این ترکیب یون تیتانیوم شش کوئوردینه بوده و ساختار هشت وجهی انحراف یافته دارد به شکلی که دو اتم اکسیژن و دو اتم نیتروژن از لیگاند دی سولفید به هر یون تیتانیوم متصل شده اند و همچنین دو گروه ایزوپروپوکسی بر روی یون تیتانیوم باقی مانده است [۱۸].



شکل ۱۴-۱: ساختار ترکیب $[C_{40}H_{50}N_4O_4S_2Ti]$ [۱۸].

تعیین ساختار آلکواکسیدهای فلزی به سبب گشودن دریچه‌ای به شناخت بیشتر ویژگی‌های آن‌ها، همواره مورد توجه بوده است. در این راه، بکارگیری لیگاندهای کی لیت کننده‌ی مناسب، پایداری آلکواکسیدهای فلزی در برابر هیدرولیز را افزایش می‌دهد و افزون بر آن تهیه‌ی تک بلور از کمپلکس‌های بدست آمده نیز آسان‌تر می‌گردد. از این رو در این پروژه تلاش گردید تا برخی از آلکواکسیدهای فلزی به ویژه آلکواکسیدهای تیتانیوم تهیه شوند و با تشکیل کمپلکس‌های بلوری با لیگاندهای کینولینی و ایمینی-دی سولفیدی، ساختارشان شناسایی گردد.

فصل دوم

بخش تجربی

۲ بخش تجربی

۱-۲ دستگاه‌ها

طیف‌های IR به وسیله دستگاه Shimadzu IR470 با قرص KBr تهیه گردیدند و نقطه ذوب ترکیب‌ها با دستگاه Electrothermal 9100 اندازه‌گیری شد. برای تهیه طیف‌های ^1H NMR از دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته مدل Bruker DRX-300 MHz کمک گرفته شد. از دستگاه Heidolph pH meter برای کنترل pH محلول‌ها استفاده شد. از دستگاه Heidolph Rotary Evaporator برای خارج کردن حلال‌ها استفاده شد. همچنین برای آنالیز تک بلور، دستگاه‌های پراش پرتو X مدل STOE II IPDS 2T یا Bruker-Nonius $\times 8$ Apex II CCD area detector بکار گرفته شد.

۲-۲ مواد اولیه

فسفر (V) اکسید، بنزوفنون، سدیم، ۲-آمینو تیوفنول، سالیسیل آلدهید، ۸-هیدروکسی-۲-متیل کوئینولین، سلنیم دی اکسید، بنزیل کلرید، سدیم بی‌کربنات، اسید کلریدریک غلیظ و نیز حلال‌ها همچون تولوئن، اتانول، متانول، ایزوپروپانول، n-هگزان، تترا هیدروفوران، کلروفرم، دی‌کلرومتان، ۱ و ۴-دی اکسان از شرکت مرک خریداری گردید. تیتانیم ایزوپروپوکسید از شرکت فلوکا خریداری گردیدند و پس از تقطیر در فشار کاهش‌یافته جهت تهیه کمپلکس‌ها به کار رفت.

۲-۳ خشک کردن حلال‌ها و گازها

با توجه به واکنش پذیری بالای آلكواكسیدهای فلزی با بخار آب و هیدرولیز شدن سریع آن‌ها، حلال‌ها پیش از هر بار بکار گیری با روش‌های گزارش شده در منابع [۳۸] خشک گردیدند.

برای خشک کردن حلال‌های هیدروکربنی (بنزن، تولوئن، اتر، n-هگزان و تتراهیدروفوران)، تکه‌های سدیم فلزی به همراه بنزوفنون در حلال رفلاکس گردید تا رنگ آبی یا سبز که نشانه خشک بودن حلال است، پدیدار شود. پس از آن، حلال تقطیر و جمع آوری شد.

برای خشک کردن حلال‌های کلردار (كلروفرم و دی‌كلرومتان)، P_2O_5 به همراه حلال یک ساعت رفلاکس شد. سپس حلال خشک، تقطیر و جمع آوری گردید. خشک بودن این حلال‌ها، با محلولی از آلومینیوم ایزوپروپواکسید در تولوئن بررسی شد.

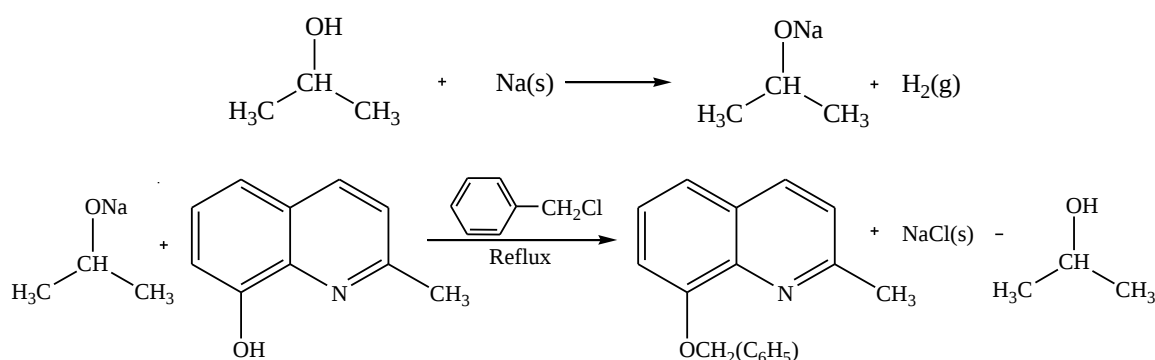
متانول با رفلاکس به همراه منیزیم و ید خشک شد. برای خشک کردن اتانول و ایزوپروپانول نیز پس از چند روز نگهداری بر روی مولکولارسیو^{۱۳} به آن‌ها آهک زنده (CaO) افزوده شد و چند روز دیگر نگهداری گردید. در پایان به آن‌ها تکه‌های سدیم فلزی اضافه شد و پس از کامل شدن واکنش، الكل خشک تقطیر و جمع آوری شد. همچنین گاز ازت، با عبور از ستونی به طول ۶۰ cm و قطر ۲ cm پر شده با سیلیکاژل خشک شد.

¹³ Molecular sieve

۴-۲ تهیه‌ی نمک ۸-هیدروکسی-۲-متیل-۸-بنزیل اُکسی کینولین (کینولینیوم

کلرید^{۱۴}

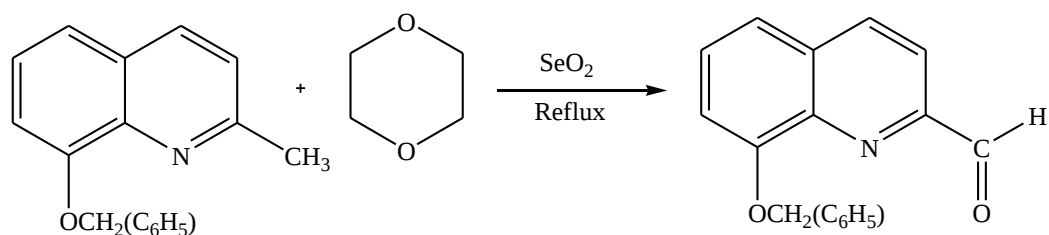
۱/۰۳ گرم (۴۴/۸ میلی‌مول) سدیم در ۵۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول خشک، حل شد و بعد به آن، ۵ گرم (۳۱/۴ میلی‌مول) ۸-هیدروکسی-۲-متیل کینولین، اضافه و ۱ ساعت رفلاکس شد و محلول شفاف زرد رنگی بدست آمد. سپس ۴ میلی‌لیتر (۳۴/۸ میلی‌مول) بنزیل کلرید قطره قطره به این محلول افزوده و ۵ ساعت در دمای ۹۰°C رفلاکس شد. پس از سرد شدن محلول در دمای محیط، رسوب سدیم کلرید تشکیل و صاف گردید. محلول زیر صافی، در فشار کاهش یافته تبخیر و مایع ویسکوز باقی مانده با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مخلوط گردید و رسوب ۲-متیل-۸-بنزیل اُکسی کینولین، دو بار با ایزوپروپانول خشک، شستشو داده شد. بازده رسوب بدست آمده (۶/۲ گرم) ۷۹/۱۹٪ می‌باشد که در دمای ۹۰°C ذوب می‌شود (واکنش ۱-۲).



واکنش ۱-۲: واکنش‌های تهیه‌ی ۲-متیل-۸-بنزیل اُکسی کینولین.

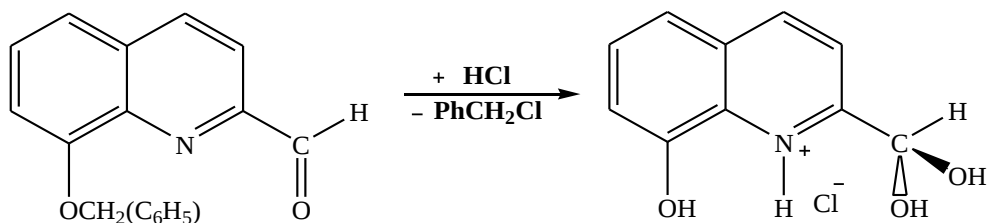
¹⁴ 8-Hydroxy-2-(dihydroxymethyl)quinolinium Chloride

سپس، ۶/۲ گرم (۲۴/۹ میلی‌مول) از رسوب ۲-متیل-۸-بنزیل اُکسی کینولین، در ۲۲ میلی‌لیتر ۴،۱-دی اُکسان خشک، حل شد و این محلول قطره قطره به سوسپانسیون ۳/۷۲ گرم (۳۳/۵ میلی‌مول) سلنیوم دی اُکسید در ۲۲ میلی‌لیتر ۴،۱-دی اُکسان اضافه و به مدت ۵ ساعت در دمای 80°C رفلکس شد. سپس سلنیوم دی اُکسید تخریب شده (سیاه رنگ) صاف گردید و حلال در فشار کاهش یافته خارج شد و باقی مانده، ۳ بار با n-هگزان داغ (هر بار ۷۰ میلی‌لیتر) شستشو داده شد. تمام n-هگزان خارج گردید و با خشک کردن جامد زرد رنگ باقی‌مانده، رسوب ۸-بنزیل اُکسی کینولین-۲-کاربالدهید بدست آمد. بازده رسوب بدست آمده (۵/۱۵ گرم) ۷۸/۵٪ می‌باشد که در دمای 93°C ذوب می‌شود (واکنش ۲-۲).



واکنش ۲-۲: واکنش تهیه‌ی ۸-بنزیل اُکسی کینولین-۲-کاربالدهید.

به ۵/۱۵ گرم (۱۹/۵ میلی‌مول) ۸-بنزیل اُکسی کینولین-۲-کاربالدهید ۵۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید غلیظ افزوده گردید تا محلول شفاف زرد-نارنجی رنگی بدست آمد و بعد از چند روز بلور نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید تشکیل شد. بازده بلور بدست آمده (۱/۵۲ گرم) ۳۴/۱۶٪ می‌باشد (واکنش ۳-۲).



واکنش ۲-۳: واکنش تهیه‌ی ۸-هیدروکسی-۲-دی-هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید.

داده‌های طیف نگاری:

این ترکیب با تکنیک‌های اسپکتروسکوپی IR و ^1H NMR شناسایی شد.

داده‌های طیف IR (شکل ۳-۱) (KBr , cm^{-1}): (N-H) ۳۳۱۱، ۳۰۵۵ و ۳۱۹۵ (O-H فنولی و دی-آلی)، ۲۹۰۸ (C-H آروماتیک)، ۱۴۵۰ و ۱۵۳۷ (C=C و C=N حلقه) و ۱۰۹۲ (C-O فنلی).

داده‌های طیف ^1H NMR (شکل‌های ۲-۳ و ۳-۳) ($\text{DMSO}-d_6$, ppm): (H) ۸/۵۱-۷/۲۱ (آروماتیک، m, 5H, ۱۰/۱۴ (H) آلیفاتیک، s, 1H).

همچنین ساختار بلوری و مولکولی آن در دمای ۲۹۳ کلوین به کمک پراش سنجی پرتو X از تک بلور (شکل ۳-۴) بررسی شد. این ترکیب در سیستم بلوری مونو کلینیک^{۱۵} با ۴ واحد فرمولی و $R1=0.0326$ و $wR2=0.0851$ بلور شده است. ابعاد سلول واحد این بلور به ترتیب $a=11.364 \text{ \AA}$ و $b=13.308 \text{ \AA}$ و $c=6.991 \text{ \AA}$ می‌باشد (جدول ۱-۲).

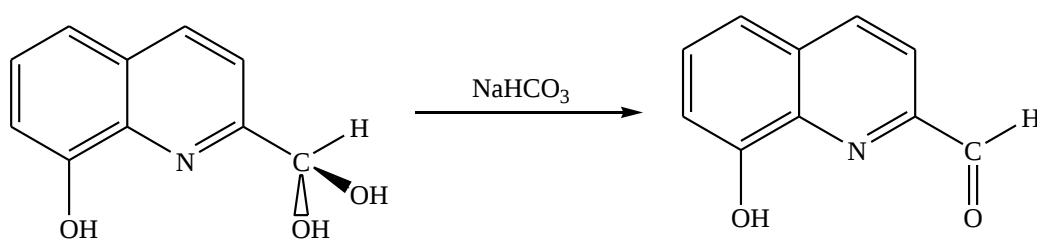
¹⁵ Monoclinic

جدول ۲-۱: داده‌های بلورشناسی نمک ۸-هیدروکسی-۲-دی‌هیدروکسی متیل) کینولینوم کلرید.

Empirical Formula	C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₃
Formula Weight (g/mol)	227.62
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal System	Monoclinic
Unit cell dimensions	
a (Å)	11.364
b (Å)	13.308
c (Å)	6.991
α (°)	90
β (°)	106.62
γ (°)	90
Volume (Å ³)	997.9
Z	4
Temperature (K)	293(2)
Calculated Density (Mg/m ³)	1.495
μ (mm ⁻¹)	0.367
F(000)	460
θ Range for data collection (°)	2.43 – 28.12
Index Ranges	$-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 17$, $-9 \leq l \leq 8$
Data/Restraints/Parameters	14405/0/145
(Goodness of fit) GOF on F^2	1.042
Refinement Method	Full-matrix least squares on F^2
Final R indices for 4389 reflection with $[I > 2\sigma(I)]$	R1= 0.0326 , wR2= 0.0851

۵-۲ تهیه‌ی ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید

با خنثی شدن نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید، آلدئید بدست می‌آید. به همین منظور ۲ گرم (۸/۸ میلی‌مول) از نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل گردید که pH این محلول برابر با ۲ بود. با استفاده از محلول اشباع سدیم بی‌کربنات در آب مقطر، pH محلول از ۲ به ۷ رسانده شد. در حین اضافه شدن سدیم بی‌کربنات، رنگ محلول از زرد-سبز به نارنجی تغییر نمود و در پایان رسوبی در محلول پدیدار گشت که همان آلدئید بود. سپس، برای خارج کردن رسوب آلدئید، محلول آبی به همراه رسوب‌ها به قیف جداکننده منتقل شد و در دو مرحله به ترتیب با ۴۰ و ۳۰ میلی‌لیتر کلروفرم استخراج گردید و سپس فاز آلی در دمای 1°C قرار داده شد. بعد از ۲ روز بلورهای خوشه‌ای ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید تشکیل گردید. بازه این واکنش ۹۴٪ می‌باشد و در دمای $97-98^{\circ}\text{C}$ ذوب می‌شود (واکنش ۲-۴).



واکنش ۲-۴: واکنش تهیه‌ی ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید.

داده‌های طیف نگاری:

این ترکیب با تکنیک‌های اسپکتروسکوپی IR و ^1H NMR شناسایی شد.

داده‌های طیف IR (شکل ۱۱-۳) (KBr , cm^{-1}): ۳۴۰۰ (O-H فنولی)، ۲۸۵۰ تا ۲۹۰۸ (C-H آروماتیک)،

۱۷۰۵ (C=O آلدهیدی)، ۱۴۶۰ و ۱۵۰۵ (C=C و C=N حلقه) و ۱۰۹۰ (C-O فنلی).

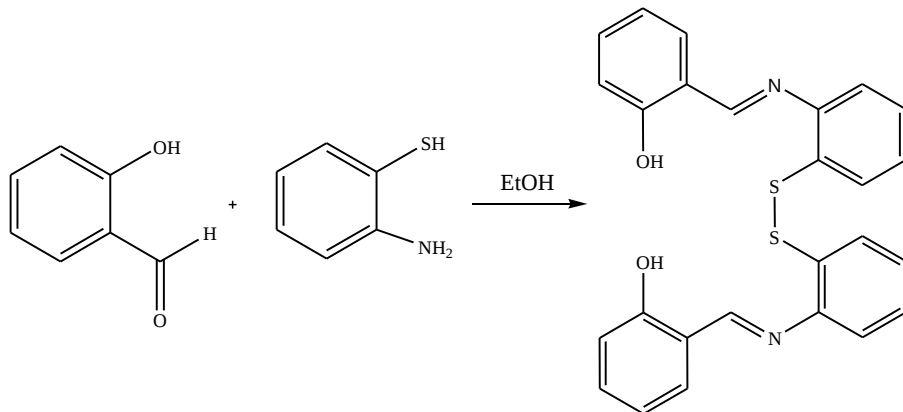
داده‌های طیف ^1H NMR (شکل‌های ۱۲-۳ و ۱۳-۳) (CDCl_3 , ppm): ۸/۳۵-۷/۲۸

(H آروماتیک، 5H, m, ۸/۱۷, (H فنولی، 1H, s, ۱۰/۲۳ و (H آلدهیدی، 1H, s).

۶-۲ تهیه ی لیگاند N,N'-{۱,۱'-دی تیو بیس(فنیلن)} بیس (سالیسیلیدن ایمین)

ایمین)^{۱۶}

۱/۹۵ گرم (۱۵/۶ میلی مول) ۲-آمینو تیوفنول در ۲۰ میلی لیتر اتانول حل گردید و ۱/۹ میلی لیتر (۱۸/۲ میلی مول) سالیسیل آلدهید هنگام هم خوردن، به آن افزوده شد (واکنش ۲-۵). پس از ۱۰ دقیقه رفلکس، رسوب زرد رنگی تشکیل و بلافاصله دوباره حل شد و رفلکس تا ۵ ساعت ادامه یافت. سپس در فشار کاهش یافته، حلال آن خارج گردید و جامد زرد رنگی باقی ماند. سپس ۱۵ میلی لیتر کلروفرم به آن افزوده و حل گردید. پس از یک روز در دمای ۱°C- بلورهای بلوکی زرد رنگ و شفاف با دمای ذوب ۱۷۳ °C بدست آمد که برای تهیه کمپلکس های فلزی بکار گرفته شد.



واکنش ۲-۵: واکنش تهیه لیگاند N,N'-{۱,۱'-دی تیو بیس(فنیلن)} بیس (سالیسیلیدن ایمین).

¹⁶ N,N'-{1,1'-dithiobis(phenylene)}bis(salicylideneimine)

داده‌های طیف نگاری:

این ترکیب با تکنیک‌های اسپکتروسکوپی IR و ^1H NMR شناسایی شد.

داده‌های طیف IR (شکل ۳-۱۴) (KBr , cm^{-1}): ۳۴۵۵ (O-H فنولی)، ۳۰۵۰ (C-H آروماتیک)، ۱۶۰۸

(C=N)، ۱۵۶۰ (C=C)، ۱۱۵۰ (C-O فنلی)، ۱۰۲۸ (C-N)، ۷۵۵ (C-S) و ۴۷۳ (S-S).

داده‌های طیف ^1H NMR (شکل ۳-۱۵، شکل ۱ پیوست) (CDCl_3 , ppm): ۷/۶۹-۶/۹۶ (m, Aromatic H)

(8H, ۸/۶۵ (2H, s, N=CH) و ۱۲/۷۵ (2H, s, ph-OH).

همچنین ساختار بلوری و مولکولی آن در دمای ۲۹۸ کلوین به کمک پراش سنجی پرتو X از تک بلور

(شکل ۳-۱۶) بررسی شد. این ترکیب در سیستم بلوری تری کلینیک^{۱۷} با گروه فضایی $P\bar{1}$ و ۴ واحد

فرمولی با $R1=0.0559$ و $wR2=0.1062$ بلور شده است. ابعاد سلول واحد این بلور به ترتیب

$a=12.1416(5)$ Å، $b=12.3797(5)$ Å و $c=16.7974(7)$ Å می‌باشد (جدول ۲-۲).

¹⁷ Triclinic

جدول ۲-۲: داده‌های بلورشناسی N,N'-{۱,۱'-دی تیو بیس(فنیلن)} بیس (سالیسیلیدن ایمین).

Empirical Formula	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂
Formula Weight (g/mol)	456.58
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal System	Triclinic
Space Group	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions	
a (Å)	12.1416(5)
b (Å)	12.3797(5)
c (Å)	16.7974(7)
α (°)	109.490(3)
β (°)	110.664(3)
γ (°)	89.874(3)
Volume (Å ³)	2211.13(16)
Z	4
Temperature (K)	298(2)
Calculated Density (Mg/m ³)	1.372
μ (mm ⁻¹)	0.268
F(000)	952
θ Range for data collection (°)	2.35 – 29.17
Index Ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23
Data/Restraints/Parameters	24731/4/593
(Goodness of fit) GOF on F ²	1.077
Refinement Method	Full-matrix least squares on F ²
Final R indices for 4389 reflection with [I > 2σ(I)]	R1= 0.0559 , wR2= 0.1062

۷-۲ تهیه کمپلکس از تیتانیوم ایزوپروپوکسید با لیگاند $N,N'-1,1'-$

دی تیو بیس (فنیلن) {بیس (سالیسیلیدن ایمین)}

۰/۶ میلی لیتر (۲ میلی مول) تیتانیوم ایزوپروپوکسید خالص به همراه ۸ میلی لیتر تولوئن خشک به یک بالن ۵۰ میلی لیتری افزوده شد. سپس ۰/۴۶۲ گرم (۱ میلی مول) لیگاند $N,N'-1,1'-$ دی تیو بیس (فنیلن) {بیس (سالیسیلیدن ایمین)} به همراه ۷ میلی لیتر تولوئن خشک هنگام هم خوردن به آن افزوده شد. پس از حل شدن، محلولی زرد رنگ بدست آمد که یک شبانه روز در اتمسفر نیتروژن هم زده شد. سپس حلال در فشار کاهش یافته خارج گشت و جامد زرد رنگی بجا ماند که در ۱۵ میلی لیتر دی کلرومتان خشک حل گردید. پس از چند ماه بلورهای زرد رنگ در 1°C - بدست آمد که در 250°C تجزیه می شود.

داده‌های طیف نگاری:

این ترکیب با تکنیک‌های اسپکتروسکوپی IR و ^1H NMR شناسایی شد.

داده‌های طیف IR (شکل ۳-۲۸) (KBr , cm^{-1}): ۳۰۵۰ (C-H آروماتیک)، ۲۸۰۰ تا ۲۹۵۰ (C-H آلیفاتیک)، ۱۶۰۲ (C=N)، ۱۵۴۰ (C=C)، ۱۱۴۰ (C-O فنلی)، ۷۵۰ (C-S)، ۶۱۰ و ۷۹۰ (Ti-O و Ti-N).

داده‌های طیف ^1H NMR (شکل ۳-۲۹، شکل ۲ پیوست) (CDCl_3 , ppm): ۷/۸۷-۶/۵۶ (m, Aromatic H), ۸/۶۵ (2H, s, N=CH), ۸ (8H, s, Aromatic H).

همچنین ساختار بلوری و مولکولی آن در دمای ۲۹۸ کلوین به کمک پراش سنجی پرتو X از تک بلور (شکل ۳-۳۰) بررسی شد. این ترکیب در سیستم بلوری هگزاگونال^{۱۸} با گروه فضایی $R\bar{3}$ و ۱۲ واحد فرمولی با $R1=0.705$ و $wR2=0.1260$ بلور شده است. ابعاد سلول واحد این بلور به ترتیب $a=20.8247(9)$ Å، $b=20.8247(9)$ Å و $c=57.522(3)$ Å می‌باشد (جدول ۳-۲).

¹⁸ Hexagonal

جدول ۲-۳: داده‌های بلوری کمپلکس تیتانیوم ایزوپروپوکسید با لیگاند

$N', N - \{1', 1\}$ -دی تیو بیس (فنیلن) {بیس (سالیسیلیدن ایمین)}.

Empirical Formula	$C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3$
Formula Weight (g/mol)	1555.30
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal System	Hexagonal
Space Group	$R\bar{3}$
Unit cell dimensions	
a (Å)	20.8247(9)
b (Å)	20.8247(9)
c (Å)	57.522(3)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	120.00
Crystal Size (mm)	$0.40 \times 0.37 \times 0.32$
Volume (Å ³)	21603.4(18)
Z	12
Temperature (K)	298(2)
Calculated Density (Mg/m ³)	1.435
μ (mm ⁻¹)	0.562
F(000)	9576
θ Range for data collection (°)	1.81 – 29.31
Index Ranges	$-28 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 28, 0 \leq l \leq 78$
Data/Restraints/Parameters	12879/0/613
(Goodness of fit) GOF on F^2	0.887
Refinement Method	Full-matrix least squares on F^2
Final R indices for 4389 reflection with $[I > 2\sigma(I)]$	R1= 0.0705 , wR2= 0.1260

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳ بحث و نتیجه گیری

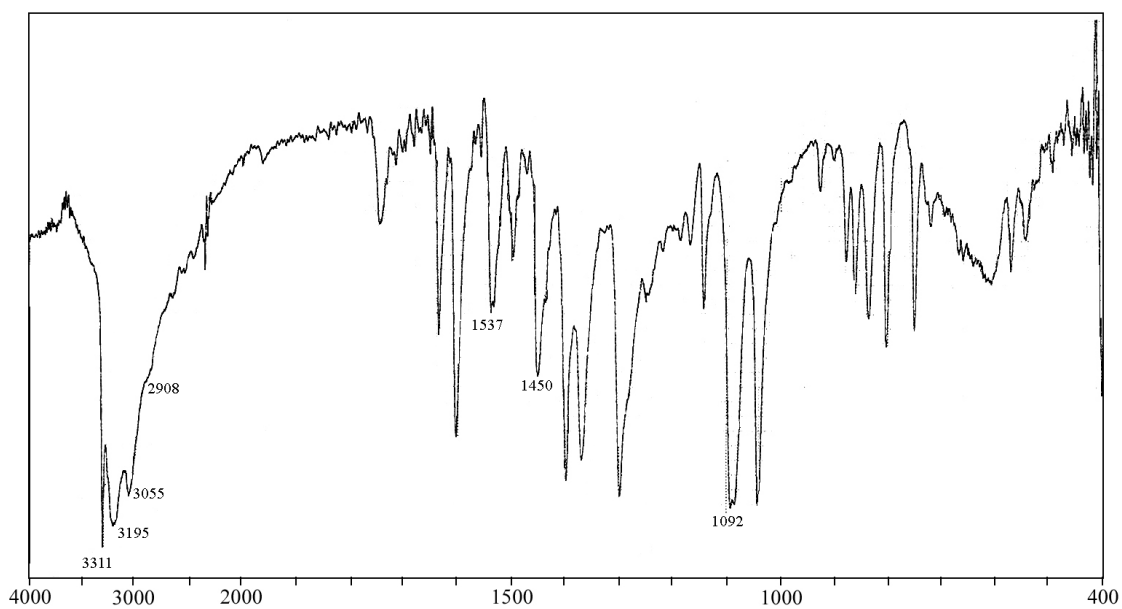
۳-۱ شناسایی نمک ۸-هیدروکسی-۲-دی-هیدروکسی متیل)

کینولینیوم کلرید

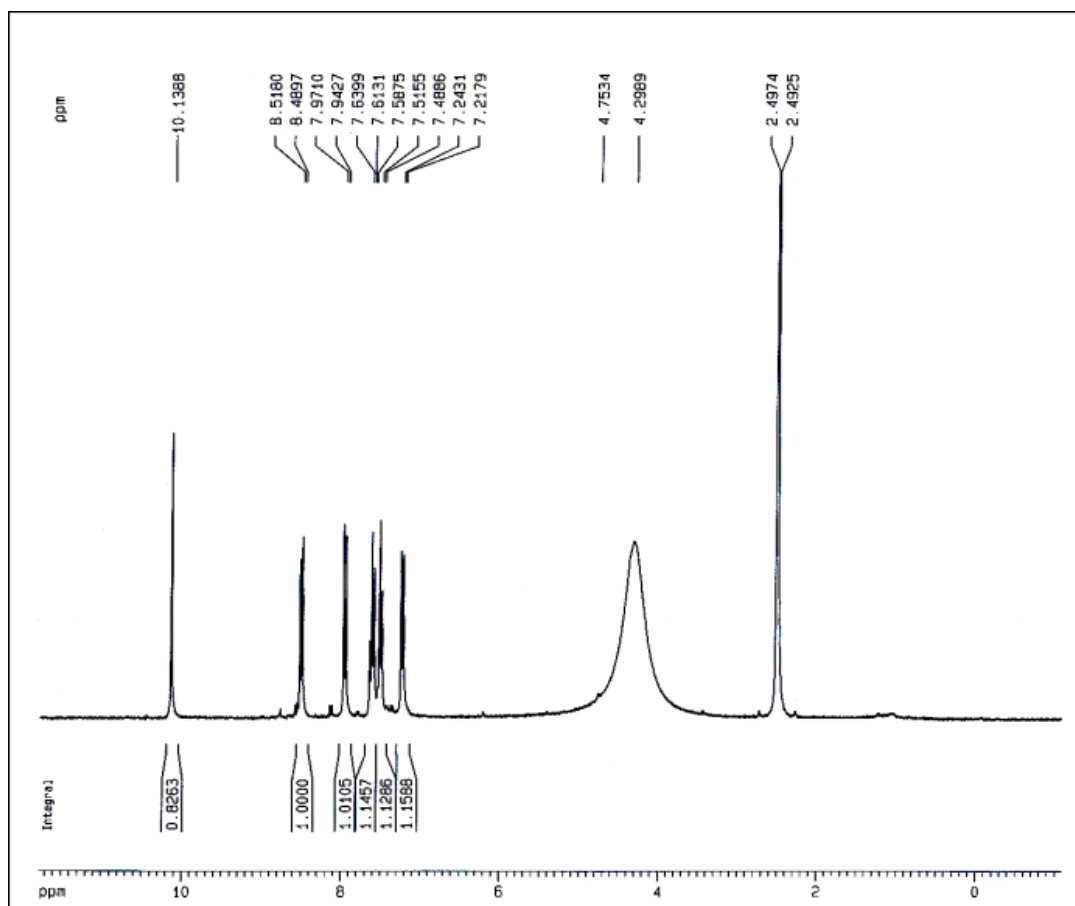
برای شناسایی این ترکیب، که در بخش ۲-۴ شیوه‌ی تهیه‌ی آن آورده شد، از طیف‌های IR و $^1\text{H-NMR}$ در حلال دی متیل سولفواکسید دوتره و همچنین پراش سنجی پرتو X از تک بلور بهره گرفته شد. در طیف IR این ترکیب (شکل ۳-۱)، دیده شدن نوار کششی تیز در 3311 cm^{-1} مربوط به N-H می‌باشد. دو نوار در محدوده 3195 cm^{-1} و 3055 cm^{-1} مربوط به OH های فنولی و دی-آلی هستند. OH های دی-آلی به این دلیل که کاملاً هم ارز می‌باشند یک نوار نشان داده‌اند. ارتعاش‌های کششی C=C و C=N مربوط به حلقه آروماتیک در $1537-1450\text{ cm}^{-1}$ دیده شده‌اند. نوار مربوط به C-O فنولی در 1092 cm^{-1} دیده شد. نوارهای جذبی حرکات کششی C-H آروماتیک در 2908 cm^{-1} نمایان شده‌اند [۳۹].

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۳-۲) نوارهای چندتایی در محدوده $8/51-7/21\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های آروماتیک می‌باشند. نوار یکتایی که در $10/14\text{ ppm}$ مشاهده شد مربوط به پروتون آلیفاتیک است. پروتون‌های دی-آلی، فنولی و متصل به نیتروژن به دلیل جابه‌جایی با پروتون آب دیده نمی‌شوند [۳۹].

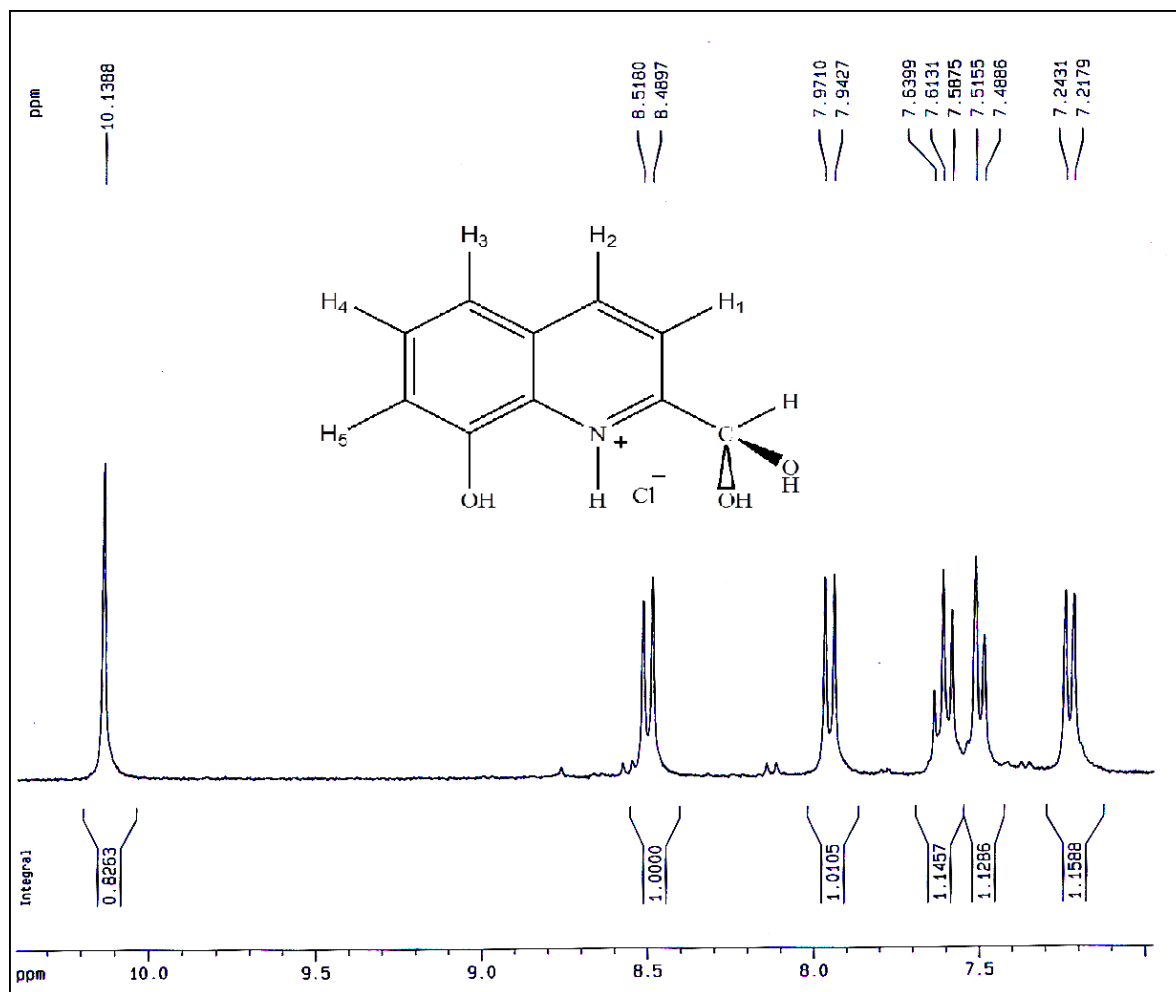
در طیف گسترده‌ی $^1\text{H-NMR}$ (شکل ۳-۳) ۴ نوار دوتایی ظاهر شده در محدوده $7/48, 7/21\text{ ppm}$ و $8/48$ و $7/94$ به ترتیب مربوط به هیدروژن‌های ۱، ۲، ۳ و ۵ می‌باشد و نوار سه‌تایی در $7/61\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن ۴ است.



شکل ۳-۱: طیف IR نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید.



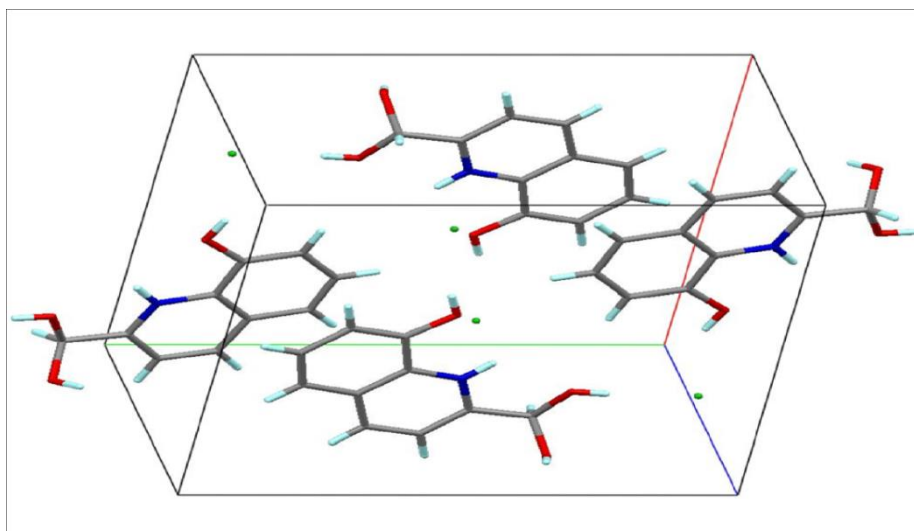
شکل ۳-۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید در حلال DMSO-d_6 .



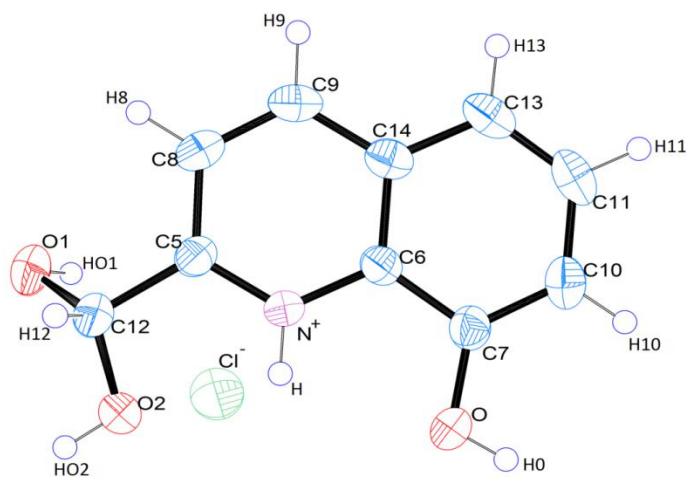
شکل ۳-۳: طیف گسترده‌ی ¹H-NMR نمک ۸-هیدروکسی-۲- (دی هیدروکسی متیل) کینولینوم کلرید در حلال

.DMSO-d₆

از آنجا که اطلاعات ساختاری محدودی از دی-آل‌ها در دسترس است، ساختار بلوری این ترکیب به وسیله‌ی پراش‌سنجی پرتو X بررسی گردید. پراش‌سنجی پرتو X از تک بلور نشان داد که این لیگاند در سیستم بلوری مونوکلینیک با چهار واحد فرمولی بلور شده است (شکل ۳-۴ (a,b)).



(b)



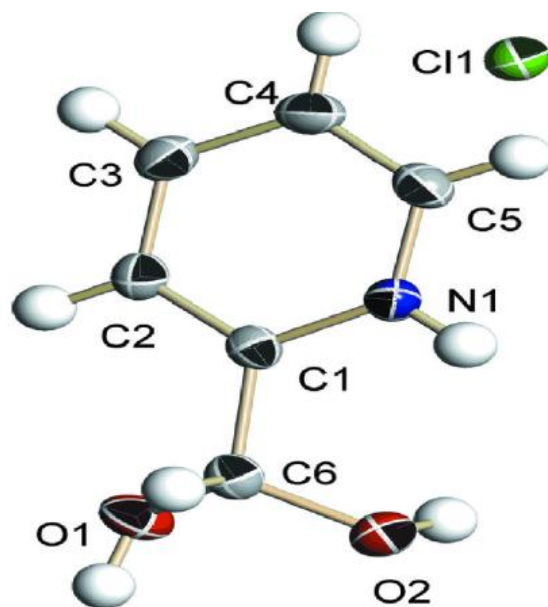
(a)

شکل ۳-۴: ساختار مولکولی (a) و انباشتگی بلوری (b) نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی‌هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید.

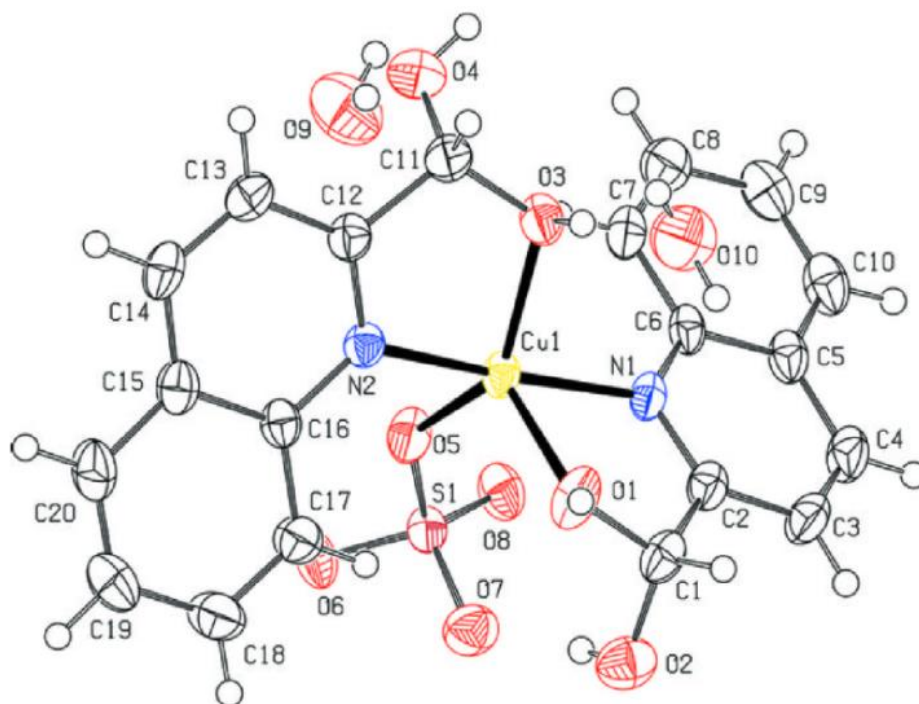
برخی از طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید تهیه شده در جدول ۱-۳ داده شده است که با طول و زاویه‌های مشابه در نمک ۲-(دی هیدروکسی متیل) پیریدینیوم کلرید (شکل ۳-۵) [۱۳] و کمپلکس گزارش شده از مس با دی-آل ۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم (شکل ۳-۶) [۱۴] مقایسه شده است. همانطور که انتظار می‌رود تغییر محسوسی در طول و زاویه‌های پیوندی این دو ترکیب دیده نمی‌شود.

جدول ۱-۳: طول (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید و مقایسه آن‌ها با ساختار نمک دی-آل پیریدینیوم کلرید [۱۳] و کمپلکس گزارش شده با دی-آل ۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم [۱۴].

[C ₁₀ H ₁₀ NO ₃]Cl		[C ₆ H ₈ NO ₂]Cl [۱۳]		[Cu(SO ₄)(C ₁₀ H ₉ NO ₂) ₂].2H ₂ O [۱۴]	
C5-N	۱/۳۲۳	۱/۳۴۸	C1-N1	۱/۳۲۲ ۱/۳۲۰	C2-N1 C12-N2
C6-N	۱/۳۶۴	۱/۳۳۴	C5-N1	۱/۳۷۶ ۱/۳۸۱	C6-N1 C16-N2
O1-C12	۱/۳۹۷	۱/۳۹۵	O1-C6	۱/۴۰۱ ۱/۴۱۵	O1-C1 O3-C11
O2-C12	۱/۳۸۶	۱/۳۸۵	O2-C6	۱/۳۹۴ ۱/۳۷۳	O2-C1 O3-C11
O1-C12-O2	۱۱۳/۵۷	۱۱۳/۸۴	O1-C6-O2	۱۱۰/۸ ۱۱۰/۷	O1-C1-O2 O3-C11-O4
O1-C12-C5	۱۱۰/۲۵	۱۰۶/۹۹	O1-C6-C1	۱۰۹/۴ ۱۱۰/۴	O1-C1-C2 O3-C11-C12
O2-C12-C5	۱۰۷/۰۶	۱۱۲/۵۲	O2-C6-C1	۱۱۰/۶ ۱۰۷/۵	O2-C1-C2 O4-C11-C12

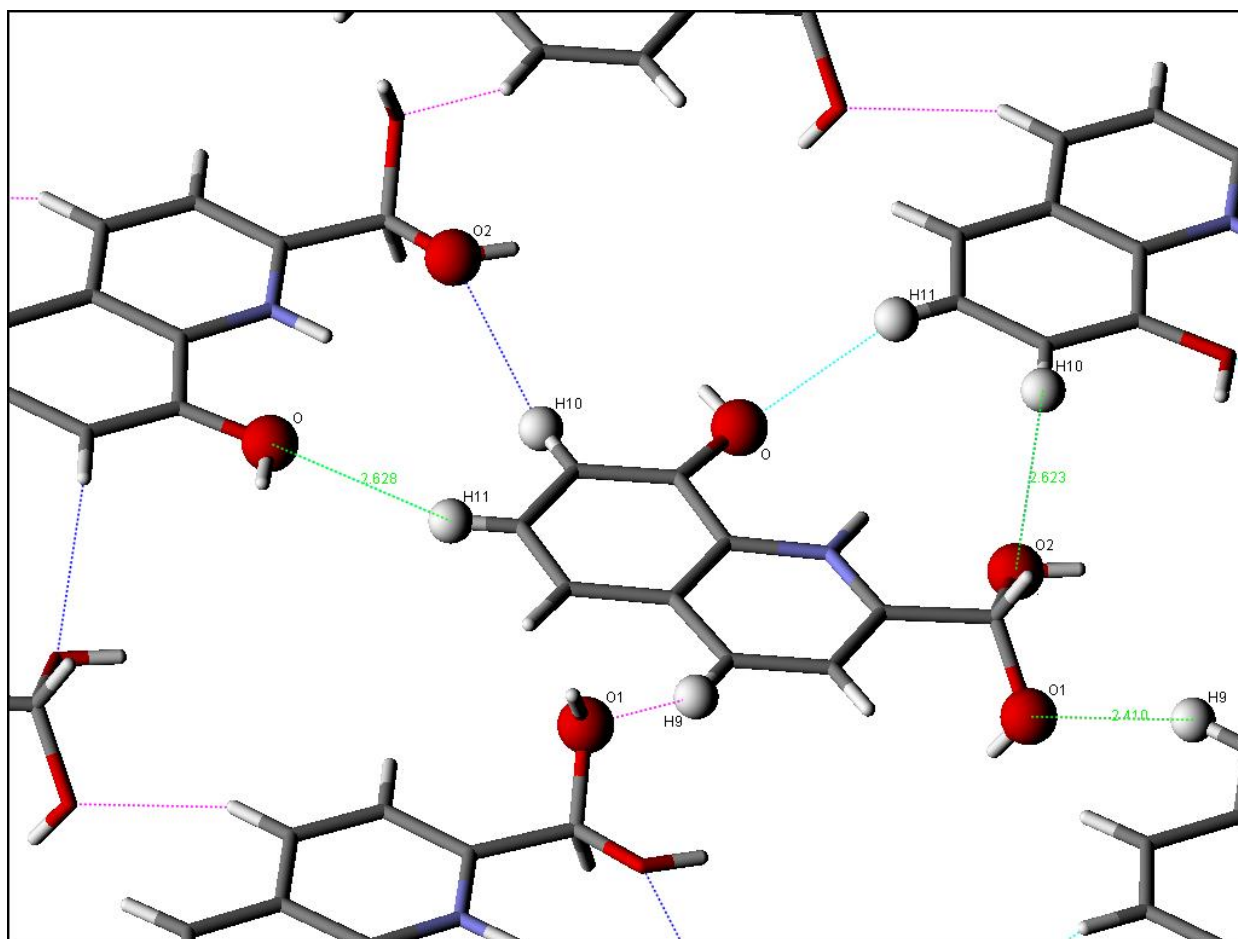


شکل ۳-۵: ساختار مولکولی نمک ۲-(دی هیدروکسی متیل) پیریدینیوم کلرید [۱۳].



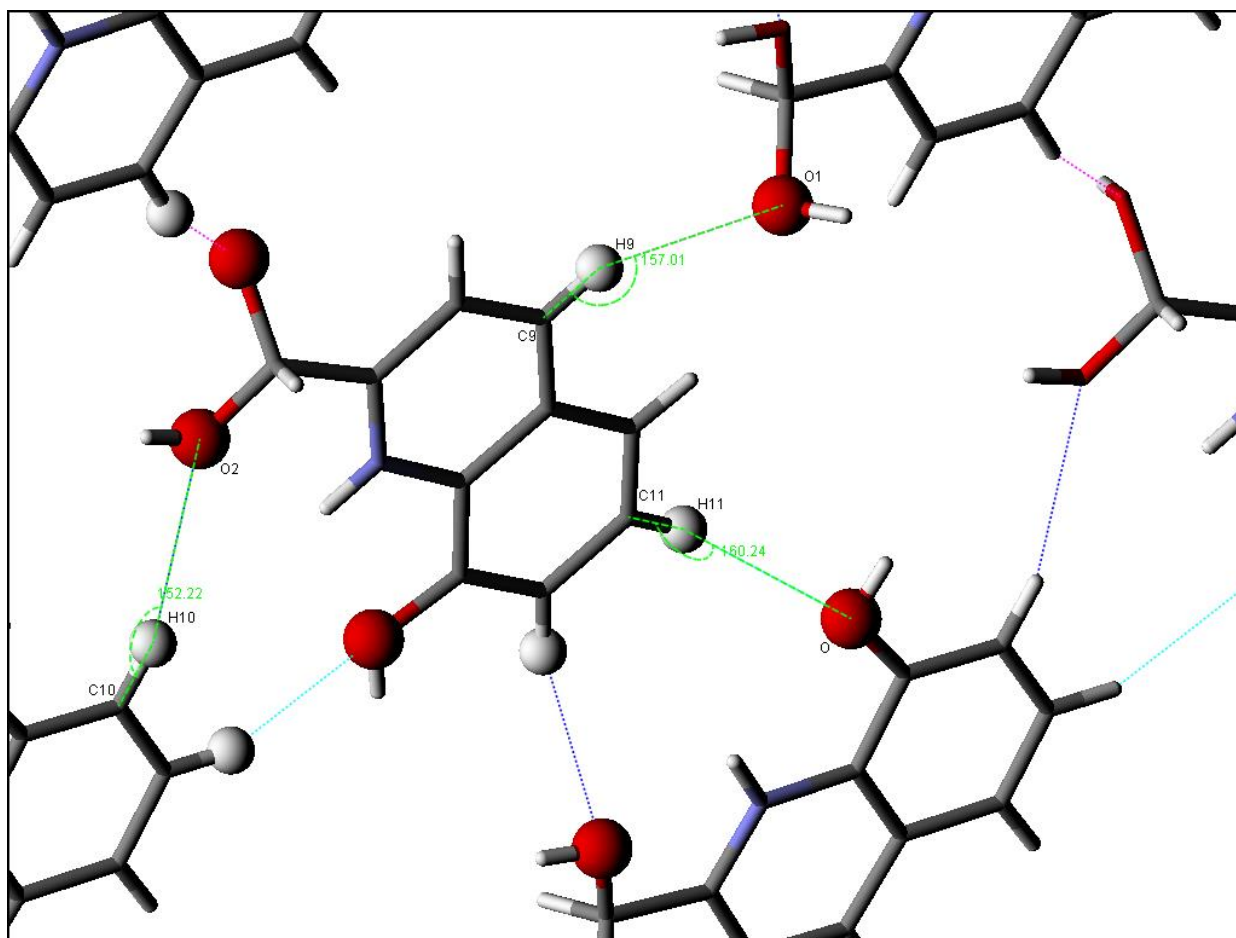
شکل ۳-۶: ساختار مولکولی کمپلکس گزارش شده با ۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم [۱۴].

بررسی برهمکنش‌های بین مولکولی در ساختار بلوری این ترکیب (شکل ۳-۷) نشان می‌دهد اکسیژن فنولی هر مولکول با هیدروژن (H11) مولکول دیگری پیوند هیدروژنی با طول برابر $2.628 \text{ \AA}$ برقرار کرده است. افزون بر این، اکسیژن‌های دی-آلی (O1) و (O2) هر مولکول به ترتیب با هیدروژن‌های (H9) و (H10) پیوند هیدروژنی با طول $2.410 \text{ \AA}$ و $2.623 \text{ \AA}$ برقرار نموده‌اند. همچنین زاویه‌های این پیوندهای هیدروژنی به ترتیب ۱۶۰، ۱۵۷ و ۱۵۲ می‌باشد (شکل ۳-۸).



شکل ۳-۷: طول $\text{\AA}$ برهمکنش‌های بین مولکولی ساختار بلوری نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل)

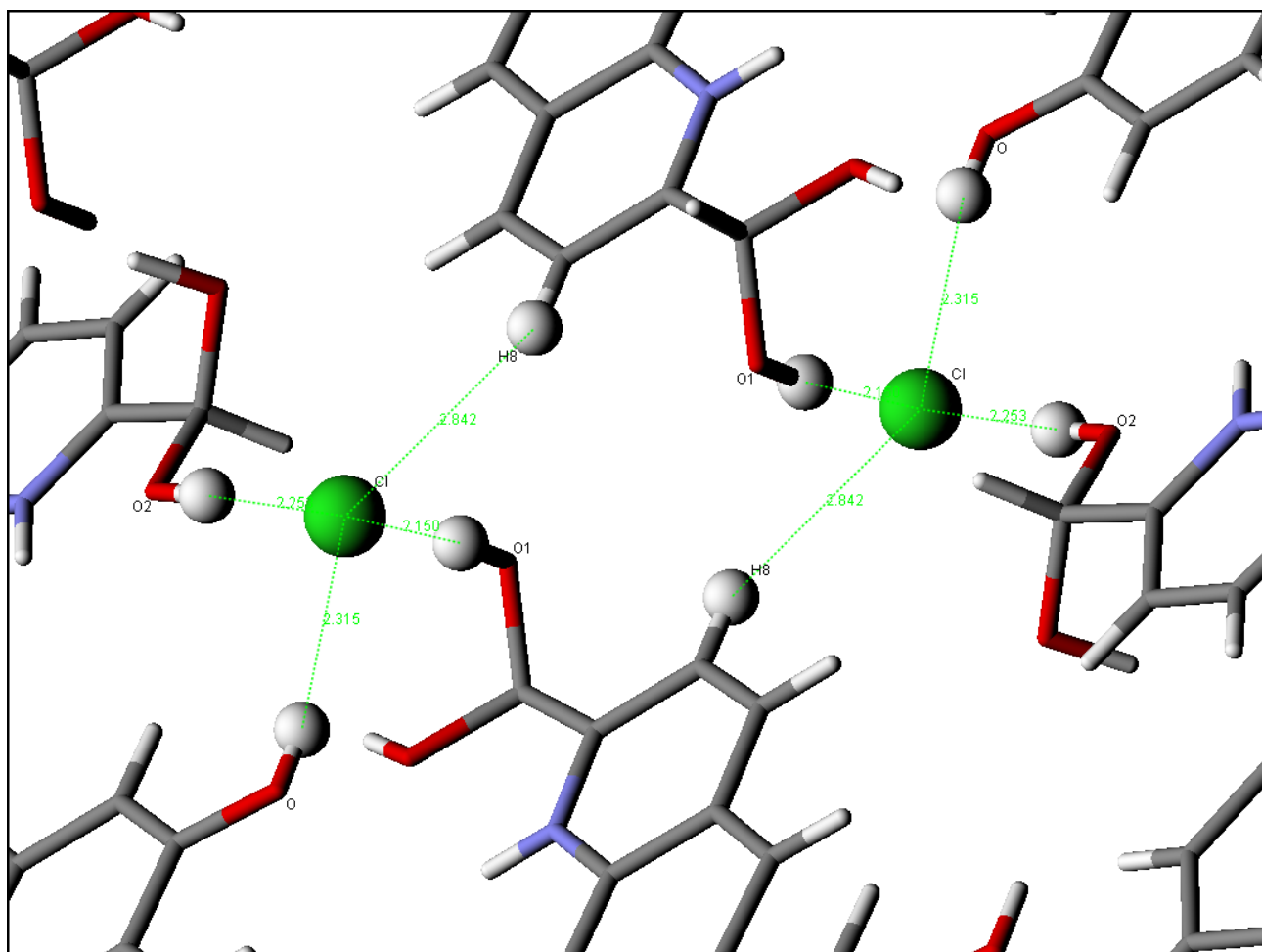
کینولینیوم کلرید.



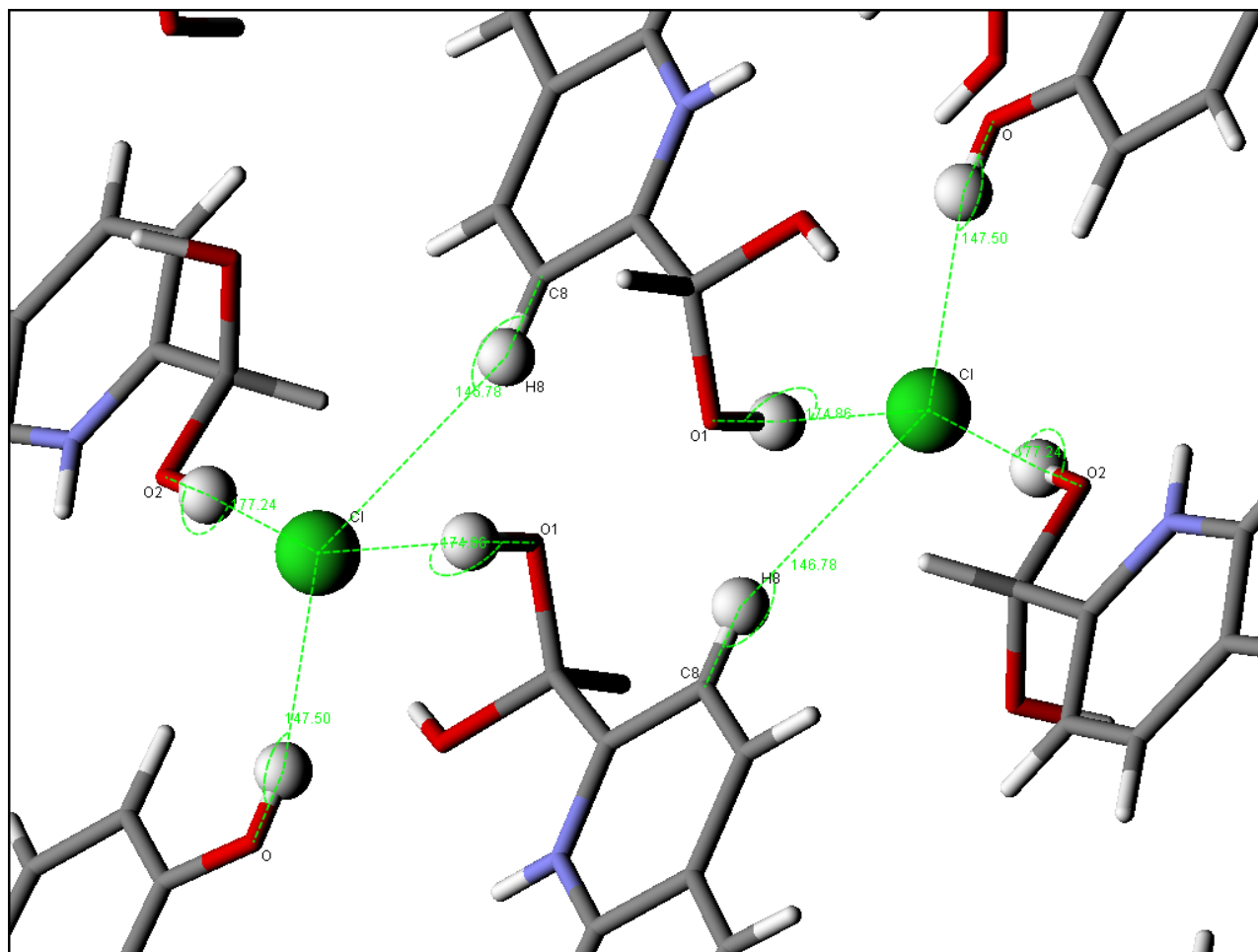
شکل ۳-۸: زاویه‌های پیوندهای هیدروژنی ($^{\circ}$) در ساختار بلوری نمک ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل)

کینولینیوم کلرید.

در ساختار بلوری این نمک یون کلرید نیز با چهار پروتون مجاورش برهمکنش هیدروژنی دارد. طول و زاویه‌های این برهمکنش‌ها در شکل‌های ۳-۹ و ۳-۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۳-۹: طول برهمکنش‌های یون کلرید با هیدروژن‌های متفاوت.



شکل ۳-۱۰: زاویه‌های ایجاد شده‌ی میان یون کلرید و هیدروژن‌های متصل به اتم‌های متفاوت.

مقایسه این مقادیر با مقادیر گزارش شده برای نمک ۲- (دی هیدروکسی متیل) پیریدینیوم کلرید [۱۳]

(جدول ۲-۳) نشان می‌دهد که برهمکنش‌های هیدروژنی نیز در این دو نمک بسیار شبیه هم می‌باشد.

جدول ۲-۳: طول (Å) و زاویه‌های (°) برهمکنش‌های هیدروژنی نمک ۸-هیدروکسی-۲- (دی هیدروکسی متیل)

کینولینیوم کلرید و مقایسه آن‌ها با نمک دی-آل پیریدینیوم کلرید [۱۳]

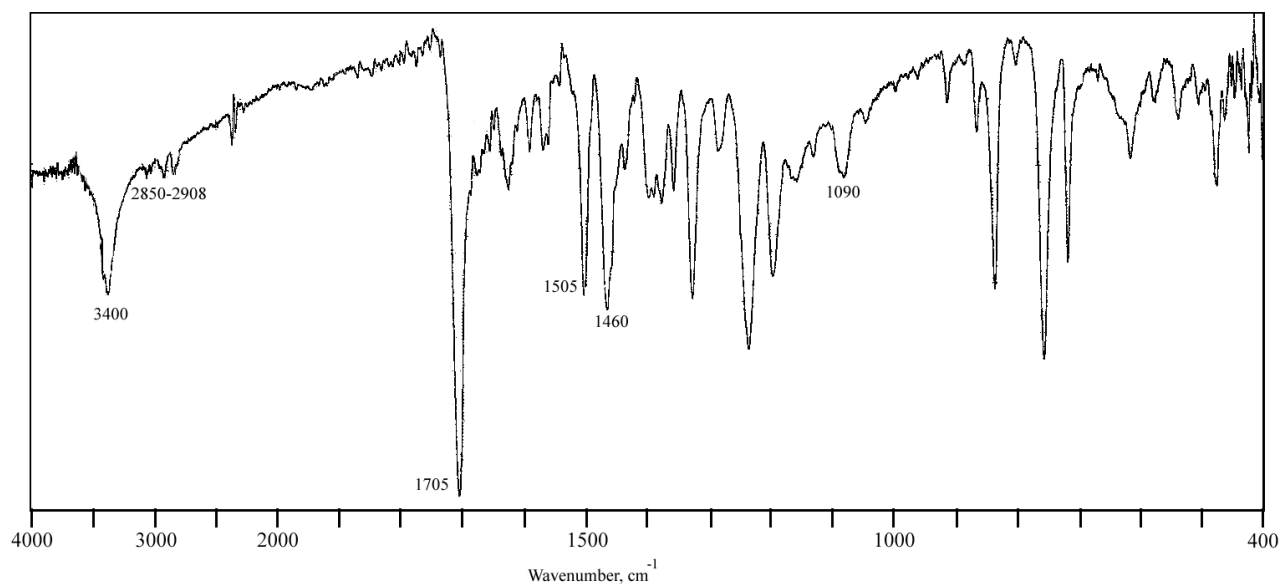
[C ₁₀ H ₁₀ NO ₃]Cl		[C ₆ H ₈ NO ₂]Cl [۱۳]	
HO1...Cl	۲/۱۵۰	۲/۱۹۰	HO1...Cl
HO2...Cl	۲/۲۵۳	۲/۲۴۰	HO2...Cl
O1-HO1...Cl	۱۷۴/۸۶	۱۷۷	O1-HO1...Cl
O2-HO2...Cl	۱۷۷/۲۴	۱۷۶	O2-HO2...Cl

۲-۳ شناسایی لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کاربالدهید

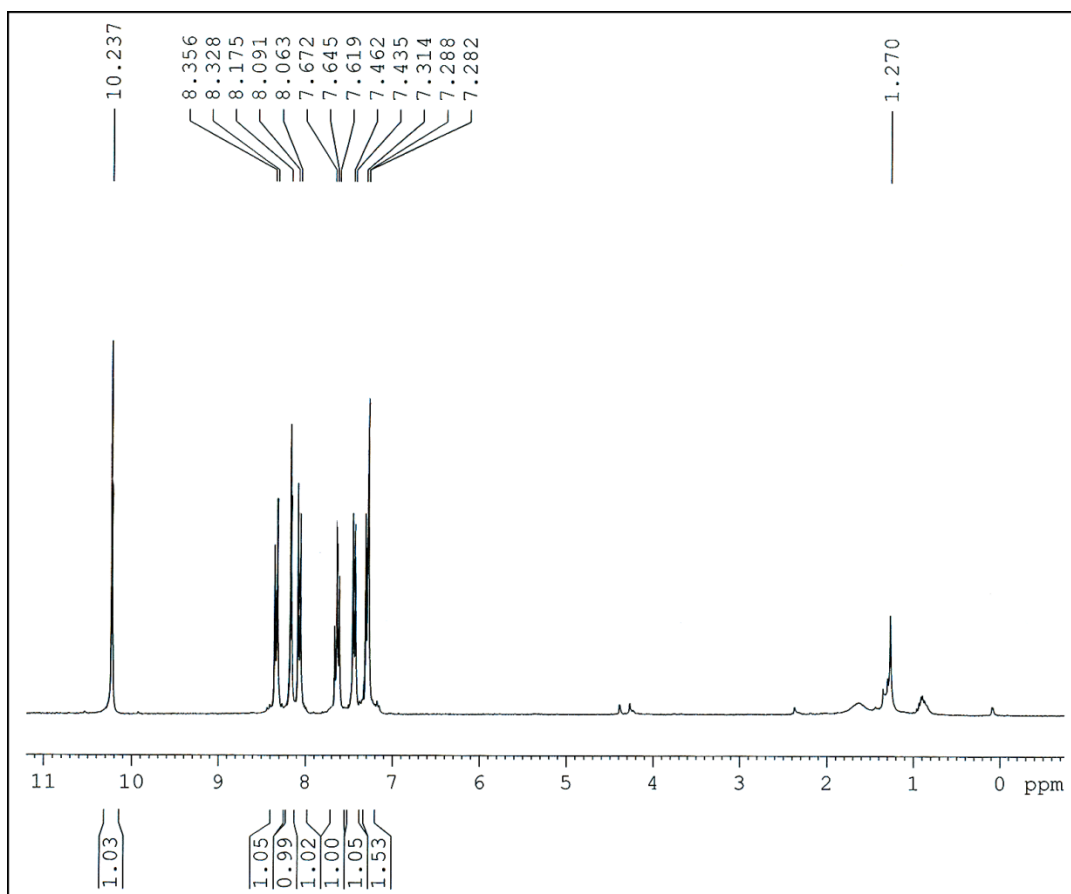
برای شناسایی این ترکیب، که در بخش ۲-۵ شیوه‌ی تهیه‌ی آن آورده شد، از طیف‌های IR و $^1\text{H-NMR}$ در حلال کلروفرم دوتره بهره گرفته شد. در طیف IR این ترکیب (شکل ۳-۱۱)، نوار مشاهده شده در محدوده 3400 cm^{-1} مربوط به OH فنولی است. همانطور که مشاهده می‌شود نوارهای مربوط به OH دی-آلی و آمینی حذف شده‌اند و نوار بلند کربونیل آلدهید در 1705 cm^{-1} ظاهر شده است. ارتعاش-های کششی $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}=\text{N}$ مربوط به حلقه آروماتیک در 1460 - 1505 cm^{-1} دیده شده‌اند. نوار مربوط به C-O فنولی نیز در 1090 cm^{-1} دیده شده است. نوارهای جذبی حرکات کششی C-H آروماتیک حدود 2850 cm^{-1} تا 2908 cm^{-1} نمایان شده‌اند [۳۹].

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۳-۱۲) نوارهای چندتایی در محدوده ۷/۲۸-۸/۳۵ ppm مربوط به پروتون‌های آروماتیک می‌باشند. نوار یکتایی که در ۱۰/۲۳ ppm مشاهده می‌شود مربوط به پروتون آلدهیدی است [۳۹].

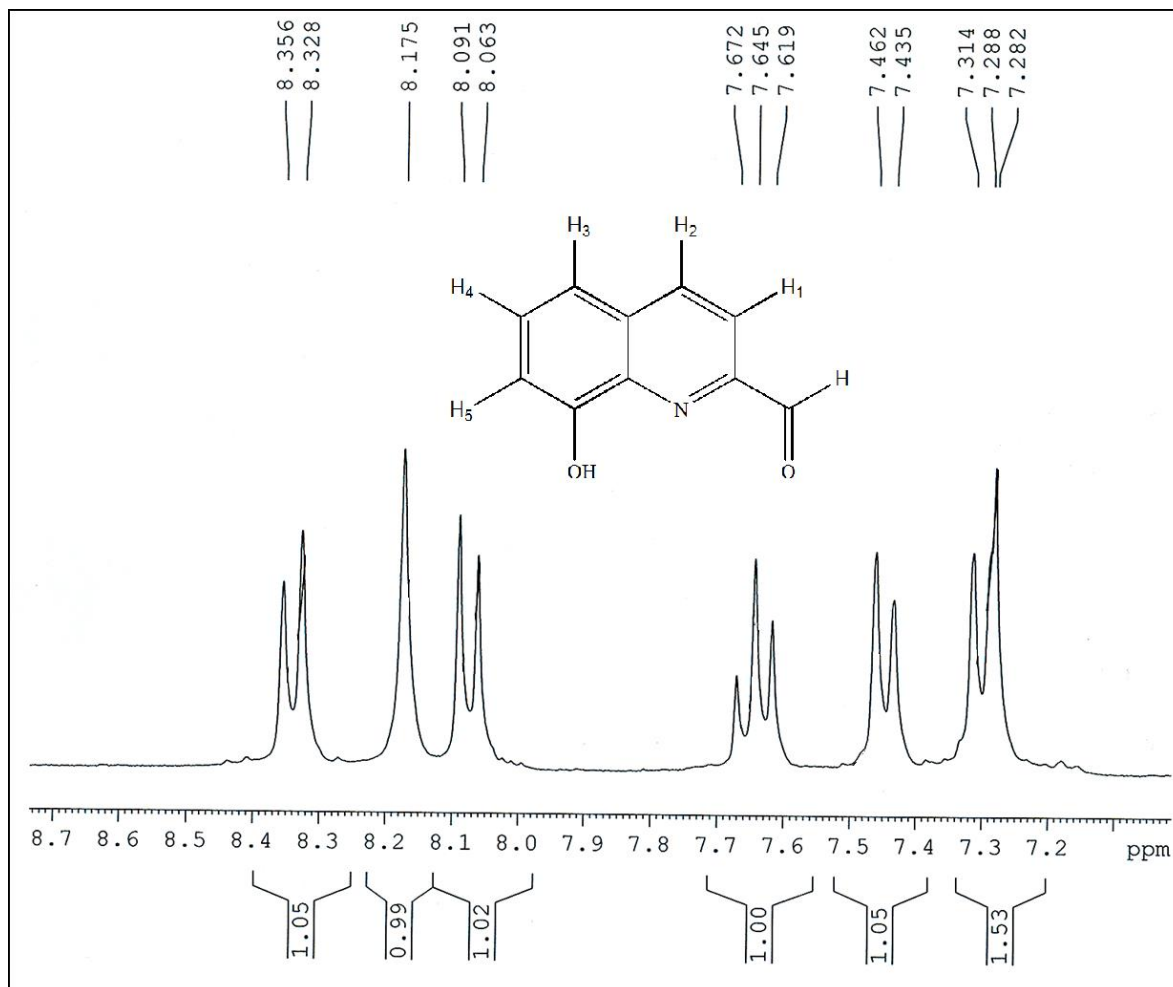
در طیف گسترده‌ی $^1\text{H-NMR}$ (شکل ۳-۱۳)، ۴ نوار دوتایی ظاهر شده در محدوده ۷/۲۸، ۷/۴۵، ۸/۰۷ و ۸/۳۳ به ترتیب مربوط به هیدروژن‌های ۱، ۲، ۳ و ۵ می‌باشد. نوار یکتایی که در ۸/۱۷ ppm ظاهر شده است مربوط به پروتون فنولی است و نوار سه‌تایی در ۷/۶۴ ppm مربوط به هیدروژن ۴ است.



شکل ۳-۱۱: طیف IR ترکیب ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید.



شکل ۳-۱۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید در حلال CDCl_3 .



شکل ۳-۱۳: طیف گسترده ¹H-NMR ترکیب ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید در حلال CDCl₃.

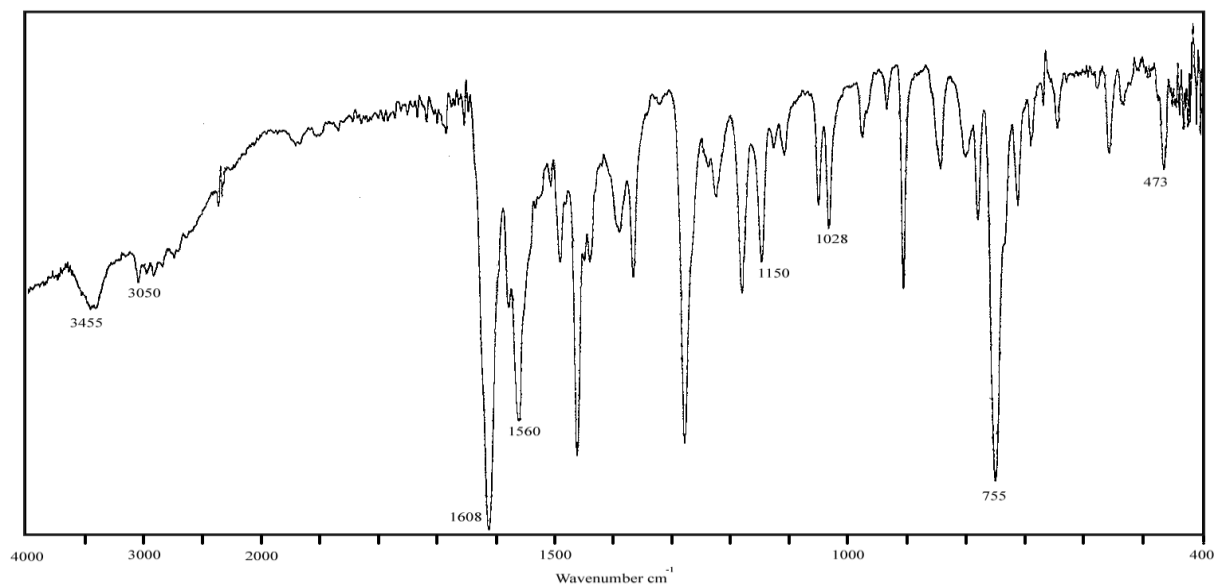
ترکیب ۸-هیدروکسی-۲-کینولین کربآلدهید اکسیم نیز از ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید تهیه شد. تلاش‌ها برای تهیه کمپلکس‌های آلکوکسیدی از ۸-هیدروکسی-۲-کینولین کربآلدهید اکسیم و ۸-هیدروکسی کینولین-۲-کربآلدهید تاکنون منجر به تهیه‌ی تک بلور نشده است.

۳-۳ شناسایی لیگاند N,N'-{۱،۱'-دی تیو بیس(فنیلن)} بیس

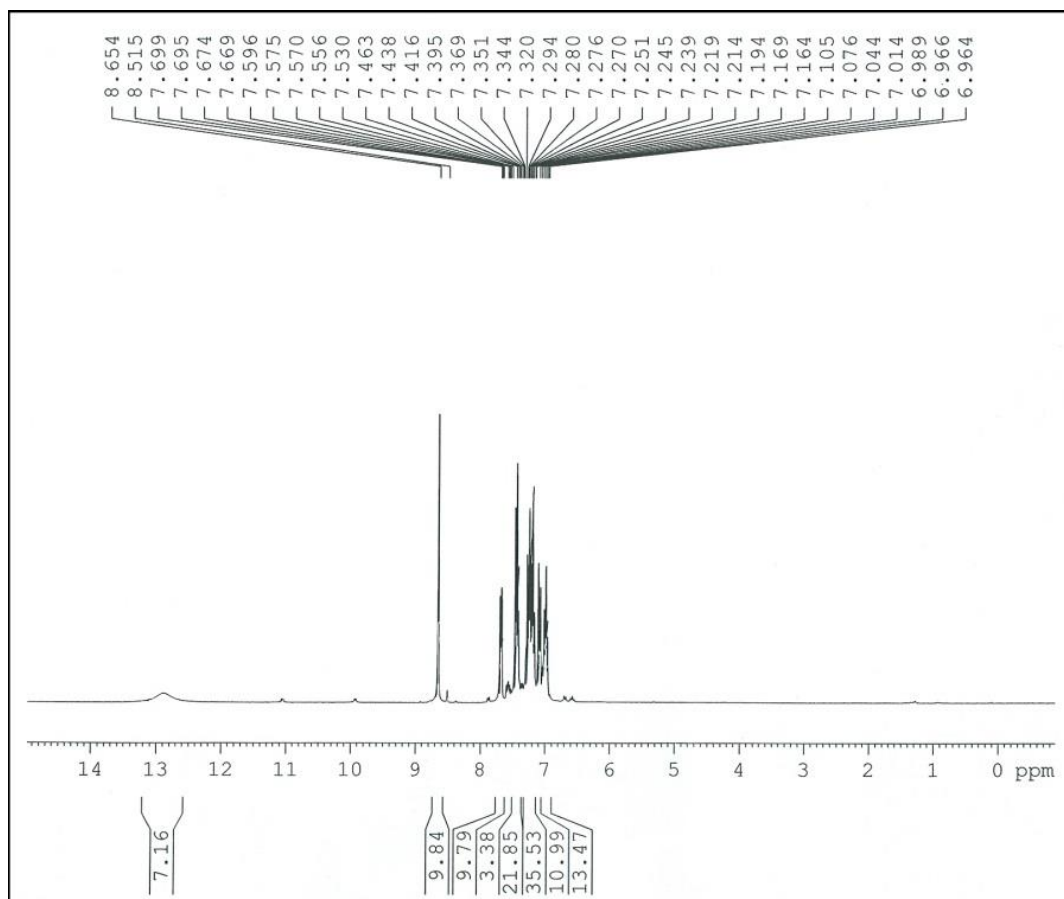
(سالیسیلیدن ایمین)

برای شناسایی این ترکیب، که در بخش ۲-۶ شیوهی تهیهی آن آورده شد، از طیفهای IR و $^1\text{H-NMR}$ در حلال کلروفرم دوتره و همچنین پراش سنجی پرتو X از تک بلور بهره گرفته شد. در طیف IR این ترکیب (شکل ۳-۱۴)، دیده شدن نوار کششی $\text{C}=\text{N}$ در 1608 cm^{-1} نشانگر تشکیل گروه ایمین می باشد. نوار گروه O-H در محدوده 3455 cm^{-1} و نوار مربوط به C-O فنولی در 1150 cm^{-1} دیده شد. همچنین ارتعاش کششی $\text{C}=\text{C}$ مربوط به حلقه آروماتیک در 1495 cm^{-1} دیده شد. ارتعاشهای کششی مربوط به C-S و S-S به ترتیب در 755 cm^{-1} و 473 cm^{-1} مشاهده شدند. نوارهای جذبی حرکات کششی C-H آروماتیک و آلیفاتیک نیز به ترتیب در 3050 cm^{-1} و 2848 cm^{-1} نمایان شده اند [۱۷].

در طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب (شکل ۳-۱۵، شکل ۱ پیوست) نوارهای چندتایی در محدوده $7/69-6/96\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژنهای حلقه آروماتیک می باشند؛ نواری که در $8/65\text{ ppm}$ مشاهده شد مربوط به $\text{N}=\text{CH}$ است. نوار پهنی که در $12/75\text{ ppm}$ دیده شد مربوط به O-H فنولی است [۱۷].

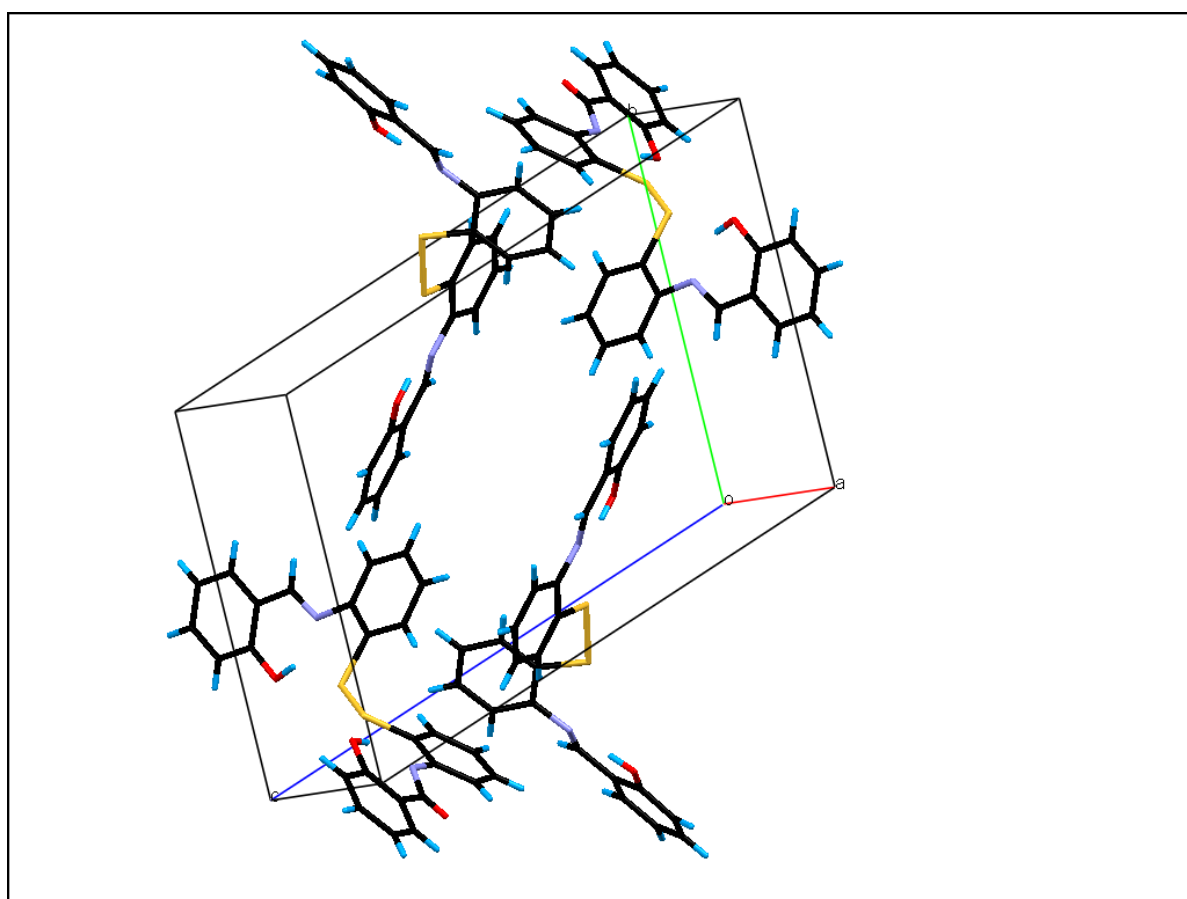


شکل ۳-۱۴: طیف IR لیگاند N,N' -1,1'-دی تیو بیس (فنیلن) {بیس (سالیسیلیدن ایمین)}.



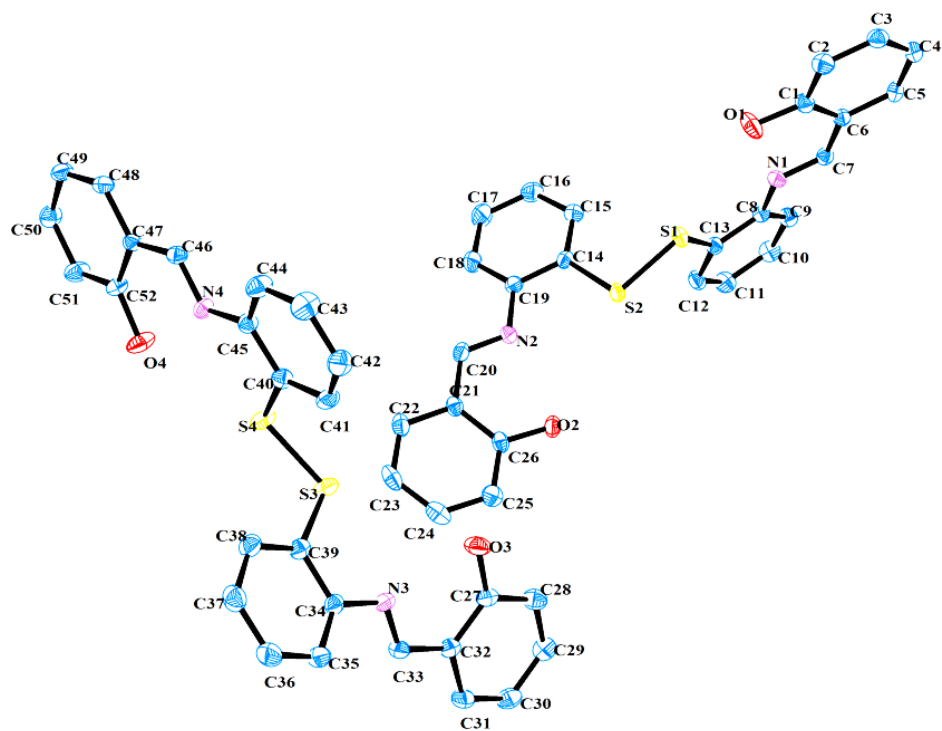
شکل ۳-۱۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند N,N' -1,1'-دی تیو بیس (فنیلن) {بیس (سالیسیلیدن ایمین)} در حلال CDCl_3 .

در ادامه به جهت بررسی بیشتر، ساختار بلوری این ترکیب به وسیله پراش سنجی پرتو X بررسی گردید. این بررسی نشان داد که این لیگاند در سیستم بلوری تری کلینیک با چهار واحد فرمولی بلور شده است (شکل ۳-۱۶). همچنین ساختار مولکولی این لیگاند مسطح نبوده و دارای دو مولکول در واحد بی تقارن^{۱۹} است (شکل ۳-۱۷). در ادامه ی بررسی، مولکولی که شامل S_1 و S_2 است، مولکول (۱) و مولکولی که شامل S_3 و S_4 است، مولکول (۲) نامیده می شود.



شکل ۳-۱۶: انباشتگی بلوری لیگاند N',N - $\{1,1'-\text{دی تیو بیس (فنیلن)}\}$ بیس (سالیسیلیدن ایمین).

¹⁹ Asymmetric unit



شکل ۳-۱۷: ساختار مولکولی ساده لیگاند $\{1,1'-\text{دی تیو بیس (فنیلن)}\}$ بیس (سالیسیلیدن ایمین).

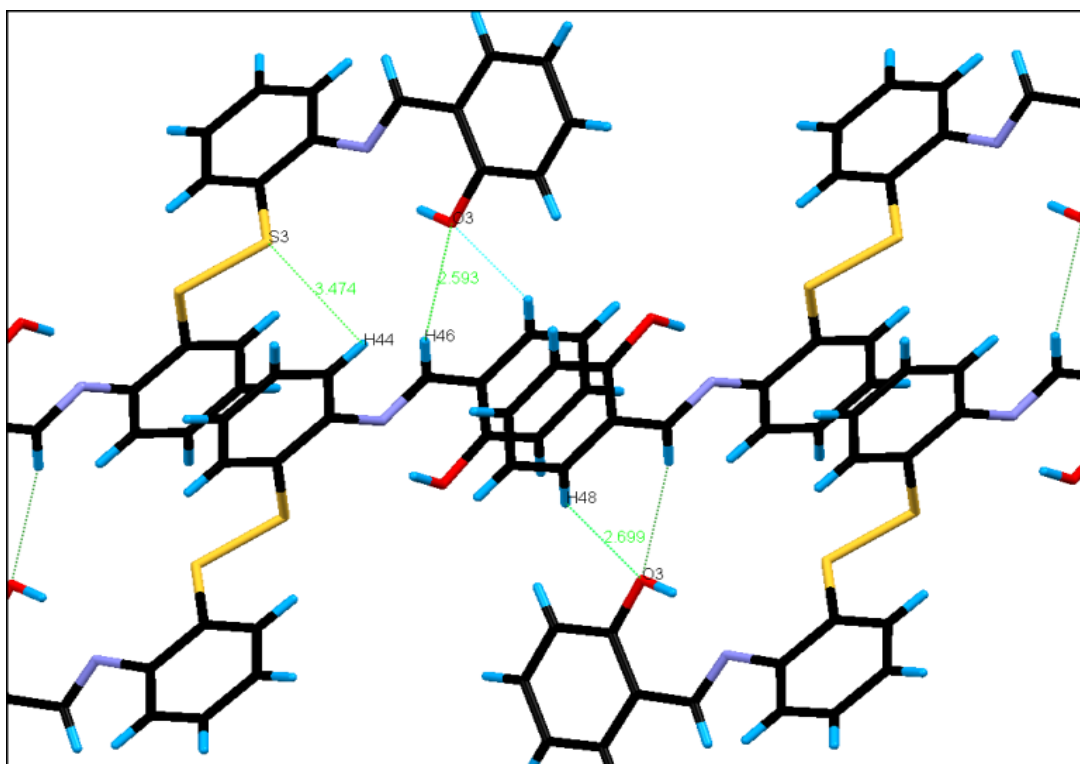
برخی از طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی این ترکیب در جدول ۳-۳ گزارش شده است.

جدول ۳-۳: طول (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی مهم در لیگاند N,N' - $\{1,1'\text{-دی تیو بیس (فنیلن)}\}$ بیس (سالیسیلیدن

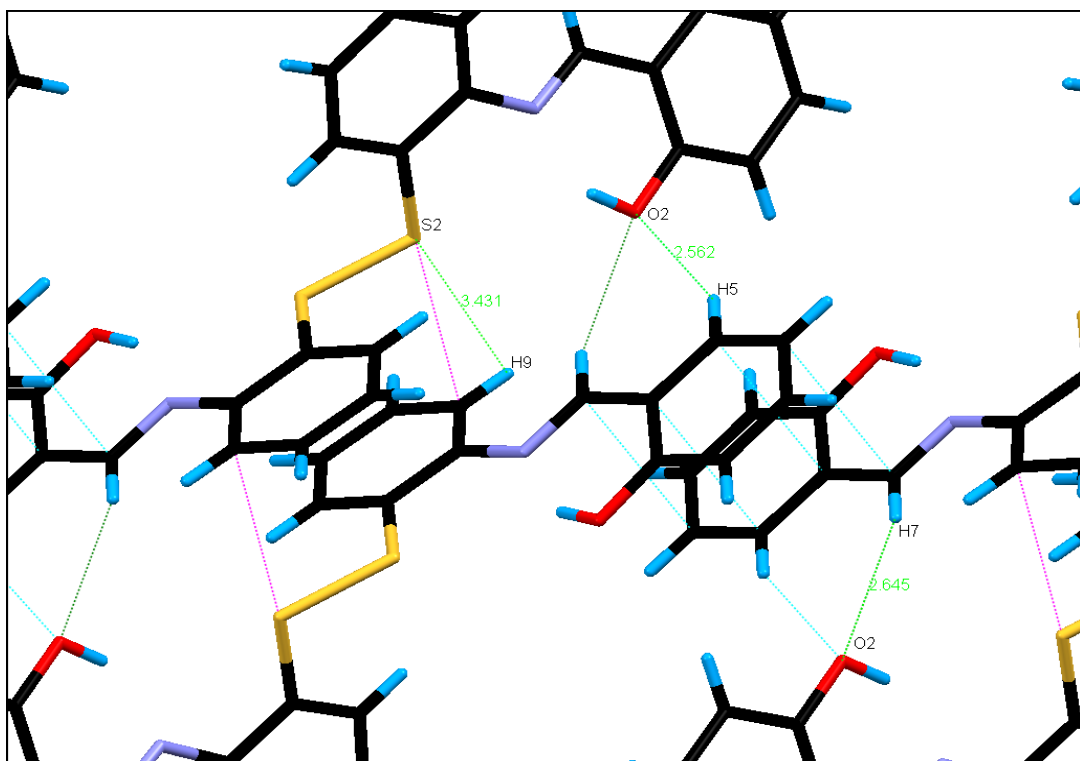
ایمین).

مولکول (۱)			مولکول (۲)	
S1-S2	۲/۰۲۶		۲/۰۲۷	S3-S4
S1-C13	۱/۷۸۶		۱/۷۸۴	S3-C39
S2-C14	۱/۷۸۴		۱/۷۸۸	S4-C40
O1-HO1	۰/۸۲۹		۰/۸۳۸	O3-HO3
O2-HO2	۰/۸۳۵		۰/۸۲۵	O4-HO4
C13-S1-S2	۱۰۵		۱۰۵	C39-S3-S4
C14-S2-S1	۱۰۴		۱۰۵	C40-S4-S3
HO1-O1-C1	۱۰۷		۱۰۴	HO3-O3-C27
HO2-O2-C26	۱۰۶		۱۰۷	HO4-O4-C52
C7-N1-C8	۱۲۱		۱۲۰	C33-N3-C34
C20-N2-C19	۱۲۱		۱۲۲	C45-N4-C46

نکته‌ی درخور توجه‌ای که در این لیگاند دیده می‌شود، سه گونه برهمکنش بین مولکولی در ساختار بلوری آن است. همان گونه که در شکل ۳-۱۸ (a,b) نشان داده شده است، در هر دو مولکول (۱) و (۲)، سه نوع پیوند هیدروژنی بین مولکولی مشاهده می‌شود. در شکل ۳-۱۸ (a) اکسیژن‌های فنولی مولکول (۱) (O2) با هیدروژن‌های (H5) و (H7) مولکول (۱) دیگری، پیوند هیدروژنی برقرار کرده است که به ترتیب دارای طول‌هایی برابر با ۲/۵۶۲ Å و ۲/۶۴۵ Å هستند. افزون بر این، اتم گوگرد (S2) مولکول (۱) با هیدروژن (H9) مولکول (۱) دیگری، پیوند هیدروژنی با طول ۳/۴۳۱ Å برقرار نموده است. همچنین در شکل ۳-۱۸ (b) اکسیژن‌های فنولی مولکول (۲) (O3) با هیدروژن‌های (H48) و (H46) مولکول (۲) دیگری، پیوند هیدروژنی به ترتیب طول‌هایی برابر با ۲/۶۹۹ Å و ۲/۵۹۳ Å ایجاد کرده‌اند و همانند مولکول (۱)، اتم گوگرد (S3) مولکول (۲) با هیدروژن (H44) مولکول (۲) دیگری، پیوند هیدروژنی با طول ۳/۴۷۴ Å برقرار نموده است. مقایسه‌ی میان طول پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده برای هر دو نوع مولکول در جدول ۳-۴ انجام گرفته است. همانطور که مشاهده می‌شود تفاوت محسوسی میان طول پیوندهای هیدروژنی در مولکول‌های (۱) و (۲) وجود ندارد.



(b)



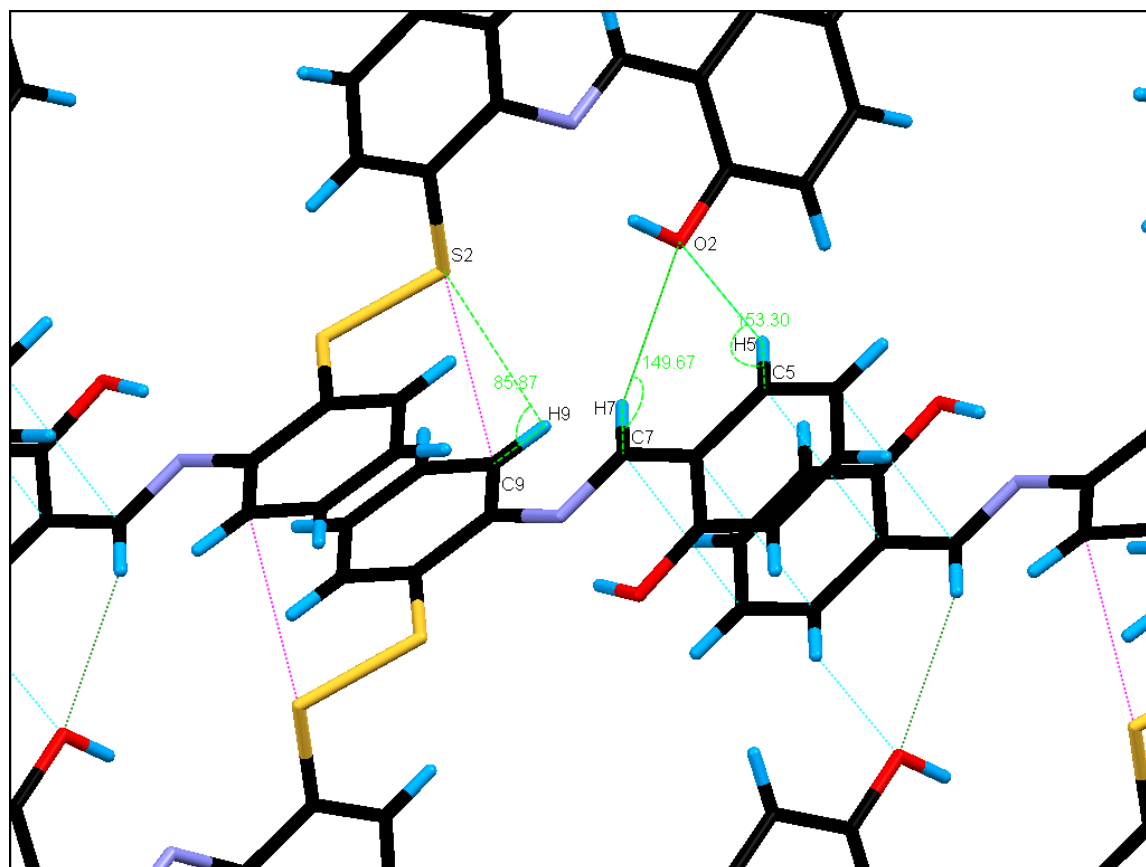
(a)

شکل ۳-۱۸: پیوندهای هیدروژنی گوناگون لیگاند N,N' - $1,1'$ -دی تیو بیس (فنیلن) {بیس (سالیسیلیدن ایمین)}.

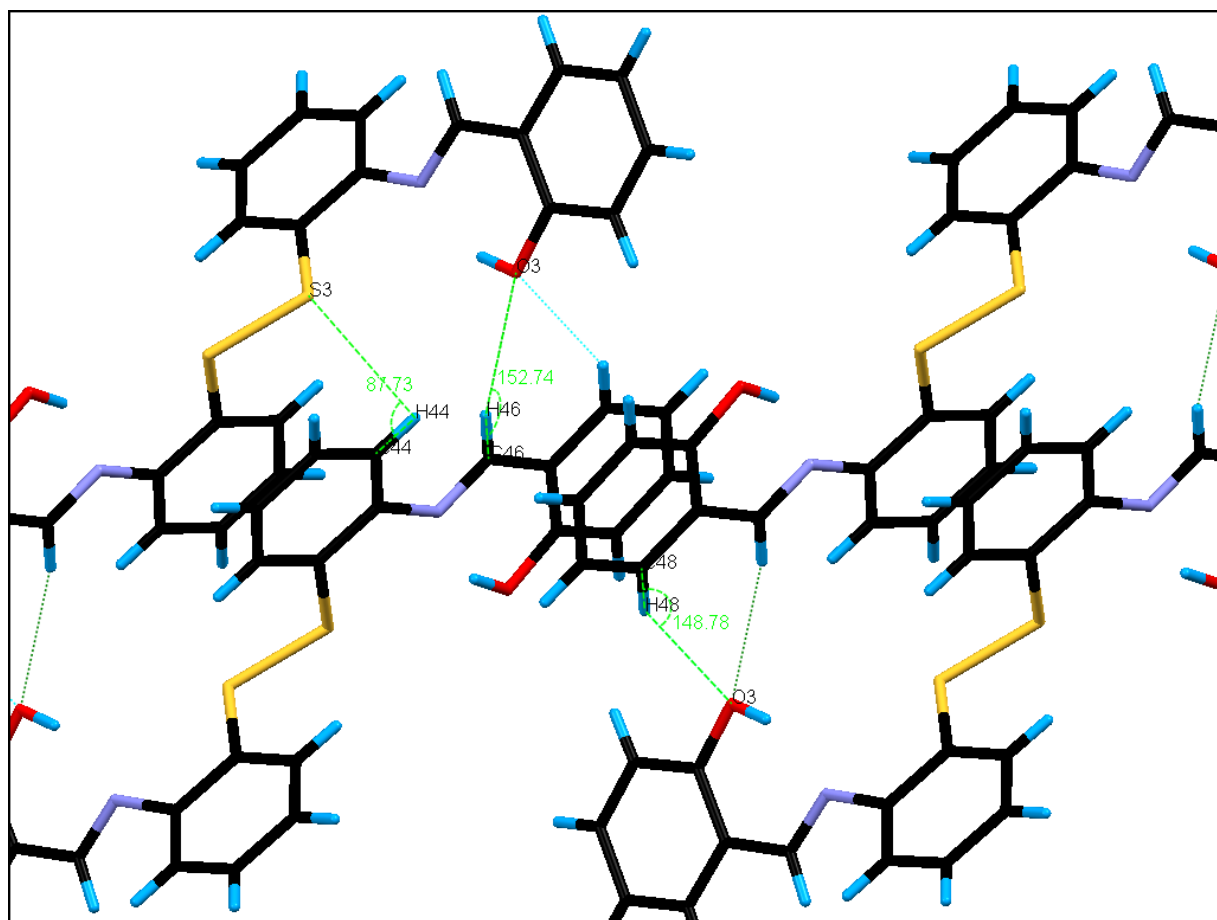
جدول ۳-۴: مقایسه‌ی میان طول (Å) پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده برای هر دو نوع مولکول‌های (۱) و (۲).

طول پیوند هیدروژنی در مولکول (۱) Å		طول پیوند هیدروژنی در مولکول (۲) Å	
O2...H7	۲/۶۴۵	۲/۶۹۹	O3...H48
O2...H5	۲/۵۶۲	۲/۵۹۳	O3...H46
S2...H9	۳/۴۳۱	۳/۴۷۴	S3...H44

زاویه‌های پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده در مولکول‌های (۱) و (۲) به ترتیب در شکل ۳-۱۹ و ۳-۲۰ مشخص شده‌اند و مقایسه‌ی زاویه‌های این دو مولکول در جدول ۳-۵ آمده است. همانند طول پیوندهای هیدروژنی، زاویه‌ها نیز در مولکول‌های (۱) و (۲) تفاوت چندانی ندارند.



شکل ۳-۱۹: زاویه‌های پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده در مولکول (۱).

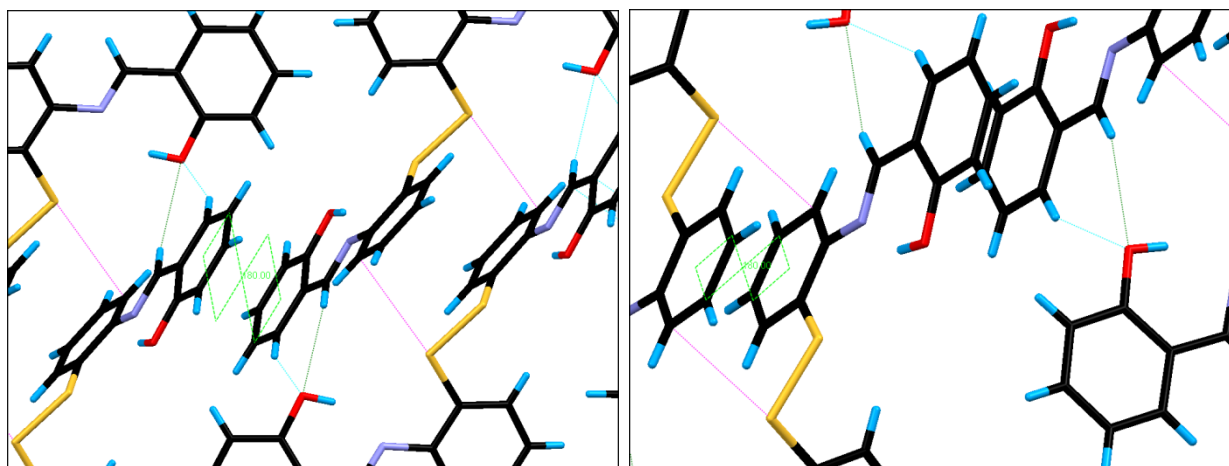


شکل ۳-۲۰: زاویه‌های پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده در مولکول (۲).

جدول ۳-۵: زاویه‌های ($^{\circ}$) پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده با کربن‌های مجاور هیدروژن‌ها در مولکول‌های (۱) و (۲).

اندازه زاویه در مولکول (۱)		اندازه زاویه در مولکول (۲)	
O2...H7-C7	۱۴۹/۶۷	O3...H48-C48	۱۴۸/۷۸
O2...H5-C5	۱۵۳/۳۰	O3...H46-C46	۱۵۲/۷۴
S2...H9-C9	۸۵/۸۷	S3...H44-C44	۸۷/۷۳

برهمکنش بین مولکولی دیگری که در این مولکول‌ها اهمیت دارد، برهمکنش π - π ^{۲۰} حلقه‌های فنلی^{۲۱} و سولفیدی^{۲۲} است که به سبب زاویه چرخش^{۲۳} ۱۸۰ درجه‌ای این حلقه‌ها نسبت به هم می‌باشد (شکل ۳-۲۱). در ساختار بلوری این لیگاند، کربن‌های ۲، ۳ و ۴ حلقه‌ی فنلی هر مولکول (۱) به ترتیب با کربن‌های ۵، ۶ و ۱ حلقه‌ی فنلی مولکول (۱) دیگری، درگیر برهمکنش π - π هستند (شکل ۳-۲۲). در حلقه‌های سولفیدی نیز به شیوه مشابه کربن‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ حلقه‌ی مولکول (۱) به ترتیب با کربن‌های ۱۲، ۱۳ و ۸ مولکول (۱) دیگری، درگیر برهمکنش π - π می‌باشند (شکل ۳-۲۳).



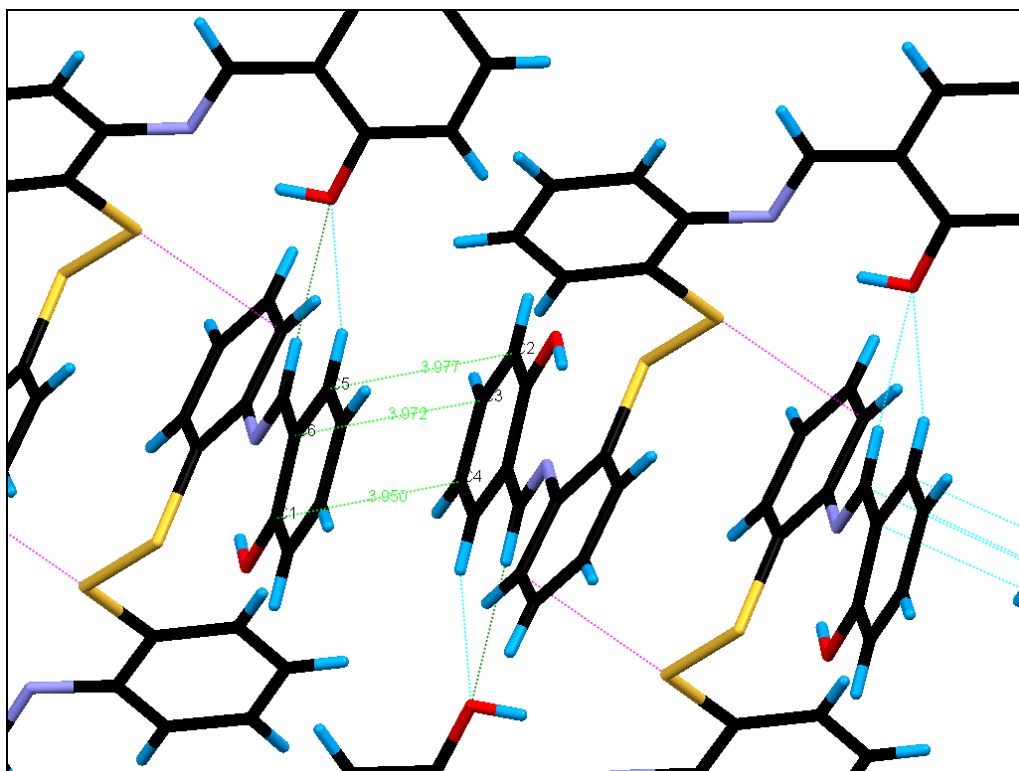
شکل ۳-۲۱: زاویه چرخش ۱۸۰ درجه‌ای حلقه‌های فنلی و سولفیدی مولکول (۱).

²⁰ π - π Stacking

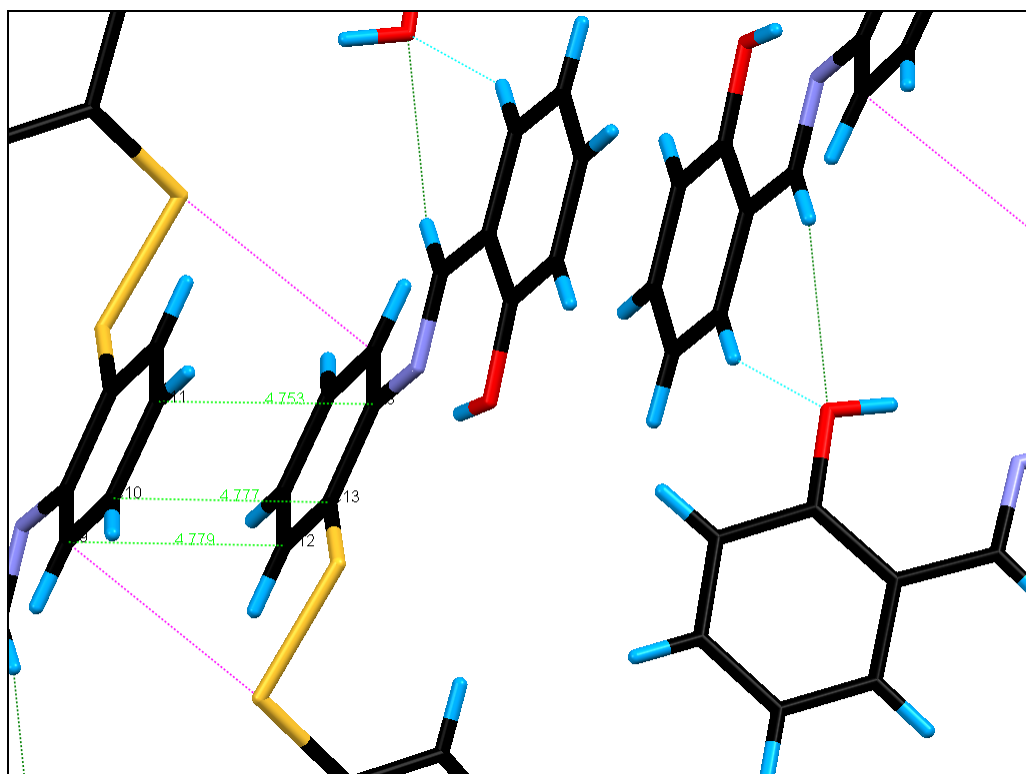
^{۲۱} منظور از حلقه‌ی فنلی، حلقه آروماتیک انتهایی دارای استخلاف هیدروکسیل می‌باشد.

^{۲۲} منظور از حلقه‌ی سولفیدی، حلقه آروماتیک میانی متصل به گروه‌های دی سولفیدی می‌باشد.

²³ Torsion Angle

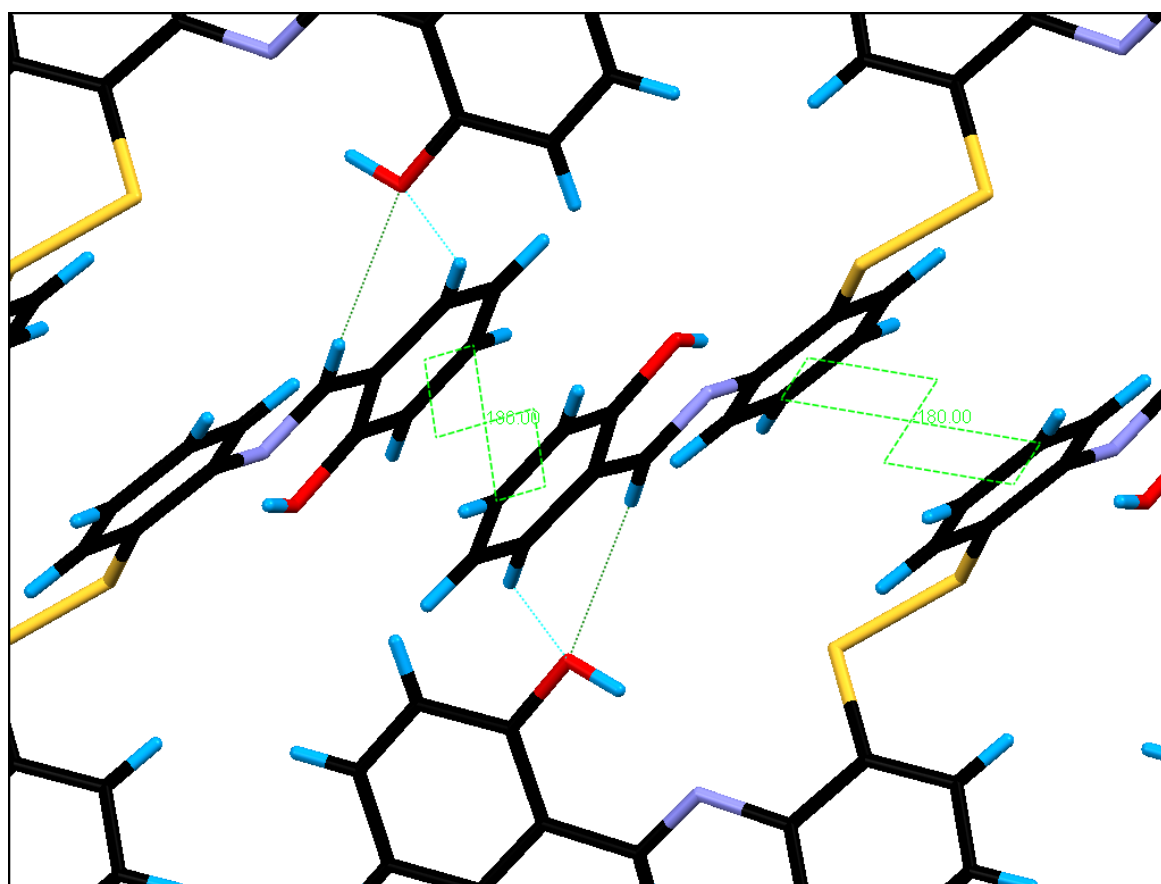


شکل ۳-۲۲: برهمکنش π - π حلقه‌های فنلی مولکول (۱).

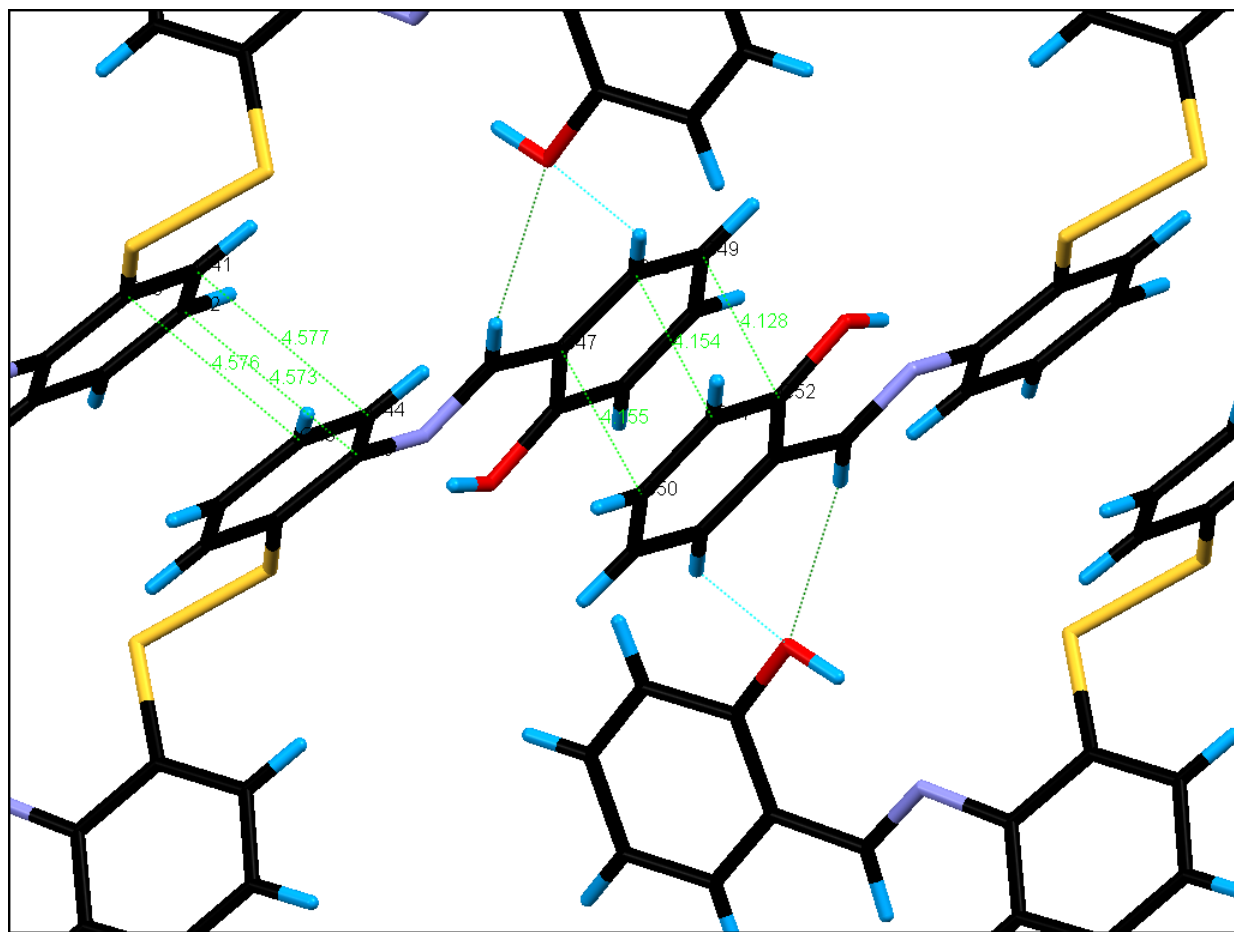


شکل ۳-۲۳: برهمکنش π - π حلقه‌های سولفیدی مولکول (۱).

برهمکنش $\pi-\pi$ به شیوه‌ی مشابهی در مولکول (۲) نیز وجود دارد (شکل‌ها ۳-۲۴ و ۳-۲۵). طول برهمکنش‌های $\pi-\pi$ حلقه‌های فنلی و سولفیدی به ترتیب در جدول‌های ۳-۶ و ۳-۷ برای مولکول (۱) و (۲) مقایسه شده است. همانطور که دیده می‌شود فاصله‌ی حلقه‌های فنلی در مولکول (۱) از مولکول (۲) کمی کوتاه‌تر است اما این پدیده برای حلقه‌های سولفیدی برعکس است و در مولکول (۱) از مولکول (۲) کمی بلندتر است.



شکل ۳-۲۴: زاویه چرخش ۱۸۰ درجه‌ای حلقه‌های فنلی و سولفیدی در مولکول (۲).



شکل ۳-۲۵: برهمکنش π - π حلقه‌های فنلی و سولفیدی مولکول (۲).

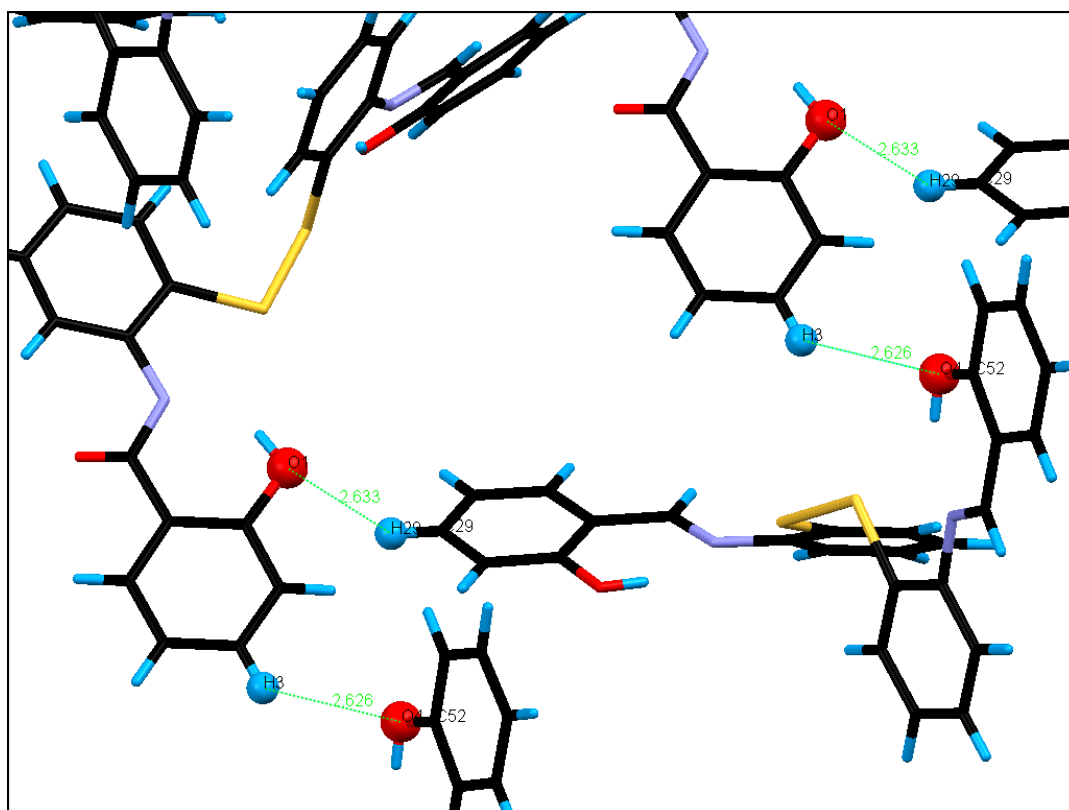
جدول ۳-۶: طول (Å) برهمکنش‌های π - π حلقه‌های فنلی برای مولکول (۱) و (۲).

π - π	مولکول (۱) Å		مولکول (۲) Å	π - π
C2...C5	۳/۹۷۷		۴/۱۵۱	C47...C50
C3...C6	۳/۹۷۲		۴/۱۵۴	C48...C51
C4...C1	۳/۹۵۰		۴/۱۲۸	C49...C52

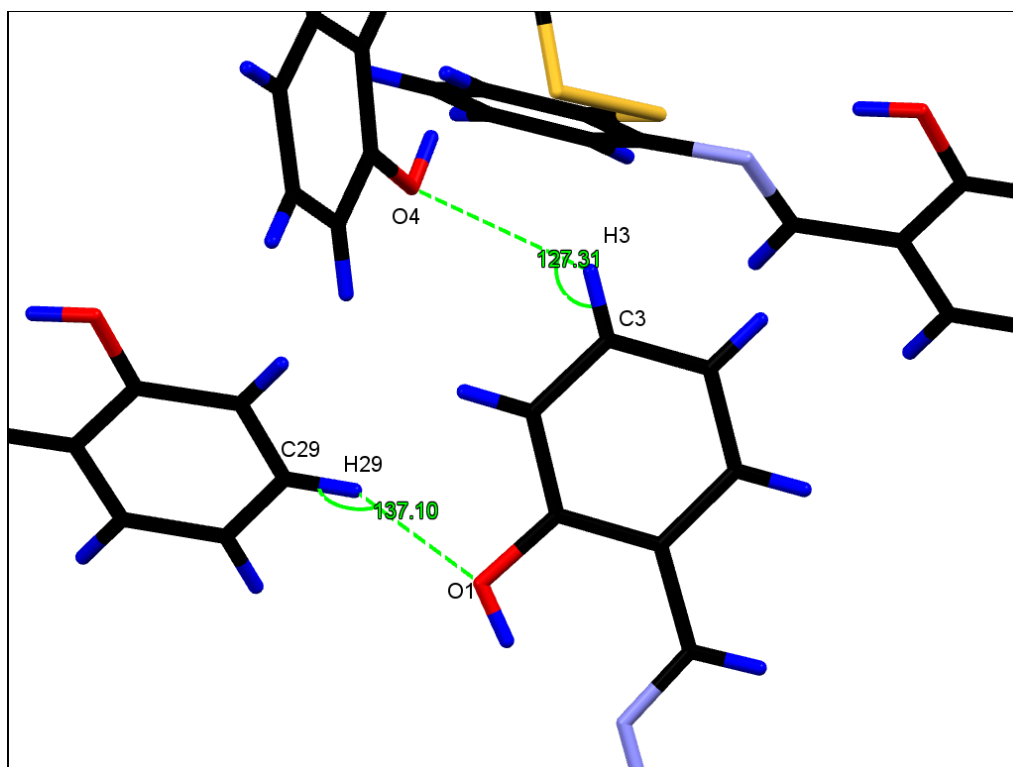
جدول ۳-۷: طول (Å) برهمکنش‌های π - π حلقه‌های سولفیدی برای مولکول (۱) و (۲).

π - π	مولکول (۱) Å		مولکول (۲) Å	π - π
C9...C12	۴/۷۷۹		۴/۵۷۶	C40...C43
C10...C13	۴/۷۷۷		۴/۵۷۷	C41...C44
C11...C14	۴/۷۵۳		۴/۵۷۳	C42...C45

در این ترکیب، پیوندهای هیدروژنی میان دو مولکول (۱) و (۲) نیز وجود دارد. اکسیژن فنولی مولکول (۲) (O4) با هیدروژن (H3) مولکول (۱) و همچنین هیدروژن (H29) مولکول (۲) با اکسیژن فنولی مولکول (۱) (O1) به ترتیب با طول پیوندهای ۲/۶۲۶ Å و ۲/۶۳۳ Å پیوند هیدروژنی برقرار کرده‌اند (شکل ۳-۲۶) که تفاوت محسوسی نیز ندارند. زاویه‌های پیوندهای هیدروژنی مورد بحث نیز به ترتیب 127° و 137° می‌باشند که تفاوت چندانی ندارند (شکل ۳-۲۷).



شکل ۳-۲۶: طول (Å) برهمکنش‌های میان دو مولکول (۱) و (۲).



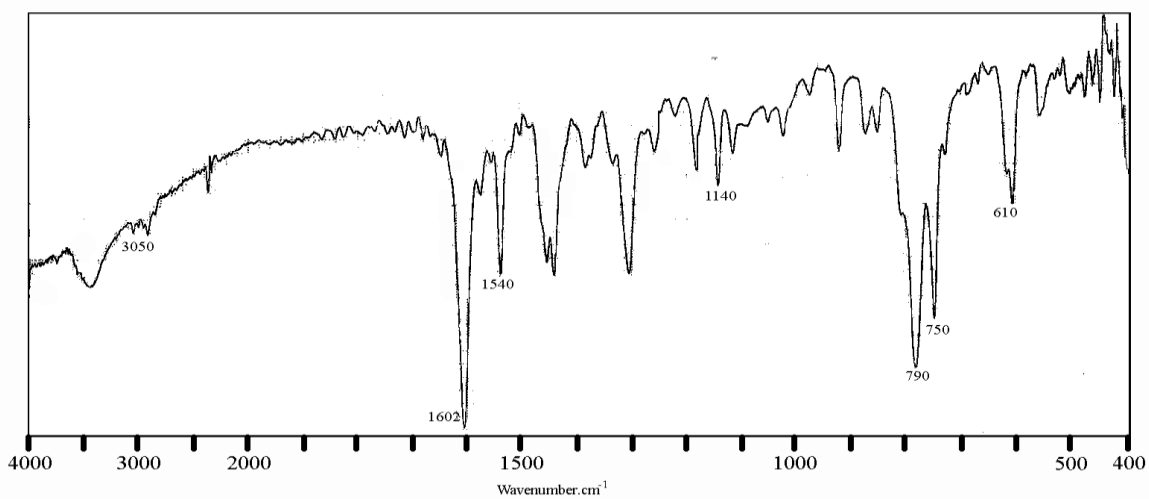
شکل ۳-۲۷: زاویه‌های (°) پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده میان مولکول‌های (۱) و (۲).

۳-۴ شناسایی کمپلکس $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ با لیگاند $\text{N},\text{N}'\text{-}\{1,1'\text{-دی تیو بیس (فنیلن)}\}$

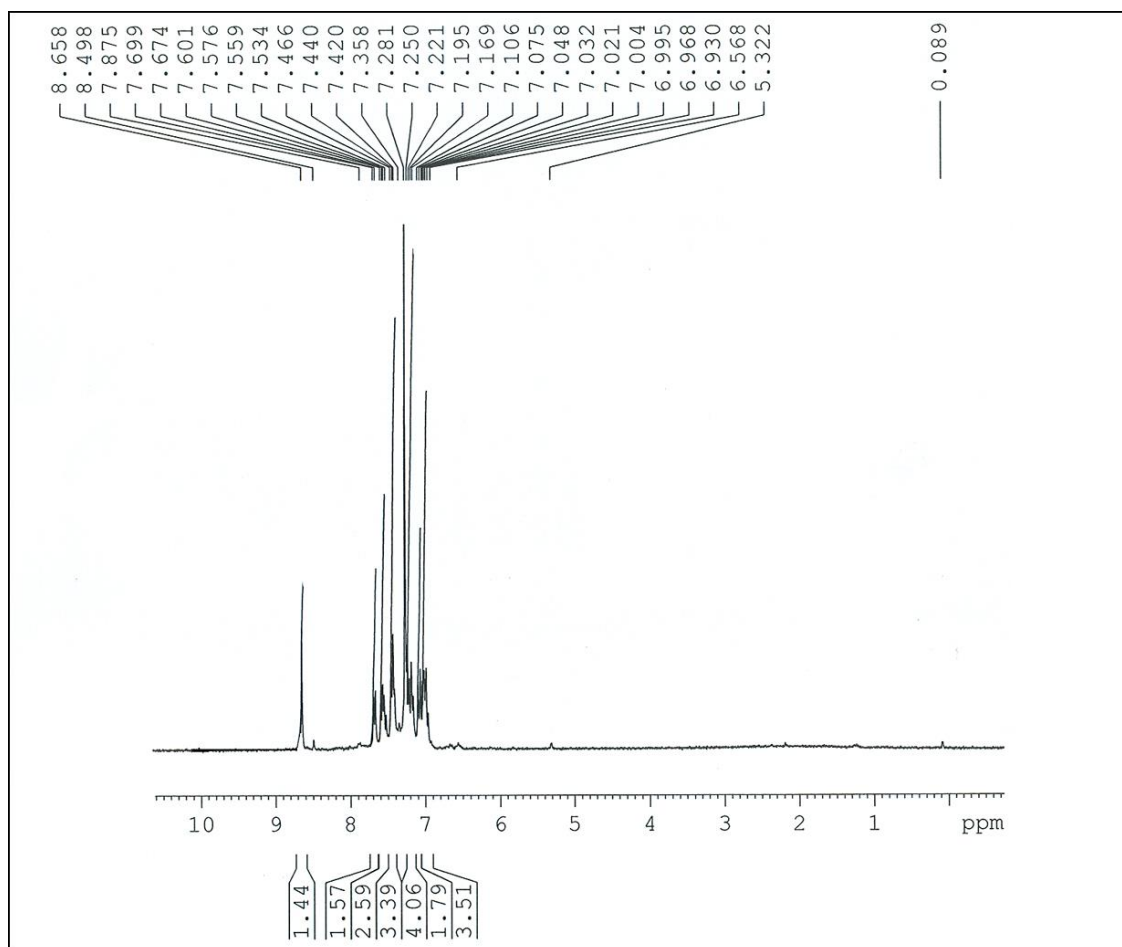
بیس (فنیلن) {بیس (سالیسیلیدن ایمین)}

این ترکیب که از واکنش دو به یک تیتانیم ایزوپروپوکسید با $\text{N},\text{N}'\text{-}\{1,1'\text{-دی تیو بیس (فنیلن)}\}$ (بیس (سالیسیلیدن ایمین))، گفته شده در بخش ۲-۷ بدست آمد، به رطوبت حساس نمی باشد. در طیف IR این ترکیب (شکل ۳-۲۸)، نوارهای ارتعاشی کششی C-H آروماتیک در 3050 cm^{-1} و C-H آلیفاتیک در 2800 تا 2950 cm^{-1} دیده می شوند. نوارهای ارتعاشی C=N مربوط به گروه ایمینی لیگاند و C-S لیگاند نیز به ترتیب در 1602 cm^{-1} و 750 cm^{-1} دیده می شوند، که در مقایسه با لیگاند آزاد (1608 cm^{-1} و 755 cm^{-1} شکل ۳-۱۴) اندکی جابجا شده اند. نوارهای ارتعاشی 610 cm^{-1} [۴۰] و 790 cm^{-1} [۱۸] به ترتیب مربوط به Ti-O و Ti-N بوده و نشان دهنده ی اتصال اتم های اکسیژن و نیتروژن به تیتانیم است.

در طیف $^1\text{H NMR}$ این ترکیب (شکل ۳-۲۹، شکل ۲ پیوست) نوار یکتایی بلند در $8/65\text{ ppm}$ مربوط به پروتون آلیفاتیک لیگاند است و یک دسته نوار چندتایی نیز مربوط به پروتون های آروماتیک لیگاند در محدوده $7/87\text{ ppm}$ دیده می شود. در کمپلکس گروه هیدروکسیل آزاد وجود ندارد و به نظر می رسد اکسیژن فنولی به تیتانیوم کوئوردینه شده باشد [۱۸]. نکته جالب توجه دیگر، عدم مشاهده نوارهای پروتون های آلیفاتیک گروه های آلکوکسی است که احتمالاً نشان دهنده ی خارج شدن گروه های آلکوکسی از کمپلکس است.

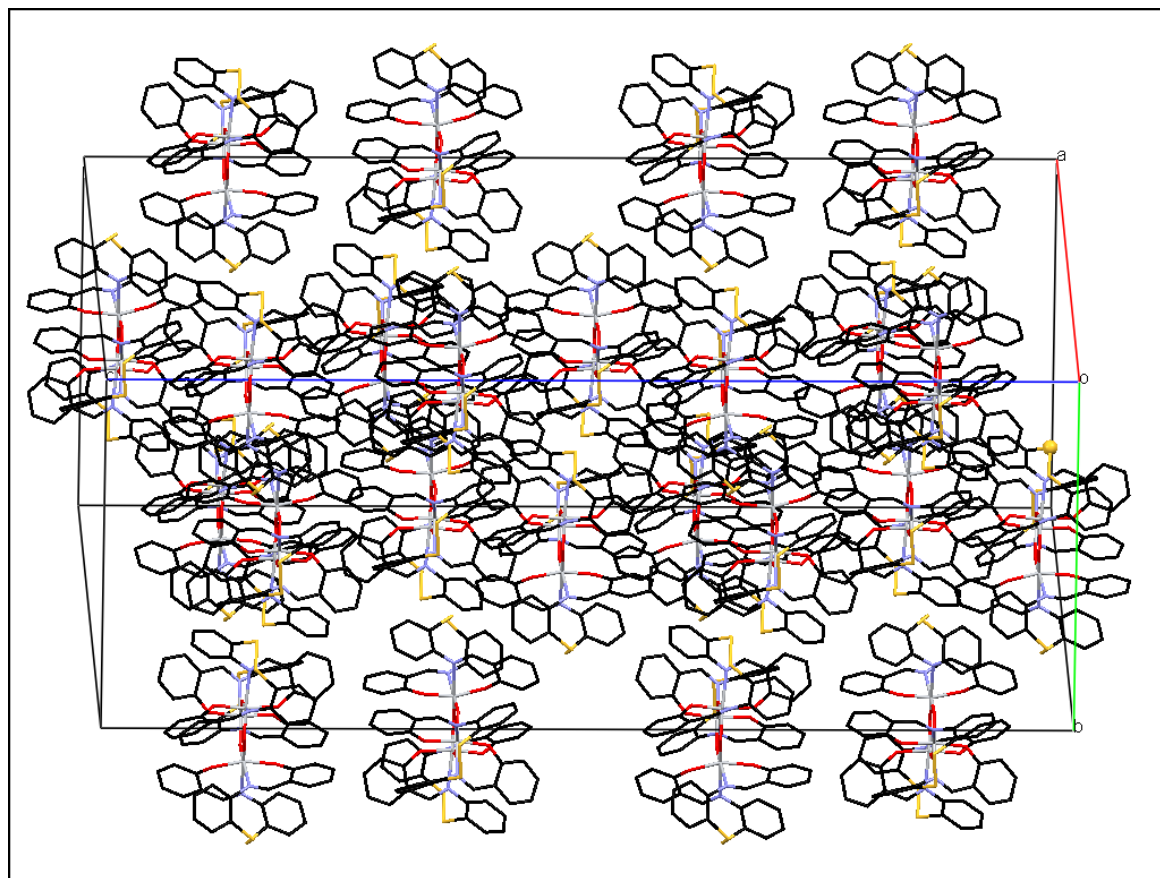


شکل ۳-۲۸: طیف IR کمپلکس $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$

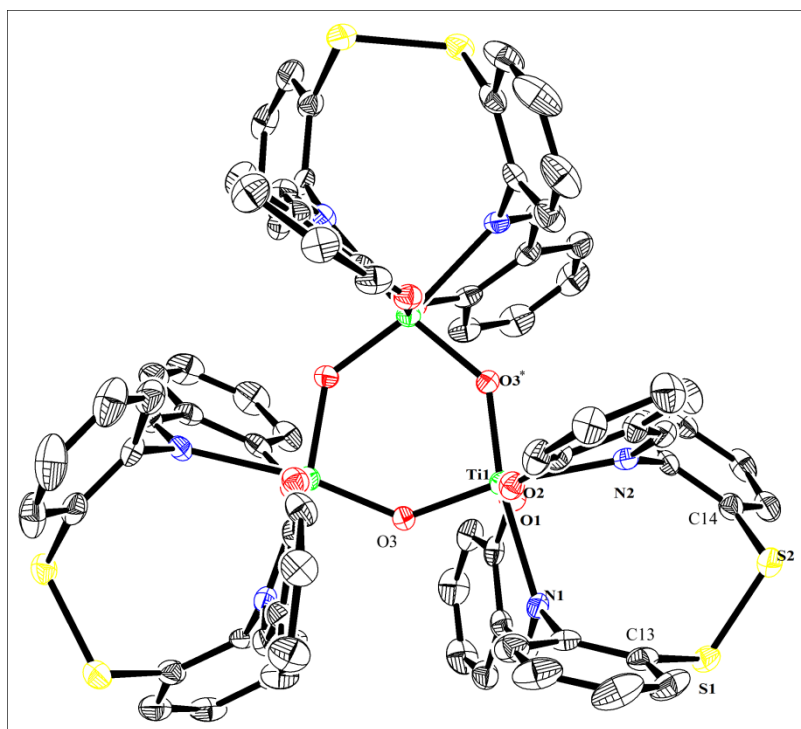


شکل ۳-۲۹: طیف 1H -NMR کمپلکس $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$ در حلال $CDCl_3$

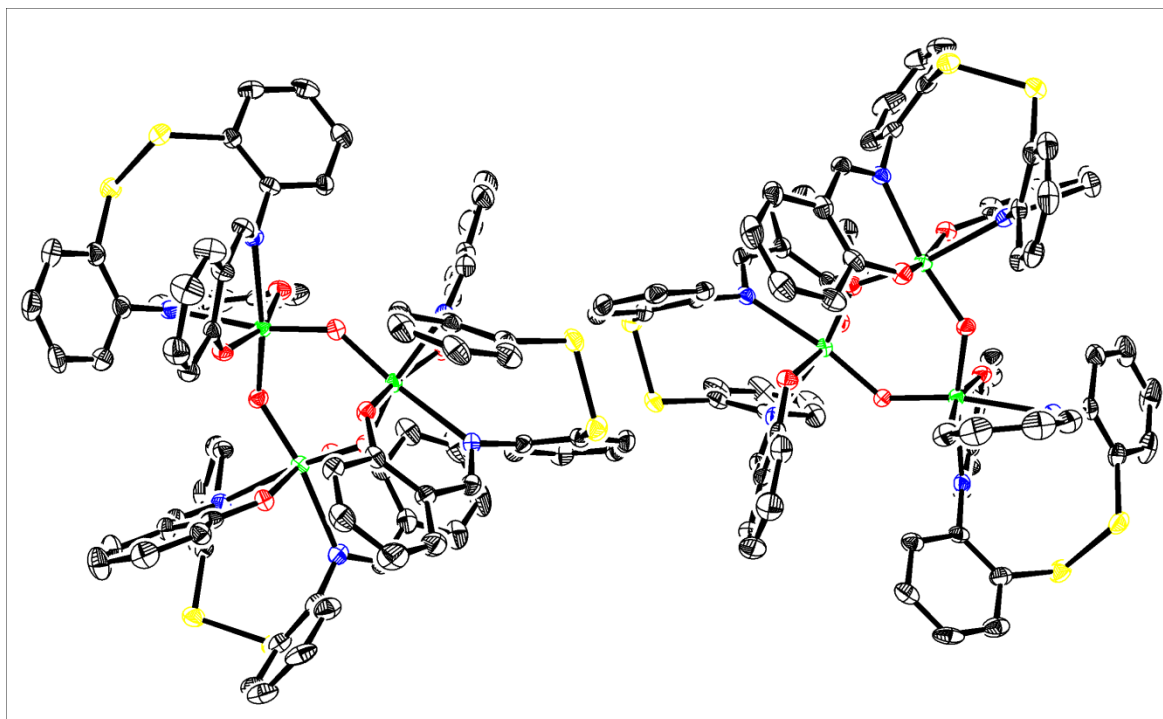
به این ترتیب اگرچه به نظر می‌رسد کمپلکس تشکیل شده است اما برای اثبات خروج گروه‌های آلکوکسی و تعیین شیوه‌ی اتصال لیگاند به تیتانیوم، ساختار بلوری این ترکیب به وسیله‌ی پراش‌سنجی پرتو X بررسی گردید. پراش‌سنجی پرتو X از تک بلور نشان داد که این لیگاند در سیستم بلوری هگزاگونال با دوازده واحد فرمولی بلور شده است (شکل ۳-۳۰) و دارای دو مولکول در واحد بی‌تقارن است (شکل ۳-۳۱). در ادامه، مولکولی که شامل S_1 و S_2 است، کمپلکس (۱) و مولکولی که شامل S_3 و S_4 است، کمپلکس (۲) نامیده می‌شود.



شکل ۳-۳۰: انباشتگی بلوری کمپلکس $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$



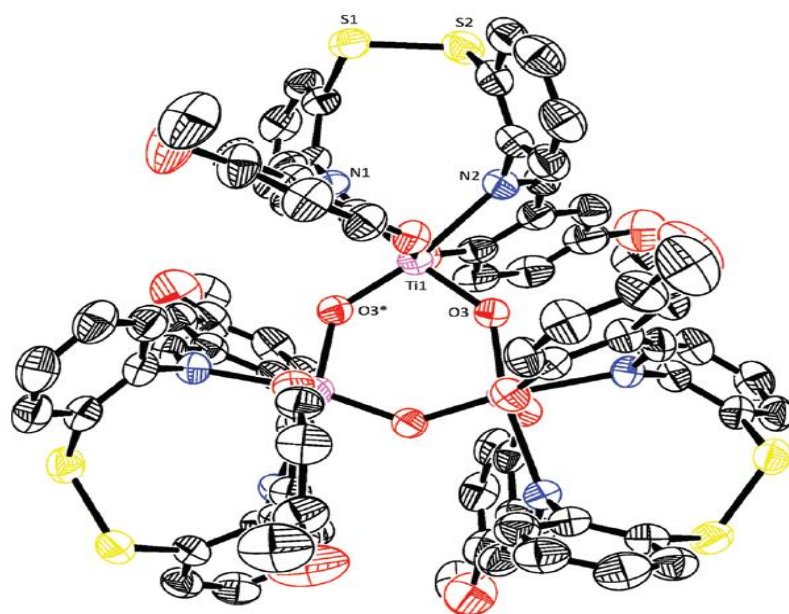
(b)



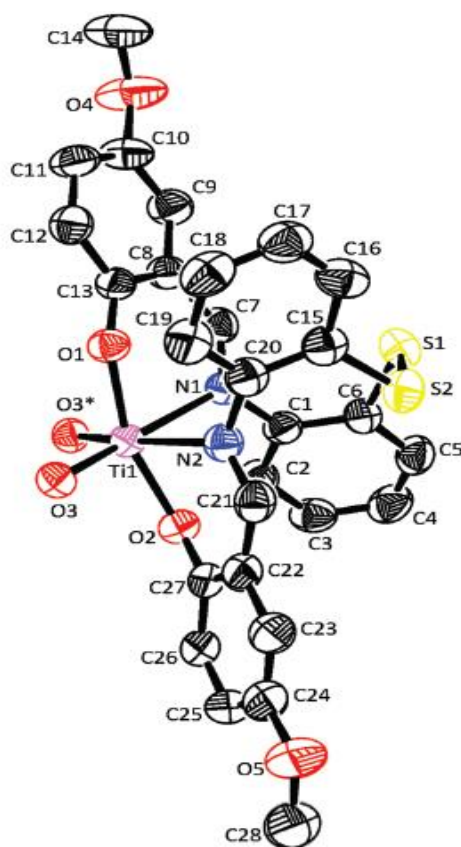
(a)

شکل ۳-۳۱: ساختار کمپلکس در واحد بی تقارن (a) و شماره گذاری اتم‌ها در یکی از مولکول‌ها (b).

برخی از طول و زاویه‌های پیوندی دو کمپلکس (۱) و (۲) در ساختار بلوری ترکیب $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$ (شکل ۳-۳۱) در مقایسه با کمپلکس $[C_{84}H_{66}N_6O_{15}S_6Ti_3]$ [۱۸] (شکل ۳-۳۲ (a,b)) در جدول ۳-۸ داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود قرار گرفتن استخلاف متواکسی در موقعیت پارای حلقه فنلی تاثیر محسوسی در ساختار کمپلکس، طول و زاویه‌های پیوندی نداشته است.



(b)



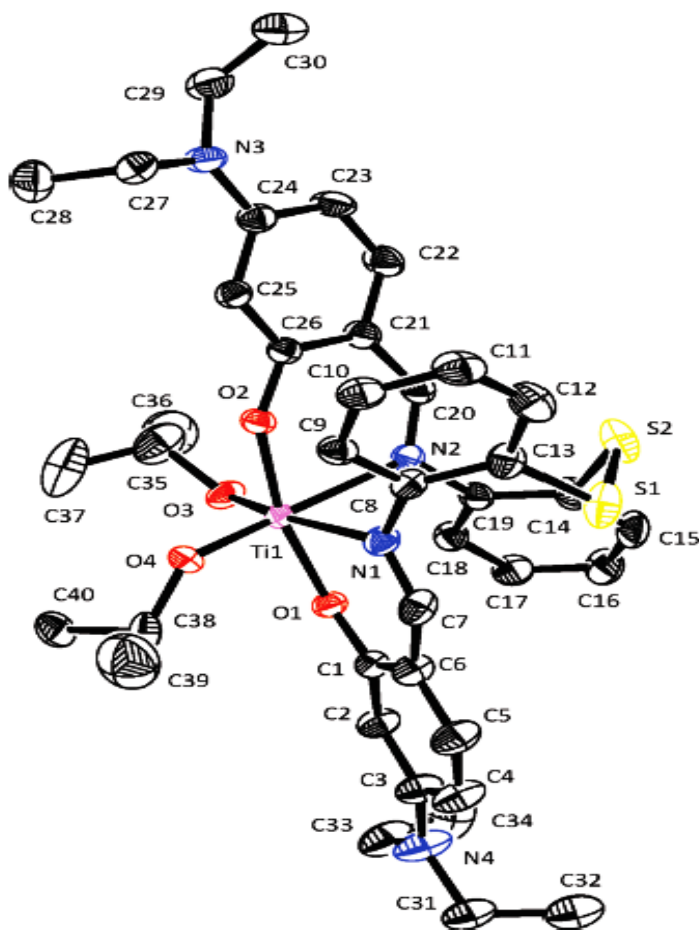
(a)

شکل ۳-۳: ساختار ترکیب $[C_{84}H_{66}N_6O_{15}S_6Ti_3]$ (۱۸) (a) و شماره گذاری اتم‌ها در قسمتی از ساختار (b).

جدول ۳-۸: طول (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی کمپلکس (۱) و (۲) و مقایسه آن‌ها با ساختار [C₈₄H₆₆N₆O₁₅S₆Ti₃] [۱۸].

[C ₇₈ H ₅₄ N ₆ O ₉ S ₆ Ti ₃] کمپلکس (۱)			[C ₇₈ H ₅₄ N ₆ O ₉ S ₆ Ti ₃] کمپلکس (۲)			[C ₈₄ H ₆₆ N ₆ O ₁₅ S ₆ Ti ₃] [۱۸]	
Ti1-O1	۱/۹۱۱		Ti2-O4	۱/۹۰۸		Ti1-O1	۱/۹۱۵
Ti1-O2	۱/۹۲۲		Ti2-O5	۱/۹۰۸		Ti1-O2	۱/۹۰۹
Ti1-O3(پل)	۱/۸۲۴		Ti2-O6(پل)	۱/۸۰۸		Ti1-O3(پل)	۱/۸۱۷
Ti1-O3*(پل)	۱/۸۰۶		Ti2-O6*(پل)	۱/۸۲۵		Ti1-O3*(پل)	۱/۸۰۷
Ti1-N1	۲/۲۹۷		Ti2-N3	۲/۲۹۸		Ti1-N1	۲/۲۷۹
Ti1-N2	۲/۲۷۵		Ti2-N4	۲/۲۹۹		Ti1-N2	۲/۳۰۰
S1-S2	۲/۰۶۲		S3-S4	۲/۰۶۰		S2-S3	۲/۰۶۴
S1-C13	۱/۷۷۶		S3-C39	۱/۷۸۴		S2-C6	۱/۷۸۰
S2-C14	۱/۷۷۹		S4-C40	۱/۷۷۷		S3-C15	۱/۷۷۶
O1-Ti1-O2	۱۶۳/۹۳		O4-Ti2-O5	۱۶۳/۵۳		O1-Ti1-O2	۱۶۱/۵۰
O3-Ti1-O3*(پل)	۱۰۳/۲۳		O6-Ti2-O6*(پل)	۱۰۱/۹۹		O3-Ti1-O3*(پل)	۱۰۳/۱۰
O2-Ti1-O3(پل)	۹۴/۹۹		O5-Ti2-O6(پل)	۹۵/۸۳		O2-Ti1-O3(پل)	۹۶/۳۰
O2-Ti1-O3*(پل)	۹۴/۹۴		O5-Ti2-O6*(پل)	۹۵/۵۵		O2-Ti1-O3*(پل)	۹۵
O1-Ti1-O3(پل)	۹۳/۰۸		O4-Ti2-O6(پل)	۹۳/۳۲		O1-Ti1-O3(پل)	۹۶/۹۰
O1-Ti1-O3*(پل)	۹۶/۷۰		O4-Ti2-O6*(پل)	۹۸/۲۰		O1-Ti1-O3*(پل)	۹۴/۷۰
N1-Ti1-O3*(پل)	۱۷۰/۰۱		N3-Ti2-O6*(پل)	۱۶۹/۱۶		N1-Ti1-O3*(پل)	۱۷۱/۷۰
N1-Ti1-O3(پل)	۸۶/۴۴		N3-Ti2-O6(پل)	۸۸/۷۹		N1-Ti1-O3(پل)	۸۴/۸۰
N1-Ti1-O1	۸۰/۰۹		N3-Ti2-O4	۸۳/۸۹		N1-Ti1-O1	۸۱/۸۰
N1-Ti1-O2	۸۶/۵۷		N3-Ti2-O5	۷۹/۹۰		N1-Ti1-O2	۸۶/۵۰
N1-Ti1-N2	۸۳/۹۴		N3-Ti2-N4	۸۴/۲۸		N1-Ti1-N2	۸۴/۷۰
N2-Ti1-O3*(پل)	۸۶/۵۴		N4-Ti2-O6*(پل)	۸۵/۳۷		N2-Ti1-O3*(پل)	۸۷/۶۰
N2-Ti1-O3(پل)	۱۶۹/۸۰		N4-Ti2-O6(پل)	۱۷۲/۴۲		N2-Ti1-O3(پل)	۱۶۹/۲۰
N2-Ti1-O1	۸۸/۵۹		N4-Ti2-O4	۸۷/۳۵		N2-Ti1-O1	۸۴/۲۰
N2-Ti1-O2	۸۱/۰۹		N4-Ti2-O5	۸۱/۵۲		N2-Ti1-O2	۸۰/۶۰
C13-S1-S2	۱۰۶/۸۵		C39-S3-S4	۱۰۴/۶		C6-S2-S3	۱۰۴/۶۰
C14-S2-S1	۱۰۴/۲۴		C40-S4-S3	۱۰۵/۹		C15-S3-S2	۱۰۵/۹۰

افزون بر آن مقایسه برخی از طول و زاویه‌های پیوندی در دو کمپلکس (۱) و (۲) در ساختار بلوری ترکیب $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$ (شکل ۳-۳۱) در مقایسه با کمپلکس $[C_{40}H_{50}N_4O_4S_2Ti]$ [۱۸] (شکل ۳-۳۳) در جدول ۳-۹ نشان می‌دهد که استخلاف دی اتیل آمین نیز در موقعیت متای فنلی تاثیر محسوسی بر مشخصات ساختاری ترکیب نداشته است.



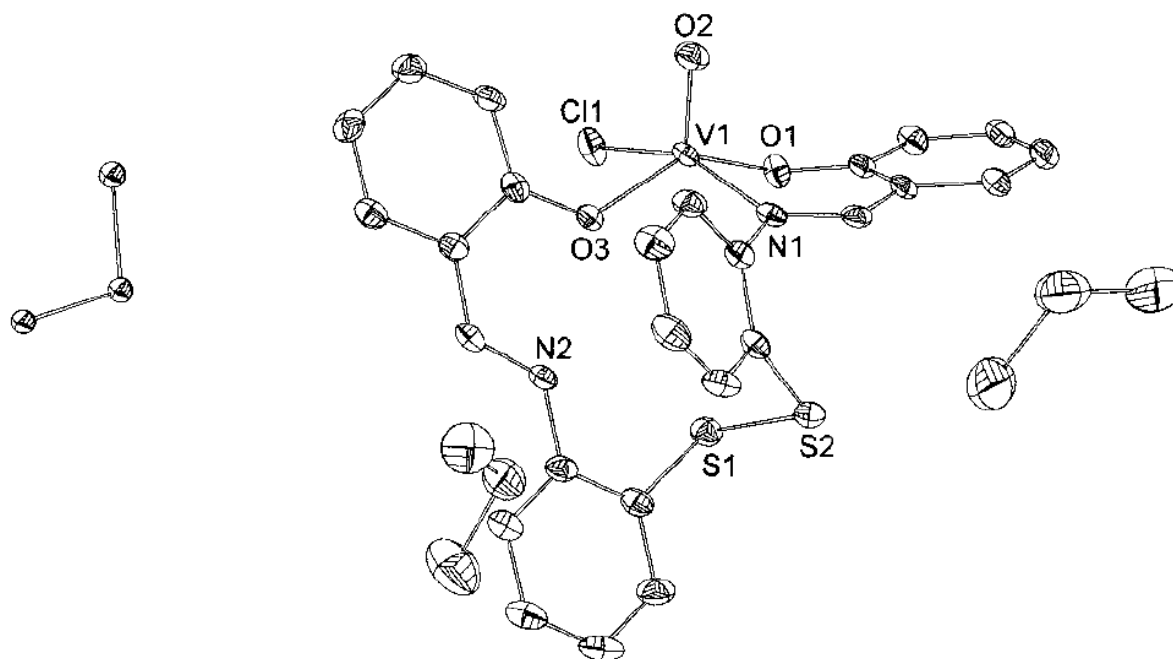
شکل ۳-۳۳: ساختار ترکیب $[C_{40}H_{50}N_4O_4S_2Ti]$ [۱۸].

جدول ۳-۹: طول (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی کمپلکس (۱) و (۲) و مقایسه آن‌ها با ساختار [C₄₀H₅₀N₄O₄S₂Ti] [۱۸].

[C ₇₈ H ₅₄ N ₆ O ₉ S ₆ Ti ₃] کمپلکس (۱)			[C ₇₈ H ₅₄ N ₆ O ₉ S ₆ Ti ₃] کمپلکس (۲)			[C ₄₀ H ₅₀ N ₄ O ₄ S ₂ Ti] [۱۸]	
Ti1-O1	۱/۹۱۱		Ti2-O4	۱/۹۰۸		Ti1-O1	۱/۹۱۱
Ti1-O2	۱/۹۲۲		Ti2-O5	۱/۹۰۸		Ti1-O2	۱/۹۱۱
Ti1-O3* (پل)	۱/۸۰۶		Ti2-O6 (پل)	۱/۸۰۸		Ti1-O3 (انتهایی)	۱/۸۲۰
Ti1-O3 (پل)	۱/۸۲۴		Ti2-O6* (پل)	۱/۸۲۵		Ti1-O4 (انتهایی)	۱/۸۱۱
Ti1-N1	۲/۲۹۷		Ti2-N3	۲/۲۹۸		Ti1-N1	۲/۲۶۰
Ti1-N2	۲/۲۷۵		Ti2-N4	۲/۲۹۹		Ti1-N2	۲/۲۸۲
S1-S2	۲/۰۶۲		S3-S4	۲/۰۶۰		S1-S2	۲/۰۵۹
S1-C13	۱/۷۷۶		S3-C39	۱/۷۸۴		S1-C13	۱/۷۷۷
S2-C14	۱/۷۷۹		S4-C40	۱/۷۷۷		S2-C14	۱/۷۸۸
O1-Ti1-O2	۱۶۳/۹۳		O4-Ti2-O5	۱۶۱/۵۳		O1-Ti1-O2	۱۶۶/۸۰
O2-Ti1-O3* (پل)	۹۴/۹۴		O4-Ti2-O6 (پل)	۹۳/۳۲		O2-Ti1-O3 (انتهایی)	۹۵/۸۰
N1-Ti1-O3* (پل)	۱۷۰/۰۱		N4-Ti2-O6 (پل)	۱۷۲/۴۲		N1-Ti1-O3 (انتهایی)	۱۶۷/۱۰
C13-S1-S2	۱۰۶/۸۵		C39-S3-S4	۱۰۷/۱۴		S1-S2-C14	۱۰۵/۷
C14-S2-S1	۱۰۴/۲۴		C40-S4-S3	۱۰۴/۷۴		S2-S1-C13	۱۰۵/۸

نکته جالب توجه در بررسی ساختار کمپلکس [C₇₈H₅₄N₆O₉S₆Ti₃] (شکل ۳-۳۱) با کمپلکس‌های [C₈₄H₆₆N₆O₁₅S₆Ti₃] [۱۸] (شکل ۳-۳۲ (a,b)) و [C₄₀H₅₀N₄O₄S₂Ti] [۱۸] (شکل ۳-۳۳)، این است که اگر چه وجود استخلاف متواکسی یا دی اتیل آمین روی حلقه فنلی طول و زاویه‌های پیوندی را تغییر نداده است اما قرار دادن گروه دی اتیل آمین در موقعیت متای حلقه فنلی، ازدحام فضایی را به حدی افزایش داده است که امکان تشکیل تریمر وجود نداشته، کمپلکس به صورت مونومر در آمده و دو گروه آلکوکسی هم روی اتم تیتانیوم باقی مانده است.

مقایسه برخی از طول و زاویه‌های پیوندی در کمپلکس (۱) و (۲) در ترکیب $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$ (شکل ۳-۳۱) با کمپلکس $[VO(C_{23}H_{18}Cl_1N_2O_2S_2).3CH_2Cl_2]$ [۱۷] (شکل ۳-۳۴) در جدول ۳-۱۰ تفاوت‌های اندکی میان طول پیوندهای $M-O_{Phenolic}$ و $M-N_{Iminic}$ نشان می‌دهد که افزایش طول پیوند در کمپلکس وانادیوم با توجه به موقعیت اتم وانادیوم در جدول تناوبی نسبت به اتم تیتانیوم قابل توجه است. این افزایش طول پیوند کاهش زاویه‌ای $O_{Phenolic}-M-O_{Phenolic}$ را در کمپلکس وانادیوم در پی داشته است که پدیده‌ای مورد انتظار است.



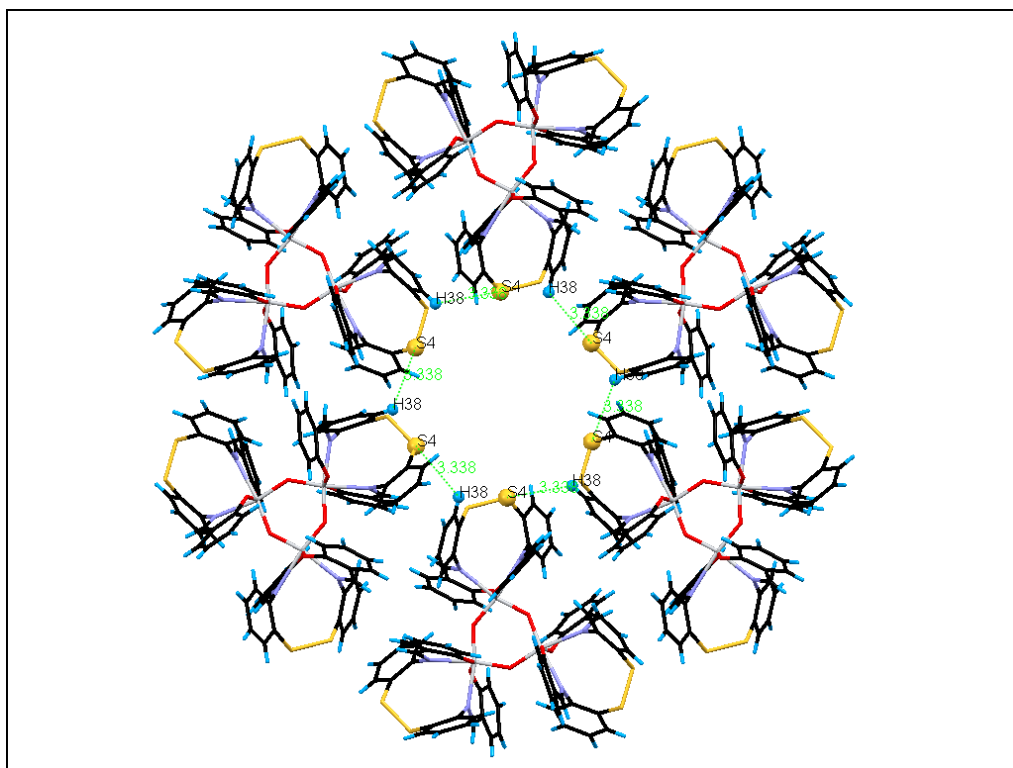
شکل ۳-۳۴: ساختار ترکیب $[VO(C_{23}H_{18}Cl_1N_2O_2S_2).3CH_2Cl_2]$ [۱۷].

جدول ۳-۱۰: طول (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی کمپلکس (۱) و (۲) و مقایسه آن‌ها با ساختار [C₂₉H₂₄Cl₇N₂O₃S₂V]

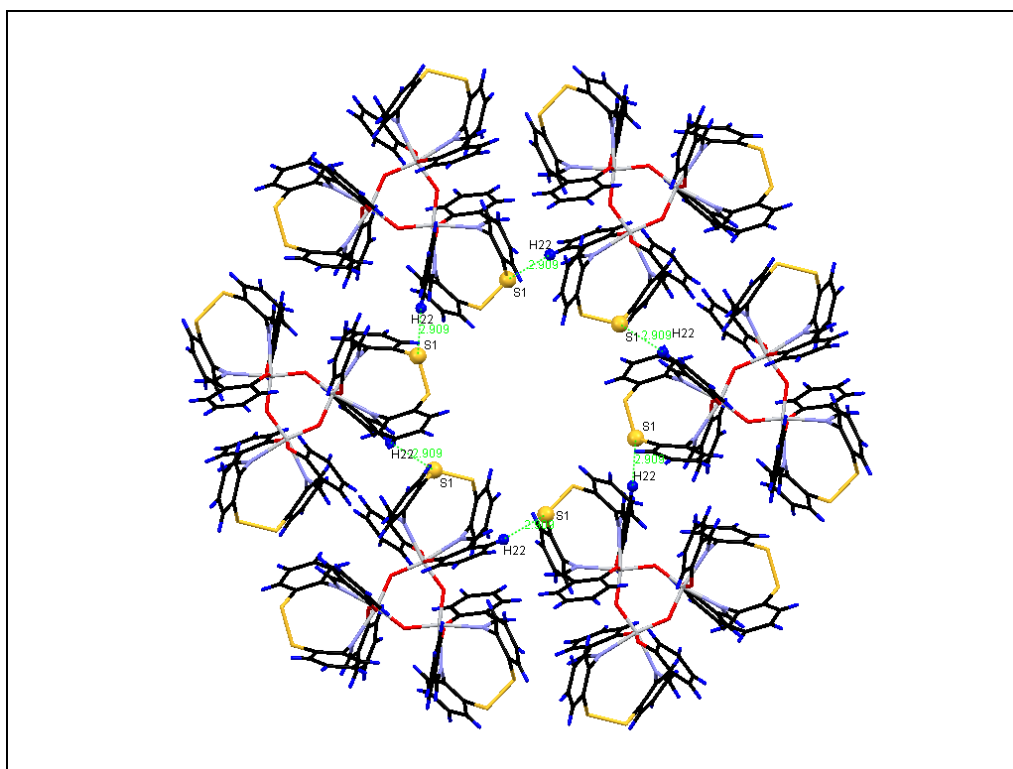
[۱۷]

		[C ₇₈ H ₅₄ N ₆ O ₉ S ₆ Ti ₃] کمپلکس (۱)			[C ₇₈ H ₅₄ N ₆ O ₉ S ₆ Ti ₃] کمپلکس (۲)			[VO(C ₂₃ H ₁₈ Cl ₁ N ₂ O ₂ S ₂).3CH ₂ Cl ₂] [۱۷]	
M-O		Ti1-O1	۱/۹۱۱		Ti2-O4	۱/۹۰۸		V1-O3	۱/۹۸۶
M-O		Ti1-O2	۱/۹۲۲		Ti2-O5	۱/۹۰۸		V1-O2	۱/۵۸۹
M-N		Ti1-N1	۲/۲۹۷		Ti2-N3	۲/۲۹۸		V1-N1	۲/۱۱۷
S-S		S1-S2	۲/۰۶۲		S3-S4	۲/۰۶۰		S1-S2	۲/۰۶۹۹
O-M-O		O1-Ti1-O2	۱۶۳/۹۳		O4-Ti2-O5	۱۶۳/۵۳		O1-V1-O3	۱۴۲/۵۵
O-M-N		N1-Ti1-O1	۸۰/۰۹		N3-Ti2-O4	۸۳/۸۹		O1-V1-N1	۸۶/۳۸

برهمکنش‌های بین مولکولی این ترکیب نیز در ساختار بلوری مورد بررسی قرار گرفت. همان گونه که در شکل ۳-۳۵ (a,b) نشان داده شده است، در هر دو کمپلکس (۱) و (۲)، یک نوع پیوند هیدروژنی بین مولکولی میان گوگردها، S1 در کمپلکس (۱) و S4 در کمپلکس (۲)، با یکی از هیدروژن‌های آروماتیک مولکول دیگر از همان نوع، H22 در کمپلکس (۱) و H38 در کمپلکس (۲)، با طول ۲/۹۰۹ Å در کمپلکس (۱) و ۳/۳۰۸ Å در کمپلکس (۲) برقرار شده است که این برهمکنش‌ها باعث تشکیل ساختار هگزاگونالی در آنها می‌شود (شکل ۳-۳۶).

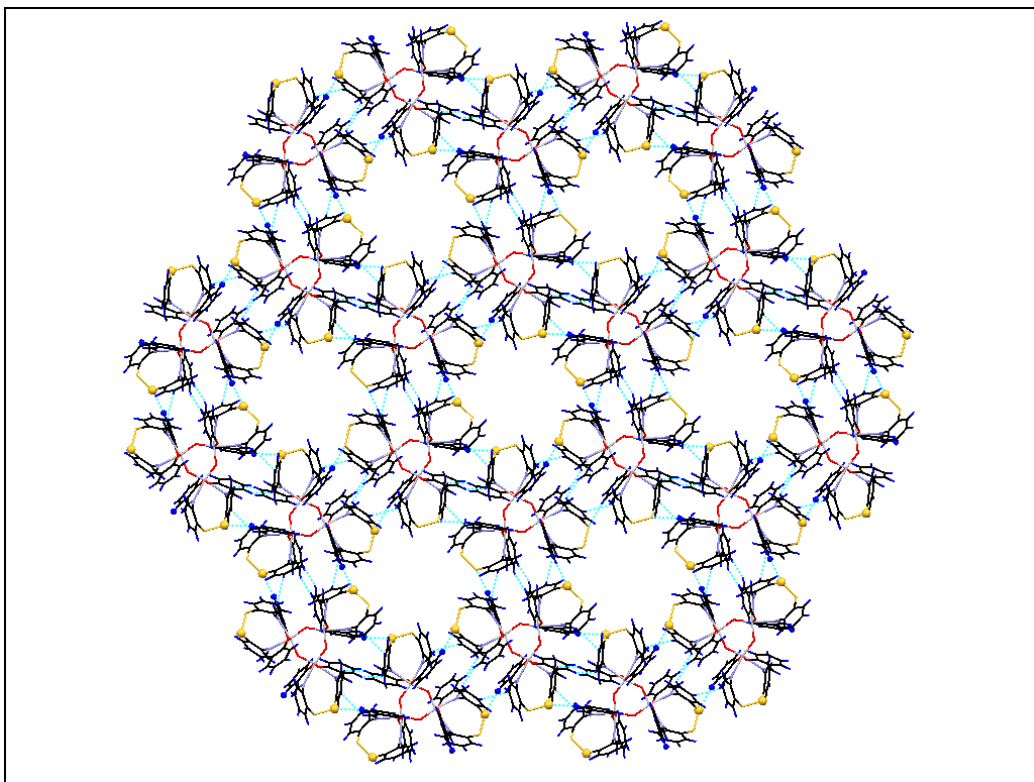


(b)



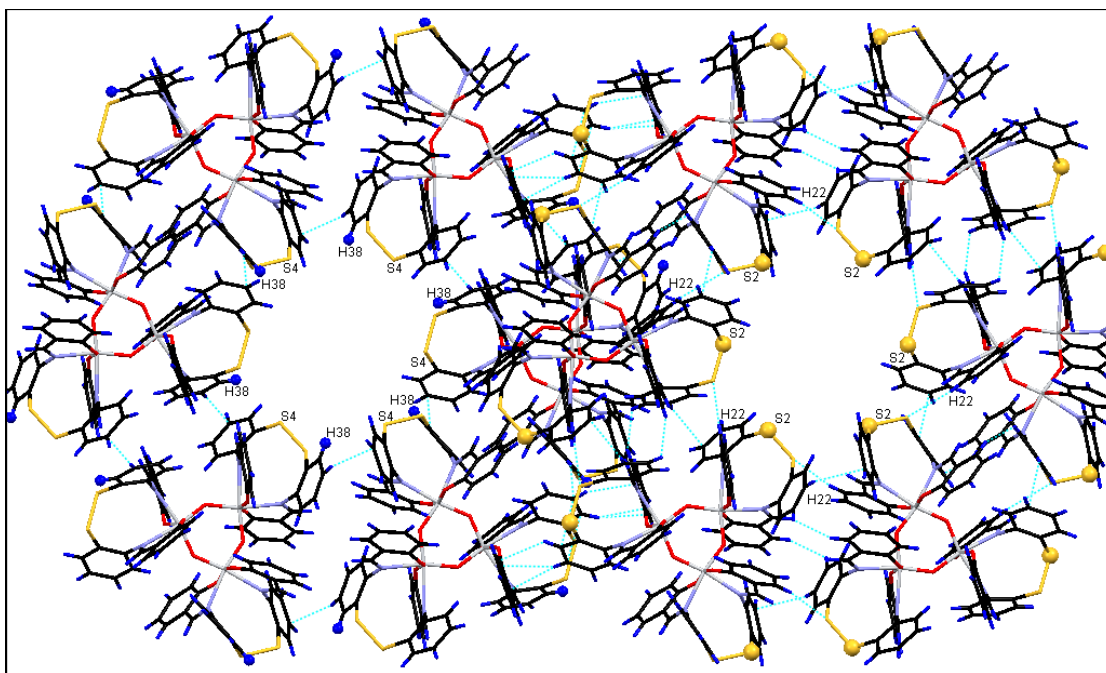
(a)

شکل ۳-۳۵: پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده در (a) کمپلکس (۱) و (b) کمپلکس (۲).

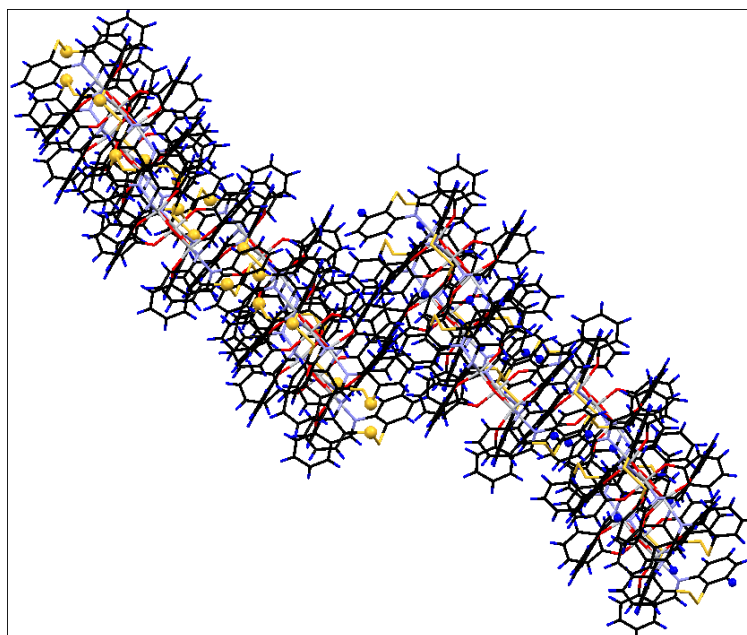


شکل ۳-۳۶: ساختار هگزاگونالی ایجاد شده در کمپلکس (۱) یا (۲).

بررسی دو کمپلکس در کنار هم نشان داد که به سبب قرارگیری لایه‌ای این ساختارهای هگزاگونالی و نوع جهت‌گیری اتم‌ها در فضا بین این دو کمپلکس برهمکنشی وجود ندارد (شکل‌های ۳-۳۷ (a,b)).



(b)



(a)

شکل ۳-۳۷: قرارگیری لایه‌ای ساختارهای هگزاگونالی کمپلکس (۱) و (۲) در شبکه بلوری.

۳-۵ نتیجه گیری

اگرچه طیف سنجی‌های IR و NMR در شناسایی ترکیب‌ها می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند، اما همیشه آن را به شکل کامل اثبات نمی‌کنند. همچنین درباره شمار اتم‌ها و گروه‌ها یا ساختار سه بعدی، شیوهی اتصال اتم‌ها، طول و زاویه‌های پیوندها اطلاعاتی بدست نمی‌دهند. بنابراین در این هنگام، همان‌طور که دیده شد، پراش سنجی پرتو X از تک بلور می‌تواند چنین داده‌هایی را برای ترکیب فراهم نماید. چنان‌که تریمر بودن کمپلکس تیتانیوم، تعیین طول و زاویه‌های پیوندی در ترکیب‌های ۸-هیدروکسی-۲-(دی هیدروکسی متیل) کینولینیوم کلرید و N,N' -{۱,۱'-دی تیو بیس(فنیلن)} بیس (سالیسیلیدن ایمین) و کمپلکس $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$ و افزون بر آن بررسی برهمکنش‌های بین مولکولی در آنها با هیچ روش دیگری بجز پراش پرتو X از تک بلور امکان پذیر نخواهد بود. افزون بر آن، بررسی ساختار کمپلکس $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$ و مقایسه آن با ساختار کمپلکس $[C_{84}H_{66}N_6O_{15}S_6Ti_3]$ [۱۸] و $[C_{40}H_{50}N_4O_4S_2Ti]$ [۱۸] نشان داد که وجود استخلاف و موقعیت آن روی لیگاند دی آمینی-دی سولفیدی در ساختار نهایی کمپلکس بسیار حائز اهمیت است؛ به گونه‌ای که وجود استخلاف متواکسی در موقعیت پارای حلقه‌ی فنلی که ازدحام فضایی برای تشکیل کمپلکس تریمر ندارد عملکردی مشابه لیگاند بدون استخلاف این پژوهش دارد اما وجود استخلاف دی اتیل آمین در موقعیت متای حلقه‌ی فنلی به حدی ازدحام فضایی را افزایش می‌دهد که دیگر کمپلکس تریمر تشکیل نشده و کمپلکس به صورت مونومر باقی می‌ماند.

۳-۶ آینده نگری

در سال‌های گذشته پژوهش‌های گسترده‌ای برای تهیه‌ی کمپلکس‌های آلکواکسیدهای فلزی با لیگاندهای کی‌لیت ساز انجام گرفته است؛ چرا که با بکارگیری این لیگاندها پایداری آلکواکسیدهای فلزی در برابر هیدرولیز افزایش می‌یابد و افزون بر آن تهیه‌ی تک بلور از کمپلکس‌های بدست آمده نیز آسان‌تر می‌گردد. از این رو، می‌توان در گام‌های بعدی، پژوهش‌های زیر را پیگیری نمود:

۱. پیرولیز کمپلکس $[C_{78}H_{54}N_6O_9S_6Ti_3]$ و بررسی ویژگی‌های TiO_2 بدست آمده از این فرآیند با

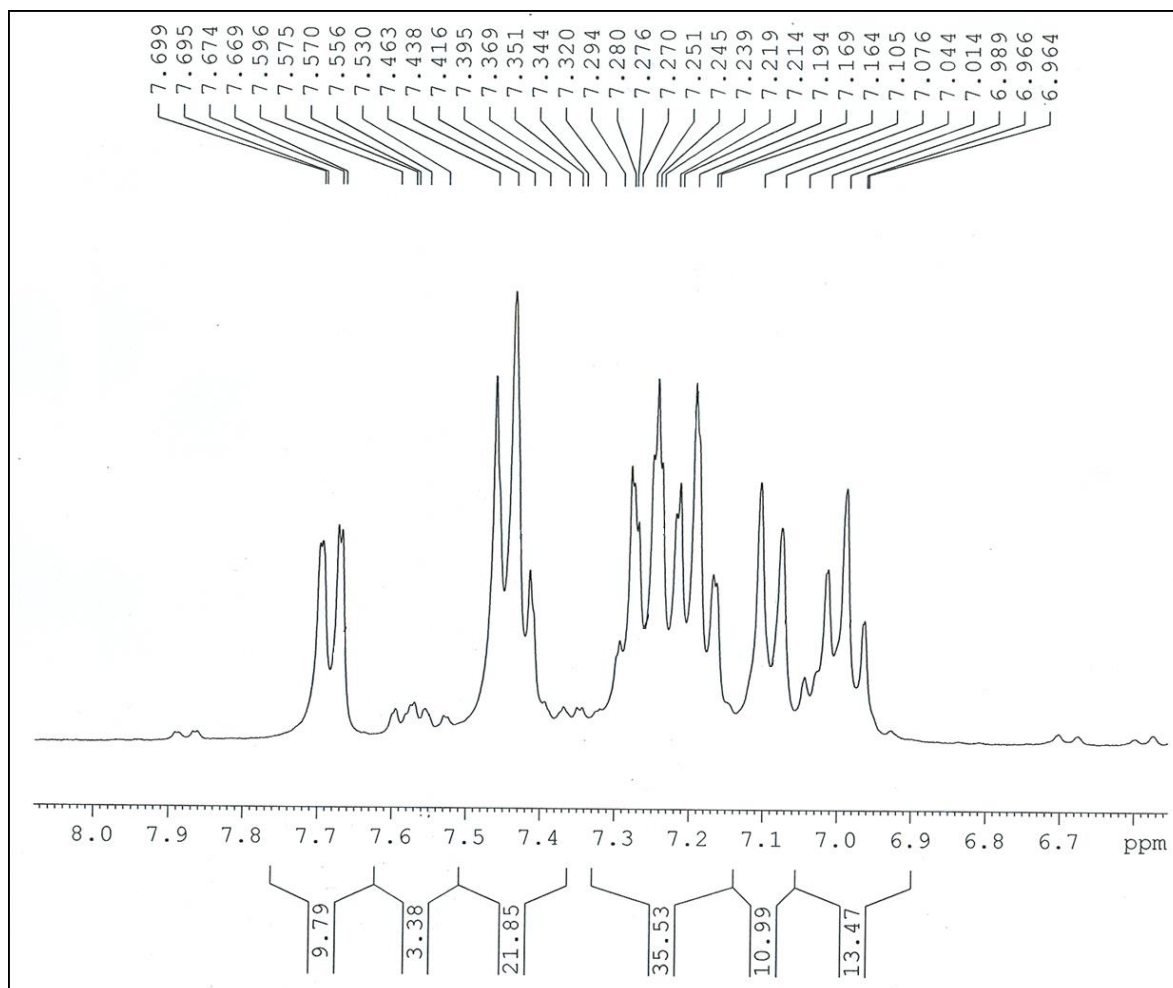
IR، XRD، SEM و دیگر شیوه‌های آنالیز

۲. بررسی واکنش آلکوکسیدهای نیوبیوم، آلومینیوم و وانادیوم با لیگاندهای تهیه شده در شرایط

متفاوت و تهیه تک بلور از آنها.

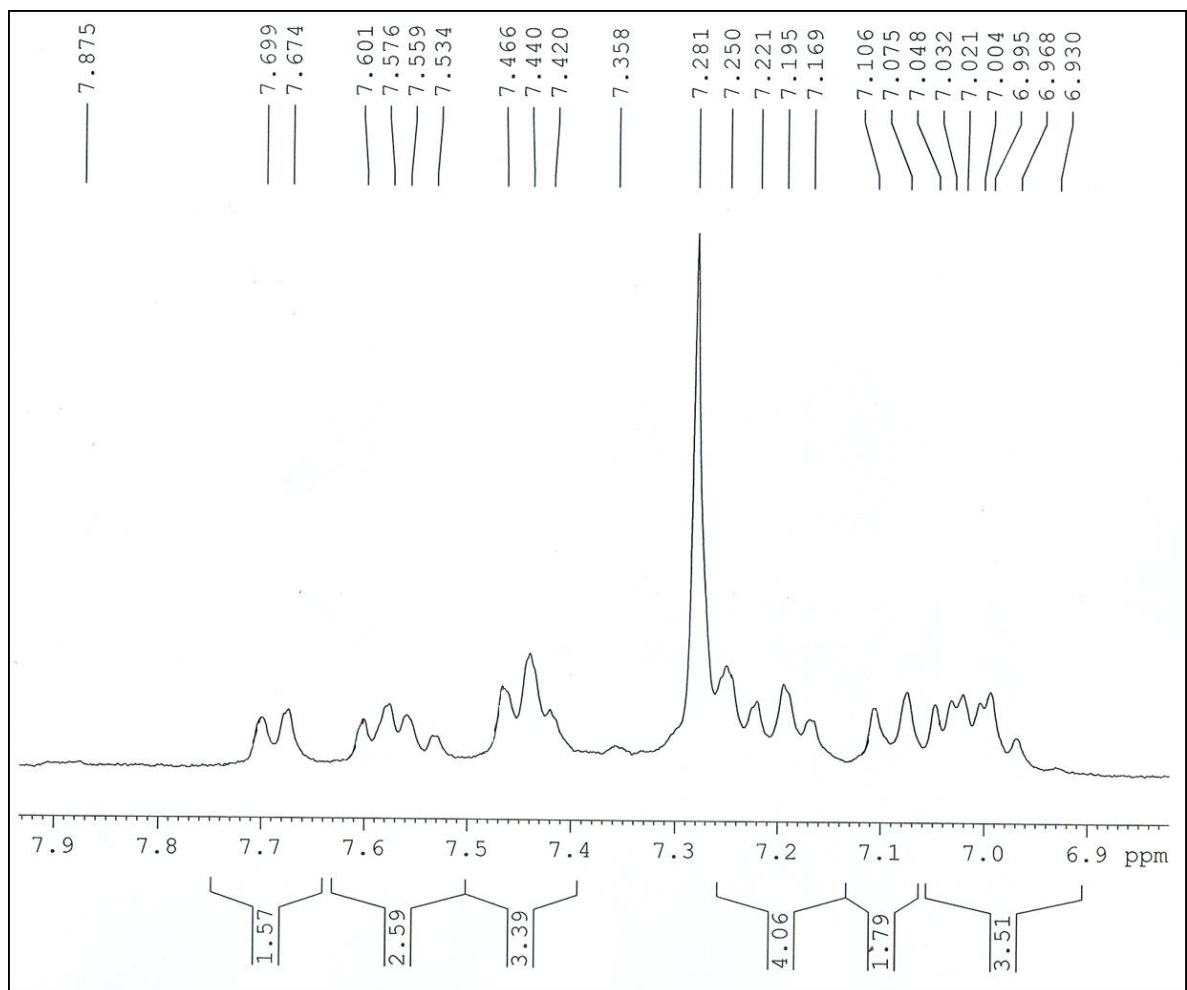
پیوست

^1H NMR Spectra



شکل ۱: طیف گسترده ی $^1\text{H-NMR}$ لیگاند $\{1,1'-\text{دی تیو بیس (فنیلن)}\}$ بیس (سالیسیلیدن ایمین) در حلال

CDCl_3 .



شکل ۲: طیف گسترده‌ی $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{C}_{78}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_9\text{S}_6\text{Ti}_3]$ در حلال CDCl_3 .

- [1] E. E. Ebenso, I. B. Obot, L. C. Murulana, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2010, 5, 1574-1586.
- [2] B. G. Yasnitskii, V. A. Oridoroga, I. I. Novik, Y. N. Chebotaev, I. E. Kalashnikova, B. M. Lotvin, S. S. Kirienko, S. I. Kuvshinova, A. G. Balanyan, M. A. Butlerovskii, A. L. Giverts, *Pharma. Chem. J.*, 1976, 10, 1065-1068.
- [3] J. Robitschek, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1928, 11, 587-594.
- [4] A. Inoue, M. Sugiura, Y. Tsuzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1964, 27, 430-432.
- [5] A. B. Thegnies, P. A. Dub, R. Poli, *Organometallics*, 2013, 32, 1882–1891.
- [6] J. Safari, S. H. Banitaba, S. Sadegh, *J. Chem. Sci.*, 2009, 121, 481–484.
- [7] J. H. Jeon, C. H. Lee, H. S. Lee, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, 2009, 52, 202–205.
- [8] W. Buchowiecki, J. Zjawiony, *J. f. prakt. Chemie*, 1985, 327, 1015–1016.
- [9] Y. C. Liu, Z. Y. Yang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2009, 12 , 704–706.
- [10] S. Adsule, V. Barve, D. Chen, F. Ahmed, Q. P. Dou, S. Padhye, F. H. Sarkar, *J. Med. Chem.*, 2006, 49, 7242-7246.
- [11] E. G. Petkova, R. D. Lampeka, M. V. Gorichko, K. V. Domasevitch, *Polyhedron*, 2001, 20, 747–753.
- [12] A. K. Chakraborti, S. Bhagat, S. Rudrawar, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 7641–7644.
- [13] H. F. Qian, W. Huang, *Acta. Cryst.*, 2010, E66, o695.
- [14] N. D. Martins, J. A. Silva, M. R. Silva, A. M. Beja, A. J. F. N. Sobral, *Acta. Cryst.*, 2008, E64, m394.
- [15] B. L. Iverson, C. S. Foote, W. H. Brown, *Organic Chemistry*, Enhanced Edition, 5th, Brooks/Cole Cengage Learning, 2011.
- [16] C. R. Perez, J. G. Platas, F. V. R. Romero, *Acta Cryst.*, 1995. 51, 1016-1018.
- [17] D. Wang, A. Behrens, M. Farahbakhsh, J. Glatjens, D. Rehder, *Chem. Eur. J.*, 2003, 9,1805-1813.
- [18] A. Donzelli, I. Metushi, P. G. Potvin, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 5138–5145.

- [19] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. S. Niasari, *Corrosion Science*, 2010, 52, 4046–4057.
- [20] A. Elmali, Y. Elerman, *Anal. Sci.*, 2001, 17, 1137-1138.
- [21] J. A. Bertrand, J. L. Breece, *Inorg. Chim. Acta*, 1974, 8, 267.
- [22] N. Roy, S. Sproules, T. Weyhermuller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, 2009, 3783-3791.
- [23] J. A. Bertrand, J. L. BREECE, *Inorg. Chim. Acta*, 1974, 8, 267-272.
- [24] A. Elmali, Y. Elerman, *Anal. Sci.*, 2001, 17, 1137-1138.
- [25] A. Elmali, Y. Elerman, *Anal. Sci.*, 2002, 18, 1399-1400.
- [26] Dimitri P. Kessissoglou, William M. Butler, Vincent L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, 1987, 26, 495-503.
- [27] C. Manzur, C. Bustos, R. Schrebler, D. Carrillo, C. B. Knobler, P. Gouzerh, Y. Jeannin, *Polyhedron*, 1989, 8, 2321-2330.
- [28] J. H. Xia, Z. Liu, L.X. Jin, W. H. Xuebao, *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2208, 24, 823-827.
- [29] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh. *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, San Diego, 2001.
- [30] V. G. Kessler, *Chem. Comm.*, 2003, 11, 1213.
- [31] F. Y. Mousavi, M.Sc Thesis, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran, 2003.
- [32] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, J. D. Swanwick and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2025.
- [33] M. Valet, D. M. Hoffman, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 2135.
- [34] R. C. Mehrotra, A. Singh, S. Sogani, *Chem. Soc. Rev.*, 1994, 215.
- [35] R. C. Mehrotra, A. Singh, S. Sogani, *Chem. Soc. Rev.*, 1994, 315.
- [36] D. C. Bradley, *Chem. Rev.*, 1989, 89, 1317.
- [37] M. Mirzaee, PhD Thesis, Shahid Beheshti University, 2007.
- [38] R. H. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 2673.

[39] دونالد پاویا، گری لمپمن، جورج کریز؛ *نگرشی بر طیف سنجی*، ترجمه برهمن موثق، انتشارات علمی و فنی، چاپ

نهم، ویرایش دوم، ۱۳۸۸.

- [40] D. Wang, R. Y. Kumada, N. Kinomura, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 2008.

Abstract

Metal Alkoxides, $M(OR)_n$, are widely used as catalysts, precursors for the preparation of oxides base ceramic materials, thin films and fibers via sol-gel or CVD processing. It has seen that most metal alkoxide are very labile toward moisture. Therefore, stabilizing of them with chelating ligands or bulky groups is subject of interest in sol-gel processing of metal alkoxides. In this research, we have been used 8-hydroxyquinoline-2-carbaldehyde, 8-hydroxy-2-di-hydroxymethyl-quinolinium chloride and N,N' -{1,1'-di-thio-bis(phenylene)}bis(salicylideneimine) as chelating and bulky ligands, for stabilizing of $Ti(O^iPr)_4$. The crystal structure of $[C_{10}H_{10}ClNO_3]$, $[C_{26}H_{20}N_2O_2S_2]$ and $[Ti_3O_3(C_{26}H_{18}N_2O_2S_2)_3]$, have been determined by single crystal X-ray diffraction. Complex $[Ti_3O_3(C_{26}H_{18}N_2O_2S_2)_3]$, crystallized in hexagonal system with $a=20.8247(9)$ Å, $b=20.8247(9)$ Å, $c=57.522$ Å, $\alpha=90$ (°), $\beta=90$ (°) and $\gamma=120$ (°) in space group of $R\bar{3}$ with $Z=12$. The structure of this complex was composed of three distorted octahedral Ti cation which coordinated with a four dentate ligand and connected to each other through three oxo bridge ligands.

Keywords: Titanium 2-propoxide, 8-hydroxyquinoline-2-carbaldehyde, 8-hydroxy-2-di-hydroxymethyl-quinolinium chloride, N,N' -{1,1'-di-thio-bis(phenylene)}bis(salicylideneimine), Single crystal X-ray diffraction.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Preparation and Characterization of Some Metal
Alkoxide Complexes with Iminic and Quinon-
oximic Ligands and Their Application for The
Preparation of Nano-Ceramics**

Saeed Norouzi

Supervisor:

Dr. Mahdi Mirzaee

Advisor:

Dr. Mostafa M. Amini

February 2014

