

## سنتز ساختار بلوری هم بلور N'-۲- هیدروکسی-۳-متوکسی بنزلییدن)-۴- نیترو بنزوسولفونیل هیدرازید) و ۱، ۲- بیس(۲- هیدروکسی-۳-متوکسی- بنزلییدن هیدرازید)

مژگان تحریری<sup>۱</sup>، معصومه طباطبایی<sup>۲\*</sup>، محمد یوسفی<sup>۱</sup>، خلیل مهرانی<sup>۱</sup>، محمود دهقانی اشکذری<sup>۲</sup>، میکائیل دوسک<sup>۴</sup>

۱- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران

۲- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد

۳- گروه زیست شناسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اشکذر، اشکذر

۴- انستیتو فیزیک ASCR، پراگ، جمهوری چک

(دریافت مقاله: ۹۶/۳/۲۰، نسخه نهایی: ۹۶/۵/۲۳)

چکیده: از واکنش پارا تولوئن سولفونیل هیدرازید و ۲- هیدروکسی ۳- متوکسی بنزآلدهید در شرایط تقطیر یک ترکیب هم بلور N'-۲- هیدروکسی-۳-متوکسی بنزلییدن)-۴- نیترو بنزوسولفونیل هیدرازید) و ۱، ۲- بیس(۲- هیدروکسی-۳-متوکسی- بنزلییدن هیدرازید) (۱) تهیه شد. وجود پیوندهای هیدروژنی به نسبت قوی در ترکیب ۱ بر اثر اتصال اتم‌های اکسیژن یک مولکول ۱، ۲- بیس(۲- هیدروکسی-۳-متوکسی بنزلییدن هیدرازید) به گروه NH از N'-۲- هیدروکسی-۳-متوکسی بنزلییدن)-۴- نیترو بنزوسولفونیل هیدرازید) می‌تواند باعث پایداری ساختار هم بلور باشد. ترکیب ۱ با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ (IR)، تشدید مغناطیسی هسته (NMR)، تجزیه‌ی عنصری و پراش پرتوی X (X-ray) شناسایی شد. اطلاعات بلورشناسی برای این ترکیب در دمای ۹۵K جمع‌آوری شد. ترکیب در سیستم بلوری تک‌میل، گروه فضایی P2<sub>1</sub>/n و با چهار مولکول در یاخته یک‌تبلور یافته است. پارامترهای شبکه‌ای آن عبارت از  $\beta = 95.56^\circ$  (۳)،  $a = 17.398(1) \text{ \AA}$ ،  $b = 19.207(1) \text{ \AA}$ ،  $c = 6.677(1) \text{ \AA}$  و مقدار نهایی R برای ۴۰۴۷ بازتابش‌های مستقل برابر ۰/۰۳۷ هستند.

واژه‌های کلیدی: ۴-نیترو سولفونیل هیدرازید؛ باز شیف؛ هم بلور؛ ساختار بلوری.

### مقدمه

وان دروالسی، لاندن، انباشتگی‌های  $\pi-\pi$  و اثرهای حلال دوستی هستند [۱-۴]. در این پژوهش، یک لیگاند هم‌بلور دارای گونه‌های سولفونامید و باز شیف بررسی می‌شود. این مولکول با پیوندهای میان‌مولکولی می‌تواند یک ساختار گسترده در سه بعد به‌وجود آورد. به تازگی ترکیبات هم‌بلور از نظر ساختار و خواص شیمیایی توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. این ترکیبات معمولاً از دو جزء یا بیشتر تشکیل شده و به کمک پیوندهای غیرکوالانسی به یکدیگر

پیوند شیمیایی به نیروهایی که اتم‌ها یا مولکول‌ها را کنار هم نگه می‌دارد گفته می‌شود پیوندهای شیمیایی به دو دسته پیوندهای میان اتمی (پیوند کووالانسی، پیوند الکترووالانسی T پیوند داتیو و پیوند فلزی) و پیوندهای میان مولکولی (نیروی لاندن، نیروی واندروالسی و پیوند هیدروژنی) تقسیم می‌شوند. برهم‌کنش‌های ابرمولکولی به ترتیب قدرت پیوند، برهم‌کنش‌های یون-یون، یون-دوقطبی، دوقطبی-دوقطبی، هیدروژنی،

شکل ۱ نشان داده شده است.

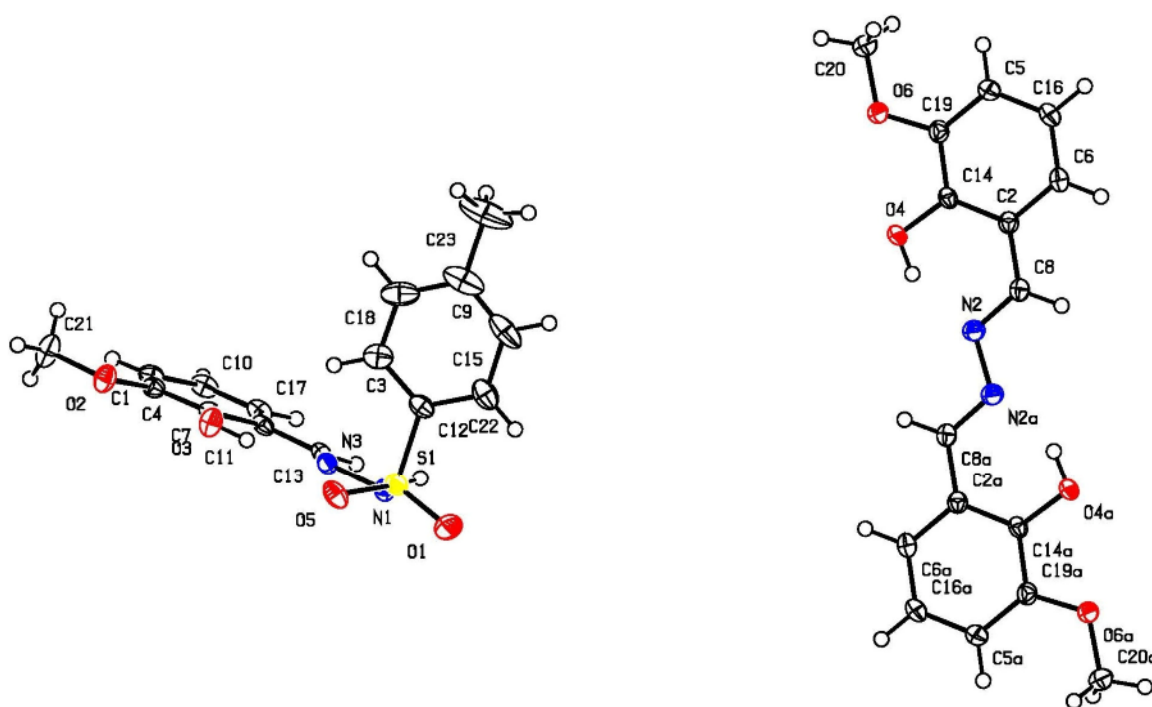
### کارهای تجربی

مواد به کار رفته در این پژوهش از شرکت مرک خریداری شد و بدون خالص‌سازی به کار رفت. ابتدا ترکیب ۴- نیتروسولفونیل هیدرازید طبق دستور کار مرجع [۱۸] تهیه شد. ترکیب ۱ از واکنش ۴- نیتروسولفونیل هیدرازید با ۲- هیدروکسی ۳- متوکسی بنزالدهید با نسبت ۱:۱ در متانول (۳۰ میلی لیتر) به روش تقطیر به دست آمد. با گذشت زمان بلورهای زرد رنگ و براق سوزنی شکل از ترکیب سنتز شده به دست آمد.

طیف فرسرخ (IR) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف-سنجی IR مدل Shimadzu 470 در گستره  $4000\text{ cm}^{-1}$  و با استفاده از قرص KBr اندازه‌گیری شد. ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از تحلیل الگوهای ثبت شده توسط دستگاه پراش‌سنجی تک‌بلور پرتو ایکس مدل IPDSI stoe تعیین شد. طیف تشدید مغناطیسی هسته‌ای (NMR) نمونه‌ها بوسیله دستگاه ۴۰۰ BRUKER مگاهرتز در گستره ۱۲-۰ ppm ثبت شد. تجزیه عنصری نمونه‌ها به روشی احتراقی (CHNS) به-وسیله دستگاه Costech ECS 4010 انجام شد.

متصل می‌شوند. بنابراین پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی را در این مولکول‌های خنثی ایفا می‌کنند [۵].

سولفونامیدها ویژگی‌های دارویی متنوعی را از خود نشان می‌دهند که از جمله می‌توان به خواص ضد میکروبی، آنتی-بیوتیکی، ضد تشنج، کنترل دیابت و نقرس، ضد ویروس ایدز اشاره نمود [۶، ۷]. ترکیب‌های سولفونامید- باز شیف به عنوان لیگاند برای سنتز کمپلکس‌های فلزی اهمیت دارند. این لیگاندها می‌توانند به عنوان عوامل کی‌لیت‌دهنده در استخراج و جداسازی فلز از محلول مورد استفاده قرار گیرند [۸]. در سال‌های اخیر، این ترکیبات سولفونامید- باز شیف در زمینه زیست-شناسی فعالیت قابل توجهی از خود نشان می‌دهند [۹]. در ادامه پژوهش‌های انجام شده توسط گروه ما پیرامون سنتز ترکیبات سولفونامید [۱۰-۱۲] و باز شیف [۱۳-۱۶] از آنجاکه سنتز ترکیبات مخلوط گونه‌های سولفونامید و باز شیف به ندرت بررسی شده است [۱۷]، در اینجا، روش تهیه و ساختار بلوری یک لیگاند جدید بازشیف سولفونامید  $N^1$ -۲- هیدروکسی ۳- متوکسی بنزیلیدن-۴- متیل بنزوسولفونیل هیدرازید) و ۱، ۲- بیس-۲- هیدروکسی-۳- متوکسی بنزیلیدن هیدرازید) (۱) گزارش می‌شود. ساختار شیمیایی این ترکیب در



شکل ۱ ORTEP ترکیب ۱

**بحث و بررسی**

**بررسی داده‌های طیف‌سنجی**

ترکیب ۱ با روش‌های طیف‌سنجی IR و تشدید مغناطیسی هسته (NMR) بررسی شد. در طیف IR این ترکیب تمام قله‌های مربوط به گروه‌های عامل موجود در ساختار دیده شدند. نوارهای جذبی ظاهر شده در طیف IR شامل (آروماتیک C-H)  $3135 \text{ cm}^{-1}$  (C=N)  $1613 \text{ cm}^{-1}$ ، (آروماتیک C=C)  $1571 \text{ cm}^{-1}$  (N-S(=O)<sub>2</sub>)  $1152-1311 \text{ cm}^{-1}$ ، (C-OH)  $1255 \text{ cm}^{-1}$  و (C-OCH<sub>3</sub>)  $1071 \text{ cm}^{-1}$  بودند. سیگنال‌های ظاهر شده در طیف <sup>1</sup>H-NMR (۴۰۰MHz) ترکیب ۱ بر حسب ppm در حلال کلروفرم دوتره عبارت بودند از (s,1H,SO<sub>2</sub>NH) ۱٫۵۶، (m,7H,aromatic and s,3H,-OCH<sub>3</sub>) ۳٫۹۵، (s,2H,-CH=N-) ۷٫۳۱، (s,1H,-OH) ۱۱٫۵۷. افزون بر این، فرآورده به‌دست آمده با استفاده از تجزیه عنصری نیز بررسی شد. درصدهای تجربی تجزیه عنصری ترکیب ۱ (C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S) شامل ۵۲٫۵۸٪ (C)، ۴٫۰۰٪ (H)، ۱۱٫۱۲٪ (N)، ۲۵٫۳۸٪ (O) و ۶٫۰۸٪ (S) بودند. درصدهای محاسبه شده فرآورده عبارت از ۵۲٫۶۹٪ (C)، ۴٫۲۲٪ (H)، ۱۱٫۱۷٪ (N)، ۲۵٫۵۲٪ (O) و ۶٫۳۹٪ (S) هستند. چنانکه نتایج تجزیه عنصری نشان داد، همخوانی خوبی بین داده‌های تجربی و محاسبه شده وجود دارد.

**بررسی داده‌های بلوری**

بلورهای به‌دست آمده از فرآورده ۱ با پراش پرتوی X در دمای ۹۵k بررسی شدند و ترکیب C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S برای آن تایید شد. بررسی ساختار بلورنگاری نشان می‌دهد که نوع سیستم بلوری تک‌میل، با گروه فضایی P<sub>1</sub>2<sub>1</sub>/n<sub>1</sub> است. هر یاخته یکه آن از ۴ مولکول تشکیل شده است. ساختار مولکولی ترکیب ۱ شامل مولکول‌های N'(۲)-هیدروکسی-۳متوکسی بنزلییدن-۴- نیترو بنزوسولفونیل هیدرازید) و ۱، ۲- بیس-۳- هیدروکسی-۳متوکسی- بنزلییدن هیدرازید) در شکل ۱ نشان داده شده است. N'(۲)-هیدروکسی-۳متوکسی بنزلییدن-۴- نیترو بنزوسولفونیل هیدرازید) و نیمه از مولکول ۱، ۲- بیس (۲- هیدروکسی-۳متوکسی- بنزلییدن هیدرازید) در واحد بی‌تقارن قرار می‌گیرند. چنانکه در ساختار مولکولی مشاهده

می‌شود گونه ۱، ۲- بیس (۲- هیدروکسی-۳متوکسی- بنزلییدن هیدرازید) به‌عنوان یک ترکیب هم بلور در کنار گونه N'(۲)- هیدروکسی-۳متوکسی بنزلییدن-۴- نیترو بنزوسولفونیل هیدرازید) قرار گرفته است. داده‌های بلورنگاری این ترکیب در جدول ۱ و طول و زاویه‌های پیوندی برخی پیوندها در جدول ۲ آورده شده است.

**جدول ۱** داده‌های بلورشناسی ترکیب ۱ در دمای ۹۵K.

|   |                                 |
|---|---------------------------------|
| C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S | فرمول                           |
| ۵۰٫۱۵   | وزن فرمولی (گرم بر مول)         |
| ۰٫۱۰۶×۰٫۰۸۹×۰٫۰۲۹   | اندازه بلور (میلی متر)          |
| تک میل  | سیستم بلوری                     |
| P <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> /n <sub>1</sub>                   | گروه فضایی                      |
| ۶٫۶۷۷۱(۲)   | a (Å)                           |
| ۱۹٫۲۰۷۲(۶)  | b (Å)                           |
| ۱۷٫۳۹۸۰(۵)  | c (Å)                           |
| ۹۵٫۹۰۵(۳)   | β (درجه)                        |
| ۲۲۱۹٫۴۳(۱۲)×۱۰ <sup>۶</sup>                                     | حجم یاخته یکه (Å <sup>3</sup> ) |
| ۴   | تعداد مولکول در یاخته یکه       |
| ۱٫۵۰۰۸  | چگالی (میلی گرم بر مترمکعب)     |
| -۲۰<l<۲۰, -۲۲<k<۲۲, -۵<h<۷                                      | مقادیر h, k, l                  |
| ۰٫۰۳۷۱  | R                               |
| ۰٫۰۴۱۸  | WR <sub>2</sub>                 |

**جدول ۲** طول و زاویه ی برخی پیوندها در ترکیب ۱

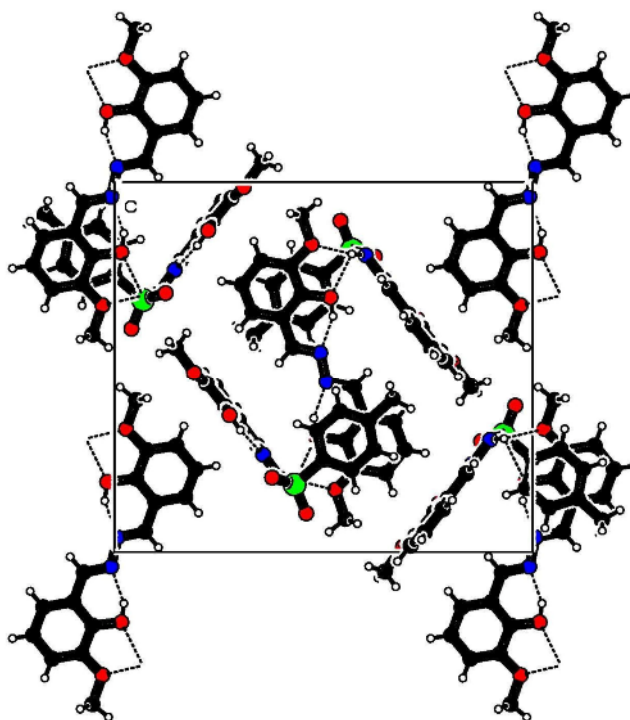
| زاویه پیوند | پیوند                | طول پیوند (Å) | پیوند  |
|-------------|----------------------|---------------|--------|
| ۱۲۰٫۸۶(۹)   | O(2)-S(1)-O(4)       | ۱٫۴۲۸۰(۱۴)    | S1-O2  |
| ۱۰۸٫۷۴(۸)   | O(2)-S(1)-C(1)       | ۱٫۴۲۵۸(۱۴)    | S1-O4  |
| ۱۰۸٫۳۷(۹)   | O(4)-S(1)-C(1)       | ۱٫۳۵۵(۲)      | O1-C11 |
| ۱۱۶٫۳۱(۱۳)  | C(3)-O(3)-C(21)      | ۱٫۳۹۸(۲)      | N1-N2  |
| ۱۰۸٫۴(۱۷)   | C(14)-O(5)-H(1)-O(5) | ۱٫۳۹۵(۲)      | N4-N4  |
| ۱۲۲٫۹۰(۱۶)  | O(5)-C(14)-C(8)      | ۱٫۲۹۴(۲)      | N4-C7  |
| ۱۱۶٫۴۳(۱۵)  | C(13)-O(6)-C(22)     | ۱٫۳۵۷(۲)      | O5-C14 |
| ۱۱۶٫۲۰(۱۵)  | N(2)-N(1)-C(2)       | ۱٫۳۶۴(۲)      | O6-C13 |
| ۱۱۳٫۵۵(۱۴)  | N(4)-N(4)-C(7)       | ۱٫۲۹۰(۲)      | N1-C2  |

زاویای پیوندی پیوندهای هیدروژنی که در جدول ۳ آورده شده است برخی از پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی از نوع O—H...O و H...N, N—H...O وجود دارند که نقش مهمی در پایداری ساختار مولکولی ترکیب ایفا می‌کنند. چنانکه در شکل ۲ دیده می‌شود پیوند هیدروژنی متوسط بین گروه NH از یک مولکول با OH از مولکول مجاور آن (N-H...O) وجود دارد با طول  $d_{N_2H_1...O_3} = 3.007 (2) \text{ \AA}$  که باعث تشکیل زنجیره نامحدود و گسترش ساختار در یک بعد [010] شده است.

زاویه بین حلقه‌های بنزن در ترکیب الف (بهترین صفحه)  $87/42^\circ$  است که نشان می‌دهد حلقه‌های آروماتیک برهم عمود هستند، در حالیکه زاویه بین دو حلقه بنزن در ۱، ۲- بیس (۲- هیدروکسی-۳متوکسی- بنزیلیدن هیدرازید) صفر درجه است. مولکول ۱، ۲- بیس (۲- هیدروکسی-۳متوکسی- بنزیلیدن هیدرازید) بواسطه پیوندهای N-N دارای مرکز تقارن است. طول پیوند  $d_{S_1-O_1} = 1,428(1) \text{ \AA}$ ،  $d_{S_1-O_5} = 1,423 \text{ \AA}$ ،  $d_{N_1-N_2} = 1,398(2) \text{ \AA}$  و  $d_{N_1-N_4} = 1,665(1) \text{ \AA}$  با مقادیر گزارش شده در ترکیبات مشابه همخوانی دارد [۱۳، ۱۴]. با توجه به داده‌های مربوط به طول و

جدول ۳ طول و زاویه ی پیوندی پیوندهای هیدروژنی در ترکیب ۱.

| D-H...A   | D-H (pm) | H...A (Å) | D...A(Å)   | <(D-H...A)(°) |
|---|----------|-----------|------------|---------------|
| C <sub>6</sub> -H <sub>1</sub> ...O <sub>8</sub>  | ۰,۹۶     | ۲,۴۱      | ۲,۷۱۰(۳)   | ۹۷,۵۵         |
| C <sub>20</sub> -H <sub>1</sub> ...O <sub>7</sub> | ۰,۹۶     | ۲,۴۲      | ۲,۷۱۶(۳)   | ۹۷,۴۴         |
| O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub> ...N <sub>4</sub>  | ۰,۸۱(۲)  | ۱,۸۷(۲)   | ۲,۵۹۹۸(۱۹) | ۱۵۱(۲)        |
| O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub> ...C <sub>7</sub>  | ۰,۸۱(۲)  | ۲,۴۲(۲)   | ۲,۸۹۲(۲)   | ۱۱۸,۶(۱۸)     |
| N <sub>2</sub> -H <sub>1</sub> ...O <sub>3</sub>  | ۰,۹۲(۲)  | ۲,۱۴(۲)   | ۳,۰۰۷(۲)   | ۱۵۸(۲)        |
| O <sub>5</sub> -H <sub>1</sub> ...N <sub>1</sub>  | ۰,۸۰(۲)  | ۱,۹۲(۲)   | ۲,۶۳۴(۲)   | ۱۴۷(۲)        |
| O <sub>5</sub> -H <sub>1</sub> ...C <sub>2</sub>  | ۰,۸۰(۲)  | ۲,۴۶(۲)   | ۲,۹۰۵(۲)   | ۱۱۶(۲)        |



شکل ۲ نمودار انباشتگی ترکیب.

## برداشت

در این پژوهش ترکیبی از سولفونامید- باز شیف در شرایط تقطیر، تهیه و توسط بلورشناسی پرتو X شناسایی شد. پیوندهای هیدروژنی موجب تشکیل ساختار لایه‌ای می‌شود که این برهمکنش‌ها باعث تشکیل ساختارهای ابرمولکول شده که در زمینه‌های خود انباشتگی، پایداری ساختار و گسترش شبکه‌ی سه بعدی در سیستم بلوری نقش مهمی را ایفاء می‌کند.

## مراجع

- novel Schiff base complexes derived from 4,6-dimethyl-2-sulfanilamidopyrimidinm and 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde*, Int J Pharm Sci., 6 (2014) 487-491.
- [8] Bernal M., García-Vázquez J.A., Romero J., Gómez C., Durán M.L., Sousa A., Sousa-Pedraes A., Rose D.J., Maresca K.P., Zubieta J., "Electrochemical synthesis of cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium complexes with N[(2-hydroxyphenyl) methylidene]N'-tosylbenzene-1,2-diamine. The crystal structures of {(1,10-phenanthroline)[N-(2-oxophenyl)methylidene]-N-tosylbenzene-1,2-diaminato}nickel(II) and {(1,10-phenanthroline)[N-(2-oxophenyl)methylidene]-N'-tosylbenzene-1,2-diaminato}copper(II)", Inorg. Chim. Acta, 295 (1999) 39-47.
- [9] Tahriri M., Yousefi M., Mehrani K., Tabatabaee M., Ashkezari M.D., "Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activities of Two Novel sulfonamide-Schiff base compounds", pharm. Chem., (2016) accepted.
- [10] Tabatabaee M., Ghassemzadeh M., Hesami L., Neumuller B., "4-Methyl-N-[(E)-4-methyl-1-(4-methyl-phenylsulfonyle)-1,2-dihydropyridin-2-ylidene] benzene sulfonamide", Acta Cryst., E66 (2010) 1891-1902.
- [11] Tabatabaee M., Noozari N., "2-Aminopyrimidin-1-ium 4-methyl-Benzene sulfonate", Acta Cryst., 67 (2011) 1457-1467.
- [12] Tabatabaee M., Hesami L., Ghassemzadeh M., Rothenberger A.Z., Kristallogr Z., "Crystal structure of (2Z)-N,3-ditosylthiazol-2(3H)-imine, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>", Kristallogr. NCS, 226 (2011) 273-274.
- [13] Tabatabaee M., Ghassemzadeh M., Zarabi B., Heravi M.M., Anary-Abbasinejad M., Neumüller B., "Solvent-Free Microwave Synthesis of (Aryland Heteroaryl-methylene)-amino Derivatives of 4-Amino-6-methyl-5-oxo-3-thioxo-2H-1,2,4-triazine and 4-Amino-5-methyl-3-thioxo-2H-1,2,4-triazole: Crystal Structure of 6-Methyl-4-(3-nitrobenzylideneamino)-5-oxo-3-thioxo-2H-1,2,4-triazine Phosphorus", Sulfur Silicon Relat Elem., 182 (2007) 677-686.
- [1] Thomas R., Kulkarni G.U., "Hydrogen bonding in proton-transfer complexes of cytosine with trimelic and pyromellitic acids", J. Mol. Struct., 873 (2008) 160-167.
- [2] Zerkowski J.A., Seto C.T., Whitesides G.M., "Solid-state structures of rosette and crinkled tapemotifs derived from the cyanuric acid melamine lattice", J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 5473-5475.
- [3] Eppel S., Bernstein J., "Statistical survey of hydrogen-bond motifs in crystallographic special symmetry positions, and the influence of chirality of molecules in the crystal on the formation of hydrogen-bond ring motifs", Acta Crystallogr., B64 (2008) 50-56.
- [4] Derikvand Z., Dorosti N., Hassanzadeh F., Shokrollahi A., Mohammadpour Z., Azadbakht A., "Three new supramolecular compounds of copper(II), cobalt(II) and zirconium(IV) with pyridine-2,6-dicarboxylate and 3,4-diaminopyridine: solid and solution states studies", Polyhedron, 43 (2012) 140-152.
- [5] Steed J.W., Atwood J.L., "Supramolecular chemistry", J. Wiley and sons, (2000).
- [6] Supuran C.T., Scozzafava A., Menabuoni L., Mincione F., Briganti F., Mincione G., "Synthesis and antiglaucoma properties of metal complexes of p-fluorobenzamide", Metal-Based Drugs, 6 (1999) 67-73.
- [7] Vellaiswamy G., Ramaswamy S., "Synthesis, Special Characterization and Biological studies of

- [16] Shirinkam B., Tabatabaee M., Gassemzadeh M., Neumuller B., "(E)-4-(2-Hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)-6-methyl-3-sulfanylidene-3,4-dihydro-1,2,4-triazin 5(2H)-one", Acta Cryst., E68 (2012) 2815-2824.
- [17] Dayan S., Ozpazan N.K., Ozdemir N., Dayan O., "Synthesis of some ruthenium\_ (II)-Schiff base complexes bearing sulfonamide fragment: New catalysts for transfer hydrogenation of ketone", J. Organomet. Chem., 770 (2014) 21-28.
- [18] Organic Syntheses, Coll. 5 (1973) 1055-1098.
- [14] Tabatabaee M., Ghassemzadeh M., Dehghan A.R., Khavasi H.R., Heravi M.M., "Ethoxycarbonylmethyl 3-(2-chlorobenzylidene) dithiocarbazate", Acta Cryst., E63 (2007) o42-o43.
- [15] Shirinkam B., Tabatabaee M., Kukovec B.M., Oliver C., Ghassemzadeh M., "Preparation, spectroscopic characterization, and crystal structure of a mixed-ligand silver(I) complex with 1,2,4-triazole-based Schiff base and triphenylphosphine", Monatsh Chem., 145 (2014) 1753-1757.