

بررسی ساختار بلوری ۴- (۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل) فنل تهیه شده به روش گرمابی

آزاده آزادبخت^۱، امیر رضا عباسی^{۲*}، زهره دریکوند^۱، علی مرسلی^۳

۱- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم‌آباد، خرم‌آباد، ایران

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۳- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۹۴/۱۰/۲۶، نسخه نهایی: ۹۴/۱۲/۱)

چکیده: ساختار ۴- (۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل) فنل (ساختار I) یک ترکیب تری آزول آروماتیک است که از واکنش دی فرمیل هیدرازین و پارا آمینو فنل در حلال دی متیل فرم آمید در شرایط گرمابی تهیه شد. شناسایی ترکیب مورد نظر با استفاده از روش‌های طیف سنجی فروسرخ (FT-IR)، تشحیید مغناطیسی هسته (NMR)، تجزیه‌ی عنصری و پراش پرتو ایکس تک بلور انجام شد، و اطلاعات بلورشناسی برای این ترکیب در K ۲۹۸ جمع آوری شدند. این ترکیب در سیستم بلوری راست گوشه، گروه فضایی p_{bca} و با هشت مولکول در سلول واحد تبلور یافته و پارامترهای سلول واحد آن عبارت اند از $\text{A} = ۱۰,۹۳۷۳(15)$ Å، $a = ۷,۴۵۳۹(10)$ Å و $b = ۱۸,۵۳(3)$ Å. مقدار نهایی R_1 و wR_2 برای ۱۳۲۸ بازتابش مستقل به ترتیب عبارتند از ۰,۰۶۸۲ و ۰,۱۳۶۱. در ساختار این ترکیب انواع برهمنکش‌های ابرمولکولی مانند پیوندهای هیدروژنی و انباستگی‌های $\pi-\pi$ دیده می‌شوند. این برهمنکش‌ها نقش مهمی در خود انباستی ساختار و گسترش شبکه سه بعدی در سیستم بلوری دارد.

واژه‌های کلیدی: تری آزول فنل؛ راست گوشه؛ پراش پرتو ایکس تک بلور؛ برهمنکش‌های ابرمولکولی.

این پژوهش، یک مولکول آلی دارای حلقه‌های تری آزول و فنل بررسی می‌شود. این مولکول با برهمنکش‌های ناهم ارز می‌تواند یک ساختار گسترده در سه بعد به وجود آورد.

تری آزول‌ها ترکیبات مهم چند پیوندی ۵ عضوی ازت دارند که به عنوان دارو، حد واسطه‌های سنتری در مواد شیمیایی کشاورزی، برآق کننده‌های نوری و یا به عنوان باز دارنده‌های خودگی کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند.

این ترکیبات کاربردهای گسترده‌ای در صنایع نساجی، دارویی و سایر صنایع شیمیایی دیگر [۶] دارند. تری آزول‌ها به دو دسته ۱،۲،۳-تری آزول‌ها و ۴،۲،۱-تری آزول‌ها تفسیم می‌شوند. اولین بار در سال ۱۸۸۵ نام تری آزول به حلقه‌های

مقدمه

پیوندهای شیمیایی به دو دسته برهمنکش هم ارز و ناهم ارز (ابرمولکولی) تقسیم می‌شوند. شدت قوی ترین برهمنکش ابرمولکولی به مراتب از ضعیفترین برهمنکش هم ارز ضعیف‌تر است. برهمنکش‌های ابرمولکولی به ترتیب قدرت پیوند، شامل برهمنکش‌های یون-یون، یون-دو قطبی-دو قطبی، هیدروژنی، واندرارزی، لاندن، انباستگی‌های $\pi-\pi$ و اثرهای حللال دوستی است [۱-۴]. در میان برهمنکش‌های ناهم ارز، پیوندهای هیدروژنی به دلیل دارا بودن قدرت به نسبت بالا و جهت‌دار بودن و نیز انباستگی‌های $\pi-\pi$ نقش اصلی در انباست-های مولکولی ایفا می‌کنند [۵]. از این رو، ساختارهای مولکولی که در آن از برهمنکش‌های ابرمولکولی برای گسترش ساختار در سه بعد استفاده می‌کنند، از جذابیت بالایی برخوردارند. در

شدن در دمای محیط، برای بررسی با پراش سنج پرتو ایکس تک بلور مورد استفاده قرار گرفتند. بازده محصول در این واکنش ۴۵٪ بوده است.

بحث و برداشت

بررسی داده‌های طیف سنجی

ترکیب I با روش‌های طیفسنجی فروسرخ (FT-IR) و تشید مغناطیسی هسته (NMR) مورد بررسی قرار گرفت. در طیف FT-IR این ترکیب تمام پیک‌های ضروری مربوط به گروه‌های عاملی موجود در ساختار دیده شدند. قله‌های نشان داده شده در طیف FT-IR شامل (W) ۳۱۰۰، ۳۰۸۵ (W)، ۲۹۱۵، ۲۶۶۰ (W)، ۲۷۹۰ (S)، ۱۵۹۰ (S)، ۱۵۱۷ (S)، ۱۴۷۱ (W) و ۱۰۱۲ (m)، ۱۰۹۲ (S)، ۱۲۵۹ (S)، ۱۲۷۰ (S)، ۱۳۹۲ (m) و ۱۲۵۹ (S) cm^{-1} بودند. قله‌های ظاهر شده در بیناب ۴۰۰ MHz ^1H NMR (بر اساس ppm عبارت بودند از ۲H $J = 8/7$ Hz)، (s، 1H) ۹/۸۵ و (d، 2H $J = 8$ Hz) ۸/۹۴ ppm بر اساس ppm در طیف ^{13}C NMR در حلal کلروفرم دوتره عبارت بود از (CH) ۱۱۶/۱۰، (CH) ۱۲۳/۱۴، (CH) ۱۲۵/۷۰، (C)، (C) ۱۴۱/۶۱ و (C) ۱۵۷/۲۵: از تجزیه عنصری نیز برای بررسی محصول به دست آمده استفاده شد. درصدهای تجزیه تجزیه عنصری برای ترکیب I ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$) شامل ۵۹/۶۱ (C)، (H) ۴/۳۰ و (N) ۲۵/۹۶ بودند. این درصدها برای محصول محاسبه شده عبارت‌اند از (C) ۵۹/۶۵، (H) ۴/۳۴ و (N) ۲۶/۰۷. چنان‌که نتایج تجزیه عنصری نشان داد، همخوانی خوبی بین داده‌های تجزیه و محاسبه شده وجود دارد.

بررسی داده‌های بلورنگاری

بلورهای به دست آمده از محصول I با پراش پرتو X شناسایی شدند و فرمول $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ برای آن به دست آمد. تصویر اورتپ^۱ به همراه نمایش پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های $^{1-\text{H}}\text{C}-\text{C}^{2-\text{H}}-\text{C}^{3-\text{H}}-\text{C}^{4-\text{H}}-\text{C}^{5-\text{H}}-\text{C}^{6-\text{H}}-\text{C}^{7-\text{H}}$ (فل در شکل ۱ (الف و ب) نمایش داده شده است. تصویر اورتپ نشان می‌دهد که زاویه‌ی پیچ خورده‌گی^۲ بین حلقه فنلی (C1-N1-C3-C4) و (C8-C3) و حلقه تری آزول برابر صفر نیست و از این رو، این دو حلقه هم صفحه نیستند.

1- ORTEP diagram
2- Torsion angle

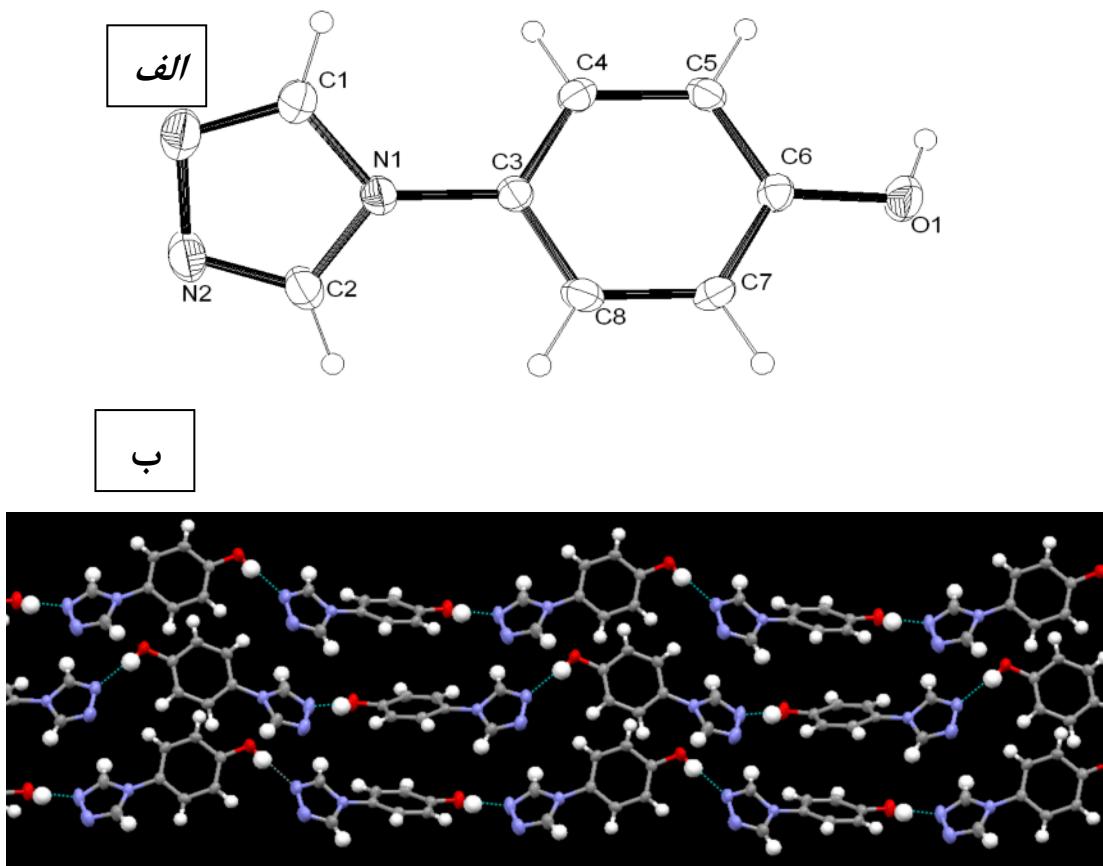
کربن-ازت $\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3$ گفته می‌شد، گرچه ساختار شیمیایی در نظر گرفته شده برای چنین حلقه‌ای از نظر شیمیایی دارای اشکالاتی بود. ساختار $^{1-\text{H}}\text{C}-\text{C}^{2-\text{H}}-\text{C}^{3-\text{H}}-\text{C}^{4-\text{H}}$ فنل یک ترکیب تری آزول آروماتیک با رنگ زرد متمایل به نارنجی است. پایداری ساختارهای $^{1-\text{H}}\text{C}-\text{C}^{2-\text{H}}-\text{C}^{3-\text{H}}$ تری آزول به دلیل سرشت معطر بودن آن هاست. همچنین به دلیل وجود الکترون‌های غیر مستقر در ساختار، امکان تشکیل شش نوع تشید وجود دارد [۷].

بخش تجربی

مواد به کار رفته در این پژوهش از شرکت مرک خردباری و بدون خالص‌سازی به کار رفت. طیف فروسرخ (FT-IR) با استفاده از گستره $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ در $^{\text{Perkin-Elmer RXI}}$ با استفاده از قرص KBr اندازه‌گیری شد. ساختار بلوری Bruker APEX II (تابش Mo K α)، گرافیت تک فام، با طول موج تک فام، \AA و دمای 298 K و $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ با استفاده از برنامه SAINT APEX2 و پردازش شدند [۸]. اصلاحات جذب با استفاده از برنامه SADABS انجام شد [۸]. ساختار محصول به دست آمده با استفاده از برنامه SHELXTL-97 تعیین شد [۹]. طیف‌های NMR در حلal کلروفرم دوتره به وسیله‌ی دستگاه FT-NMR AC-400 (۴۰۰ MHz) بررسی شد.

تهییه $^{1-\text{H}}\text{C}-\text{C}^{2-\text{H}}-\text{C}^{3-\text{H}}-\text{C}^{4-\text{H}}$ فنل (I)

ترکیب I از واکنش دی فرمیل هیدرازین و پارا آمینو فنل به نسبت مولی ۱:۸ در حلal دی متیل فرمامید به روش گرمابی تهییه شد. این روش کمتر برای تهییه تک بلورهای نمونه‌های آلی به کار می‌رود. روش گرمابی یک روش بسیار ساده، سریع و ارزان برای تهییه نمونه‌های مورد نظر به حساب می‌آید. از این روش استفاده از این روش می‌تواند هزینه تهییه محصول مورد نظر را بسیار پایین آورد [۱۰-۱۲]. مواد اولیه به نسبت بالا در ۸ میلی لیتر دی متیل فرمامید حل شدند [۷]. سپس درون اوتونکلاو ۲۵ میلی لیتری ریخته شد، و به مدت ۴۸ ساعت در ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از زمان مورد نظر، اوتونکلاو به آرامی تا دمای محیط سرد شد. بلورهای مورد نظر ۲ تا ۳ بار با DMF شستشو داده شد تا ناخالص‌های سطحی ناشی از مواد اولیه جدا شوند. بلورهای زرد رنگ پس از خشک



شکل ۱ الف) شکل اورتپ مولکول ۴-(۱,۲,۴-تري آزول-۴-ايل) فنل. ب) نمایش پيوندهای هیدروژنی بین مولکولهای ۴-(۱,۲,۴-تري آزول-۴-ايل) فنل.

حلقه‌های معطر Å ۴,۶۴۱ است (شکل ۲ ب). پیوندهای هیدروژنی بین $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ زنجیرهای پلی مری زیگزاگی یک بعدی را به وجود می‌آورد (شکل ۲ الف). تمام اتم‌های هیدروژن از موقعیت هندسی منظمی برخوردارند و متمایل به مولکول مجاور تمایل دارند. با توجه به گروههای عاملی OH حلقة معطر و ازت‌های موجود در حلقة تري آزول، این ساختار توانایی اتصال به فلزها، یون‌های فلزی و اسیدهای لوییس گوناگون را دارد [۱۳]. از این رو، این مولکول به عنوان یک لیگاند در انواع واکنش‌های شیمیایی قابل استفاده است. پارامترهای پیوندهای هیدروژنی در جدول ۳ آورده شده‌اند. مطابق شکل ۲، برهمنکنش‌های $\pi-\pi$ بین حلقة‌های نپوشیده تري آزول (Å ۳,۸۰۸) [۱۴] و هیدروژن‌های حلقة فنل در مولکول همسایه دیده می‌شود (برهمکنش $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$: Å ۲,۷۶۸(۲)).

داده‌های بلوری این ترکیب، فاصله‌ها و زاویه‌های پیوندی و نیز پیوندهای هیدروژنی به ترتیب در جداول‌های ۱ تا ۳ آورده شده‌اند. ترکیب ساخته شده در سیستم بلوری راست گوشه با گروه فضایی $p_{\text{bc}a}$ و با هشت مولکول در یاخته یکه تبلور یافته است. پارامترهای یاخته یکه آن عبارت‌اند از $a = ۱۰,۹۳۷۳(۱۵)$ Å ، $b = ۷,۴۵۳۹(۱۰)$ Å و $c = ۱۸,۵۳۰(۳)$ Å . مقدار نهایی R_1 و wR_2 برای بازتابش‌های مستقل به ترتیب برابر $۰,۰۶۸۲$ و $۰,۱۳۶۱$ بوده‌اند. در نمودار انباشتگی که در شکل ۲ (الف) آورده شده است، پیوندهای هیدروژنی موجب تشکیل ساختار لایه‌ای شده است. این برهمنکنش‌ها باعث تشکیل ساختارهای ابرمولکولی شده که این در خودانباشتی و پایداری ساختار نقش مهمی بازی می‌کند. در این ساختار افروزن بر پیوندهای هیدروژنی، انباشتگی‌های $\pi-\pi$ وجود دارند. فاصله انباشتگی‌های $\pi-\pi$ بین مراکز

جدول ۱ داده‌های بلورشناسی مولکول ۴-تری آزو-۴-ایل) فتل.

$C_8H_7N_3O$	فرمول تجربی
۱۶۱/۱۷	وزن فرمولی
۲۹۸(۲) K	دما
۰/۷۱۰۷۳ Å	طول موج
راست گوشه	سیستم بلوری
P_{bca}	گروه فضایی
$a = ۱۰/۹۳۷۳(۱۵) \text{ Å}$	ابعاد سلول واحد
$b = ۷/۴۵۳۹(۱۰) \text{ Å}$	
$c = ۱۸/۵۳۰(۳) \text{ Å}$	
۱۵۱۰/۷ Å ^۳	حجم
۱/۴۱۷ mg/m ^۳	چگالی محاسبه شده
۸	Z
۰/۰۹۹ mm ^{-۱}	ضریب جذب (Mo Kα)
۶۷۲	F(000)
۰/۲۳×۰/۲۰×۰/۱۶	ابعاد بلوری (mm)
۰/۲۰ تا ۰/۲۵ درجه	گستره اسکن زاویه θ
-۱۳ ≤ h ≤ ۱۲, -۷ ≤ k ≤ ۸, -۲۰ ≤ l ≤ ۲۲	مقدار hkl
۷۲۹۰, ۱۳۲۸ [R(int) = ۰/۰۴۱۱]	بازتاب‌های جمع آوری شده
٪ ۱۰۰/۰	جامع بودن تتا
۰/۹۷۷۵ و ۰/۹۸۰۳	بیشینه و کمینه انتقال
F^2 ماتریس حداقل مربع در	روش پالایش
۱۱۰/۰۱۳۲۸	داده‌ها / محدودیت / پارامتر
۱/۳۱۴	کیفیت پردازش F^2
$R_I = ۰/۰۶۸۲, wR_2 = ۰/۱۳۶۱$	شاخص R نهایی برای ۱۹۰۳ بازتاب با (I) < I
$R_I = ۰/۰۷۵۶, wR_2 = ۰/۱۳۸۹$	شاخص R برای تمام داده‌ها
۰/۲۱۲ و -۰/۲۱۹ e. Å ^{-۳}	بزرگ‌ترین اختلاف بیشینه و کمینه
۰/۰۰۰	$(\Delta/\sigma)_{\max}$

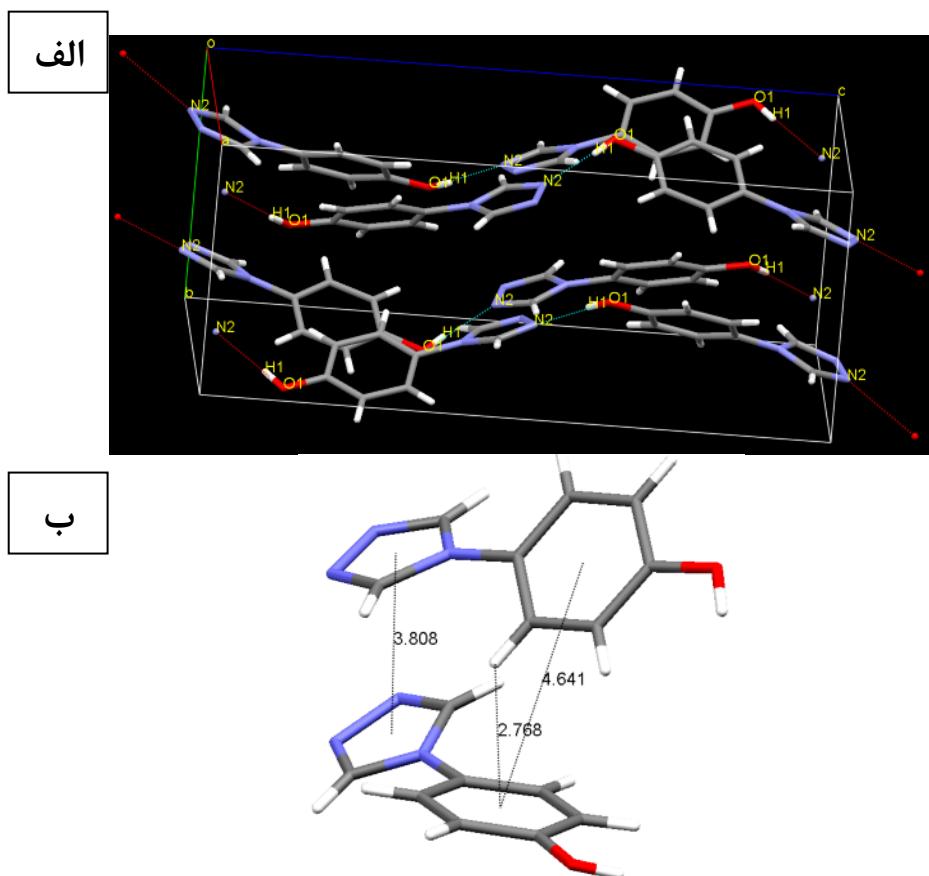
جدول ۲ اتم‌های کوئوردیناسیونی ($\times 10^4$) و پارامترهای مکانی ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) برای مولکول ۴-(۱,۲,۴-تري آزول-۴-ايل) فنل.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	۵۵۲۹(۲)	۳۰۰(۳)	۶۳۳۴(۱)	۴۶(۱)
N(1)	۶۸۷۸(۲)	۲۱۴۹(۳)	۹۱۲۸(۱)	۳۳(۱)
N(2)	۶۷۳۸(۲)	۳۱۱۴(۴)	۱۰۲۲۳(۱)	۴۹(۱)
N(3)	۷۹۶۷(۲)	۲۸۷۴(۴)	۱۰۰۷۸(۱)	۵۲(۱)
C(1)	۸۰۱۰(۳)	۲۲۹۱(۴)	۹۴۱۹(۲)	۴۳(۱)
C(2)	۶۱۲۶(۳)	۲۶۷۹(۴)	۹۶۶۰(۱)	۴۲(۱)
C(3)	۶۵۵۵(۲)	۱۶۲۶(۳)	۸۴۰۵(۱)	۲۸(۱)
C(4)	۷۳۲۲(۲)	۲۰۶۲(۳)	۷۸۴۹(۱)	۳۱(۱)
C(5)	۷۰۰۳(۲)	۱۶۱۱(۴)	۷۱۴۱(۱)	۳۱(۱)
C(6)	۵۹۰۷(۲)	۷۴۴(۳)	۷۰۰۸(۱)	۲۹(۱)
O(7)	۵۱۵۶(۲)	۳۰۴(۳)	۷۵۸۱(۱)	۳۱(۱)

جدول ۳ طول و زاویه پیوندهای هیدروژنی (بر اساس \AA و درجه) در ساختار مولکول ۴-(۱,۲,۴-تري آزول-۴-ايل) فنل.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1)...N(2)#1	۰.۸۲	۱.۹۰	۲.۷۰۳(۳)	۱۶۶.۱

#1 x,-y+1/2,z-1/2

شکل ۲ الف) نمودار انباشت یاخته یکه ترکیب ۴-(۱,۲,۴-تري آزول-۴-ايل) فنل و نمایش یک بعدی زنجیره‌های تشکیل شده با استفاده از پیوندهای هیدروژنی. ب) برهمنکش‌های $\pi-\pi$ بین دو حلقه معطر مقابل یک دیگر برابر 4.641 \AA است.

- [7] Liu B., Guo G-C., Huang J-S., "Four triazole-bridging coordination polymers containing (*m*-phenol)-1,2,4-triazole: syntheses, structures and properties of fluorescence and magnetism", *Solid State Chem.* 179 (2006) 3136–3144.
- [8] Bruker (2007) APEX2, SAINT and SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [9] Sheldrick G. M., "A short history of SHELLX", *Acta Crystallogr. A*64 (2008) 112-122.
- [10] Noviyanti A. R., Eddy D. R., Anshari A., "Synthesis of the Bi-doped apatite-type phases $La_{10-x}Bi_xSi_6O_{27}$ ($x= 0.5$, and 1) by hydrothermal method", *Procedia Chemistry.* 17 (2015) 16-20.
- [11] Carrino T. A., Crósta A. P., Toledo C. L. B., Silva A. M., "Unveiling the hydrothermal mineralogy of the Chapi Chiara gold prospect, Peru, through reflectance spectroscopy, geochemical and petrography hic data", *Ore. Geol. Rev.* 64 (2015) 299-315.
- [12] Manfroi D. C., Anjos A., Cavalheiro Cavalheiro A. A., Perazolli, L. A., Varela J. A., Zaghete M. A., "Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: photocatalytic and structural properties", *Ceram Int.* 40 (2014) 14483-14491.
- [13] Haasnoot, J. G. "Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands", *Coord. Chem. Rev.* 200 (2000) 131-185.
- [14] Collings J. C., Roscoe K. P., Robins E. G., Batsanov A. S., Stimson L. M., Howard J. A. K., Clark S. J., Marder T. B., "Arene-perfluoroarene interactions in crystal engineering 8: structures of 1:1 complexes of hexafluorobenzene with fused-ring polyaromatic hydrocarbons", *New J. Chem.* 26 (2002) 1740-1746.

از این رو، دو عامل پیوند هیدروژنی و انباشت $\pi-\pi$ نقش مهمی در خود انباشتی و گسترش شبکه‌ی سه بعدی در سیستم بلوری ایفا می‌کند.

نتیجه

اطلاعات کامل بلور نگاری در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با عدد ۷۱۶۱۴۷ به ثبت رسیده و به وسیله آدرس قابل دریافت است. (www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html)

مراجع

- [1] Thomas R., Kulkarni G.U., "Hydrogen bonding in proton-transfer complexes of cytosine with trimesic 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. B*64 (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] Liu B., Chen Y-H., Zhang X-C., "Synthesis, structure and fluorescence of a new 1,2,4-triazole-bridging manganese(II) 2D layered framework", *Inorg. Chem. Comm.* 11 (2008) 965–968.