

سنتز، شناسایی و ساختار بلوری ترکیب آزو-بازشیف "اتیل ۲-(E)-۴-(E)-(۴-اتیل فنیل)دی-آزنیل)-۲-هیدروکسی بنزیدین(آمینو)-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن-۳-کربوکسیلات"

سعید منتی^{۱*}، فاطمه میر^۱، بهروز نوتاش^۲

۱-گروه شیمی، واحد خرم آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، خرم آباد، ایران

۲-گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران ۱۹۸۳۹۶۱۳۳۱، ایران

(دریافت مقاله: ۹۸/۷/۲۸، نسخه نهایی: ۹۸/۱۱/۲۸)

چکیده: ترکیب جدید آزو-بازشیف "اتیل ۲-(E)-۴-(E)-(۴-اتیل فنیل)دی-آزنیل)-۲-هیدروکسی بنزیدین(آمینو)-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن-۳-کربوکسیلات" از واکنش "اتیل ۲-آمینو-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن-۳-کربوکسیلات" و "۴-(E)-۵-(۴-اتیل فنیل)دی-آزنیل)-۲-هیدروکسی بنزیدین" با نسبت مولی ۱:۱، در حلال متانول و در شرایط تقطیر تهیه شد. شناسایی ترکیب با استفاده از روش‌های تجزیه عنصری، طیف سنجی فروسرخ، تشدید مغناطیسی هسته هیدروژن (HNMR) و پراش پرتو X تک‌بلور آن در دمای اتاق انجام شد. این ترکیب دارای سیستم بلوری سه میل، گروه فضایی $P\bar{1}$ و دو مولکول در یاخته یک است و پارامترهای یاخته یک آن عبارت‌اند از $\alpha = 87.72(3)^\circ$ ، $\beta = 75.80(3)^\circ$ ، $\gamma = 62.21(3)^\circ$ ، $a = 9.752(2)\text{\AA}$ ، $b = 10.349(2)\text{\AA}$ ، $c = 13.263(3)\text{\AA}$ ، $\gamma = 62.21(3)^\circ$ است. نتایج پراش پرتو ایکس ساختار هندسی سطح با کمی انحراف و پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیب را تایید کرد.

واژه‌های کلیدی: ترکیب باز شیف؛ ترکیب آزو؛ ساختار بلوری؛ ساختار سطح.

مقدمه

رنگ‌آمیزی بافت پارچه‌ها، پلاستیک‌ها و مواد مختلف، بررسی-های زیست‌شناسی - پزشکی و تهیه مواد آلی پیشرفته استفاده می‌شود [۴]. این رنگ‌ها گاهی به صورت کمپلکس‌های فلزی نیز تهیه می‌شوند که به آن‌ها رنگدانه‌های آزو فلز گفته می‌شود. ترکیب‌های آزو از بزرگترین گروه‌ها با توانایی ذخیره اطلاعات نوری و کلیدزنی‌های نوری هستند [۵، ۶]. امروزه این نوع رنگدانه‌ها بسیار مورد توجه قرار دارند، زیرا افزون بر مقاومت شیمیایی و گرمایی بالا، دارای رنگ‌های متنوع و ویژگی‌های بی‌مانندی نیز هستند [۷].

ترکیب‌های ناجورحلقه به شکل گسترده‌ای در طبیعت توزیع شده‌اند و برای حیات ضروری هستند. در این رابطه، بسیاری از ترکیب‌های ناجورحلقه فعال از نظر دارویی با کاربرد

آزوها ترکیب‌هایی غیر سمی دارای گروه‌های عاملی $R-N=N-R'$ (R و R': به ترتیب گروه‌های آلکیل و آریل) هستند [۱]. ترکیب‌های آزوآلیفاتیک نسبت به ترکیب‌های آزو-آروماتیک کمتر یافت می‌شوند. برخی ترکیب‌های آزو آلیفاتیک به عنوان آغازگر رادیکالی در واکنش‌های پلیمرشدن به کار می‌روند [۲]. ترکیب‌های آریل آزو گونه‌های بلورین و معمولاً پایدار هستند. آزو بنزن ترکیب آزو آروماتیکی است که به طور عمده به صورت ایزومر ترانس وجود دارد اما بر اثر نورکافت به ایزومر سیس تبدیل می‌شود [۳]. سیستم اوربیتال‌های π نامستقر در ترکیب‌های آریل آزو موجب ظهور رنگ‌های روشن از زرد تا قرمز می‌شود. با توجه به غیرسمی بودن این ترکیب‌ها، از آن‌ها در

*نویسنده مسئول، تلفن-نمبر: ۰۶۶۳۳۱۲۰۳۹۹، پست الکترونیکی: saiedmenati@gmail.com

بالینی وجود دارند [۸]. بررسی‌های علمی نشان می‌دهد که تیوفن پایه مجموعه‌ای از ترکیب‌های مهم در شیمی، پزشکی و صنعتی است. تیوفن‌ها از بهترین رده‌های ترکیب‌های ناجورحلقه با گستره وسیعی از فعالیت‌های زیستی هستند. آنها طی دو دهه اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند، به طوری که با گستره وسیعی از ویژگی‌های درمانی چون ضد درد، ضد باکتری، آنتی اکسیدان، ضد التهاب، ضد قارچ، ضد سرطان و فعالیت دارویی بی‌هوشی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹، ۱۰]. تیوفن را می‌توان با هسته‌های ناجورحلقه مختلف ترکیب کرده و ترکیب‌های جدیدتری با فعالیت‌های زیستی بهبود یافته به دست آورد [۱۱].

تاکنون از واکنش آمین "اتیل-۲-آمینو-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن-۳-کربوکسیلات" با آلدهیدهای چون سالیسیل آلدهید و نفتالدهید ترکیب‌های بازشیف گوناگونی سنتز شده‌اند [۱۲، ۱۳]. هدف از این پژوهش، سنتز آلدهید دارای گروه آزو با نام "(E)-۵-(۴-اتیل فنیل دی‌آزینیل)-۲-هیدروکسی بنزالدهید" و واکنش آن با آمین "اتیل-۲-آمینو-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن-۳-کربوکسیلات" است که منجر به سنتز ترکیب آزو بازشیف جدیدی می‌شود. این ترکیب بازشیف نامتقارن و انعطاف‌پذیر بوده و دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی است (شکل ۱).

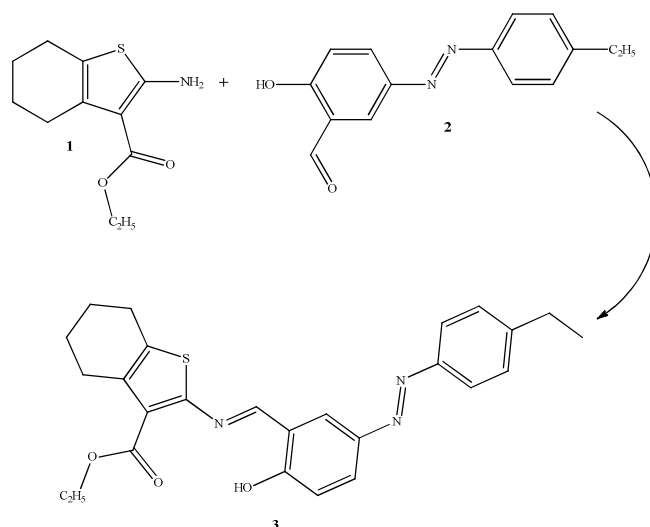
بخش تجربی

همه مواد مورد استفاده در این پژوهش با خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک خریداری شد و بدون هیچ خالص‌سازی مورد

استفاده قرار گرفت. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Perkin-Elmer RXI در گستره $4000-400\text{ cm}^{-1}$ با استفاده از قرص KBr ثبت شد. طیف‌های $^1\text{H NMR}$ نمونه‌ها در حلال‌های CDCl_3 و یا DMSO به وسیله دستگاه (250.130) BruckerAvance DPZ-250 (MHz) گرفته شد. تجزیه عنصری با استفاده از دستگاه Heraus CHN Pro انجام شد. ساختار بلوری نمونه‌ها به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس STOE IPDS II با تابش $\text{Mo-K}\alpha$ (طول موج $0.71073\text{ \AA}$) و گرافیت تک فام ساز، در دمای اتاق تعیین شد. داده‌ها با استفاده از برنامه IPDS II پردازش شدند.

تهیه "اتیل-۲-آمینو-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن-۳-کربوکسیلات" (1)

ترکیب "اتیل-۲-آمینو-۴،۵،۶،۷-تتراهیدروبنزو[b]تیوفن-۳-کربوکسیلات" بر اساس روش گزارش شده در مراجع [۱۲-۱۴] تهیه شد. مخلوطی از ۴/۹۱ گرم (۰/۰۵ مول) سیکلو هگزانون، ۵/۶۶ گرم (۰/۰۵ مول) اتیل سیانواستات و ۱/۶۶ گرم (۰/۰۵ مول) گوگرد در ۱۵ میلی‌لیتر اتانول حل گردید. سپس ۴/۹۱ گرم (۰/۰۵ مول) مورفولین به محلول اضافه شده و مخلوط واکنش به مدت یک ساعت تقطیر برگشتی و به هم زده شد. رسوب زرد رنگ تشکیل شده با آب مقطر شسته و در خلأ خشک گردید. (بازده واکنش ۸۵٪ و نقطه ذوب ترکیب حدود $115-111^\circ\text{C}$ بدست آمد و طول موج بیشینه ترکیب در 321 nm ظاهر شد).



شکل ۱ روش تهیه ترکیب آزو بازشیف (3).

بحث و برداشت

بررسی داده‌های طیفی

ترکیب آزو بازشیف تهیه شده در دمای 197°C ذوب شد. داده‌های تجزیه عنصری ترکیب بازشیف بر اساس فرمول تجربی $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ در جدول ۱ آورده شده است. در طیف FT-IR لیگاند بازشیف در $3650-3590\text{ cm}^{-1}$ هیچ نوار جذبی مربوط به مد کششی گروه هیدروکسی فنلی آزاد باشد دیده نمی‌شود و این نشان می‌دهد که این گروه با نیتروژن ایمین پیوند هیدروژنی درون مولکولی دارد. نوارهای پهن ضعیفی در $2947-2360\text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود که مربوط به مد ارتعاشی O-H است که با نوارهای کششی C-H همپوشی دارند. یکی از این نوارها که به صورت قله شدید و تیزی در 2947 cm^{-1} دیده می‌شود مربوط به ارتعاش‌های N-H است که با نوار C-H همپوشی دارد [۱۹]. قله شدید در 1698 cm^{-1} مربوط به مد کششی C=N ایمین است [۲۰]. یک نوار جذبی شدید در 1597 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به مد کششی N=N است. نوار ظاهر شده در 1485 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های حلقه فنلی C=C است [۲۱]. نوار جذبی در 1247 cm^{-1} مربوط به C-O است [۲۲].

جابجایی‌های شیمیایی تشدید مغناطیسی هسته هیدروژن (HNMR) ترکیب آزو بازشیف در حلال CDCl_3 در جدول ۲ آورده شده است. در طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند، قله‌های یکتایی موجود در $13/35$ و به ترتیب $8/61\text{ ppm}$ مربوط به پروتون فنلی (OH) و پروتون گروه ایمینی (CH=N) هستند. قله مربوط به پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک در $8/03\text{ ppm}$ - $7/11\text{ ppm}$ ظاهر می‌شود. قله پروتون‌های $\text{CH}_2(2)$ به صورت یک قله چهارتایی در $4/43\text{ ppm}$ آشکار می‌شود. قله مربوط به پروتون‌های $\text{CH}_2(6,9)$ به صورت یک قله سه‌تایی در $2/81\text{ ppm}$ دیده می‌شود. قله پروتون‌های $\text{CH}_2(22)$ به صورت یک قله چهارتایی در $2/72\text{ ppm}$ ظاهر می‌شود. قله مربوط به پروتون‌های $\text{CH}_2(8)$ و $\text{CH}_2(7)$ به صورت یک قله پنج‌تایی در $1/84\text{ ppm}$ دیده می‌شود. قله پروتون‌های $\text{CH}_3(1)$ به صورت یک قله سه‌تایی در $1/42\text{ ppm}$ و قله مربوط به پروتون‌های $\text{CH}_3(23)$ به صورت یک قله سه‌تایی در $1/29\text{ ppm}$ ظاهر می‌شود.

تهیه "E)-۵-(۴-اتیل فنیل)دی‌آزنیل)-۲-هیدروکسی‌بنزالدهید" (2)

آلدهید E)-۵-(۴-اتیل فنیل)دی‌آزنیل)-۲-هیدروکسی-بنزالدهید بر اساس روش گزارش شده در مراجع [۱۵-۱۸] تهیه شد. مقدار $0/1$ مول از ۴-اتیل آنیلین در مخلوط اسیدکلریدریک/آب به نسبت ۴/۹ در دمای $70-100^{\circ}\text{C}$ حل شد. محلول به دست آمده در مخلوط آب و یخ ریخته شد. مقدار $0/69$ گرم ($0/1$ مول) از نیتريت سدیم نیز در 5°C به لیتر آب مقطر حل شده و قطره قطره در دمای $5-0^{\circ}\text{C}$ به مخلوط آب و یخ اضافه شد تا تشکیل نمک دی‌آزونیوم کامل گردد. در ظرف دیگری، مقدار 20 میلی لیتر آب مقطر ریخته و $4/23$ گرم کربنات سدیم نیز در آن حل شد. سپس، مقدار $0/4$ گرم سدیم هیدروکسید به آن اضافه شد، آن را در حمام یخ قرار داده و مقدار $0/1$ مول ۲-هیدروکسی بنزالدهید به آن اضافه گردید. محلول دی‌آزو به تدریج به محلول در حال چرخش اضافه شد. مخلوط در دمای محیط به مدت ۵ ساعت هم‌زده شد. پس آن، رسوب‌های به دست آمده صاف شده و شستشو داده شدند. ترکیب‌های ایجاد شده با استفاده از اتانول گرم نوبلور شدند. سرانجام آلدهیدهای به دست آمده در دمای 100°C و برای ۱۰ ساعت خشک شدند. (بازده واکنش ۷۵٪ و نقطه ذوب ترکیب 172°C بدست آمد و طول موج بیشینه ترکیب در 458 nm ظاهر شد).

تهیه ترکیب آزو بازشیف (۲E)-۵-(۴-اتیل فنیل)دی‌آزنیل)-۲-هیدروکسی‌بنزیدین‌آمینو)-۷،۶،۵،۴-تتراهیدروبنزو تیوفن-۳-کربوکسیلات (۳)

مقدار $2/25$ گرم ($0/1$ مول) از آمین "اتیل ۲-آمینو-۷،۶،۵،۴-تتراهیدروبنزو [b]تیوفن-۳-کربوکسیلات" در 30 میلی لیتر اتانول و مقدار $2/54$ گرم ($0/1$ مول) از آلدهید "E)-۵-(۴-اتیل فنیل)دی‌آزنیل)-۲-هیدروکسی‌بنزالدهید" در 20 میلی لیتر اتانول حل شد. محلول آمین به مدت ۳۰ دقیقه و قطره قطره به محلول آلدهید اضافه شد. سپس مخلوط آن‌ها به مدت ۳ ساعت بازروانی شده و محلول به دست آمده برای ۲۴ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. پس از آن، رسوب به دست آمده صاف گردید و در دمای 50°C خشک شد. (بازده واکنش ۷۰٪ و نقطه ذوب ترکیب 197°C بدست آمد و طول موج بیشینه ترکیب در 355 nm ظاهر شد).

جدول ۱ داده‌های تجزیه عنصری ترکیب آزو بازشیف (۳).

درصد وزنی	C	H	N
مقدار محاسبه شده	٪۶۷٫۶۵	٪۵٫۸۹	٪۹٫۱۰
مقدار تجربی	٪۶۷٫۲۳	٪۵٫۷۱	٪۹٫۲۲

جدول ۲ جابجایی شیمیایی ترکیب لیگاند آزو بازشیف (۳).

نوع قله	جابجایی شیمیایی (ppm)	نوع پروتون
یکتایی	۱۳٫۵۰	OH
یکتایی	۸٫۶۱	(CH=N)
چندتایی	۷٫۱۱-۸٫۰۳	پروتون‌های حلقه آروماتیک
چهار تایی	۴٫۴۳	CH ₂ (2)
سه تایی	۲٫۸۱	CH ₂ (6,9)
چهار تایی	۲٫۷۴	CH ₂ (22)
پنج تایی	۱٫۸۴	CH ₂ (7,8)
سه تایی	۱٫۴۲	CH ₃ (1)
سه تایی	۱٫۴۲	CH ₃ (23)

بررسی داده‌های بلورنگاری

براساس پراش پرتو ایکس بلور ترکیب آزو بازشیف آن فرمول $C_{26}H_{27}N_3O_3S$ به دست آمد. این ترکیب در سیستم بلوری سه میل با گروه فضایی $P\bar{1}$ و دو مولکول در یاخته یک متبلور شده است. داده‌های بلوری، طول پیوندها و زوایای پیوندی مهم ترکیب به ترتیب در جدول‌های ۳ و ۴ ارائه شده‌اند. در این ترکیب، بین هیدروژن گروه هیدروکسی با اتم نیتروژن ایمنی پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود دارد که باعث شده است تا ساختار ترکیب تا حدی مسطح باشد. با توجه به اتم‌های دهنده نیتروژن و اکسیژن موجود در ساختار، انتظار می‌رود که این لیگاند در صورت کمپلکس شدن از طریق اتم‌های O1, N1 و O3 به صورت سه دندان به فلز متصل شود. ساختار مولکولی ترکیب آزو بازشیف و نمودار انباشتگی آن به ترتیب در شکل-های ۲ و ۳ آورده شده است.

بررسی طول پیوندها در مولکول نشان می‌دهد که در حلقه سیکلوگگز، طول پیوند C(6)-C(1) برابر با $1.359(4) \text{ \AA}$ و مشابه با طول C=C است [۱۸]. پیوند N(1)-C(12) با طول $1.279(4) \text{ \AA}$ از پیوند ساده کوتاهتر است که این از پیوند

دوگانه ایمنی (C=N) و تشکیل بازشیف در پیوند N(1)-C(12) ناشی می‌شود [۲۳، ۲۴]. در ترکیب آزو بازشیف، طول پیوند N(3)-N(2) برابر با $1.235(4) \text{ \AA}$ و تقریباً مشابه با طول N(3)-N(2) در ترکیب‌های آزو ($1.211(6) \text{ \AA}$) است [۱۸] و وجود پیوند دوگانه آزو در این قسمت از ترکیب را نشان می‌دهد. در این ترکیب، زوایای C(8)-N(1)-C(12) با اندازه $121.7(3)^\circ$ و N(1)-C(12)-C(13) با اندازه $121.0(3)^\circ$ درجه و این لیگاند بازشیف به صورت آرایش E و از طریق اتصال C=N ایمنی متبلور شده است [۱۸]. زوایای N(2)-N(3)-C(17) با مقدار $113.2(3)^\circ$ درجه و N(2)-N(3)-C(19) با مقدار $114.7(3)^\circ$ درجه نشان می‌دهد که وضعیت قرار گرفتن حلقه‌های فنیل در دو طرف گروه آزو (N=N) به صورت ترانس است [۱۸].

تکمیلی

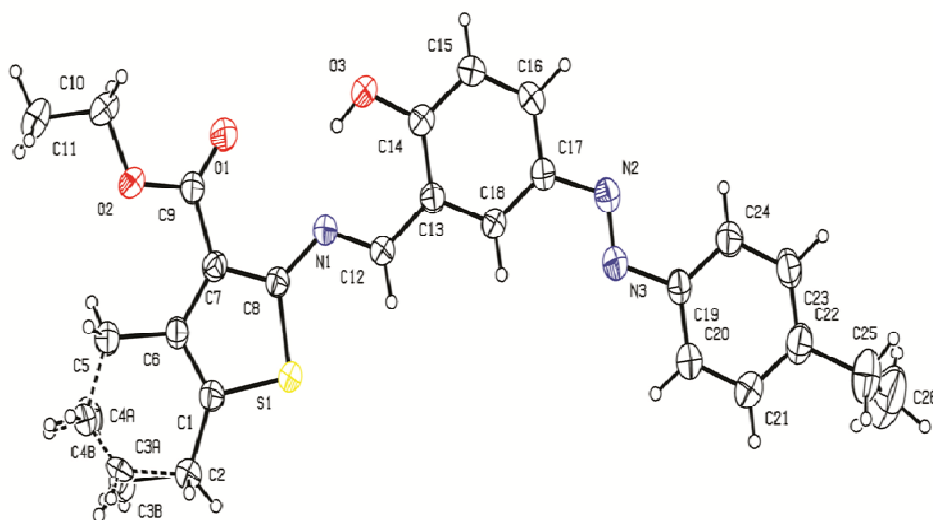
اطلاعات کامل بلور در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با عدد ۱۸۸۹۸۱۰ به ثبت رسیده و از طریق آدرس www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html قابل دریافت است.

جدول ۳ داده‌های بلورشناسی ترکیب آزو بازشیف (۳).

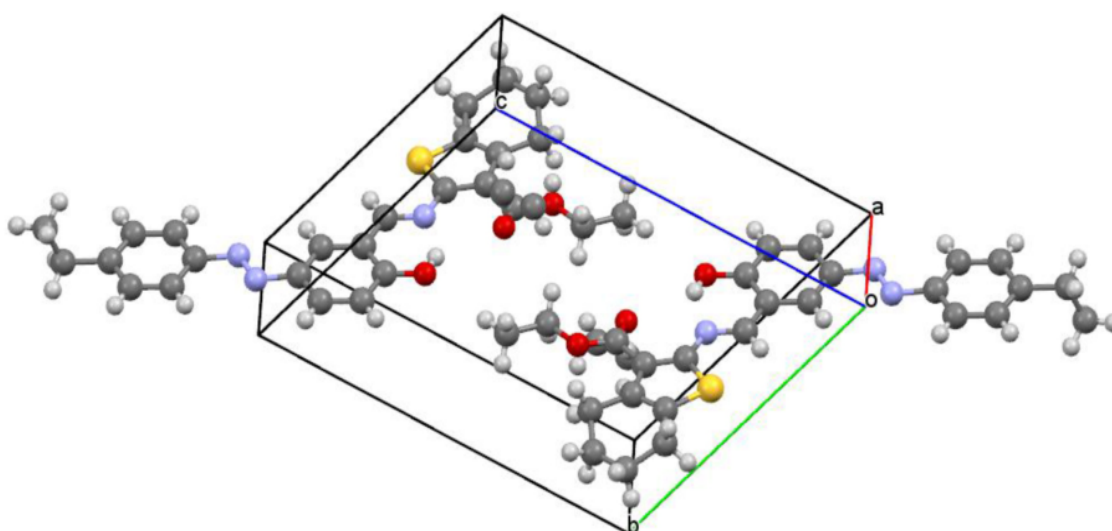
$C_{26}H_{27}N_3O_3S$	فرمول
۴۶۱٫۵۷	وزن فرمولی (گرم بر مول)
$۰٫۵۰ \times ۰٫۴۰ \times ۰٫۲۵$	اندازه بلور (میلی متر مکعب)
سه میل	سیستم بلوری
$P\bar{1}$	گروه فضایی
۹٫۷۵۲(۲)	a (Å)
۱۰٫۳۴۹(۲)	b (Å)
۱۳٫۲۶۳(۳)	c (Å)
۸۴٫۷۲(۳)	α (°)
۷۵٫۸۰(۳)	β (°)
۶۲٫۲۱(۳)	γ (°)
۱۱۸۰٫۹(۴)	حجم یاخته یکه (Å ³)
۲	تعداد ملکول در یاخته یکه
۰٫۱۹	چگالی (g/cm ³)
۲۹۸(۲)	دما (K)
$-۱۰ \leq h \leq ۱۰, -۱۲ \leq k \leq ۱۲, -۱۶ \leq l \leq ۱۵$	مقادیر h, k, l
۰٫۰۶۷۶	R_1
۰٫۱۶۵۹	WR_2
۰٫۰۹۰۰	R_{int}
۳۲۳	تعداد پارامترها
۸۷۴۴	تعداد بازتاب‌های کل

جدول ۴ طول پیوندها و زاویه پیوندهای مهم در ترکیب آزو بازشیف.

طول پیوند (Å)		زاویه پیوند (°)	
C9—O1	۱٫۱۸۷(۴)	C(8)-N(1)-C(12)	۱۲۱٫۰(۳)
C9—O2	۱٫۳۲۰(۴)	C(17)-N(2)-N(3)	۱۱۳٫۲(۳)
C7—C8	۱٫۳۸۷(۴)	N(2)-N(3)-C(19)	۱۱۴٫۷(۳)
C8—S1	۱٫۷۲۹(۳)	N(1)-C(12)-C(13)	۱۲۱٫۷(۳)
C12—N1	۱٫۲۷۹(۴)	C(7)-C(9)-O(2)	۱۱۱٫۷(۳)
C14—O3	۱٫۳۳۴(۴)	C(9)-O(2)-C(10)	۱۱۷٫۴(۳)
N2—N3	۱٫۲۳۵(۴)	C(1)-S(1)-C(8)	۹۱٫۸۷(۱۵)
C1—C6	۱٫۳۵۹(۴)	C(1)-C(6)-C(5)	۱۱۹٫۹(۳)
C1—C2	۱٫۴۹۷(۵)	C(6)-C(1)-S(1)	۱۱۲٫۲(۲)
S1—C1	۱٫۷۱۸(۳)	O(1)-C(9)-O(2)	۱۱۲٫۲(۳)



شکل ۲ ساختار مولکولی ترکیب آزو بازشیف (3).



شکل ۳ نمودار انباشتگی یاخته یک ترکیب آزو بازشیف (3).

قدردانی

نگارندگان مقاله از حمایت‌های مالی و پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم آباد تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [3] Spitz R.d., "In Kirk-Othmerencyclopedia of Chemical Technology", Wiley New York7 (1979) 580.
- [4] Tassoni A., Germana A.M., Bagni N., "Free and conjugated polyamine content in Citrus sinensisOsbeck, cultivar Brasiliano N.L. 92, a Navel orange, at different maturation stages", Food Chem 87 (2004) 537-541.
- [5] Hartman H., Schulze M., Guenther R., "Nucleophilic substitution in arylazo phenols—a simple route for preparing

- [1] Gladgych J. Mz., Hartley D., "Comprehensive Organic Chemistry", Pergamon. Oxford 2 (1979) 61-130.
- [2] Ginsburg D., "Concerning Amines: Their Properties, Preparation and Reactions", PergamonOxford (1967) 62-69.

pharmacological activity of pyrimidines: a review", J.Pharma Biomedical Sci1(2012) 15-22.

[15] Botros, "Azomethine dyes derived from an o-hydroxy aromatic aldehyde and a 2-aminopyridine", US Patent 405 (1977) 1119-1128.

[16] Ispir E., "The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes", Dyes and Pigments 82 (2009) 13-19.

[17] Dincapl H., Toker F., Durucasu, Avcibasi N., Icli S., "New thiophene-based azo ligands containing azo methane group in the main chain for the determination of copper(II) ions", Dyes and Pigment 75 (2007) 11-24.

[18] Menati S., Azadbakht A., Azadbakht R., Taeb A., Kakanejadifard A., "Synthesis, characterization, and electrochemical study of some novel azo-containing Schiff bases and their Ni(II) complexes", Dyes and Pigments 98 (2013) 499-506.

[19] Kurmar S.B., Bhattacharyya S., Outta S.K., Tiekink E.R.T., Chaudhury M., "Mononuclear manganese(III) complexes of a heterodonor (N₂OS) ligand containing thiolate-type sulfur: synthesis, structure, redox and spectroscopic properties", J. Chem.SOC.Dalton.Trns (1995) 2619-2627.

[20] Tahriri M., Yousefi M., Tabatabaee M., Mehrani K., Dehghani A., shkezari M., Dusek M., "Crystal Structure of N'-(2-hydroxy-3-methoxy benzylidene)-4-nitro benzenesulfonylhydrazide and 1,2-bis(2-hydroxy-3-methoxy-benzylidenehydrazine) as a co-crystalline compound", Iran J. Cryst. Miner26 (2018) 245-250.

[21] Zhang Y.Z., Ruan W.J., Zhao X.J., Zhu Z.A., "Synthesis and characterization of axialcoordination cobalt(III) complexes containing chiral Salen ligands", Polyhedron 22 (2003) 1535-1545.

[22] Percy G.C., Thorton D.A., "N-aryl salicylalimine complexes: Infrared and PMR spectra of the ligands and vibrational frequencies

chlorosubstitutedazobenzenes", Dyes and Pigments 15 (1991) 255-262.

[6] Peters A.T., Chisowa E., "Colour-constitution relationships in 2-acylamino-4-N,N-diethylaminoazobenzene disperse dyes", Dyes and Pigments 22 (1993) 223-238.

[7] Ho M.S., Natansohn A., Rochon P., "Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 7. The Effect of the Size of the Photochromic Groups", Macromolecules 28 (1995) 6124-6127.

[8] Patel A.A., Mehta G.A., "Synthesis of novel heterocyclic compounds and their biological evaluation", Der Pharma Chemical 2 (2010) 215-223.

[9] Dalbir S.S., Mohan P., Sharma J., "synthesis and evaluation of some novel piperidinothiophenes as potential antioxidant and anti-inflammatory agents", Acta. Pharm. Sci49 (2007) 29-38.

[10] Gadad A.K., Kumar H., Shishoo C.J., Mkhazi I., Mahajanshetti K.S., "Synthesis of some 2-Aminoacetyl amino-3-carboethoxy/anilido-4,5,6,7-tetrahydrobenzo [b] Thiophenes for Local Anesthetic Activity", Indian J. Chem.Soc33 (1994) 298-301.

[11] Gillespie E., Dungan K.M., Gomol A.W., Seidehamel R.J., "Selected immunologic properties oftirprinast, a non-steroidal antiallergy agent", Int.Immuno 5 (1985) 655-660.

[12] Mishra R., Tomar I., Singhal S., JhaK.K., "Facile synthesis of thioazolidinones bearing thiophene nukes as antimicrobial agents", Scholars Libraray Der Pharma Chemical (2012) 489-496.

[13] Chambhare R.V., Khadse B.G., Bonde A.S., Bahekar R.H., "Synthesis and preliminary evaluation of some N-[5-(2-furanyl)-2-methyl-4-oxo-4H-thieno[2,3-d]pyrimidin-3-yl]-carboxamide and 3-substituted-5-(2-furanyl)-2-methyl-3H-thieno[2,3-d]pyrimidin-4-ones as antimicrobial agents", Eur J, Med Chem38 (2003) 89-100.

[14] Shlpa C., Dipak S., Vimukta S., "Comparative study of microwave and conventional synthesis and

[24] DehnoKhalaji A., Fejfarova K., Dusek M., "Synthesis and crystal structure of Schiff-base compound (E)-4-methoxy-N-(4-hydroxybenzylidene) aniline", Iran J. Cryst. Miner21 (2013) 5-10.

of their metal(II) chelates", J. Inorg. Nucl. Chem34 (1972) 3357-3367.

[23] Khalaji A.D., Fejfarova K., Dusek M., "Crystal Structure of Schiff base Compound 2-[(2-chloro-4-nitrophenyl)iminomethyl] phenol", Iran J. Cryst. Miner22 (2015) 103-108.