



بررسی ساختار بلوری ۴- (H۴-۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل) فنل تهیه شده به روش گرمایی

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

۱- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خرم آباد، خرم آباد، 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- (H۴-۱،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 گرمایی تهیه شد. شناسایی ترکیب مورد نظر با استفاده از روش‌های طیف سنجی فروسرخ (FT-IR)، تشدید مغناطیسی هسته (NMR)، تجزیه‌ی عنصری و پراش پرتو ایکس تک بلور انجام شد، و اطلاعات بلورشناسی برای این ترکیب در ۲۹۸ K 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 عبارتند از $a = 10.9373(15) \text{ \AA}$ ، $b = 7.4539(10) \text{ \AA}$ و $c = 18.530(3) \text{ \AA}$. 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 برهم‌کنش‌های ابرمولکولی مانند پیوندهای هیدروژنی و انباشتگی‌های $\pi-\pi$ دیده می‌شوند. این برهم‌کنش‌ها نقش مهمی در خود انباشتی ساختار و گسترش شبکه سه بعدی در سیستم بلوری دارد.

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

مقدمه

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

تری آزول‌ها ترکیبات مهم چند پیوندی ۵ عضوی ازت دارند که به‌عنوان دارو، حد واسطه‌های سنتزی در مواد شیمیایی کشاورزی، براق کننده‌های نوری و یا به‌عنوان باز دارنده‌های خوردگی 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 تقسیم می‌شوند. اولین بار در سال ۱۸۸۵ نام تری آزول به حلقه‌های

پیوندهای شیمیایی به دو دسته برهم‌کنش هم ارز و نا هم ارز (ابرمولکولی) تقسیم می‌شوند. شدت قوی‌ترین برهم‌کنش ابرمولکولی به مراتب از ضعیف‌ترین برهم‌کنش هم ارز ضعیف تر است. برهم‌کنش‌های ابرمولکولی به ترتیب قدرت پیوند، شامل برهم‌کنش‌های یون- یون، یون- دو قطبی، دو قطبی- دوقطبی، هیدروژنی، واندرازی، لاندن، انباشتگی‌های $\pi-\pi$ و اثرهای حلال دوستی است [۴-۱]. در میان برهم‌کنش‌های ناهم‌ارز، پیوندهای هیدروژنی به دلیل دارا بودن قدرت به نسبت بالا و جهت‌دار بودن و نیز انباشتگی‌های $\pi-\pi$ نقش اصلی در انباشت- های مولکولی ایفا می‌کنند [۵]. از این رو، ساختارهای مولکولی که در آن از برهم‌کنش‌های 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 تشدید 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 $3100 (w)$ ، $3085 (w)$ ، $2915 (w)$ ، $2790 (w)$ ، $2660 (w)$ ، $1590 (s)$ ، $1517 (s)$ ، $1471 (s)$ ، $1392 (m)$ ، $1270 (s)$ ، $1259 (s)$ ، $1092 (s)$ ، $1012 (m)$ و $1259 (s)cm^{-1}$ بودند. قله‌های ظاهر شده در بیناب 1H NMR ($400MHz$) بر اساس ppm عبارت بودند از $9.85 (s, 1H)$ ، $8.94 (s, 2H)$ ، $8.17 (d, 2H, J=8 Hz)$ و $8.17 (d, 2H, J=8 Hz)$ ؛ δ : قله دیده شده بر اساس ppm در طیف ^{13}C NMR در حلال کلروفرم دوتره عبارت بود از $116.10 (CH)$ ، $123.14 (CH)$ ، $125.70 (C)$ ، $141.61 (CH)$ و $157.25 (C)$ ؛ δ : از تجزیه عنصری نیز برای بررسی محصول به‌دست آمده استفاده شد. درصد‌های تجربی تجزیه عنصری برای ترکیب I ($C_8H_7N_3O$) شامل $59.61 (C)$ ، $4.30 (H)$ و $25.96 (N)$ بودند. این درصد‌ها برای محصول محاسبه شده عبارت‌اند از $59.65 (C)$ ، $4.34 (H)$ و $26.07 (N)$. چنانکه نتایج تجزیه عنصری نشان داد، همخوانی خوبی بین داده‌های تجربی و محاسبه شده وجود دارد.

بررسی داده‌های بلورنگاری

بلورهای به‌دست آمده از محصول I با پراش پرتو X شناسایی شدند و فرمول $C_8H_7N_3O$ برای آن به‌دست آمد. تصویر اورتپ^۱ به‌همراه نمایش پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های $4-(1,2,4-H_4)-4$ -تری آزول-۴-ایل) فنل در شکل ۱ (الف و ب) نمایش داده شده است. تصویر اورتپ نشان می‌دهد که زاویه‌ی پیچ خوردگی^۲ بین حلقه فنلی ($C1-C3-N1$) و $C4-C1-N1$ پیچ خوردگی^۲ و حلقه تری آزول برابر صفر نیست و از این رو، این دو حلقه هم صفحه نیستند.

کربن-ازت $C_2N_3H_3$ گفته می‌شد، گرچه ساختار شیمیایی در نظر گرفته شده برای چنین حلقه‌ای از نظر شیمیایی دارای اشکالاتی بود. ساختار $4-(1,2,4-H_4)-4$ -تری آزول-۴-ایل) فنل یک ترکیب تری آزول آروماتیک با رنگ زرد متمایل به نارنجی است. پایداری ساختارهای $4-(1,2,4-H_4)-4$ -تری آزول به‌دلیل سرشت معطر بودن آن‌هاست. همچنین به دلیل وجود الکترون‌های غیر مستقر در ساختار، امکان تشکیل شش نوع تشدید وجود دارد [۷].

بخش تجربی

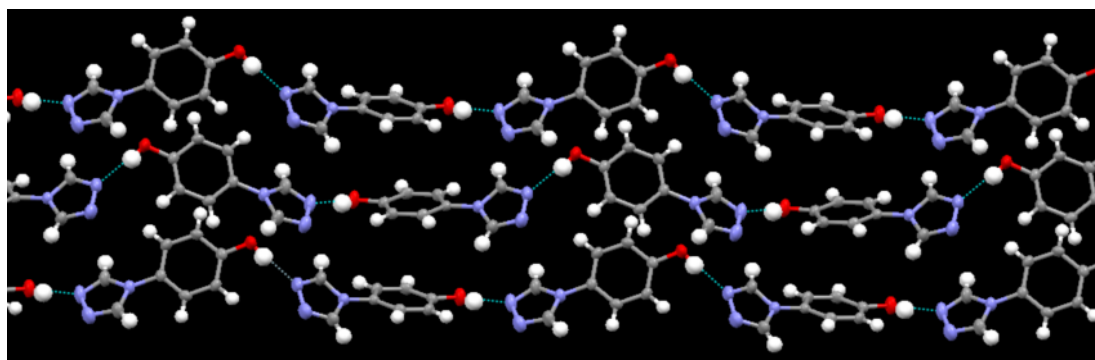
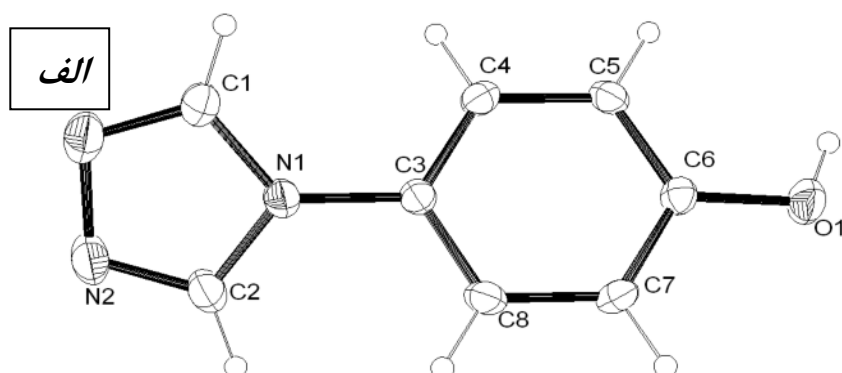
مواد به کار رفته در این پژوهش از شرکت مرک خریداری و بدون خالص‌سازی به کار رفت. طیف فروسرخ (FT-IR) با استفاده از Perkin-Elmer RXI در گستره‌ی $4000 - 400$ و با استفاده از قرص KBr اندازه‌گیری شد. ساختار بلوری با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس مدل Bruker APEX II (تابش $Mo K\alpha$ ، گرافیت تک فام، با طول موج تک فام، $\lambda = 0.71073$ Å و دمای $298 K$) تعیین شد. داده‌ها با استفاده از برنامه‌های SAINT و APEX2 پردازش شدند [۸]. اصلاحات جذب با استفاده از برنامه‌ی SADABS انجام شد [۸]. ساختار محصول به دست آمده با استفاده از برنامه‌ی SHELXTL-97 تعیین شد [۹]. طیف‌های NMR در حلال کلروفرم دوتره به وسیله‌ی دستگاه FT-NMR AC-400 ($400MHz$) بررسی شد.

تهیه ۴-(۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل) فنل (I)

ترکیب I از واکنش دی فرمیل هیدرازین و پارا آمینو فنل به نسبت مولی ۱:۸ در حلال دی متیل فرماید به روش گرمایی تهیه شد. این روش کم‌تر برای تهیه تک بلورهای نمونه‌های آلی به کار می‌رود. روش گرمایی یک روش بسیار ساده، سریع و ارزان برای تهیه نمونه‌های مورد نظر به حساب می‌آید. از این رو، استفاده از این روش می‌تواند هزینه تهیه محصول مورد نظر را بسیار پایین آورد [۱۰-۱۲]. مواد اولیه به نسبت بالا در ۸ میلی لیتر دی متیل فرماید حل شدند [۷]. سپس درون اوتوکلاو ۲۵ میلی لیتری ریخته شد، و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از زمان مورد نظر، اوتوکلاو 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

1- ORTEP diagram

2- Torsion angle



شکل ۱ الف) شکل اورتپ مولکول ۴- (۱،۲،۴-تری آزول-۴-یل) فنل. ب) نمایش پیوندهای هیدروژنی بین مولکول های ۴- (۱،۲،۴-تری آزول-۴-یل) فنل.

حلقه های معطر $4.641 \text{ \AA}$ است (شکل ۲). پیوندهای هیدروژنی بین $\text{N-H} \cdots \text{O}$ زنجیرهای پلی مری زیگزاگی یک بعدی را به وجود می آورد (شکل ۲الف). تمام اتم های هیدروژن از موقعیت هندسی منظمی برخوردارند و متمایل به مولکول مجاور تمایل دارند. با توجه به گروه های عاملی OH حلقه معطر و ازت های موجود در حلقه تری آزول، این ساختار توانایی اتصال به فلزها، یون های فلزی و اسیدهای لوئیس گوناگون را داراست [۱۳]. از این رو، این مولکول به عنوان یک لیگاند در انواع واکنش های شیمیایی قابل استفاده است. پارامترهای پیوندهای هیدروژنی در جدول ۳ آورده شده اند. مطابق شکل ۲، برهم کنش های $\pi-\pi$ بین حلقه های نپوشیده تری آزول ($3.808 \text{ \AA}$) [۱۴] و هیدروژن های حلقه فنل در مولکول همسایه دیده می شود (برهم کنش $\text{C-H} \cdots \pi$; $2.768(2) \text{ \AA}$).

داده های بلوری این ترکیب، فاصله ها و زاویه های پیوندی و نیز پیوندهای هیدروژنی به ترتیب در جدول های ۱ تا ۳ آورده شده اند. ترکیب ساخته شده در سیستم بلوری راست گوشه با گروه فضایی P_{bca} و با هشت مولکول در یاخته یک تبلور یافته است. پارامترهای یاخته یک آن عبارت اند از $a = 10.9373(15) \text{ \AA}$ ، $b = 7.4539(10) \text{ \AA}$ و $c = 18.530(3) \text{ \AA}$. مقدار نهایی R_1 و WR_2 برای 1328 بازتابش های مستقل به ترتیب برابر 0.0682 و 0.1361 بوده اند. در نمودار انباشتگی که در شکل ۲ الف) آورده شده است، پیوندهای هیدروژنی موجب تشکیل ساختار لایه ای شده است. این برهم کنش ها باعث تشکیل ساختارهای ابرمولکولی شده که این در خود انباشتی و پایداری ساختار نقش مهمی بازی می کند. در این ساختار افزون بر پیوندهای هیدروژنی، انباشتگی های $\pi-\pi$ وجود دارند. فاصله انباشتگی های $\pi-\pi$ بین مراکز

جدول ۱ داده‌های بلورشناسی مولکول ۴- (H₄-۱،۲،۴-تری آزول-۴-ایل) فنل.

C ₈ H ₇ N ₃ O	فرمول تجربی
۱۶۱/۱۷	وزن فرمولی
۲۹۸(۲) K	دما
۰/۷۱۰۷۳ Å	طول موج
راست گوشه	سیستم بلوری
P_{bca}	گروه فضایی
$a = ۱۰/۹۳۷۳(۱۵)$ Å	ابعاد سلول واحد
$b = ۷/۴۵۳۹(۱۰)$ Å	
$c = ۱۸/۵۳۰(۳)$ Å	
$۱۵۱۰/۷$ Å ³	حجم
$۱/۴۱۷$ mg/m ³	چگالی محاسبه شده
۸	Z
$۰/۰۹۹$ mm ⁻¹	ضریب جذب (Mo Kα)
۶۷۲	F(000)
$۰/۲۳ \times ۰/۲۰ \times ۰/۱۶$	ابعاد بلوری (mm)
۲/۲۰ تا ۲۵/۰۱ درجه	گستره اسکن زاویه θ
$-۱۳ \leq h \leq ۱۲, -۷ \leq k \leq ۸, -۲۰ \leq l \leq ۲۲$	مقادیر 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
ماتریس حداقل مربع در F ²	روش پالایش
$۱۱۰/۰/۱۳۲۸$	داده‌ها / محدودیت / پارامتر
$۱/۳۱۴$	کیفیت پردازش F ²
$R_I = ۰/۰۶۸۲, wR_2 = ۰/۱۳۶۱$	شاخص R نهایی برای ۱۹۰۳ بازتاب با $I \geq 2\sigma(I)$
$R_I = ۰/۰۷۵۶, wR_2 = ۰/۱۳۸۹$	شاخص R برای تمام داده‌ها
$۰/۲۱۲$ و $-۰/۲۱۹$ e. Å ⁻³	بزرگ‌ترین اختلاف بیشینه و کمینه
$۰/۰۰۰$	$(\Delta/\sigma)_{\max}$

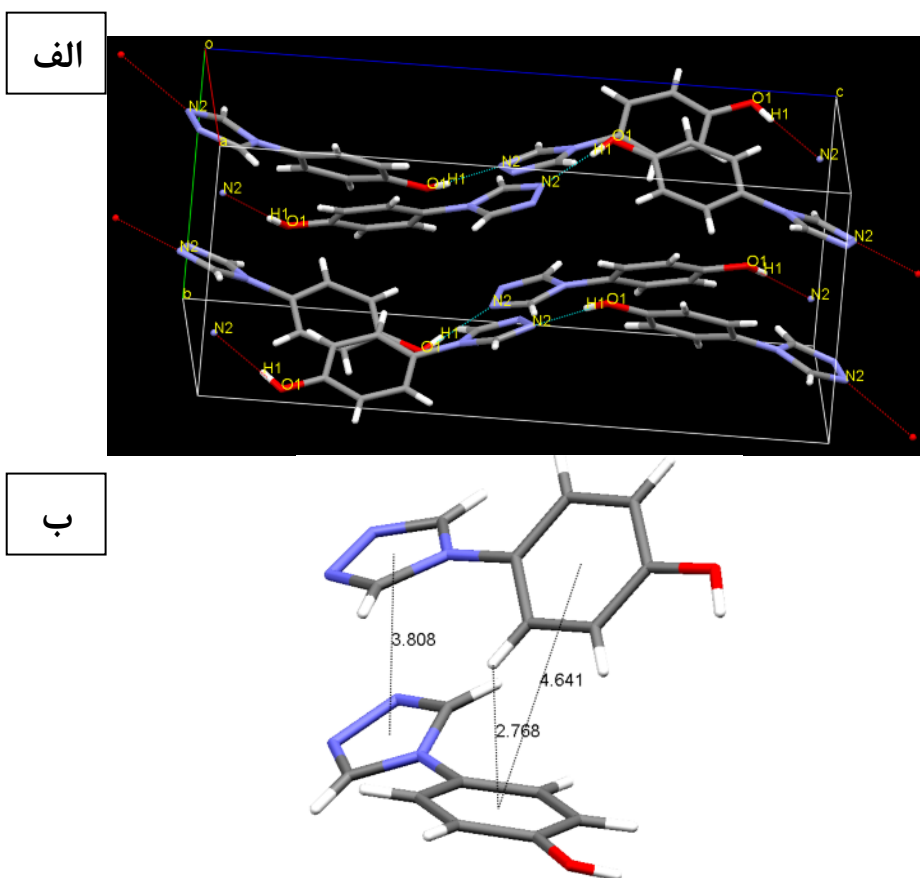
جدول ۲ اتم‌های کوئوردیناسیونی ($\times 10^4$) و پارامترهای مکانی ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) برای مولکول ۴- (۱،۲،۴-تری آزول-۴-یل) فنل.

	x	y	z	U(eq)
O(۱)	۵۵۲۹(۲)	۳۰۰(۳)	۶۳۳۴(۱)	۴۶(۱)
N(۱)	۶۸۷۸(۳)	۲۱۴۹(۳)	۹۱۲۸(۱)	۳۳(۱)
N(۲)	۶۷۳۸(۲)	۳۱۱۴(۴)	۱۰۲۳۳(۱)	۴۹(۱)
N(۳)	۷۹۶۷(۲)	۲۸۷۴(۴)	۱۰۰۷۸(۱)	۵۲(۱)
C(۱)	۸۰۱۰(۳)	۲۲۹۱(۴)	۹۴۱۹(۲)	۴۳(۱)
C(۲)	۶۱۲۶(۳)	۲۶۷۹(۴)	۹۶۶۰(۱)	۴۲(۱)
C(۳)	۶۵۵۵(۳)	۱۶۲۶(۳)	۸۴۰۵(۱)	۲۸(۱)
C(۴)	۷۳۲۲(۲)	۲۰۶۲(۳)	۷۸۴۹(۱)	۳۱(۱)
C(۵)	۷۰۰۳(۲)	۱۶۱۱(۴)	۷۱۴۱(۱)	۳۱(۱)
C(۶)	۵۹۰۷(۲)	۷۴۴(۳)	۷۰۰۸(۱)	۲۹(۱)
O(۷)	۵۱۵۶(۲)	۳۰۴(۳)	۷۵۸۱(۱)	۳۱(۱)

جدول ۳ طول و زاویه پیوندهای هیدروژنی (بر اساس $\text{\AA}$ و درجه) در ساختار مولکول ۴- (۱،۲،۴-تری آزول-۴-یل) 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 یک ترکیب ۴- (۱،۲،۴-تری آزول-۴-یل) فنل و نمایش یک بعدی زنجیره‌های تشکیل شده با استفاده از پیوندهای هیدروژنی. ب) برهم‌کنش‌های π - π بین دو حلقه معطر مقابل یک دیگر برابر $4.641 \text{ \AA}$ 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 SHELX", Acta Crystallogr. A64 (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 petrographic data", Ore. Geol. Rev. 64 (2015) 299-315.

[12] Manfroi D. C., Anjos A., Cavalheiro Cavalheiro A. A., Perazolli, L. A., Varela J. A., Zaghet 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 π - π نقش مهمی در خود انباشتی و گسترش شبکه‌ی سه بعدی در سیستم بلوری ایفا می‌کند.

متنم

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

مراجع

- [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] 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.