

سننر ساختار بلوری هم بلور N'-۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیدین-۴-نیترو بنزوسولفونیل هیدرازید و ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی-۳-متوکسی-بنزیدین هیدرازید) مژگان تحریری^۱، معصومه طباطبایی^{۲*}، محمد یوسفی^۱، خلیل مهرانی^۱، محمود دهقانی اشکذری^۲، میکائیل دوسک^۴

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- انسیتو 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 بنزآلدئید در شرایط تقطیر یک ترکیب هم بلور N'-۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیدین-۴-نیترو بنزوسولفونیل هیدرازید و ۱،۲-بیس(۲-هیدروکسی-۳-متوکسی-بنزیدین هیدرازید) 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 بنزیدین هیدرازید) به گروه NH از N'-۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیدین-۴-نیترو بنزوسولفونیل هیدرازید می تواند باعث پایداری ساختار هم بلور باشد. ترکیب ۱ با استفاده از روشهای طیفسنجی فروسرخ (IR)، تشدید مغناطیسی هسته (NMR)، تجزیه ی عنصری و پراش پرتوی X (X-ray) شناسایی شد. اطلاعات بلورشناسی برای این ترکیب در دمای ۹۵K جمع آوری شد. ترکیب در سیستم بلوری تک میل، گروه فضایی $P2_1/n$ و با چهار مولکول در یاخته یک تبلور یافته است. پارامترهای شبکه ای 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 بازتابش های مستقل برابر ۰/۰۳۷ هستند.

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

مقدمه

وان دروالسی، لاندن، انباشتگی های $\pi-\pi$ و اثرهای حلال دوستی هستند [۱-۴]. در این پژوهش، یک لیگاند هم بلور دارای گونه های سولفونامید و باز شیف بررسی می شود. این مولکول با پیوندهای میان مولکولی می تواند یک ساختار گسترده در سه بعد به وجود آورد. به تازگی ترکیبات هم بلور از نظر ساختار و خواص شیمیایی توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده اند. این ترکیبات معمولاً از دو جزء یا بیشتر تشکیل شده و به کمک پیوندهای غیرکوالانسی به یکدیگر

پیوند شیمیایی به نیروهایی که اتم ها یا مولکول ها را کنار هم نگه می دارد گفته می شود 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 می شوند. برهم کنش های ابرمولکولی به ترتیب قدرت پیوند، برهم کنش های یون-یون، یون-دوقطبی، دوقطبی-دوقطبی، هیدروژنی،

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۳۵۳۱۸۷۲۵۸۲، نمابر: ۰۳۵۳۸۲۲۳۳۱۳، پست الکترونیکی: tabatabaee@iauyazd.ac.ir

شکل ۱ نشان داده شده است.

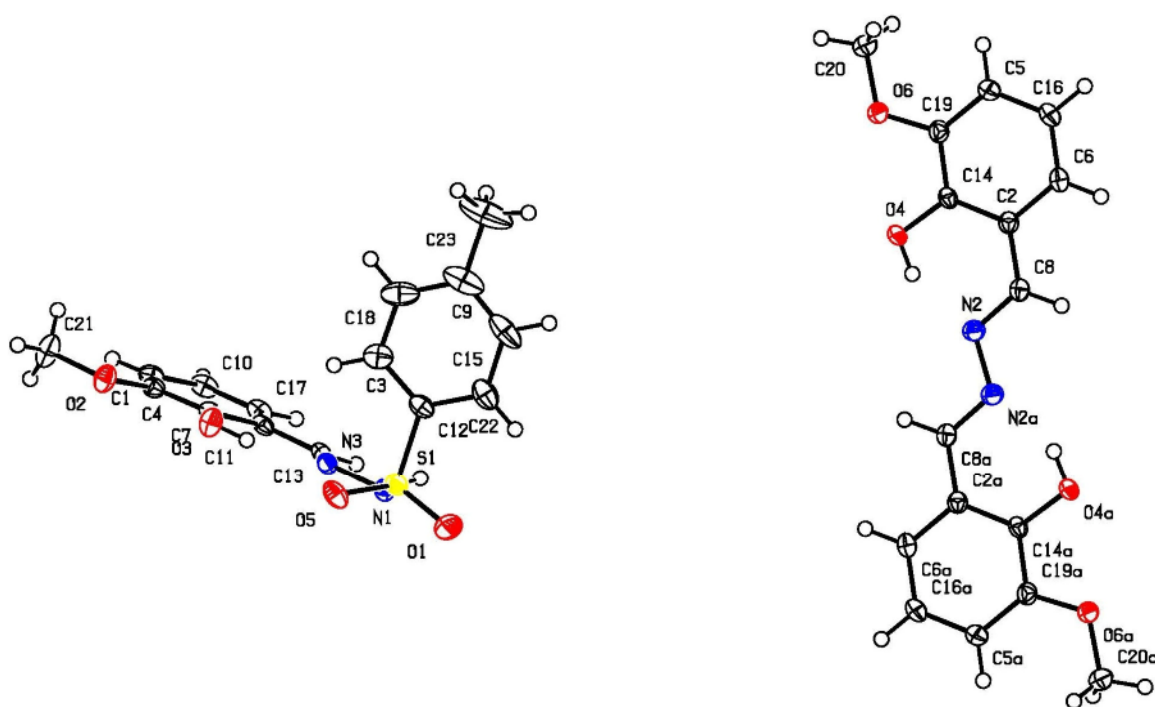
کارهای تجربی

مواد به کار رفته در این پژوهش از شرکت مرک خریداری شد و بدون خالص سازی 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 فروسرخ (IR) نمونه ها با استفاده از دستگاه طیف-سنجی IR مدل Shimadzu 470 در گستره 4000 cm^{-1} و ۴۰۰ با استفاده از قرص KBr اندازه گیری شد. ساختار بلوری نمونه ها با استفاده از تحلیل الگوهای ثبت شده توسط دستگاه پراش سنجی تک بلور پرتو ایکس مدل IPDSI stoe تعیین شد. طیف تشدید مغناطیسی هسته ای (NMR) نمونه ها بوسیله دستگاه ۴۰۰ BRUKER مگاهرتز در گستره ۱۲-۰ ppm ثبت شد. تجزیه عنصری نمونه ها به روشی احتراقی (CHNS) به- وسیله دستگاه Costech ECS 4010 انجام شد.

متصل می شوند. بنابراین پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی را در این مولکول های خنثی ایفا می کنند [۵].

سولفونامیدها ویژگی های دارویی متنوعی را از خود نشان می دهند که از جمله می توان به خواص ضد میکروبی، آنتی- بیوتیکی، ضد تشنج، کنترل دیابت و نقرس، ضد ویروس ایدز اشاره نمود [۶، ۷]. ترکیب های سولفونامید- باز شیف به عنوان لیگاند برای سنتز کمپلکس های فلزی اهمیت دارند. این لیگاندها می توانند به عنوان عوامل کی-لیت دهنده در استخراج و جداسازی فلز از محلول مورد استفاده قرار گیرند [۸]. در سال های اخیر، این ترکیبات سولفونامید- باز شیف در زمینه زیست- شناسی فعالیت قابل توجهی از خود نشان می دهند [۹]. در ادامه پژوهش های انجام شده توسط گروه ما پیرامون سنتز ترکیبات سولفونامید [۱۰-۱۲] و باز شیف [۱۳-۱۶] از آنجاکه سنتز ترکیبات مخلوط گونه های سولفونامید و باز شیف به ندرت بررسی شده است [۱۷]، در اینجا، روش تهیه و ساختار بلوری یک لیگاند جدید بازشیف سولفونامید N' - (۲- هیدروکسی -۳- متوکسی بنزیلیدن)-۴- متیل بنزوسولفونیل هیدرازید و ۱، ۲- بیس- (۲- هیدروکسی-۳- متوکسی بنزیلیدن هیدرازید) (۱) گزارش می شود. 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 cm^{-1} (C=N) 1613 cm^{-1} ، (C=C آروماتیک) 1571 cm^{-1} (N-S(=O)₂) $1311-1152 \text{ cm}^{-1}$ (C-OH) 1255 cm^{-1} و (C-OCH₃) 1071 cm^{-1} بودند. سیگنال‌های ظاهر شده در طیف ¹H-NMR (۴۰۰ MHz) ترکیب ۱ بر حسب ppm در حلال کلروفرم دوتره عبارت بودند از (s, 1H, SO₂NH) ۱۱/۵۷، (m, 7H, aromatic and ۳/۹۵ (s, 3H, -OCH₃)، ۷/۳۱ (s, 2H, -CH=N-)، ۸/۷۲-۶/۹۱ 6H, benzylidenimin) و (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 (C₂₂H₂₁N₄O₈S) 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 C₂₂H₂₁N₄O₈S برای آن تایید شد. بررسی ساختار بلورنگاری نشان می‌دهد که نوع سیستم بلوری تک‌میل، با گروه فضایی P₁2₁/n₁ است. هر یاخته یک از آن ۴ مولکول تشکیل شده است. ساختار مولکولی ترکیب ۱ شامل مولکول‌های N'(۲- هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیدین)-۴- نیترو بنزوسولفونیل هیدرازید) و ۱، ۲- بیس-هیدروکسی-۳-متوکسی- بنزیدین هیدرازید) در شکل ۱ نشان داده شده است. N'(۲- هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیدین)-۴- نیترو بنزوسولفونیل هیدرازید) و نیمه از مولکول ۱، ۲- بیس-هیدروکسی-۳-متوکسی- بنزیدین هیدرازید) در واحد بی‌تقارن قرار می‌گیرند. چنانکه در ساختار مولکولی مشاهده

می‌شود گونه ۱، ۲- بیس(۲- هیدروکسی-۳-متوکسی- بنزیدین هیدرازید) به‌عنوان یک ترکیب هم بلور در کنار گونه N'(۲- هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیدین)-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.

فرمول	C ₂₂ H ₂₁ N ₄ O ₈ S
وزن فرمولی (گرم بر مول)	۵۰۱٫۵
اندازه بلور (میلی متر)	۰٫۱۰۶×۰٫۰۸۹×۰٫۰۲۹
سیستم بلوری	تک میل
گروه فضایی	P ₂ ₁ /n ₁
a (Å)	۶٫۶۷۷۱(۲)
b (Å)	۱۹٫۲۰۷۲(۶)
c (Å)	۱۷٫۳۹۸۰(۵)
β (درجه)	۹۵٫۹۰۵(۳)
حجم یاخته یک (Å ³)	۲۲۱۹٫۴۳(۱۲)×۱۰ ^۶
تعداد ملکول در یاخته یک	۴
چگالی (میلی گرم بر مترمکعب)	۱٫۵۰۰۸
مقادیر h, k, l	-۲۰<h<۲۰, -۲۲<k<۲۲, -۵<l<۷
R	۰٫۰۳۷۱
WR ₂	۰٫۰۴۱۸

جدول ۲ طول و زاویه ی برخی پیوندها در ترکیب ۱

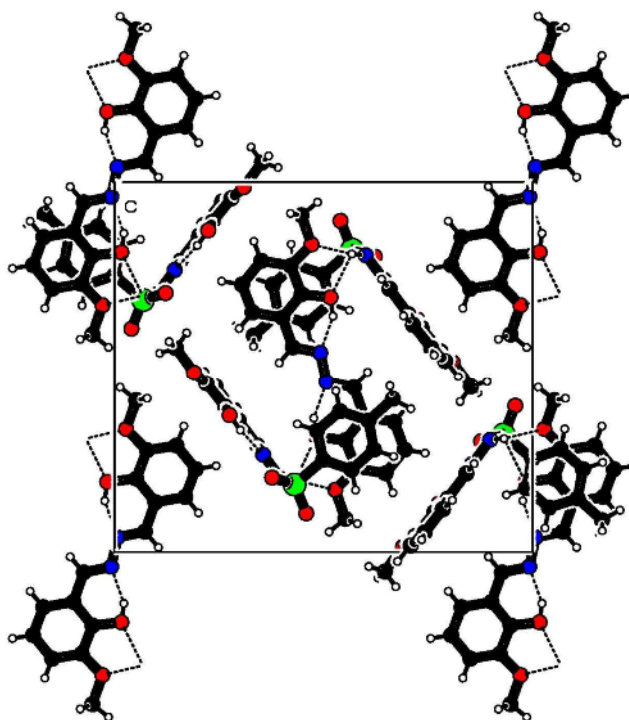
پیوند	طول پیوند (Å)	پیوند	زاویه پیوند
S1-O2	۱٫۴۲۸۰(۱۴)	O(2)-S(1)-O(4)	۱۲۰٫۸۶(۹)
S1-O4	۱٫۴۲۵۸(۱۴)	O(2)-S(1)-C(1)	۱۰۸٫۷۴(۸)
O1-C11	۱٫۳۵۵(۲)	O(4)-S(1)-C(1)	۱۰۸٫۳۷(۹)
N1-N2	۱٫۳۹۸(۲)	C(3)-O(3)-C(21)	۱۱۶٫۳۱(۱۳)
N4-N4	۱٫۳۹۵(۲)	C(14)-O(5)-H(1)-O(5)	۱۰۸٫۴(۱۷)
N4-C7	۱٫۲۹۴(۲)	O(5)-C(14)-C(8)	۱۲۲٫۹۰(۱۶)
O5-C14	۱٫۳۵۷(۲)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

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-۳-متوکسی- بنزیلیدن هیدرازید) صفر درجه است. مولکول ۱، ۲- بیس (۲- هیدروکسی-۳-متوکسی- بنزیلیدن هیدرازید) بواسطه پیوندهای N-N دارای مرکز تقارن است. طول پیوند $d_{S_1-O_1} = 1/428(1) \text{ \AA}$ ، $d_{S_1-O_5} = 1/423 \text{ \AA}$ ، $d_{S_1-N_1} = 1/665(1) \text{ \AA}$ و $d_{N_1-N_2} = 1/398(2) \text{ \AA}$ و $d_{N_4-N_4} = 1/395$ با مقادیر گزارش شده در ترکیبات مشابه همخوانی دارد [۱۳، ۱۴]. با توجه به داده‌های مربوط به طول و

زوایای پیوندی پیوندهای هیدروژنی که در جدول ۳ آورده شده است برخی از پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی از نوع O—H...O و 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.

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 ₆ -H ₁ ...O ₈	۰٫۹۶	۲٫۴۱	۲٫۷۱۰(۳)	۹۷٫۵۵
C ₂₀ -H ₁ ...O ₇	۰٫۹۶	۲٫۴۲	۲٫۷۱۶(۳)	۹۷٫۴۴
O ₁ -H ₁ ...N ₄	۰٫۸۱(۲)	۱٫۸۷(۲)	۲٫۵۹۹۸(۱۹)	۱۵۱(۲)
O ₁ -H ₁ ...C ₇	۰٫۸۱(۲)	۲٫۴۲(۲)	۲٫۸۹۲(۲)	۱۱۸٫۶(۱۸)
N ₂ -H ₁ ...O ₃	۰٫۹۲(۲)	۲٫۱۴(۲)	۳٫۰۰۷(۲)	۱۵۸(۲)
O ₅ -H ₁ ...N ₁	۰٫۸۰(۲)	۱٫۹۲(۲)	۲٫۶۳۴(۲)	۱۴۷(۲)
O ₅ -H ₁ ...C ₂	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-sulfanilamidopyrimidin 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., Zubietta 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-phenylsulfonyl)-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, C₁₇H₁₆N₂O₄S₃", 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-fluorobenolamid", 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.