



تهیه و ساختار بلوری N' - (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدین)-۴-متیل بنزن سولفو هیدرازید

شهرزاد محسنی^۱، پریا بازیاری^۲، معصومه طباطبایی^{۳*}، میترا قاسم زاده^۳، برنارد نایمورل^۴

۱- گروه محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد میبد

۲- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد

۳- مرکز پژوهش‌های شیمی و مهندسی شیمی ایران، صندوق ۱۸۶-۱۴۳۳۵

۴- گروه شیمی دانشگاه هامبورگ آلمان

(دریافت مقاله: ۹۴/۸/۲۵، نسخه نهایی: ۹۴/۱۰/۷)

چکیده: N' - (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدین)-۴-متیل بنزن سولفو هیدرازید (۱) با واکنش پاراتولون سولفونیل هیدرازید و ۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید (نسبت مولی ۱:۱) در اتانول با گرمادهی به دست آمدند. ساختار ترکیب به روش بلورشناسی پرتو X اندازه‌گیری شد. اطلاعات بلوری برای ۱ در 100 K- به شرح زیرند. گروه فضایی ترکیب C_{2v}/c با $a = 15.807(1)\text{\AA}$, $b = 10.457(1)\text{\AA}$, $c = 20.779(1)\text{\AA}$, $\beta = 109.68(1)^\circ$ و مقدار نهایی R برای ۳۱۵۵ بازتابش‌های مستقل برابر ۰٫۰۵۷۴ است. پیوند هیدروژنی از نوع N-H ... O موجب تشکیل زنجیره‌ی نامحدودی از مولکول‌ها در راستای [010] شده است.

واژه‌های کلیدی: سولفونامید شیف باز؛ پاراتولون سولفونیل هیدرازید؛ ساختار بلوری.

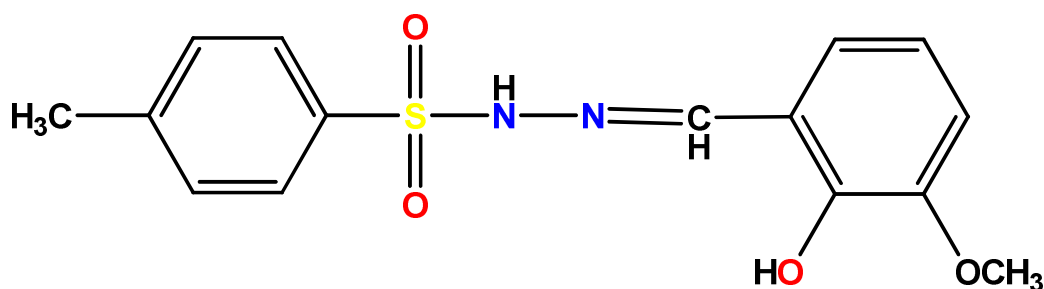
مقدمه

سولفونامیدها دسته‌ی مهمی از ترکیبات در پزشکی و شیمی با چندین کاربرد بیولوژیکی را تشکیل می‌دهند. در میان ترکیب-های داروشناسی شناخته شده، داروهای سولفونامید اولین بار برای درمان و پیشگیری عفونت باکتری‌ها در انسان استفاده شده است [۱]. سولفونامیدها دامنه‌ی گسترده‌ای از خواص دارویی را از خود نشان می‌دهند که از جمله می‌توان به خواص ضد میکروبی، آنتی‌بیوتیکی، ضد تشنج، کنترل دیابت و نقرس، ضد ویروس ایدز اشاره کرد [۲، ۳]. سولفونامیدهای دارای اتم-های مختلف مورد استفاده در شیمی کوئوردیناسیون (به عنوان لیگاند) هستند [۴-۶] و باز شیف سولفونامید به عنوان لیگاند برای سنتز کمپلکس‌های فلزی مهم هستند. این لیگاندها می-توانند به عنوان عوامل کیلیت‌دهنده در استخراج و جداسازی فلز در محلول مورد استفاده قرار گیرند [۷]. تهیه و ساختار تعداد زیادی از کمپلکس‌های عناصر واسطه با لیگاندهای باز

شیف در مقالات مختلف گزارش شده است [۸-۱۰]. در راستای پژوهش‌های انجام شده توسط گروه ما در زمینه‌ی هم‌نهشتی ترکیبات سولفونامید [۱۱-۱۳] و یا لیگاندهای باز شیف [۱۴-۱۶]، در این پژوهش، تهیه و ساختار بلوری یک لیگاند جدید باز شیف سولفونامید مشتق از پاراتولون سولفونیل هیدرازید گزارش می‌شود. ساختار شیمیایی این ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است.

بخش تجربی

کلیه مواد مورد استفاده با خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های مرک و فلوکا خریداری شده و بدون هیچ خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف‌های IR به وسیله‌ی طیف‌سنج (IR) مدل shimadzu (470) در گستره‌ی $(4000-400\text{ cm}^{-1})$ با استفاده از قرص KBr ثبت شده‌اند.



شکل ۱ ساختار شیمیایی N' - (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدین)-۴-متیل بنزن سولفوهیدرازید

طرز تهیه N' - (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدین)-۴-

متیل بنزن سولفوهیدرازید

پارا تولوئن سولفونیل هیدرازید بنابر دستور کار تهیه شد [۱۷].
۰/۹۴۴ g (۴ mmol) در ۳۰ mL اتانول حل شد. ۰/۶۰۸ g (۴ mmol) - هیدروکسی ۳-متوکسی بنزالدهید به آن اضافه شد. واکنش با HCl غلیظ اسیدی (۳ قطره) و برای مدت ۸ ساعت در دمای °C ۷۰ بازتابش شد. رسوب واکنش را جدا کرده و با اتانول شستشو داده شد و در متانول کریستالی شد.

تعیین ساختار بلوری به روش پرتو X

ساختار بلوری بوسیله‌ی پراش تابش تک پرتویی X مدل Stoe IPDS-II تعیین شد. از برنامه‌های SHELXS97 [۱۸] و SHELXL97 [۱۹] برای تعیین ساختار استفاده شد.

بحث و برداشت

بررسی داده‌های طیفی

در طیف IR ترکیب نوار جذبی 3400 cm^{-1} مربوط به $\nu(\text{N-H})$ ، نوار جذبی 1039 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن S=O سولفونامید، نوار جذبی 1015 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن S=O سولفونامید، نوار جذبی 1350 cm^{-1} مربوط به $\nu(\text{C-N})$ و نوار جذبی 1633 cm^{-1} مربوط به $\nu(\text{C=C})$ است.

بررسی داده‌های بلورنگاری

بررسی تک بلورها نشان می‌دهد که ترکیب در آن‌ها به صورت بلورهای صفحه‌ای سفید و در سیستم تک‌نوری با گروه فضایی $C/2c$ متبلور می‌شوند که هر سلول از ۸ واحد تشکیل شده است. داده‌های بلوری تک بلور ترکیب در جدول ۱ و برخی از طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی در جدول ۲ درج شده‌اند. ساختار مولکولی ترکیب در شکل ۲ نشان داده شده است.

چنانکه در شکل مشاهده می‌شود یک مولکول متانول در کنار ترکیب قرار دارد که در اصل با توجه به فرمول ترکیب، به ازای هر مولکول ترکیب ۱ فقط ۰/۲۵ مولکول متانول وجود دارد (یک مولکول متانول به همراه چهار مولکول ترکیب متبلور شده است). طول پیوندهای S-O برای $\text{S1-O1} = 1.427(3)\text{ \AA}$ و $\text{S1-O2} = 1.418(3)\text{ \AA}$ و پیوند S-N $d(\text{S1-N1}) = 1.659(3)\text{ \AA}$ با مقادیر گزارش شده در ترکیبات مشابه همخوانی دارد [۲۰ و ۲۱].

پیوند هیدروژنی متوسط بین گروه NH از یک مولکول با OH از مولکول مجاور $(\text{N-H}\cdots\text{O})$ وجود دارد $d(\text{N1-H1}\cdots\text{O4a}) = 298.7(4)\text{ \AA}$ که باعث تشکیل زنجیره نامحدود و گسترش ساختار در یک بعد $[010]$ شده است (شکل ۳).

ساختار مولکولی بوسیله تعدادی پیوندهای هیدروژنی درون

مولکولی و بین مولکولی از نوع $\text{C-H}\cdots\text{O}$

$$d(\text{C3-H31}\cdots\text{O3}) = 3.227(5)\text{ \AA},$$

$$d(\text{C11-H113}\cdots\text{O1}) = 3.254(5)\text{ \AA},$$

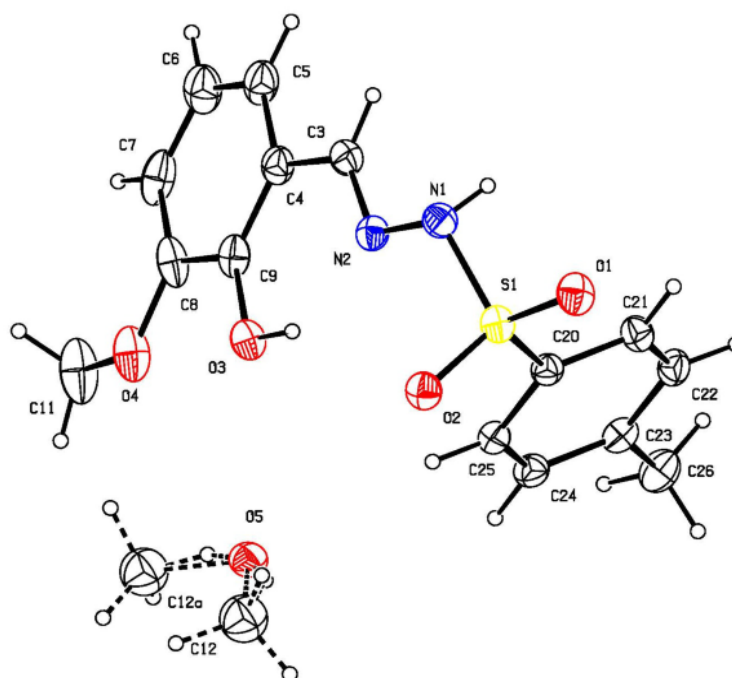
$$d(\text{C25-H51}\cdots\text{O2}) = 2.906(4)\text{ \AA} \text{ و برهمکنش } \text{C-H}\cdots\pi$$

پایدار شده است (شکل ۴). حلقه‌های اصلی ترکیب شامل حلقه‌ی A با اتم‌های C4 تا C9 و حلقه‌ی B با اتم‌های C20/C21/C22/C23/C24/C26 است که برهمکنش بین مولکولی $\text{C-H}\cdots\pi$ شامل یک اتم هیدروژن از CH -حلقه معطر از یک مولکول با حلقه‌ی معطر مولکول کناری $(d(\text{C7-H71}\cdots\text{Cg2}) = 2.95\text{ \AA})$ است که Cg2 مرکز حلقه B و زاویه‌ی دو وجهی بین دو حلقه A/B حدود 108° است. اطلاعات کامل بلور در مرکز اطلاعات بلورنگاری کمبریج (CCDC) با کد ۱۰۵۸۸۹۸ (www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) ثبت شده است.

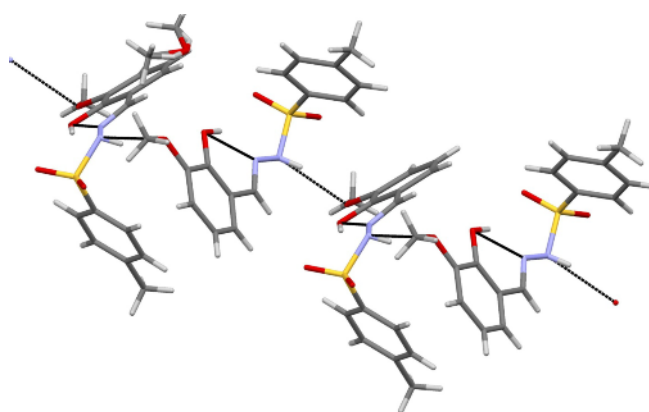
جدول ۱ داده‌های بلورنگاری ترکیب ۱.

فرمول	$C_{15}H_{16}N_2O_4S \cdot 0.25CH_3OH$
وزن فرمولی (گرم بر مول)	۳۲۸٫۳۷
اندازه بلور (میلی متر مکعب)	$۰٫۳۶ \times ۰٫۰۸ \times ۰٫۴۶$
سیستم بلوری	منوکلینیک (تک میل)
گروه فضایی	C_2/c
a (Å)	۷٫۸۳۴۷(۸)
b (Å)	۱۴٫۶۰۰۱(۱۶)
c (Å)	۲۷٫۵۰۷(۳)
اندازه زاویه ($^\circ$)	۱۰۹٫۶۸(۱)
حجم سلول واحد ($\text{\AA}^3$)	۳۲۳۴٫۰(۴)
تعداد ملکول در سلول واحد	۸
چگالی (g/cm^3)	۱٫۳۴۹
دما (کلوین)	۱۰۰
مقادیر h, k, l	$-19 \leq h \leq 19, -12 \leq k \leq 12, -25 \leq l \leq 25$
R_1	۰٫۰۵۷۴
WR_2	۰٫۱۳۹۲
R_{int}	۰٫۱۴۹۱
تعداد پارامترها	۲۱۹
تعداد بازتاب‌های کل	۲۲۳۲۶

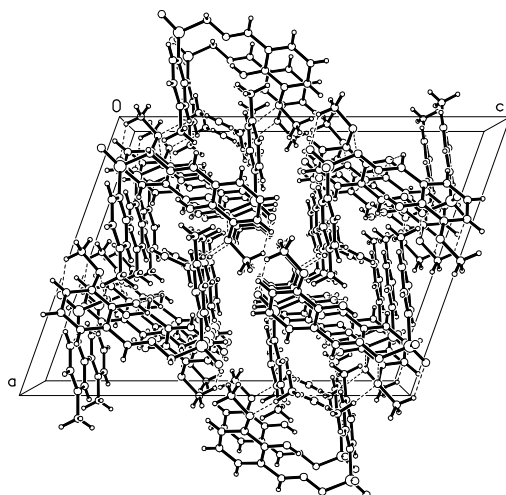
$$a) w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0744P)^2]; P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2] / 3$$



شکل ۲ ساختار مولکولی ترکیب.



شکل ۳ پیوندهای هیدروژنی نوع N-H...O (خطوط نقطه چین) در ترکیب ۱ که باعث تشکیل زنجیره در راستای [010] شده است.



شکل ۴ نمایش انباشتگی سلول واحد ترکیب ۱.

جدول ۲ تعدادی از طول پیوند (Å) و زاویه پیوند (°) در ترکیب ۱.

طول پیوند (Å)		زاویه پیوند (°)	
N1-N2	۱٫۳۸۱(۴)	O2- S1- O1	۱۲۰٫۸۵(۱۶)
N1-H1	۰٫۸۲(۵)	O2- S1-N1	۱۰۶٫۸۷(۱۶)
N2-C3	۱٫۲۸۳(۵)	O1-S1-N1	۱۰۴٫۱۰(۱۷)
S1-O2	۱٫۴۱۸(۳)	O2-S1-C20	۱۰۷٫۸۳(۱۶)
S1-O1	۱٫۴۲۷(۳)	O1-S1-C20	۱۱۰٫۲۰(۱۷)
S1-N1	۱٫۶۵۹(۳)	N1-S1-C20	۱۰۵٫۹۶(۱۷)
S1 -C20	۱٫۷۵۸(۴)	C9-O3-H2	۱۱۱(۳)

قدردانی

این پژوهش بوسیله دانشگاه آزاد اسلامی واحد میبد وابسته به طرح پژوهشی با عنوان "سنتز و شناسایی لیگندهای سولفونامید و بررسی خواص ضد میکروبی آنها" حمایت شده است.

مراجع

- [8] García-Deibe A.M., Matalobos J.S., Fondo M., Vázquez M., Bermejo M.R., "Inorg. Chim.", Acta 357 (2004) 2561.
- [9] Li S.-N., Zhai Q.-G., Hu. M.-C., Jiang Y.-C. "Synthesis, crystal structures and characterization of three novel complexes with N-[2-(2-hydroxybenzylideneamino)ethyl]-4-methylbenzene-sulfonamide as ligand", Inor. Chim. Acta 362 (2009) 2217-2221
- [10] Tabatabaee M., Anari-Abbasnejad M., Nozari N., Sadegheian S., Ghasemzadeh M., "4-Methyl-N'-[(E)-4-methylbenzylidene]-benzenesulfonohydrazide.", Acta Crystallogr. E63 (2007) o2099-o2100.
- [11] Tabatabaee M., Ghassemzadeh M., Hesami L., Neumuller B., "4-Methyl-N'-[(E)-4-methyl-1-(4-methylphenylsulfonyl)-1,2-dihydropyridin-2-ylidene], Benzenesulfonamide". Acta Crystallogr. E66 (2010) o1891.
- [12] Tabatabaee M., Hesami L., Ghassemzadeh M., Rothenberger A., "Crystal structure of (2Z)-N,3-ditosylthiazol-2(3H)-imine, C17H16N2O4S3", Z. Kristallogr. NCS 226 (2011) 273-274
- [13] Tabatabaee M., Ghassemzadeh M., Zarabi B., Neumüller B., "Z. Naturforsch.", 61b (2006) 1421-1425
- [14] Tabatabaee M., Ghassemzadeh M., Zarabi B., Heravi M. M., Anary-Abbasinejad M., Neumüller B., "Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem.", 182 (2007) 677-686.
- [15] Tabatabaee M., Ghassemzadeh M., Dehghan A. R., Khavasi H. R., Heravi M. M., "Acta Cryst.", E63 (2007) o42-o43.
- [16] Tabatabaee M., Heravi M., Sharif M.A., Esfandiyari F., "Fast and Efficient Method for Imination of N-Aminorhodanine Using Inorganic Solid Support under Microwave Irradiation and Classical Heating", E-J Chem. 8 (2011) 535-540.
- [17] Org. Syn. Coll. 5 (1973) 1055- 1960.
- [18] Sheldrick G.M., "SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination"; University of Göttingen: Germany, 1997.
- [19] Sheldrick G.M., SHELXL97. Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, Germany (1997).
- [20] Beloso I., Castro J., García-Vázquez J. A., Pérez-Lourido P., Romero J., Sousa A., "Different Coordinative (N,N) and (N,O) Bidentate Behaviour
- [1] Berredjem M., Bouasla R., Aouf N.-E., Barbey C., "Crystal Structure of 4-phenyl-piperazine-1-sulfonamide. X-ray Structure Analysis Online", 26 (2010) 13-14.
- [2] 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.
- [3] Kremer E., Facchin G., Estévez E., Alborés P., Baran E. J., Ellena J., Torre M. H., "Copper complexes with heterocyclic sulfonamides: Synthesis, spectroscopic characterization, microbiological and SOD-like activities: Crystal structure of [Cu(sulfisoxazole)₂(H₂O)₄] · 2H₂O", J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 1167-1175.
- [4] Macías B., García I., Villa M. V., Borrás J., González-Álvarez M., Castiñeiras A., "Oxidative DNA damage of mixed copper(II) complexes with sulfonamides and 1,10-phenanthroline: Crystal structure of [Cu(Nquinolin-8-yl-p-toluenesulfonamide)₂(1,10-phenanthroline)]", J. Inorg. Biochem. 96 (2003) 367-374.
- [5] Otter C. A., Couchman S. M., Jeffery J.C., Mann K. L. V., Psillakis E., Ward M. D., "Complexes of a new bidentate chelating pyridylkulfonamide ligand with copper(II), cobalt(II) and palladium(II): crystal structures and spectroscopic properties", Inorg. Chim. Acta 278 (1998) 178-184.
- [6] Hirayama N., Taga J., Oshima S., Honjo T., "Sulfonamide-type di-Schiff base ligands as chelate extraction reagents for divalent metal cations", Analytica Chimica Acta 466 (2002) 295-301.
- [7] Bernal M., García-Vázquez J.A., Romero J., Gómez C., Durán M.L., Sousa A., Sousa-Pedrares A., Rose D.J., Maresca K.P., Zubietta J., "Inorg. Chim." Acta 295 (1999) 39.

"Flexidentate Behaviour of 2-Pyridylsulfonamides — Direct Electrochemical Synthesis and Spectroscopic and X-ray Characterisation of Neutral Copper(II) Complexes of N-(2-Pyridyl)sulfonamides". Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 635-645.

of N-2-Pyridyl-Sulfonamides. Electrochemical Synthesis and Characterization of Cadmium(II) Complexes.", Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 275-284.

[21] Beloso I., Borrás J., Castro J., García-Vázquez J. A., Pérez-Lourido P., Romero J., Sousa A.,