

سنتز و مطالعه ی ساختاری دو ترکیب جدید فسفر (V)-اکسیژن متعلق به دو خانواده

ی متفاوت فسفر آمیدها و فسفات ها

مرجان سادات بزرگوار^۱، عاتکه سادات ترحمی^{۱*} و آری واندر لی^۲

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۲موسسه غشایی اروپا، دانشگاه مونپلیه، مونپلیه، فرانسه

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۶/۰۵

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۵/۰۹

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۲/۱۰

چکیده

در کار حاضر، دو ترکیب جدید فسفر (V)-اکسیژن شامل یک ترکیب فسفر آمید، $[2-Cl-6-F-C_6H_3C(O)NH]P(O)[NHC_6H_3(3,5-CH_3)_2]_2$ (ترکیب ۱) و یک آمونیوم سیکلو تری فسفات، $[P_3O_9][(CH_3)_3CNH_3]_3$ (ترکیب ۲)، سنتز و به وسیله ی آنالیز پراش پرتوی ایکس تک بلور از نظر ساختاری مورد مطالعه قرار گرفته اند. ترکیب ۱، در گروه فضایی مونوکلینیکی $P2_1/c$ و ترکیب ۲، در گروه فضایی هگزاگونالی $P6_3$ متبلور می شوند. واحد بی تقارن در ترکیب ۱، شامل یک مولکول کامل فسفر آمیدی و در ترکیب ۲، شامل یک کاتیون ترشیو بوتیل آمونیوم و یک سوم آنیون سیکلو تری فسفات می باشد. در هر دو ساختار اتم فسفر یک آرایش چهار وجهی غیرمنتظم، در یک محیط $P(O)(N)_3$ در ترکیب ۱ و $P(O)_4$ در ترکیب ۲، را اتخاذ کرده است. در ساختار بلوری ترکیب ۱، یک آرایش خطی یک بعدی موازی محور a از اتصال مولکول های همسایه به یکدیگر به وسیله ی پیوند های هیدروژنی نرمال $N-H...O$ تشکیل می شود. ایابرداری بیشتر ساختار به صورت یک انباشتگی بلوری سه بعدی از طریق برهمکنش های ضعیف از قبیل $C-H...O=P$ ، $C-H...π$ و $C-H...Cl$ فراهم می شود. در ساختار بلوری ترکیب ۲، یک انباشتگی بلوری سه بعدی متشکل از واحدهای هگزاگونالی که از اتصال کاتیون های ترشیو بوتیل آمونیوم و آنیون های سیکلو تری فسفات به کمک پیوندهای هیدروژنی نرمال $N-H...O$ ساخته می شوند، دیده می شود.

کلمات کلیدی: ساختار بلوری، فسفر آمید، سیکلو تری فسفات، واحد بی تقارن، پیوند هیدروژنی $N-H...O$.

۱- مقدمه

بررسی ساختاری همراه با مطالعه ی انباشتگی بلورین و برهمکنش های بین مولکولی یکی از اهداف مهم در شیمی حالت جامد و مهندسی بلور می باشد [۱ و ۲]. چنین مطالعاتی، دست یابی به معماری های سه بعدی دلخواه در تجمع های مولکولی ترکیبات مختلف به منظور فراهم کردن و توسعه دادن کاربردهای مفید آنها در علوم مختلف را تسهیل می کند. همان گونه که آرایش ویژه ی مولکول ها در ساختارهای بلورین وابسته به طبیعت و قدرت برهمکنش های مختلف موجود در ساختار می باشد و می تواند به طراحی و سنتز ترکیبات جدید با خواص فیزیکی-شیمیایی دلخواه کمک فراوانی کند [۳ و ۴].

از جمله ترکیباتی که در سال های اخیر از دیدگاه ساختاری و مهندسی بلور مورد توجه زیادی قرار گرفته اند، ترکیبات فسفر آمیدی شامل قطعه ی اصلی $O=P-N$ می باشند [۵-۷]. از جمله جنبه های حائز اهمیت این قبیل ترکیبات می توان به کاربردهای متنوع آنها در علوم مختلف از جمله پزشکی [۸و۹] و کشاورزی [۱۰و۱۱] اشاره کرد. همچنین، این ترکیبات به عنوان مدل های مولکولی کوچک از برخی ماکرومولکول های فعال بیولوژیکی مانند تترا پپتیدها با پایه ی فسفر آمیدی [۱۲و۱۳] شناخته می شوند که اهمیت مطالعه بر روی این دسته از ترکیبات را دو چندان می کند. علاوه بر این، ترکیبات فسفات به عنوان دسته ای از اکسی آنیونهای فسفر که همانند ترکیبات فسفر آمیدی از خانواده ی ترکیبات فسفر (V) چهاروجهی محسوب می شوند، به عنوان مدل های ساختاری متداول که به طور وسیع در مولکول های کوچک فعال زیستی و دارویی حضور دارند، به خوبی شناخته شده اند [۱۴و۱۵].

به این ترتیب و با توجه به اهمیت بررسی ساختاری ترکیبات فسفر (V) چهاروجهی، در کار حاضر، سنتز و ساختار بلوری دو ترکیب جدید از خانواده فسفر آمیدها، $[2-Cl-6-F-C_6H_3C(O)NH]P(O)[NHC_6H_3(3,5-CH_3)_2]_2$ (ترکیب ۱) و آمونیوم فسفات ها، $[P_3O_9][(CH_3)_3CNH_3]_3$ (ترکیب ۲) با استفاده از بلورنگاری پرتوی ایکس ارائه می شود. همچنین، ویژگی های ساختاری مختلف این ترکیب ها و الگوی انباشتگی بلوری آنها همراه با بررسی انواع برهمکنش های نرمال (قوی) و غیر نرمال (ضعیف) بین مولکولی در این ساختارها مورد مطالعه قرار می گیرد.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده در این تحقیق با درجه ی خلوص سنتزی از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شدند. طیف های IR توسط دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه Bruker ALPHA و با استفاده از قرص پتاسیم برمید گزارش شده اند.

۲-۲- سنتز

۲-۲-۱- سنتز ترکیب ۱ $\{[2-Cl-6-F-C_6H_3C(O)NH]P(O)[NHC_6H_3(3,5-CH_3)_2]_2\}$

برای تهیه این ترکیب، ابتدا پیش ماده ی $[2-Cl-6-F-C_6H_3C(O)NH]P(O)Cl_2$ به روش توصیف شده در مقاله ی چاپ شده توسط سبقتی و همکارانش [۱۶] تهیه شد. سپس، به محلولی از این پیش ماده (۴ میلی مول) در ۲۰ میلی لیتر استونیتریل خشک، محلولی از ۳و۵-دی متیل آنیلین (۱۶ میلی مول) در ۱۵ میلی لیتر از همان حلال، در دمای $0^{\circ}C$ و به آرامی افزوده شد. بعد از هم خوردن به مدت ۴ ساعت، حلال واکنش در دمای محیط تبخیر شده و محصول به دست آمده جهت حذف نمک

آمینی $((3,5\text{-CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl})$ با آب مقطر شستشو داده شد. تک بلورهای مناسب از تبخیر آرام محلول شامل این ترکیب در حلال‌های متانول/ π -هگزان با نسبت حجمی ۱:۴ در دمای محیط به دست آمدند.

IR (KBr, $\bar{\nu}$, cm^{-1}): 3247 (N-H), 3094 (N-H), 3009, 2986, 2974, 2951, 2918, 2858, 1674 (C=O), 1608, 1574, 1468, 1454, 1429, 1371, 1321, 1304, 1288, 1269, 1250 (P=O), 1205, 1178, 1165, 1157, 1128, 1034, 968, 918, 904, 885, 876, 839, 820, 791, 771, 735, 706 (P-N), 690, 642.

۲-۲-۲- سننتر ترکیب ۲ $\{[\text{P}_3\text{O}_9][(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3]_3\}$

این ترکیب به طور تصادفی از واکنش بین ۵.۲-دی متیل آنیلین، ترشیو بوتیل آمین و فسفریل کلرید در حلال استونیتریل به مدت ۲۲ ساعت و در حمام آب یخ تهیه شد. بلورهای سوزنی بسیار ریزی از تبلور ماده حاصل در مخلوط حلال‌های متانول و دی متیل فرمامید به دست آمدند.

IR (KBr, $\bar{\nu}$, cm^{-1}): 3377, 2974, 2939, 2918, 2879, 2823, 2810, 2746, 2677, 2621, 2492, 2357, 2343, 1608, 1514, 1464, 1433, 1402, 1381, 1244, 1140, 1120, 1113, 1066, 1036, 1014, 887, 812, 752, 717, 567, 488.

۳-۲- تعیین ساختار بلوری

داده های پراش پرتوی X برای ترکیب ۱ با استفاده از دستگاه پراش Huber kappa goniometer با تابش سنکروترون^۱ ($\lambda = 0.70000 \text{ \AA}$) و برای ترکیب ۲، با استفاده از دستگاه Xcalibur Gemini مجهز شده به یک آشکارساز CCD Sapphire3 و تکفام ساز گرافیتی $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) جمع آوری شدند. یکپارچه سازی داده ها و تصحیح جذب عددی آنها با استفاده از نرم افزار DENZO/SCALEPACK [۱۷] برای ترکیب ۱ و *CrysAlisPro* [۱۸] برای ترکیب ۲ انجام شد. ساختارهای بدست آمده با استفاده از نرم افزار *Superflip* [۱۹] حل شدند و پالایش^۲ آنها با استفاده از نرم افزار *CRYSTALS* [۲۰] انجام شد. در هر دو ترکیب، همه ی اتمهای هیدروژن در یک نقشه فوریه^۳ متفاوت پیدا شدند، اما اتمهای هیدروژن متصل به اتم های کربن به صورت هندسی مکان یابی مجدد شدند.

داده های بلورنگاری مربوط به ترکیب های ۱ و ۲ در جدول ۱ آورده شده است. شکل های فضایی نمایش داده شده در این مقاله نیز با استفاده از نرم افزارهای *PLATON* [۲۱] و *Mercury* [۲۲] ترسیم شده اند.

¹Synchrotron

² Refinement

³ Fourier map

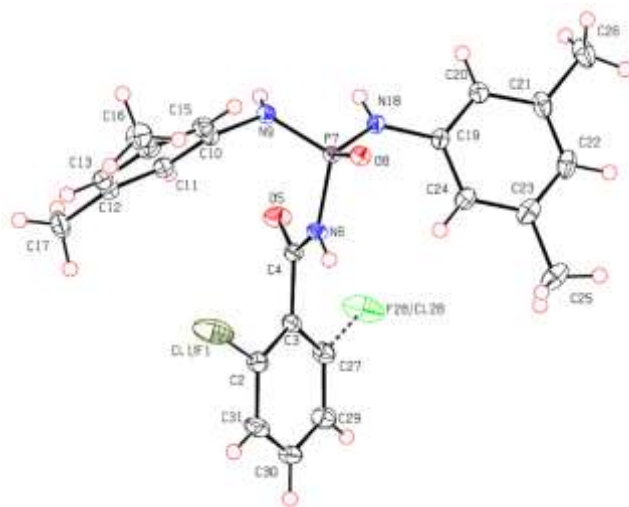
جدول ۱. داده های بلورنگاری برای ترکیب های ۱ و ۲

	۱	۲
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₄ ClF ₆ N ₃ O ₂ P	O ₉ P _{3.3} (C ₄ H ₁₂ N)
Formula weight	459.87	459.35
Temperature (K)	100	175
Wavelength (Å)	Synchrotron, $\lambda = 0.70000$	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Hexagonal
Space group	<i>P2₁/c</i>	<i>P6₃</i>
Unit cell dimensions	4.867 (1), 20.709 (4), 22.080 (4)	14.9451 (8), 14.9451 (8), 7.0849 (4)
	$\beta = 92.92$ (3)	
Volume (Å ³)	2222.6 (4)	1370.45 (8)
Z	4	2
Calculated density (Mg/m ³)	1.380	1.113
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.26	0.25
F(000)	960	492
Crystal size (mm ³)	0.12 × 0.07 × 0.05	0.32 × 0.22 × 0.12
Crystal color / habit	Colorless/Prism	Colorless/Prism
Theta range for data collection (°)	1.3 to 27.7	1.6 to 29.2
	$-6 \leq h \leq 6$	$-17 \leq h \leq 0$
	$-27 \leq k \leq 27$	$0 \leq k \leq 20$
	$-29 \leq l \leq 29$	$-9 \leq l \leq 8$
Index ranges		
Reflections collected	4961	2071
Independent reflections	5334 [$R_{int} = 0.073$]	2191 [$R_{int} = 0.059$]
Absorption correction	Multi-scan/DENZO/SCALEPACK	Multi-scan/ <i>CrysAlisPRO</i>
Max. and min. transmission	0.99 and 0.98	1.000 and 0.396
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	0/9/276	0/1/83
Goodness-of-fit on F^2	1.04	0.97
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.091$, $wR_2 = 0.096$	$R_1 = 0.064$, $wR_2 = 0.142$
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	2.80, -3.68	1.81, -0.54

۳- بحث و نتیجه گیری

بررسی ساختار بلوری فسفر آمید $[2\text{-Cl-6-F-C}_6\text{H}_3\text{C(O)NH}]\text{P(O)}[\text{NHC}_6\text{H}_3(3,5\text{-CH}_3)_2]_2$ (ترکیب ۱) ساختار مولکولی ترکیب فسفر آمیدی ۱ به صورت بیضوی های گرمایی در شکل ۱ و گزیده ای از طول و زاویه های پیوندی و پیچشی آن در جدول ۲ آورده شده است. ساختار بلورین این ترکیب با استفاده از دستگاه پراش پرتوی ایکس با تابش سنکروترون مورد مطالعه قرار گرفت. این ترکیب در گروه فضایی مونوکلینیکی *P2₁/c* متبلور شده است. بررسی ساختار بلوری این ترکیب نشان می دهد که واحد بی تقارن شامل یک مولکول مستقل تقارنی می باشد. در این ساختار، اتم فسفر آرایش چهاروجهی غیرمنتظم را نشان می دهد که زاویه های اطراف فسفر تاییدکننده این مطلب می باشند (جدول ۲). گروه های فسفریل و کربونیل نسبت به یکدیگر جهت گیری آنتی دارند که زاویه پیچشی $\text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{C}$ این مطلب را تأیید می کند (جدول ۲).

طول پیوند O=P در این مولکول برابر $1/482(2)$ Å بوده که از طول پیوند ساده O=P ($1/45$ Å) بلندتر می باشد [۲۳]. بررسی طول پیوندهای P-N نشان می دهد که طول پیوندهای P7-N6، $1/700(2)$ Å و P7-N9 و $1/633(3)$ Å، و P7-N18، $1/635(2)$ Å از طول پیوند ساده P-N ($1/77$ Å) کوتاه تر هستند. طول پیوند P-N در قطعه C(O)NHP(O) بلندتر از دو طول پیوند دیگر P-N و طول پیوند C-N در این قطعه نیز کوتاه تر از دو طول پیوند دیگر C-N می باشد. همچنین، همانند ترکیبات مشابه [۶]، زاویه پیوندی O=P-N در قطعه C(O)NHP(O) کوچک تر از دو زاویه پیوندی دیگر O=P-N می باشد.



شکل ۱. شمایی از ساختار مولکولی ترکیب ۱، به صورت بیضوی‌های گرمایی. بیضوی‌ها با احتمال ۵۰٪ رسم شده‌اند. اتم‌های هیدروژن به صورت دایره های کوچک با شعاع دلخواه نمایش داده شده‌اند.

جدول ۲. طول (Å) و زاویه‌های پیوندی (°) انتخاب شده در ترکیب های ۱ و ۲

۱		۲	
P7—O8	1.482 (2)	P1—O2 ⁱ	1.606 (2)
P7—N6	1.700 (2)	P1—O2	1.603 (2)
P7—N9	1.633 (3)	P1—O3	1.464 (3)
P7—N18	1.635 (2)	P1—O4	1.476 (3)
C4—O5	1.221 (3)	N5—C6	1.496 (4)
C4—N6	1.357 (4)	C6—C7	1.527 (7)
N9—C10	1.440 (3)		
N6—P7—O8	104.39 (12)	O2 ⁱ —P1—O2	101.67 (15)
N6—P7—N9	108.98 (12)	O2 ⁱ —P1—O3	107.16 (15)
O8—P7—N9	116.35 (13)	O2—P1—O3	107.78 (15)
N6—P7—N18	109.03 (12)	O2 ⁱ —P1—O4	111.29 (16)
O8—P7—N18	115.50 (12)	O2—P1—O4	109.07 (15)
N9—P7—N18	102.45 (12)	O3—P1—O4	118.49 (18)
C4—N6—P7	124.4 (2)	P1 ⁱⁱ —O2—P1	129.25 (15)
O8—P7—N6—C4	-176.2 (2)	O4—P1—O2—P1	-73.8 (3)
O5—C4—N6—P7	-4.4 (4)	P1—O2—P1—O3	155.2 (2)

Symmetry codes for 2: (i) $-y + 1, x - y, z$; (ii) $-x + y + 1, -x + 1, z$.

مطالعه الگوی پیوند هیدروژنی نرمال نشان می دهد که مولکول های مجاور از طریق پیوندهای هیدرونی نرمال $N-H...O=P$ و $N-H...O=C$ (جدول ۳) به یکدیگر اتصال یافته و یک آرایش خطی موازی با محور a را تشکیل می دهند که در این آرایش خطی موتیف های حلقوی $R_2^2(10)/R_2^1(6)$ شکل گرفته است (شکل ۲). برخی برهمکنش های ضعیف از نوع $C-H...π$ و $Cl...π$ (جدول ۳) نیز در این آرایش خطی مشاهده می شوند. برهمکنش های $C-H...π$ بین گروه های متیل و حلقه های آروماتیک از استخلاف های ۳ و ۵-دی متیل آنیلین و برهمکنش $Cl...π$ بین اتم کلر و حلقه ی آروماتیک از استخلاف ۲-کلرو-۶-فلوئورو فنیل متصل به گروه کربونیل تشکیل می شوند. چنین برهمکنش $Cl...π$ در ساختارهای مشابه ی ساختار ۱ نیز دیده شده است [۱۶]، گرچه با در نظر گرفتن فاصله ی اتم کلر با مرکز حلقه ی آروماتیک در این برهمکنش (3.788 \AA) و مجموع شعاع واندروالس اتم کلر (1.75 \AA) و یک نیمه ضخامت $1/1 \text{ \AA}$ برای حلقه ی بنزن ($3.55/3 \text{ \AA}$)، این برهمکنش $Cl...π$ یک برهمکنش ضعیف در نظر گرفته می شود.

انباشتگی بیشتر این ساختار به شکل یک لایه ی دو بعدی از اتصال زنجیرهای تک بعدی، به وسیله ی برهمکنش های ضعیف $C26-H261...π$ و $C-H...O=P$ (جدول ۳) فراهم می شود. سرانجام، یک شبکه سه بعدی از ارتباط لایه های دوبعدی توصیف شده به وسیله ی برهمکنش های پیوند هیدروژنی ضعیف $C-H...Cl$ (جدول ۳) در این ساختار شکل می گیرد (شکل ۲).

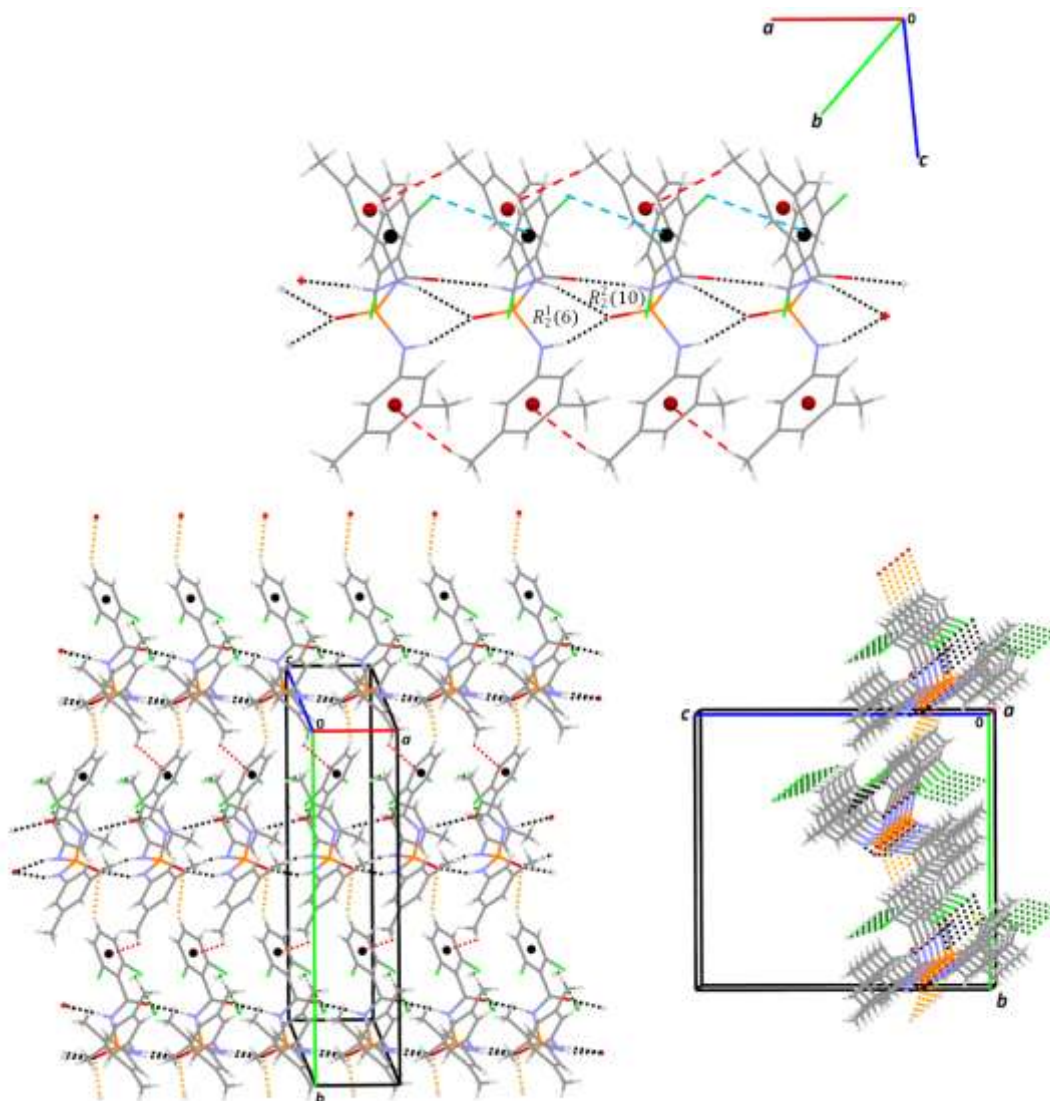
جدول ۳. پیوندهای هیدروژنی در ترکیب های ۱ و ۲

$D-H...A$	$d(D-H)$	$d(H...A)$	$d(D...A)$	$\angle(DHA)$
1				
$N6-H61...O5^i$	0.86	1.97	2.828 (4)	176 (3)
$N18-H181...O8^{ii}$	0.84	2.11	2.887 (4)	155 (3)
$N9-H91...O8^{ii}$	0.84	2.09	2.884 (4)	157 (2)
$C30-H301...O8^{iii}$	0.93	2.69	3.544 (4)	152.2
$C17-H171...Cl28^{iv}$	0.96	2.72	3.594 (4)	152.1
$C25-H253...π^*$	—	2.853	—	—
$C16-H162...π$	—	2.922	—	—
$C26-H261...π$	—	3.870	—	—
$Cl28...π$	—	3.788	—	—
2				
$N5-H53...O3^i$	0.89	1.98	2.833 (8)	161 (1)
$N5-H52...O3^{ii}$	0.91	1.96	2.846 (8)	167 (1)
$N5-H51...O4$	0.91	1.80	2.698 (8)	175 (1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms for 1: (i) $x + 1, y, z$; (ii) $x - 1, y, z$; (iii) $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (iv) $x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; for 2: (i) $-x - 1, -y - 1, z + \frac{1}{2}$; (ii) $x, y, z + 1$.

در ساختار ۱، برای قسمت $C-Cl/F$ که درگیر بی نظمی بوده و در برخی برهمکنش ها شرکت دارد، جزء اصلی با درصد اشغال شدگی بیشتر در نظر گرفته شده است.

† برای برهمکنش‌های $C-H \cdots \pi$ فاصله‌ی گزارش شده فاصله‌ی اتم هیدروژن با مرکز حلقه‌ی آروماتیک می‌باشد.

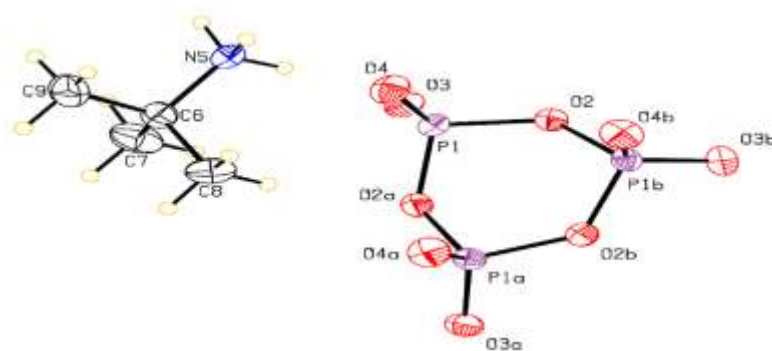


شکل ۲- شمایی از انباشتگی بلوری ایجاد شده در ترکیب ۱ نمایش داده شده‌اند. بالا: زنجیر مولکولی ایجاد شده به وسیله‌ی پیوندهای هیدروژنی نرمال $N-H \cdots O$ همراه با تشکیل موتیف‌های حلقوی $R_2^2(10)/R_2^1(6)$. برخی برهمکنش‌های $C1 \cdots \pi$ و $C16-H162 \cdots \pi$ و $C16-H162 \cdots \pi$ و $C1 \cdots \pi$ (جدول ۳) نیز در این آرایش دیده می‌شوند. پایین چپ: انباشتگی ایجاد شده به صورت یک لایه‌ی دوبعدی موازی صفحه‌ی ab تشکیل شده از اتصال زنجیرهای یک بعدی به وسیله‌ی برهمکنش‌های ضعیف $C26-H261 \cdots \pi$ و $C-H \cdots O=P$ (جدول ۳). پایین راست: گسترش لایه‌ی دوبعدی به صورت یک شبکه‌ی سه بعدی به وسیله‌ی برهمکنش‌های ضعیف $C-H \cdots Cl$. خط تیره‌ها با رنگ‌های مختلف برهمکنش‌های $N-H \cdots O$ (سیاه)، $C-H \cdots O$ (نارنجی)، $C-H \cdots Cl$ (سبز)، $C1 \cdots \pi$ (آبی) و $C-H \cdots \pi$ (قرمز) را نمایش می‌دهند.

بررسی ساختار بلوری آمونیوم سیکلو تری فسفات $[P_3O_9]^{3-}[(CH_3)_3CNH_3]^3$ (ترکیب ۲)

ساختار مولکولی ترکیب آمونیوم سیکلو تری فسفات ۲، به صورت طرح بیضی‌های گرمایی، در شکل ۳ و گزیده‌ای از طول،

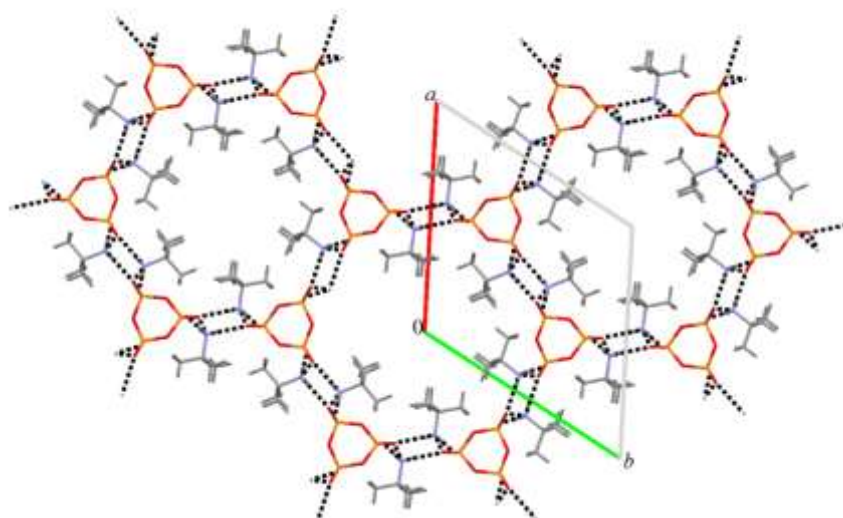
زاویه‌های پیوندی و پیچشی آن در جدول ۲ و پیوندهای هیدروژنی آن در جدول ۳ آورده شده است.



شکل ۳- شمایی از ساختار مولکولی ترکیب ۲ به صورت بیضوی‌های گرمایی نشان داده شده است. بیضوی‌ها با احتمال ۵۰٪ و اتم‌های هیدروژن به صورت دایره‌های کوچک با شعاع مناسب رسم شده‌اند.

ساختار این ترکیب با دستگاه پراش پرتوی ایکس با لامپ مولیبدن مورد مطالعه قرار گرفته است. یک جستجو در پایگاه اطلاعاتی ساختارهای بلورین ((Crystal Structural Database (CSD) [۲۴] نشان می‌دهد که تاکنون ۵ ساختار شامل آنیون سیکلو تری فسفات $P_3O_9^{3-}$ با کاتیون‌های متفاوت (با کدهای GIKTID, GIKTAV, FUYBAC, FUXZUT و WETBIH) و ۳ ساختار کمپلکسی از این آنیون (با کدهای KELGEN و KELGAJ, KELFOW) گزارش شده است. ساختارهای گزارش شده در سیستم‌های بلوری مونوکلینیک، اورتورومبیک و یا تری کلینیک متبلور شده اند؛ در حالی که ساختار گزارش شده در این مقاله، در سیستم بلوری هگزاگونالی و گروه فضایی $P6_3$ متبلور شده است. در ساختار ترکیب گزارش شده، واحد بی تقارن شامل یک کاتیون $(CH_3)_3CNH_3^+$ و یک سوم از آنیون سیکلو تری فسفات $P_3O_9^{3-}$ با یک محور تقارنی ۳ انطباقی در مرکز آن می‌باشد. در آنیون سیکلو تری فسفات، اتم فسفر یک آرایش چهار وجهی غیرمنتظم در یک محیط $P(O)_4$ را اتخاذ کرده است که زاویه های پیوندی اطراف آن (جدول ۲) تأیید کننده‌ی این مطلب می باشد. طول پیوندهای فسفر با اکسیژن‌های انتهایی \AA ۱/۴۶۴(۳) و \AA ۱/۴۷۶(۳) و طول پیوندهای فسفر با اکسیژن‌های پل \AA ۱/۶۰۳(۲) و \AA ۱/۶۰۶(۳) می‌باشند که در مقایسه با طول پیوند ساده P-O (\AA ۱/۶۴) کوتاه تر هستند.

بررسی الگوی انباشتگی بلورین در این ترکیب نشان می‌دهد که هر کاتیون به وسیله‌ی سه پیوند هیدروژنی نرمال متفاوت N...O (جدول ۳) به سه آنیون تری فسفات متصل شده و با انباشته شدن آنها در سه بعد همراه با ایجاد واحدهای هگزاگونالی، یک شبکه سه بعدی هگزاگونالی تشکیل می‌شود. در واقع، هر واحد هگزاگونالی، از شش آنیون سیکلو تری فسفات و دوازده کاتیون ترشوی بوتیل آمونیوم پل شده بین این آنیونها به وسیله‌ی پیوندهای هیدروژنی N-H...O، با یک محور پیچشی ۶ انطباقی در مرکز، شکل می‌گیرد. شمایی از این انباشتگی بلورین در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- شمایی از انباشتگی بلوری هگزاگونالی سه بعدی در ساختار ترکیب ۲ که از اتصال کاتیونهای $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3^+$ و آنیونهای $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ به کمک پیوندهای هیدروژنی $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ ایجاد شده است، در راستای محور c (عمود بر صفحه) مشاهده می‌شود. برای وضوح بیشتر، اتم‌های هیدروژن نمایش داده نشده‌اند.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله، دو ترکیب جدید از ترکیبات فسفر (V)-اکسیژن، متعلق به دو خانواده‌ی متفاوت فسفرآمیدها، ترکیب ۱ و آمونیوم فسفات‌ها، ترکیب ۲، سنتز و با استفاده از آنالیز پراش پرتوی ایکس تک بلور مورد مطالعه ساختاری قرار گرفتند. نتایج بررسی نشان می‌دهد که در هر دو ساختار، فسفر چهار کئوردینه دارای آرایش فضایی یکسان به صورت چهاروجهی غیرمنتظم می‌باشد و با داشتن حداقل یک اتصال با اتم اکسیژن در اطراف خود به صورت گروه فسفریل ($\text{P}=\text{O}$) و به عنوان یک گروه پذیرنده‌ی مناسب پیوند هیدروژنی، شرایط تشکیل پیوندهای هیدروژنی نرمال $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ در ساختارهای مورد مطالعه را فراهم می‌کند. این پیوندهای هیدروژنی، با توجه به چهارچوب‌های ساختاری متفاوت در دو ترکیب، منجر به طرح انباشتگی بلوری متفاوت به صورت زنجیر یک بعدی در ترکیب فسفرآمید ۱ و شبکه سه بعدی در ترکیب سیکلو تری فسفات ۲ می‌شوند. همچنین، پایداری بیشتر ساختار ترکیب فسفرآمید ۱ به وسیله‌ی انواع برهمکنش‌های ضعیف بین مولکولی از قبیل $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}=\text{P}$ ، $\text{C}-\text{H}\dots\pi$ و $\text{C}-\text{H}\dots\text{Cl}$ مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

۵- اطلاعات تکمیلی

ساختار ۱ با کد ۱۹۵۶۳۰۴ و ساختار ۲ با کد ۱۹۵۶۳۰۲ در مرکز داده‌های بلورنگاری کمبریج (CCDC)^۱ ثبت شده‌اند. اطلاعات تکمیلی ساختاری در رابطه با این ساختارها در پایگاه اینترنتی www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif قابل دسترسی می‌باشند.

۶- تقدیر و تشکر

نویسنده مسئول از حمایت‌های مالی دانشگاه سمنان صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نماید. همچنین، از جناب آقای دکتر دن ج. دمیترسکو^۲ جهت جمع آوری داده‌های پراش پرتوی ایکس برای ترکیب ۱ در کشور ایتالیا^۳ صمیمانه قدردانی می‌شود.

۷- مراجع

- [1] G. R. Desiraju. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **46** (2007) 8342.
- [2] T. N. Guru Row. *Coord. Chem. Rev.* **183** (1999) 81.
- [3] C. B. Aakeroy. N. R. Champness and C. Janiak. *CrystEngComm.* **12** (2010) 22.
- [4] K. Biradha. C. Y. Su and J. J. Vittal. *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 875.
- [5] A. K. Gupta. A. K. Srivastava. I. K. Mahawar and R. Boomishankar. *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 1701.
- [6] A. Tarahhomi. A. van der Lee and D. G. Dumitrescu. *Z. Kristallogr.–Cryst. Mater.* **234** (2019) 401.
- [7] M. Sadat Bozorgvar. A. Tarahhomi and A. van der Lee. *Z. Kristallogr.–Cryst. Mater.* **235** (2020) 69.
- [8] W. Yu. E. Li. Z. Lv. K. Liu. X. Guo. Y. Liu and J. Chang. *ACS Med. Chem. Lett.* **8** (2017) 682.
- [9] C. McGuigan. P. Murziani. M. Slusarczyk. B. Gonczy. J. Vande Voorde. S. Liekens and J. Balzarini. *J. Med. Chem.* **54** (2011) 7247.
- [10] T. Miyamoto. T. Kasagami. M. Asai and I. Yamamoto. *Pestic. Biochem. Phys.* **63** (1999) 151.
- [11] N. Umetsu. F. H. Grose. R. Allahyari. S. Abu-El-Haj and T. R. Fukuto. *J. Agric. Food Chem.* **25** (1977) 946.
- [12] Wu X and Hu L. *Bioorg. Med. Chem.* **24** (2016) 2697.
- [13] L. S. B. Upadhyay. *IJBT* **11** (2012) 381.
- [14] W. Kozak. J. Rachon. M. Daško and S. Demkowicz. *Asian J. Org. Chem.* **7** (2018) 314.
- [15] (a) C. Schultz. *Bioorg. Med. Chem.* **11** (2003) 885; (b) H. J. Korhonen. L. P. Conway and D. R. W. Hodgson. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **21** (2014) 63.
- [16] M. Sebghati. A. Tarahhomi and A. Kozakiewicz. *ChemSelect* **5** (2020) 185.

¹Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)

²Dr. Dan G. Dumitrescu

³XRD2 beamline, Elettra – Sincrotrone Trieste S.C.p.A., Trieste, Italy

- [17] Z. Otwinowski and W. Minor, “*Methods in Enzymology*”, Vol. 276, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, New York: Academic Press, pp. 307 – 326 (1997).
- [18] Agilent. *CrysAlis PRO*, version 1.171.38.43c, Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England (2011).
- [19] L. Palatinus and G. Chapuis. *J. Appl. Crystallogr.* **40** (2007) 786.
- [20] P. W. Betteridge. J. R. Carruthers. R. I. Cooper. K. Prout and D. J. Watkin, *J. Appl. Crystallogr.* **36** (2003) 1487.
- [21] A. L. Spek. *Acta Crystallogr. Sect. D* **65** (2009) 148.
- [22] C. F. Macrae. I. J. Bruno. J. A. Chisholm. P. R. Edgington. P. McCabe. E. Pidcock. L. Rodriguez-Monge. R. Taylor. J. van de Streek and P. A. Wood. *J. Appl. Crystallogr.* **41** (2008) 466.
- [23] (a) D. E. C. Corbridge. “*Phosphorus an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses*”, Amsterdam: Elsevir, 5th Ed. (1995); (b) F. R. Hartley. “*The chemistry of organophosphorus compounds*”, John Wiley & Sons., New York (1990).
- [24] C. R. Groom. I. J. Bruno. M. P. Lightfoot and S. C. Ward. *Acta Crystallogr., Sect. B* **72** (2016) 171.

