



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

Research Article

Synthesis, characterization and X-ray crystallography study of stable ylide of di-*tert*-butyl-2-(2-indolinon-1-yl)-3-(trimethoxyphosphorane ylidene) butanedioate

Seyed Sajad Sajadikhah^a, Ghobad Mansouri^{a,*}, Faramarz Rostami-Charati^b,
 Mohammad Makha^c, Massoud ghobadi^d

^aDepartment of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box 19395-4697 Tehran, Iran

^bResearch Center for Conservation of Culture Relicst (RCCCR), Research Institute of Cultural Heritage & Tourism, Tehran, Iran

^cSchool of Biomedical, Biomolecular and Chemical Sciences, M310, University of Western Australia, Perth, WA 6009, Australia

^dIlam Petrochemical, Company (ILPC), P.O. BOX 6931994749, Ilam, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 01/Sep/2021

Revised: 07/Mar/2022

Accepted: 09/Mar/2022

Keywords:

Phosphorus stable ylide,
 trimethyl phosphite, di-*tert*-
 butylacetylene dicarboxylate,
 X-ray
 crystallography

ABSTRACT

Stable ylide of di-*tert*-butyl-2-(2-indolinon-1-yl)-3-(trimethoxyphosphorane ylidene) butanedioate was synthesized by means of catalyst-free reaction of trimethyl phosphite, di-*tert*-butylacetylene dicarboxylate and 2-indolinone in *n*-hexane/diethyl ether at ambient temperature. Obtained product was characterized by ¹H, ¹³C, ³¹P NMR, FT-IR and mass spectroscopy. The crystal structure of the stable ylide was determined by X-ray crystallography. The title compound crystallized in monoclinic, space group P2₁/c and cell parameters a=15.8079(7) Å, b= 18.7521(13) Å, c =17.4987(10) Å, β=95.504(6)° and Z=8. The X-ray study showed that adjacent carbonyl group (C291=O291, C191=O191) in the ylide moiety of compound had a resonance with bond of C=P. These results show clearly that environment of C(19, 29) is planar.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.24342.2008>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: gh. mansouri @pnu.ac.ir

How to cite this article: Sajadikhah, S. S., Mansouri, G., Rostami-Charati, F., Makha, M., & Ghobadi, M. (2023). Synthesis, characterization and X-ray crystallography study of stable ylide of di-*tert*-butyl-2-(2-indolinon-1-yl)-3-(trimethoxyphosphorane ylidene) butanedioate. *Applied Chemistry*, 18(66), 147-158. (in Persian)

سنتز، شناسایی و مطالعه بلورنگاری پرتو ایکس ایلید پایدار دی ترشیوبوتیل-۲-۲- ایندولینون-۱-ايل)-۳-(تری متوکسی فسفوران ایلیدن) بوتان دیوات

سید سجاد سجادی خواه^۱، قباد منصوری^{۱*}، فرامرز رستمی-چراتی^۲، محمد مکرها^۳، مسعود قبادی^۴

^۱گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران

^۲گروه شناخت مواد و تکنولوژی، پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، تهران، ایران

^۳دانشکده علوم زیست پزشکی، زیست مولکولی و شیمی، M۳۱۰، دانشگاه استرالیا غربی، پرت، WA ۶۰۰۹، استرالیا

^۴پتروشیمی ایلام، صندوق پستی ۶۹۳۱۹۹۷۳۹، ایلام، ایران

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۶/۱۰

تاریخ تصحیح: ۰۰/۱۲/۱۶

تاریخ پذیرش: ۰۰/۱۲/۱۸

چکیده

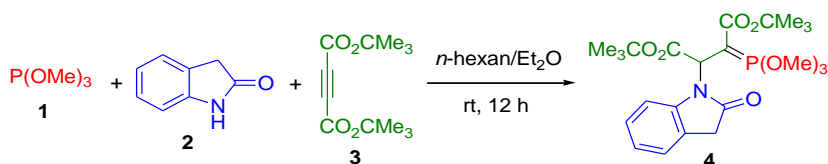
ایلید پایدار دی ترشیوبوتیل-۲-۲-ایندولینون-۱-ايل)-۳-(تری متوکسی فسفوران ایلیدن) بوتان دیوات از طریق واکنش بدون کاتالیزگر تری متیل فسفیت، دی ترشیوبوتیل استیلین دی کربوکسیلات و ۲-ایندولینون در حلال *n*-هگزان/دی اتیل اتر و در دمای محیط سنتز شد. فرآورده بدست آمده از طریق روش های طیف سنجی $FT-IR$ ، 1H ، ^{13}C ، ^{31}P NMR و جرمی شناسایی گردید. ساختار بلوری ایلید پایداربوسیل بلورنگاری پرتو ایکس تعیین گردید. این ترکیب دارای سیستم بلوری منوکلینیک و گروه فضایی $P2_1/c$ با مقادیر بلوری: $a = 15.8079(7) \text{ \AA}$ ، $b = 18.7521(13) \text{ \AA}$ ، $c = 17.4987(10) \text{ \AA}$ ، $\beta = 95.504(6)^\circ$ و $Z=8$ می باشد. مطالعه بلورنگاری پرتو ایکس این ترکیب نشان داد که گروه کربونیل مجاور $(C291=O291, C191=O191)$ در ایلید سنتز شده با پیوند $C=P$ در رزونانس می باشد. این نتایج نشان داد که اتم کربن $(C19, C29)$ دارای آرایش سطح می باشد.

کلمات کلیدی: ایلید پایدار فسفر، تری متیل فسفیت، دی ترشیوبوتیل استیلین دی کربوکسیلات، بلورنگاری پرتو ایکس.

۱- مقدمه

عنصر فسفر یکی از عناصر بسیار مهم در طبیعت است. این عنصر در بدن انسان به عنوان یکی از اجزای مهم اسیدهای نوکلئیک، تنظیم کننده تعادل اسید-باز و فرآیند سوخت و ساز بوده، و همچنین در تشکیل پروتئین ها، دندان ها و استخوان ها ایفای نقش می کند [۱]. و یکی از عوامل موثر در رشد گیاهان می باشد [۲]. از این رو ترکیبات فسفر اهمیت فراوانی در صنایع مختلف شیمیایی، دارویی و کشاورزی دارند [۳-۸]. در میان ترکیبات آلی فسفدار، تهیه ایلیدهای فسفر یک موفقیت چشمگیر در شیمی سنتزی می باشند [۹-۱۴]. ایلیدهای فسفر پس از کشف واکنش ویتینگ به عنوان یک روش کارآمد برای تشکیل پیوند کربن-کربن و به ویژه سنتز آلکن ها با گزینش پذیری بالا و بدون نوارایی، بسیار مورد توجه قرار گرفتند [۱۷-۱۵]. همچنین ایلیدهای فسفر کاربردهای فراوانی در سنتز ترکیبات طبیعی و فرآورده های دارویی و بیولوژیکی دارند [۲۳-۱۸]. بنابراین نظر به اهمیت و کاربردهای فراوان ایلیدهای فسفر، امروزه توسعه و پیشرفت روش های سنتز این گروه از ترکیبات بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

در کار حاضر روشی ساده و کارآمد برای سنتز ایلید پایدار دی ترشیوبوتیل-۲-۲-ایندولینون-۱-۱-ایل)-۳-(تری متوکسی فسفوران ایلیدن) بوتان دیوآت (۴) از طریق واکنش تک ظرفی و سه جزیی تری متیل فسفیت (۱)، ۲-ایندولینون (۲) و دی ترشیوبوتیل استیلن دی کربوکسیلات (۳) در حلال *n*-هگزان/دی اتیل اتر گزارش شده است (طرح ۱). ساختار بلوری ایلید سنتز شده با استفاده از بلورنگاری پرتو ایکس تعیین شده است.



طرح ۱- سنتز ایلید پایدار (۴)

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک و فلوکا خریداری شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. دمای ذوب فرآورده سنتز شده با دستگاه نقطه‌ی ذوب الکتروترمال ۹۱۰۰ اندازه‌گیری شد. طیف مادون قرمز با استفاده از دستگاه طیف سنج JASCO FT/IR-460 plus گرفته شد. طیف‌های ^1H NMR توسط دستگاه BRUKER DRX-400 AVANCE با قدرت ۴۰۰ مگاهرتز ثبت شد. طیف‌های ^{13}C NMR و ^{31}P NMR توسط دستگاه BRUKER DRX-300 AVANCE با قدرت ۷۵ و ۱۲۱ مگاهرتز به دست آمدند. طیف جرمی از طریق دستگاه طیف سنج جرمی Agilent Technology 5973 با پتانسیل یونیزاسیون ۷۰eV ثبت شد.

۲-۲- روش سنتز ایلید پایدار دی ترشیوبوتیل-۲-۲-ایندولینون-۱-۱-ایل)-۳-(تری متوکسی فسفوران ایلیدن)

بوتان دیوآت (۴)

مخلوط تری متیل فسفیت (۱ میلی مول) و ۲-ایندولینون (۱ میلی مول) در ۲۰ میلی لیتر حلال *n*-هگزان/دی اتیل اتر (نسبت ۱:۱) هم زده شد. پس از آن، دی ترشیوبوتیل استیلن دی کربوکسیلات (۱ میلی مول) حل شده در *n*-هگزان/دی اتیل اتر (۴ میلی لیتر با نسبت ۱:۱) به صورت قطره چکانی و طی ۲۰ دقیقه به مخلوط واکنش اضافه گردید. مخلوط واکنش در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت هم زده شده و پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک بررسی شد، محصول خالص پس از تبخیر آرام حلال به صورت بلورهای بی‌رنگ با بازده ۹۵٪ به دست آمد.

M.p.: 138-139 °C; IR (KBr) (ν_{max} , cm^{-1}): 2973, 1741, 1711, 1653, 1613, 1486, 1469, 1325, 1183, 1131, 1030, 746; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.47 (9H, s, 3Me), 1.48 (9H, s, 3Me), 3.46 (1H, d, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, CH_2), 3.51 (1H, d, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, CH_2), 3.67 (9H, d, $^3J_{\text{PH}} = 12.1$ Hz, 3OMe), 5.80 (1H, d, $^3J_{\text{HP}} = 18.8$ Hz, CH-N), 6.93-7.21 (3H, m, ArH), 7.61 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, ArH); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 28.0(s, CMe_3), 28.8 (s, CMe_3), 36.0 (s,

CH₂), 41.4 (d, ¹J_{PC} = 221.6 Hz, C=P), 53.2 (d, ²J_{PC} = 13.9 Hz, 3OMe), 53.9 (d, ²J_{PC} = 10.2 Hz, CH-N), 77.5, (s, CMe₃), 80.8 (s, CMe₃), 112.5, 121.5, 123.3, 123.7, 127.7, 143.7, 168.4 (d, ²J_{PC} = 18.6 Hz, C=O), 168.8 (d, ³J_{CP} = 14.4 Hz, C=O), 174.8 (s, N-C=O); ³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃) δ: 60.58(s); MS *m/z* (%): 483 (M⁺, 5), 382 (34), 351 (24), 326 (75), 282 (40), 239 (100), 149 (42), 57 (51).

۳-۲- بلورشناسی پراش پرتو ایکس

ساختار بلوری توسط دیفراکتومتر STOE IPDS II مجهز به منوکروماتور گرافیت با استفاده از تابش Mo K α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) در دمای ۱۰۰K تعیین شد و به کمک روش مستقیم [۲۴] و با استفاده از Full-matrix least-squares تحلیل گردید [۲۵]. ساختار به کمک برنامه X-STEP32 و X-STEP32 تعیین شد [۲۶]. تصحیح تعداد تابش ها برای داده ها به کمک برنامه X-RED و X-SHAPE صورت گرفت [۲۷]. تمام اتم های هیدروژن در هنگام محاسبه اضافه شدن و با استفاده از مدل رابدینگ و جابجایی ایزوتروپیک مورد آنالیز و پایش قرار گرفتند. تعداد کل تابش ها برابر با ۵۵۲۹۸ که از آنها تعداد ۸۱۱۹ دارای پراش برابر $I > 2\sigma(I)$ بودند. داده های بلوری و زوایای پیوندی انتخاب شده این ترکیب به ترتیب در جدول های ۱ و ۲ آمده است.

۳-۴- روش محاسباتی

محاسبات انجام شده در این پژوهش با استفاده از نرم افزار Gaussian 09 [۲۸] و [۲۹] NBO در سطح B₃LYP با استفاده از مجموعه پایه 6-311++G انجام شده است.

۳-۳- بحث و نتیجه گیری

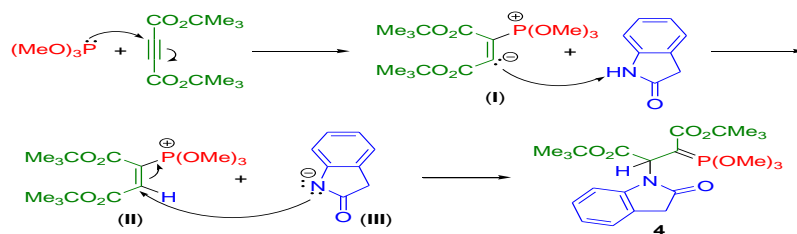
۳-۱- تهیه و بررسی طیف ها

واکنش تهیه ایلید (۴) در حلال های مختلفی مانند n-هگزان، دی اتیل اتر، دی کلرومتان، کلروفرم و اتیل استات و همچنین مخلوط n-هگزان/دی اتیل اتر انجام شد. بهترین بازده واکنش در مخلوط n-هگزان/دی اتیل اتر با نسبت حجمی ۱:۱ در مدت ۱۲ ساعت بدست آمد. در آغاز واکنش، مواد اولیه در حلال حل شده و در پایان واکنش و پس از تبخیر حلال تحت شرایط خلاء فرآورده نهایی به صورت بلورهای بی رنگ حاصل شد. این بلورها تنها از طریق شستشو با دی اتیل اتر سرد و بدون نیاز به ستون کروماتوگرافی به صورت کاملاً خالص بدست آمدند. ساختار ایلید (۴) بوسیله روش های طیف سنجی FT-IR، ¹H, ¹³C, ³¹P NMR و جرمی شناسایی گردید. در طیف ¹H NMR (شکل ضمیمه شماره ۱) این ترکیب، پروتون های گروه های متیل ترشیوبوتیل به صورت دو پیک یکتایی در ناحیه ۱/۴۷ و ۱/۴۸ ppm ظاهر شدند. پروتون های دیاسترئوتوپیک متیلن بخش ایندولینونی به صورت دو پیک دوتایی نزدیک به هم در ناحیه ۳/۴۶ و ۳/۵۱ ppm با ثابت شکافتگی دو پیوندی ۱۳/۸ هرتز مشاهده شدند. پروتون های گروه های متوکسی متصل به فسفر در ۳/۶۷ ppm به صورت یک پیک دوتایی با ثابت کوپلاژ سه پیوندی فسفر-هیدروژن ۱۲/۱ هرتز نمایان گشتند. همچنین حضور اتم فسفر باعث شکافتگی پروتون متین به صورت یک پیک دوتایی با ثابت

شکافتگی ۱۸/۸ هرتز در ناحیه ۵/۸۰ ppm گردید. پروتون‌های آروماتیک در ناحیه ۶/۷-۹۳/۶۱ ppm به صورت یک پیک چندتایی و یک پیک دوتایی با ثابت شکافتگی ۷/۸ هرتز ظاهر شدند. طیف ^{13}C NMR (شکل ضمیمه شماره ۲) ایلید سنتز شده ۱۷ پیک نشان داده که با ساختار مورد نظر فرآورده مطابقت دارد. لازم به ذکر است که پیک‌های کربن‌هایی که یک، دو و سه پیوند از فسفر فاصله دارند به صورت دوشاخه‌ای مشاهده شدند. در این رابطه، کربن ایلیدی به صورت پیک دوتایی با ثابت شکافتگی تک پیوندی ۲۲۱/۶ هرتز نمایان شده است. در طیف ^{31}P NMR (شکل ضمیمه شماره ۳) پیک فسفر در ناحیه ۶۰/۵۸ ppm قابل مشاهده است. افزون بر آن، ساختار فرآورده (۴) با استفاده از طیف سنجی‌های مادون قرمز و جرمی شناسایی شد. در طیف مادون قرمز (شکل ضمیمه شماره ۴) پیک مشاهده شده در فرکانس 2973 cm^{-1} مربوط به هیدروژن‌های متصل به کربن SP^3 است. پیک‌های نواحی ۱۷۴۱ و 1711 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربونیل استری است. همچنین پیک مربوط به ارتعاش کربونیل آمیدی حلقه ایندولینونی در 1653 cm^{-1} دیده شد. فرکانس‌های مشاهده شده در ناحیه ۱۶۱۳-۱۴۶۹ و $1325-1030\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاش $\text{C}=\text{C}$ حلقه بنزنی و همچنین پیوند $\text{C}-\text{O}$ استری است. پیک مربوط به ارتعاش پیوند فسفر-اکسیژن در حدود 746 cm^{-1} مشاهده شد.

در طیف جرمی (شکل ضمیمه شماره ۵) این ترکیب پیک یون مولکولی (M^+) را به خوبی در $m/z=530$ با فراوانی ۵٪ نشان می‌دهد. داده‌های بیشتر را می‌توان در بخش تجربی مشاهده کرد.

مکانیسم پیشنهادی برای واکنش سنتز ایلید پایدار فسفر (۴) در طرح ۲ ارائه شده است [۱۱ و ۱۲]. نخست تری‌متیل فسفیت به عنوان یک هسته دوست طی افزایش مایکل به استر استیلینی افزوده شده و وینیل آنیون (I) را ایجاد می‌کند. آنیون (I) هیدروژن آمینی ۲-ایندولینون را جذب نموده و منجر به تشکیل زوج یون (II) و (III) می‌گردد. در مرحله بعد آنیون (III) با حدواسط (II) واکنش داده و فرآورده نهایی (۴) را ایجاد می‌کند. طی انجام واکنش، استر استیلینی (۳) به صورت قطره چکانی و با فاصله زمانی مناسب اضافه گردید تا از انجام واکنش‌های ناخواسته مانند پلیمری شدن استرهای استیلینی جلوگیری شود.



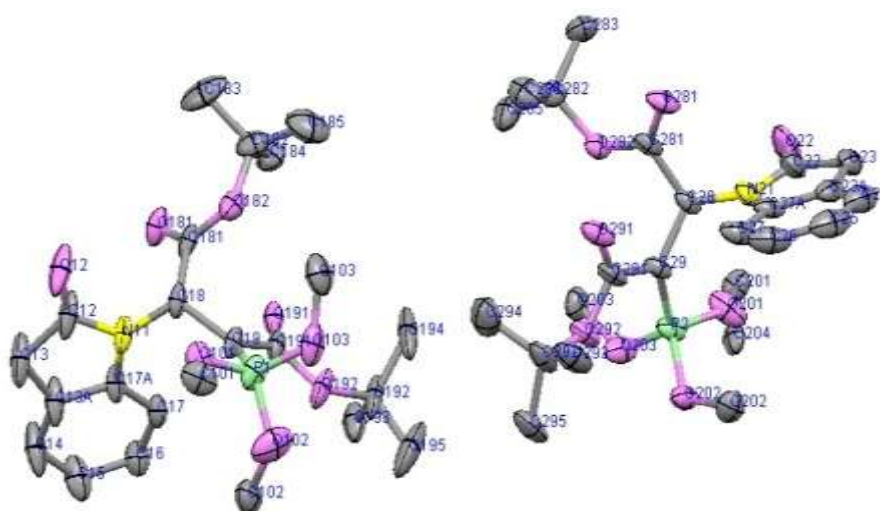
طرح ۲- مکانیسم پیشنهادی برای سنتز ایلید (۴)

۲-۳- بررسی ساختار بلوری ایلید (۴)

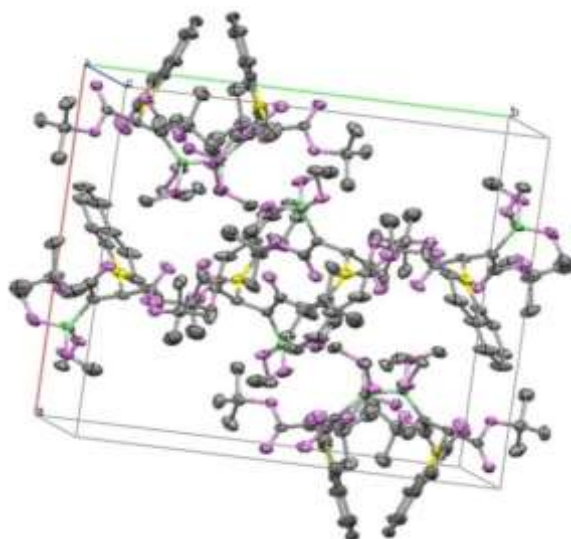
بلورهای بی رنگ ایلید (۴) به روش تبخیر آرام حلال n -هگزان/دی‌اتیل‌اتر در دمای اتاق بدست آمد. داده‌های X-Ray (جدول ۱) بر اساس تعداد کل ۵۵۲۹۸ انعکاس مورد پردازش قرار گرفت. سیستم بلوری این ترکیب منوکلینیک و گروه فضایی آن $P2_1/c$ می

باشد که در هر سلول واحد این ترکیب ۸ مولکول وجود دارد (شکل ۲). دو مولکول مستقل در ساختار بلوری (ORTEP) (شکل ۱) ترکیب مشاهده می شوند که اختلاف خیلی جزئی در اندازه زویا و طول پیوندها با هم دارند (جدول ۲) که بعلاوه جهت گیری ناشی از بی نظمی گروه های OCH_3 می باشد.

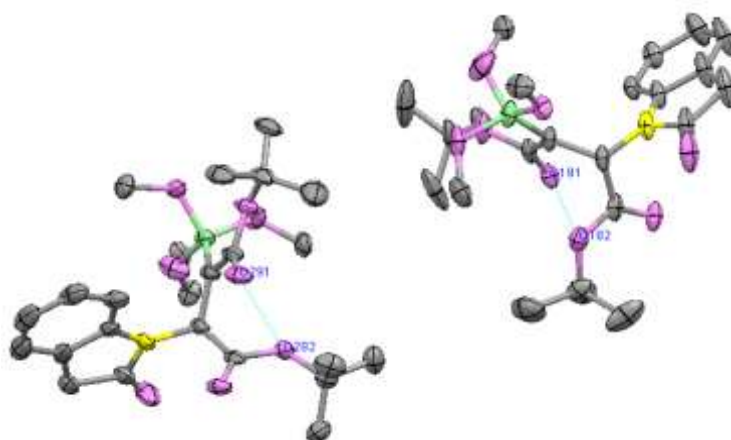
همانطور که ساختار بلوری ترکیب نشان می دهد (شکل ۱) اتم فسفر از طریق پیوند کووالانسی با سه اتم اکسیژن و یک اتم کربن پیوند دارد که میانگین طول پیوند های P-O برابر 1.562 \AA می باشد. میانگین اندازه زویای C-P1-O و C-P2-O به ترتیب برابر $114/114^\circ$ و $114/40^\circ$ می باشد که با مقادیر گزارش شده برای چهار وجهی منتظم اختلاف دارد و آرایش چهار وجهی منحرف شده در اطراف اتم های فسفر ایجاد نموده است. اندازه زویای: $\text{P1-C19-C191} = 117/26^\circ$ ، $\text{P1-C19-C191} = 117/26^\circ$ ، $\text{C19-C18-C191} = 119/58^\circ$ و $\text{P2-C29-C28} = 119/67^\circ$ ، $\text{P2-C29-C291} = 119/31^\circ$ و $\text{C28-C29-C291} = 119/73^\circ$ می باشند. این نتایج به خوبی نشان می دهند که میانگین اندازه زویا ($119/46^\circ$) برای اتم کربن (C19, C29) با هیبریداسیون sp^2 مطابقت دارد و بنابراین اتم کربن (C19, C29) دارای آرایش مسطح می باشد. مقایسه اندازه طول پیوندهای C191-O191 (1.218 \AA) و C19-C191 (1.425 \AA) با مقادیر استاندارد گزارش شده برای پیوندهای C-O دوگانه (1.21 \AA) و C-C یک گانه (1.54 \AA) و دوگانه (1.34 \AA) نشان می دهد که طول پیوند C-O با اندازه پیوند دوگانه تطابق دارد و طول پیوند C19-C191 کمتر از مقدار یک گانه C-C است بنابراین نشان دهنده افزایش چگالی الکترونی بین پیوندهای C19-C191 می باشد و نیز اندازه طول پیوند P-C (P2-C29, P1-C19) برابر 1.685 \AA می باشد که در محدوده مقدار پذیرفته شده برای طول پیوند یک گانه و دوگانه (1.820 \AA و 1.66 \AA) قرار دارد [۳۰]. این نتایج نشان می دهند که گروه کربونیل ایلید (C291=O291, C191=O191) با پیوند C=P در رزونانس می باشد و بار منفی اتم کربن (C19, C29) بر روی پیوند (C291=O291, C191=O191) و همچنین اتم P گروه P(OMe)_3 با توجه به ماهیت دهندگی- σ و گیرندگی- π آن، نامستقر بوده و موجب نزدیکی طول پیوند P-C به دوگانه شده است. این نتایج با گزارش های قبلی [۳۱] و محاسبات تئوری همخوانی دارد. ساختار سلول واحد این ترکیب برهمکنش درون مولکولی ضعیفی بین اتم های (O182 و O191) و (O182 و O291) را نشان می دهد (شکل ۳) که به دلیل عدم توزیع بار یکسان روی اتم های اکسیژن مذکور می باشد که با محاسبات تئوری همخوانی دارد. طول پیوند C-N حلقه ایمیدازول برابر 1.466 \AA می باشد که از اندازه مورد قبول برای طول پیوند دو گانه (1.269 \AA) بلندتر و به مقدار مورد قبول برای طول پیوند یک گانه (1.433 \AA) نزدیکتر است [۳۲] و این نشان می دهد که ماهیت این پیوند یک گانه می باشد. اندازه طول پیوندهای C-C حلقه فنیل تقریباً با هم برابر است و این نشان دهند عدم استقرار الکترون بر روی اتم های کربن حلقه فنیل می باشد.



شکل ۱- ساختار بلوری (ORTEP) ایلید (۴) که اتم های نشانه گذاری شده و جابجایی های بیضوی با احتمال ۵۰٪ را نشان می دهد.



شکل ۲- سلول واحد ایلید (۴) که ۸ مولکول ($Z=8$) را در ساختار سلول واحد نشان می دهد.



شکل ۳- نمایش برهمکنش های درون مولکولی ایلید (۴)

جدول ۱- داده های بلوری و پارامترهای ساختاری ایلید (۴)

Empirical formula	C ₂₃ H ₃₄ NO ₈ P
Formula weight	483.48
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	
<i>a</i> (Å)	15.8079(7) Å
<i>b</i> (Å)	18.7521(13) Å
<i>c</i> (Å)	17.4987(10) Å
<i>α</i> (°)	90
<i>β</i> (°)	95.504(6)
<i>γ</i> (°)	90
Volume	5163.2(5) Å ³
<i>Z</i>	8
Density (calculated)	1.244 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.151 mm ⁻¹
F(000)	2064
Crystal size	0.34 x 0.32 x 0.28 mm ³
<i>θ</i> range for data collection	2.56 to 31.19°.
Index ranges	-22<= <i>h</i> <=22, -26<= <i>k</i> <=27, -25<= <i>l</i> <=25
Reflections collected, <i>N</i> _{total}	55298
Independent reflections, <i>N</i>	15612 [<i>R</i> (int) = 0.0417]
<i>N</i> _o , [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	8119
Completeness to <i>θ</i> = 30.00°	99.5 %
Max./min. transmission	0.9/ 0.94
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15612 / 0 / 624
Goodness-of-fit on F ²	0.905
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0560, <i>wR</i> ₂ = 0.1341
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1133, <i>wR</i> ₂ = 0.1481
Largest diff. peak and hole	0.702 and -0.693 e.Å ⁻³

جدول ۲- طول و زوایای پیوندی انتخابی ایلید (۴)

طول پیوندها (Å)			
C13A-C17A	1.401(3)	C281-O281	1.206(2)
C13-C13A	1.497(4)	C281-O282	1.206(2)
C17-C17A	1.384(3)	N11-C18	1.466(2)
C12- C13	1.517(3)	N11-C17A	1.415(2)
C13A-C14	1.377(3)	N11-C12	1.375(3)
C14-C15	1.386(4)	N21-C22	1.378(3)
C15-C16	1.380(3)	N21-C27A	1.405(2)
C16-C17	1.392(3)	N21-C28	1.467(2)
C(11)-C(12)	1.450(3)	C19-P1	1.685(2)
C22-C23	1.516(3)	C29-P2	1.685(2)
C23-C23A	1.485(3)	P1-O101	1.562(1)
C23A-C24	1.379(3)	P1-O102	1.544(2)
C23A-C27A	1.400(3)	P1-O103	1.582(1)
C12-O12	1.219(3)	P2-O201	1.560(2)
C22-O22	1.208(3)	P2-O202	1.555(1)

C181-O181	1.202(2)	P2-O203	1.561(1)
C181-O182	1.338(2)		
(°)زاویای پیوندی			
C19-P1-O101	104.96(8)	C18-C19-C191	119.6(2)
C19-P1-O102	119.43(9)	C18-C19-P1	121.5(1)
C19-P1-O103	118.36(9)	C191-C19-P1	117.7(1)
C29-P2-O201	106.44(9)	C28-C29-C291	119.7(2)
C29-P2-O202	117.43(8)	C28-C29-P2	119.7(1)
C29-P2-O203	119.34(9)	C291-C29-P2	119.8(1)

۳-۳- محاسبه بار به روش NBO

جدول ۳ توزیع بار محاسبه شده به روش NBO برای مولکول ایلید (۴) بهینه سازی شده در سطح B3LYP/6-311++G را نشان می دهد. همانطور که در جدول مشخص است، بار اتم کربن (C19, C29) برابر -0.796 و بار روی اتم کربن (C191) و O191 به ترتیب برابر 0.778 و -0.673 می باشد و این با نتایج قبلی همخوانی دارد [۳۱].

جدول ۳- برخی از بارهای محاسبه شده برای ایلید (۴)

اتم	بار
C19	-0.79659
C191	0.77899
O191	-0.67324
O192	-0.63425
C192	0.27741
C193	-0.60094
C194	-0.59973
C195	-0.57616
P1	2.36762
O101	-0.82555
O102	-0.81509
O103	-0.81409
C18	-0.11984
C181	0.8474
O181	-0.59965
O182	-0.59398
N11	-0.5151

۴-اطلاعات تکمیلی

ایلید (۴) سنتز شده با شماره ۱۸۴۷۰۷۵ در مرکز داده های بلوری کمبریج (CCDC) ثبت شده است. اطلاعات تکمیلی ساختاری برای این ترکیب در پایگاه اینترنتی www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif قابل دسترس می باشد.

۵-بحث و نتیجه گیری

در این مقاله روشی ساده برای سنتز یک ایلید پایدار فسفر گزارش شده و ساختار آن با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس تک بلور مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بلور نگاری پرتو ایکس ایلید (۴) نشان می دهند که اتم کربن (C19, C29) داری آرایش مسطح می باشد. گروه کربونیل مجاور (C291=O291, C191=O191) در ایلید سنتز شده با پیوند C=P در رزونانس می باشد و بار منفی اتم کربن (C19, C29) بر روی پیوند (C291=O291, C191=O191) و همچنین اتم P نامستقر می باشد.

۶- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه پیام نور صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۷- مراجع

- [1] Tang, Z., Kong, N., Ouyang, J., Feng, C., Kim, N. Y., Ji, X., Wang, C., Farokhzad, O. C., Zhang, H., & Tao, W. (2020). Phosphorus Science-Oriented Design and Synthesis of Multifunctional Nanomaterials for Biomedical Applications. *Matter*, 2(2), 297-322.
- [2] Fabiańska, I., Bucher, M., & Häusler, R. E. (2019). Intracellular phosphate homeostasis – A short way from metabolism to signaling. *Plant Sci*, 286, 57-67.
- [3] Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Gawdzik, B., & Tascón, J. M. D. (2020). Phosphorus-containing carbons: Preparation, properties and utilization. *Carbon*, 157, 796-846.
- [4] Bozorgvar, M. S., Tarahhomi, A., & Van der Lee, A. (1400). Synthesis and structural study of two new phosphorus-oxygen compounds belonging to two different families of phosphoramides and phosphates. *Applied Chemistry*, 16(58), 95-106. (in Persian)
- [5] Tarahhomi, A., Pourayoubi, M. J., Golen, A., & Rheingold, A. L. (1396). Synthesis, characterization and structural study of new phosphoric triamides. *Applied Chemistry*, 12(42), 243-252. (in Persian)
- [6] Tarahhomi, A., Rheingold, A. L., & Golen, J. A. (2017). Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of new phosphoric triamide [2-F-C₆H₄C(O)NH]P(O)[NHCH(CH₃)₂]₂. *Applied Chemistry*, 11 (41), 23-30. (in Persian)
- [7] Kolodiazny, O. I., Kukhar, V. P & Kolodiazna, A. O. (2014). Asymmetric catalysis as a method for the synthesis of chiral organophosphorus compounds. *Tetrahedron: Asymmetry*, 25 (12), 865-922.
- [8] Kawaguchi, S-I., Yamamoto, Y., & Ogawa, A. (2020). Catalytic synthesis of sulfur and phosphorus compounds via atom-economic reactions. *Mendeleev Commun.* 30(2), 129-138.
- [9] Ramazani, A., & Kazemizadeh, A. R. (2011). Preparation of Stabilized Phosphorus Ylides via Multicomponent Reactions and Their Synthetic Application. *Curr., Org. Chem.* 15, 3986-4020.
- [10] Bahrami, M., Ramazani, A., Hanifehpour, Y., Fattahi, N., Fardood, S. T., Asiabi, P. A., & Joo, S. W. (2016). *In situ* generated stabilized phosphorus ylides mediated a mild and efficient method for the preparation of some new sterically congested electron-poor *N*-vinylated heterocycles. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 191(10), 1368-1374.
- [11] Rostamizadeh, M., Maghsoodlou, M. T., Habibi-Khorassani, S. M., Hazeri, N., Sajadikhah, S. S., Charati, F. R., Kazemian, M. A., Skelton, B. W., & Makha, M. (2011). Molecular structure and theoretical studies of new stable phosphorus ylides derived from trialkyl phosphites. *Heteroat. Chem.* 22(1), 36-43.

- [12] Maghsoodlou, M., Heydari, T. R., Hazeri, N., Habibi-Khorassani, S. M., Barahuie, F., Navidno, J., Rostamizadeh, M., & Sajadikhah, S. S. (2015). An efficient one-pot synthesis of C-alkylated phenols and benzofuran derivatives with phosphanylidene substituents. *Res. Chem. Intermed.* *41*, 2609-2617.
- [13] Ramazani, A., Kazemizadeh, A. R., Ahmadi, E., Noshiranzadeh, N., & Souldozi, A. (2008). Synthesis and Reactions of Stabilized Phosphorus Ylides. *Curr. Org. Chem.* *12* (1), 59-82.
- [14] Dadrass, A., Rahchamani, H., Khalafy, J., Ramazani, A., Habashi, B. P., Marjani, A. P., Souldozi, A., Šlepokura, K., Lis, T., & Rouhani, M. (2015). Study of Conversion of Polymeric Organophosphorus Ylide Complexes of Mercury(II) Halides to Phenazine Complexes: X-Ray Crystal Structure and Spectral Characterizations. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* *190*(3), 360-371.
- [15] Wittig, G., & Rieber, M. (1949). Über die Metallierbarkeit von quaternären Ammonium- und Phosphonium-Salzen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* *562*(3), 177-186.
- [16] Wittig, G., & Geissler, G. (1953). Zur Reaktionsweise des Pentaphenyl-phosphors und einiger Derivate. *Justus Liebigs Ann. Chem.* *580*(1), 44-57.
- [17] O. I. Kolodiazhnyi. (1999). *Phosphorus Ylides: Chemistry and Applications in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons.
- [18] Rodriguez, A. R., & Spur, B. W. (2015). First total synthesis of pro-resolving and tissue-regenerative Maresin sulfido-conjugates. *Tetrahedron Lett.* *56*, 3936-3940.
- [19] Ismail, T., Shafi, S., Srinivas, J., Sarkar, D., Qurishi, Y., Khazir, J., Alam, M. S., & Kumar, H. M. S. (2016). Synthesis and tyrosinase inhibition activity of *trans*-stilbene derivatives. *Bioorg. Chem.* *64*, 97-102.
- [20] Pugachev, M. V., Bulatov, T. M., Nguyen, T. T. N., Pavelev, R. S., Gnezdilov, O. I., Lodochnikova, O. A., Islamov, D. R., Kataeva, O. N., Balakin, K. V., & Shtyrin, Y. G. (2017). Wittig reactions of a bis-triphenylphosphonium pyridoxine derivative. *Tetrahedron Lett.* *58* (8), 766-769.
- [21] Diaz-Muñoz, G., Isidorio, R. G., Miranda, I. L., de S. Dias, G. N., Diaz., & M. A. N. (2017). A concise and efficient synthesis of tetrahydroquinoline alkaloids using the phase transfer mediated Wittig olefination reaction. *Tetrahedron Lett.* *58*(23), 3311-3315.
- [22] Tsai, Y-L., Syu, S -E., Yang, S -M., Das, U., Fan, Y -S., Lee, C-J & Lin, W. (2014). Synthesis of multi-functional alkenes *via* Wittig reaction with a new-type of phosphorus ylides. *Tetrahedron.* *70*(34), 5038-5045.
- [23] Üngören, Ş. H., Albayrak, S., Günay, A., Yurtseven, L., & N. Yurttaş. (2015). A new method for the preparation of 5-acylidene and 5-imino substituted rhodanine derivatives and their antioxidant and antimicrobial activities. *Tetrahedron.* *71*(24) 4312-4323.
- [24] Sheldrick, G. M., (2008). A short history of SHEIX, *Acta Crystallogr. Sect. A.* *64*, 112-122.
- [25] Sheldrick, G. M., *SHELXS-97* and *SHELXL-97*, FORTRAN programs for crystal structure solution and refinement, University of Gottingen (1997).

- [26] X-STEP32, Version 1.07b, X- ray structure evaluation package, Stoe&Cie GmbH, Darmstadt, Germany (2000).
- [27] X-RED32 Version 1.28b, Program for Data Reduction and Absorption Correction, Stoe&Cie GmbH, Darmstadt, Germany (2005). X- SHAPE Version 2.05, Program for Crystal Optimization for Numerical, Stoe&Cie GmbH, Darmstadt, Germany, (2004).
- [28] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery Jr, J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V. B., Mennucci, Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al- Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., & Pople, J.A. (2004). Gaussian 03, RevisionD.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [29] Glendening, E.D., Badenhoop, J.K., Reed, A.E., Carpenter, J.E., Bohmann, J.A., Morales, C.M & Weinhold, F. (2001). Theoretical Chemistry, Institute University of Wisconsin, Madison, WI.
- [30] Castañeda, F., Silva, P., Bunton, C .A., Garland, M. T., & Baggio, R. (2011). Conformations of diester triphenylphosphonium ylides with an ylidic ester or keto and ester ylidic groups. *Acta Cryst, C* 67, o319-o323.
- [31] Ramazani, A., Dolatyari, L., Kazemizadeh, A. R., Ahmadi, E., Torabi, A. A., & Welter, R. (2004). Crystal structure of diethyl 2-(dibenzoylmethyl)-3-(triphenylphosphoranylidene) succinate, $C_{41}H_{37}O_6PZ$. *Kristallogr. NCS.* 219, 181-183.
- [32] Prabha, E. A. J. Y., Kumar, S. S, Padala, A. K., Ahmed, Q. N., & Athimoolam, S. (2016). Crystal structure of ethyl 2-[2-(4-methyl-benzo-yl)-5-p-tolyl-1H-imidazol-1-yl]acetate. *Acta Cryst. E* 72 (3), 347-349.