آنالیز کنفورماسیونی در محلول و حالت جامد، بررسی ساختار بلوری $C_6H_5C(O)NHP(O)[NH(tert\text{-}C_4H_9)]_2$

نویسنده(گان): خدایار قلیوند*، مهرداد پورایوبی

آدرس: دانشگاه تربیت مدرس، بخش شیمی، صندوق پستی:۱۷۵-۱۴۱۱۵

دو کنفورمر از $C_6H_5C(O)NHP(O)[NH(tert\text{-}C_4H_9)]_2$ (۱ و ۱') با نسبت وابسته به دما و غلظت در محلول آشکار می شود. داده های بلورنگاری با پرتو ایکس نشان می دهد که در ساختار کریستالی دو زنجیره نامتناهی مستقل شامل پیوندهای هیدروژنی متفاوت درون مولکولی و بین مولکولی وجود دارد که هر یک شامل یکی از دو کنفورمر می باشد.

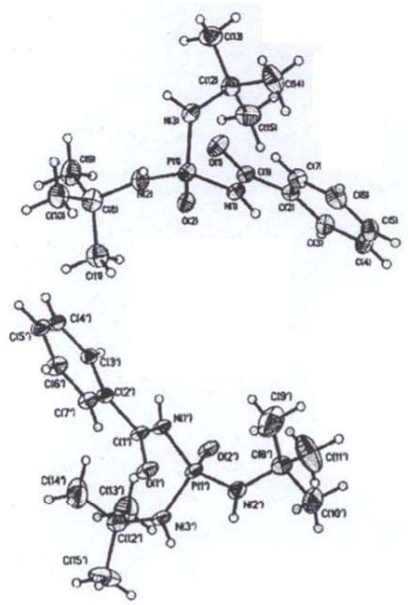
آنالوگهای فسفازای بتا-دی کتونها کاربردهای گسترده ای در شیمی آلی و بیوشیمی پیدا کرده اند، همچنین از آنها در تهیه داروهای ضد سرطان استفاده می شود.

تعداد کمی ساختار کریستالی از این ترکیبات و کمپلکسهای آنها گزارش شده است. به علت وجود هر دو گروه پپتیدی و فسفریلی در ساختار این ترکیبات، بررسی شیمی آنها جالب به نظر می رسد.

در این بررسی، نتیجه واکنش N-بنزوئیل فسفرآمیدیک دی کلرید با ترسیو بوتیل آمین گزارش می شود که به ترکیبی با فرمول $C_6H_5C(O)NHP(O)[NH(tert\text{-}C_4H_9)]_2$ منجر می شود. بررسی های طیف سنجی نشان می دهد که این ترکیب در محلول به صورت دو کنفورمر وجود دارد که نسبت این دو کنفورمر در محلول وابسته به دما و غلظت می باشد. برای اثبات حضور دو کنفورمر در حالت جامد مطالعات ساختاری به کمک پرتو ایکس به کار گرفته شد.

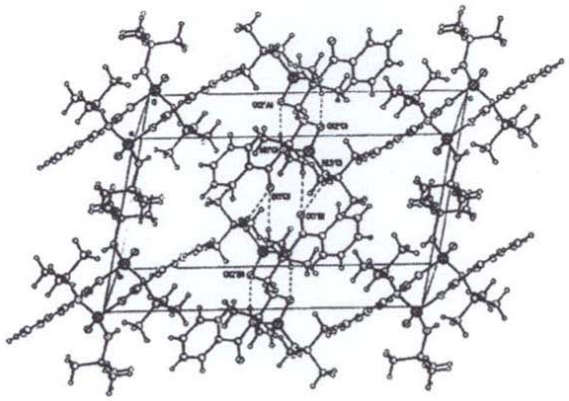
بررسی ساختاری $C_6H_5C(O)NHP(O)[NH(tert\text{-}C_4H_9)]_2$ نشان می دهد که ترکیب در شبکه کریستالی به صورت دو کنفورمر ظاهر می شود که بوجود آمدن آن دو به علت جهت گیری های متفاوت فضایی هیدروژنهای آمینی می باشد، در یکی از آنها دو هیدروژن سین بوده(شکل ۱، بالا، ۱') و در دیگری جهت گیری به صورت سین نمی باشد(شکل ۱، پایین، ۱).

زوایای پیچشی N(3)-P(1)-N(2)-C(8) و N(2)-P(1)-N(3)-C(12) ، °۱۰۶/۶(۲) و °۱۷۲/۵(۲) هستند در حالیکه N(3')-P(1')-N(2')-C(8') و N(2')-P(1')-N(3')-C(12') ، °۱۷۱/۱(۲) و °۱۷۸/۳(۲)- می باشد. بنابراین جهت گیری دو گروه ترسیو بوتیل آمین در ۱ و ۱' با هم متفاوت می باشد. نکته مهم در مورد این دو کنفورمر حضور دو نوع متفاوت پیوند هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی می باشد. در این ساختار دو زنجیره نامتناهی مستقل وجود دارد که هر یک شامل یکی از دو مولکول مستقل می باشد.

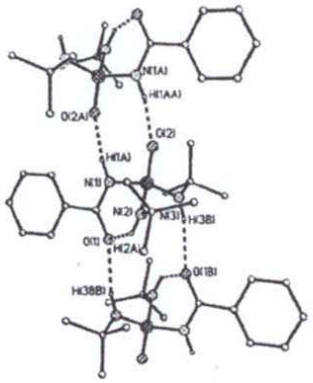


شکل ۱- ساختار مولکولی $C_6H_5C(O)NHP(O)[NH(tert\text{-}C_4H_9)]_2$ نشان دهنده دو کنفورمر، ۱ (بالا) و '۱(پایین)

همانطوری که در شکل ۲ مشخص است،دو هیدروژن آمینی سین در '۱ منحصرا با یک اکسیژن کربونیل، O(1'B) پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی تشکیل می دهند. شکل ۳ پیوندهای هیدروژنی موجود در زنجیر دیگر را نشان می دهد. اکسیژن کربونیلی O(1) ، پیوند هیدروژنی درون مولکولی با پروتون متصل به N(2) و پیوند هیدروژنی بین مولکولی با H(3BB) می سازد. در هر دو زنجیره، هیدروژنهای آمیدی، پیوندها ی هیدروژنی با P(O) مولکول مجاور می سازند.



شکل ۲- شمایی از سلول واحد نشان دهنده پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در '۱.



شکل ۳- پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی در ۱.

گروههای فسفریل و کربونیل به صورت آنتی هستند، بنابراین مولکول پیوندهای هیدروژنی در هر دو سمت می سازد که منجر به ایجاد زنجیره های نامتناهی می شود.

مراجع:

1 O. N. Rebrova, V. N. Biyushkin, L. D. Protsenko, T. N. D. Eprova, and T. T. Malinovaski, Dokl. AN USSR., 328, 274 (1984).
*2 V. M. Amirkhanov, V. A. Ochynnikov, T. Z. Galowiak, Naturforsch., **52**, 1331 (1997).*
*3 K. E. Gubina, J. A. Shatrava, V. A. Ovchynnikov, V. M. Amirkhanov, Polyhedron, **19**, 2203 (2000).*
*4 K. E. Gubina, and etal. Z. Naturforsch., **55b**, 495 (2000).*
*5 V. Mizrahi, T. A. Modro, Crystallogr. Struct. Commun., **11**, 627 (1982).*