

تهیه، شناسایی طیفی، بررسی ساختاری و آنالیز سطح هیرشفلد ترکیب جدید تیوفسفر آمید با اسکلت $P(S)(N)_3$

الهام ترابی فرخانی، مهرداد پورایوبی*⁺

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

پاول وی - اندریو

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه نیژنی ناوگورود، روسیه

اکاترینا اس - شگراوینا

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه نیژنی ناوگورود، روسیه

چکیده: سطح‌های هیرشفلد و نمودار اثر انگشت دوبعدی برای تحلیل برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی استفاده می‌شود. در این پژوهش سنتز، ساختار بلوری و برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی ترکیب جدید فسفروتیونیک‌تری‌آمید مستقل و یک مولکول حلال متانول است. محیط اطراف اتم فسفر به صورت چهار وجهی انحراف یافته با زاویه‌های پیوندی بیشینه برای یکی از زاویه‌های $N-P=S$ و زاویه پیوندی کمینه مربوط به یکی از زاویه‌های $N-P-N$ می‌باشد. از شش اتم نیتروژن در دو مولکول فسفروتیونیک‌تری‌آمید محیط اطراف چهار اتم نیتروژن به صورت غیر مسطح دیده می‌شوند و دو اتم دیگر به تقریب حالت مسطح را نشان می‌دهند. سطح‌های هیرشفلد و نمودار اثر انگشت دوبعدی برآمده از برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی با استفاده از برنامه کریستال اکسپلورر ایجاد می‌شود که برای آن از پوشه داده‌های بلورنگاری به عنوان ورودی به نرم افزار استفاده می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که برهم‌کنش‌های $H\cdots H$ مربوط به دو مولکول مستقل فسفروتیونیک‌تری‌آمید دارای سهمی به میزان ۷۸٫۳٪ و ۷۷٫۷٪ از برهم‌کنش‌های کل مربوط به این مولکول‌ها می‌باشد. برهم‌کنش $C-H\cdots O$ در یکی از مولکول‌های فسفروتیونیک‌تری‌آمید و برهم‌کنش $C-H\cdots S=P$ در مولکول دیگر، برهم‌کنش‌های شاخص هستند که در سطوح هیرشفلد با ناحیه قرمز مشخص می‌شوند. شناسایی ترکیب با استفاده از طیف سنجی فرسرخ و رزونانس مغناطیسی هسته (برای هسته‌های هیدروژن، کربن و فسفر) و طیف بینی جرمی انجام گرفته است.

واژه‌های کلیدی: تیوفسفر آمید؛ سطح هیرشفلد؛ ساختار بلوری؛ رزونانس مغناطیسی هسته.

KEYWORDS: Thiophosphoramidate; Hirshfeld surface; Crystal structure; NMR.

مقدمه

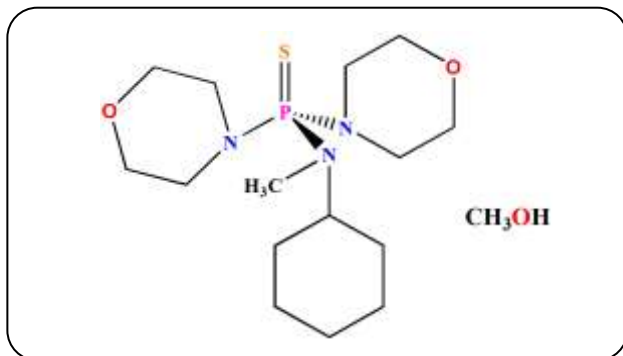
انتخاب و طراحی مولکول‌هایی با فعالیت زیستی ویژه یکی از موضوع‌های مورد علاقه دانشمندان حوزه‌های گوناگون علمی از جمله علوم زیستی، دارویی و کشاورزی است و تاکنون پژوهش‌های گسترده‌ای در این زمینه انجام شده است. ترکیب‌های آلی دارای فسفر افزون بر کاربرد فراوانی که به عنوان آفت کش دارند، از نظر فعالیت‌های ضد تومور و ضد HIV مورد توجه می‌باشند [۶-۱].

مطالعه برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در ساختارهای بلوری مورد توجه در علم مهندسی بلور می‌باشد [۷]. در این زمینه به مطالعه و طبقه‌بندی برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی با روش‌های گوناگون از جمله بررسی سطوح هیرشفلد^(۱) و نمودار اثر انگشت دوبعدی^(۲) اشاره می‌شود. در نقشه‌های سطوح هیرشفلد فاصله‌های گوناگون برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی با سنجش نسبت به شعاع وان‌دروالس به کمک رنگ‌های متفاوت روی این سطوح نشان داده می‌شوند. از تجزیه و تحلیل نمودار اثر انگشت دوبعدی، نسبت سهم هر یک از انواع برهم‌کنش‌ها به کل برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی امکان‌پذیر می‌شود. تاکنون چنین تجزیه و تحلیلی در مورد ترکیب‌های فسفرآمیدی [۸]، تیو فسفرآمیدی [۹] و کمپلکس‌های قلع با لیگاندهای فسفرآمیدی [۱۰] انجام شده است. سطح‌های هیرشفلد یک مولکول در بلور به وسیله برنامه کریستال اکسپلورر^(۳) [۱۱] و با استفاده از پوشه داده‌های بلورنگاری^(۴) به دست می‌آید.

موضوع مورد توجه این پژوهش، ترکیب نویی از خانواده تیوفسفرآمید^(۵) با فرمول زیر است (شکل ۱).

$$\{[(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})(\text{CH}_3)\text{N}]\text{P}(\text{S})[\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}]_2\}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$$

شناسایی این ترکیب به وسیله روش‌های طیف سنجی فروسرخ، رزونانس مغناطیسی هسته، طیف‌بینی جرمی و بلورنگاری با پرتو ایکس انجام پذیرفت. سپس توسط برنامه کریستال اکسپلورر برهم‌کنش‌های موجود در ساختار بلوری ترکیب بررسی شد. پراش پرتو ایکس این ترکیب، حضور دو مولکول فسفروتیوئیک‌تری‌آمید به همراه حلال متانول را در ساختار بلوری نشان می‌دهد. در این‌جا باید یادآور شد که ترکیب‌ها با فرمول عمومی $(\text{R}^6\text{R}^5\text{N})(\text{R}^4\text{R}^3\text{N})(\text{R}^2\text{R}^1\text{N})\text{PS}$ به عنوان ترکیب‌های فسفروتیوئیک تری‌آمید شناخته می‌شوند.

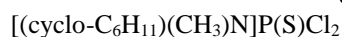


شکل ۱- ترکیب نوین تیو فسفرآمیدی با اسکلت $\text{P}(\text{S})(\text{N})_3$.

بخش تجربی

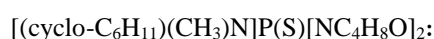
سنتر این ترکیب شامل دو مرحله است:

مرحله اول - تهیه پیش‌ماده:



برای تهیه این پیش‌ماده به محلولی از تیوفسفریل‌تری‌کلرید (۶ میلی مول) در ۱۵ میلی لیتر استونیتریل خشک، محلولی از N-متیل‌سیکلوهگزایل‌آمین (۱۲ میلی مول) در ۵ میلی لیتر استونیتریل خشک طی چند مرحله در حمام آب و یخ افزوده شد و مخلوط به دست آمده به مدت ۳ ساعت هم‌زده شد، سپس توسط کاغذ صافی رسوب N-متیل‌سیکلوهگزایل‌آمین هیدروکلرید تشکیل شده از محلول جدا شد. از محلول زیر صافی به عنوان پیش‌ماده برای واکنش با مورفولین استفاده شد.

مرحله دوم - تهیه:



به ۲۰ میلی لیتر از پیش‌ماده سنتر شده در مرحله اول (۶ میلی مول)، محلولی از مورفولین (۲۴ میلی مول) در استونیتریل خشک (۵ میلی لیتر) طی چند مرحله در حمام آب و یخ افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۵ ساعت هم‌زده شد، سپس توسط کاغذ صافی رسوب تشکیل شده از محلول جدا شد (بر اساس آزمون حلالیت در آب و اطلاعات به‌دست آمده از طیف فروسرخ رسوب تشکیل شده نمک $[\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$ می‌باشد که در استونیتریل کم‌محلول بوده و می‌توان با صاف کردن آن را جدا نمود). حلال از محلول زیر صافی در حمام یخ تبخیر شد و سپس به منظور خالص‌سازی و اطمینان از حذف کامل نمک، جامد باقی مانده با آب شستشو داده شد. تبلور این ترکیب در مخلوطی از

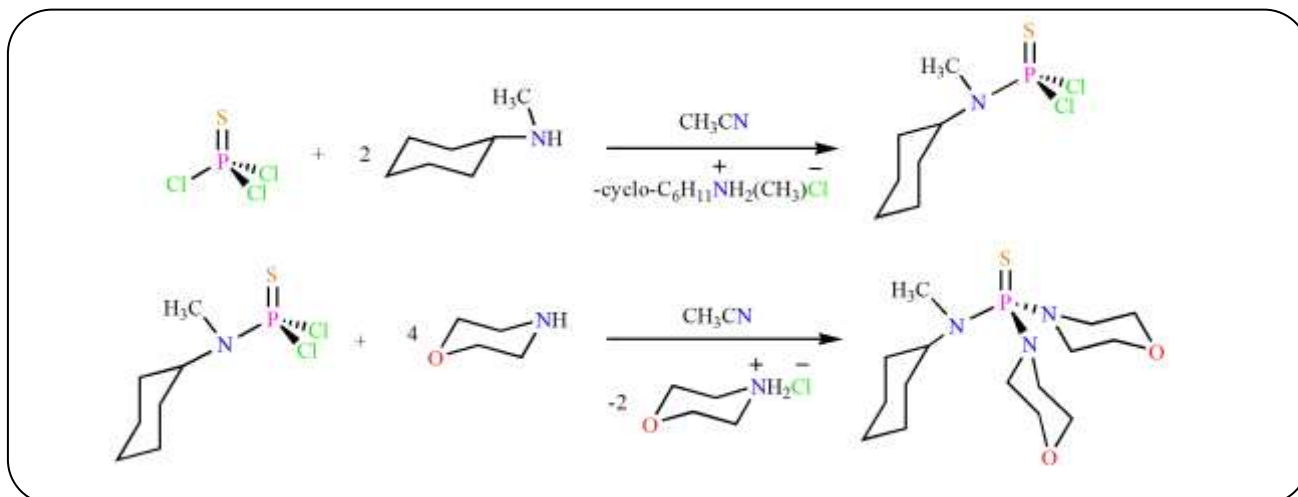
(۱) Hirshfeld surfaces

(۲) 2D Fingerprint

(۳) Crystal Explorer

(۴) Crystallographic Information File (CIF)

(۵) Thiophosphoramidate



شکل ۲ - مسیر تهیه ترکیب $[(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})(\text{CH}_3)\text{N}]\text{P}(\text{S})[\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}]_2$.

ساختار با استفاده از نرم افزار SHELXS-97 حل شد و پالایش آن با استفاده از نرم افزار SHELXL-2014/7 [۱۲] انجام شد. همه اتم‌های غیر هیدروژنی با استفاده از مجذور مربع‌های بستر کلی بر پایه F^2 به صورت آنیزوتروپی^(۱) پالایش^(۲) و اتم‌های هیدروژن به صورت محاسباتی تعیین شدند. بررسی ساختار بلوری سامانه تری کلینیک^(۳) با گروه فضایی $P1$ و $Z = 1$ را نشان می‌دهد. ساختار مولکولی (به صورت بیضوی‌های گرمایی^(۴)) در شکل ۳ نشان داده شده و داده‌های بلوری و گزیده‌ای از طول و زاویه‌های پیوندی به ترتیب در جدول‌های (۱) و (۲) آورده شده است. واحد بی‌تقارن^(۵) این ترکیب شامل دو مولکول مستقل از نظر تقارنی (مولکول‌های الف و ب) به همراه یک مولکول حلال متانول است (شکل ۳). محیط اطراف اتم فسفر در این ترکیب به صورت چهار وجهی انحراف یافته با زاویه پیوندی اطراف آن در گستره‌ای از 100.9° (۲) تا 116.2° (۲) [N1-P1-N3] برای زاویه 100.4° (۲) به زاویه [N1-P1-S1] برای مولکول الف و 116.1° (۲) برای زاویه [N4-P2-S2] برای زاویه 116.1° (۲) تا 116.1° (۲) برای زاویه [N4-P2-N6] مربوط به مولکول ب می‌باشد. طول پیوند فسفر - گوگرد شامل P1-S1 در مولکول الف و P2-S2 در مولکول ب به ترتیب (۱۹) 1.9486 و (۱۹) 1.9539 آنگسترم است که در بازه‌ی مورد انتظار برای ترکیب‌های دارای اسکلت $\text{P}(\text{S})(\text{N})_3$ می‌باشد [۱۳]. مجموع زاویه‌های پیوندی اطراف N1، N2، N3، N4، N5 و N6

متانول و کلروفرم با نسبت حجمی تقریبی ۵ به ۱ منجر به تشکیل بلورهای $\{[(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})\text{N}(\text{CH}_3)]\text{P}(\text{S})[\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}]_2\} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ شد. مسیر تهیه ترکیب در شکل ۲ آورده شده است.

M.p. ($^\circ\text{C}$): 103. ^{31}P NMR (162 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): 75.97 (s). ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): 1.02 (m, 1H), 1.23 (m, 2H), 1.49 (m, 5H), 1.73 (d, $J = 12.7$ Hz, 2H), 2.51 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 10.3$ Hz, 3H, N-CH₃), 2.97 (m, 8H, CH₂), 3.54 (t, $J = 4.3$ Hz, 8H, CH₂), 3.64 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 298 K): 25.15 (s), 25.75 (s), 28.12 (s), 30.22 (s), 45.38 (s), 54.87 (s), 66.21 (s). IR (KBr, cm^{-1}): 2923, 2853, 1452, 1258, 1220, 1163, 1119, 1081, 1008, 957, 914, 847, 742, 706, 652. MS (70 eV, EI: m/z (%)): 347 (11) [M]⁺, 261 (4) [M - C₄H₈NO]⁺, 235 (1) [M - C₇H₁₄N]⁺, 112 (95) [C₇H₁₄N]⁺, 86 (85) [C₄H₈NO]⁺, 31 (100) [CH₃O]⁺.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی ساختار بلوری

بلورهای این ترکیب از تبخیر آرام و تدریجی در دمای اتاق به دست آمد. داده‌های بلورنگاری پراش پرتوی X در دمای K (۲) 293 و با استفاده از دستگاه پراش چهار حلقه‌ای Xcalibur, Sapphire3, Gemini MoK α جمع‌آوری شدند. CCD plate و تکفام ساز گرافیتی

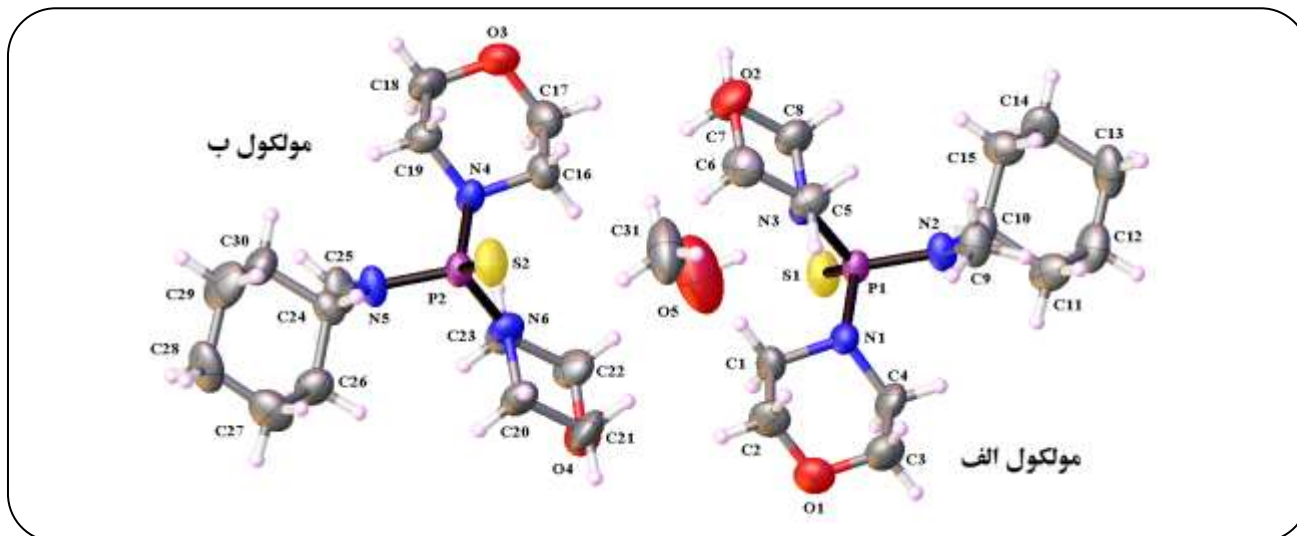
(۱) Anisotropy

(۲) Refinement

(۳) Triclinic

(۴) Thermal ellipsoids

(۵) Asymmetric unit



شکل ۳- شمایی از ساختار ترکیب $[(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})(\text{CH}_3)\text{N}]\text{P}(\text{S})[\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}]_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ، شامل مولکول‌های الف، ب و حلال متانول به صورت بیضوی‌های گرمایی برای اتم‌های غیر هیدروژن. بیضوی‌ها با احتمال ۵۰٪ و اتم‌های هیدروژن به صورت کره‌های کوچک با شعاع قراردادی رسم شده‌اند.

بررسی سطوح هیرشفلد

سطوح هیرشفلد برای هر یک از مولکول‌های تشکیل‌دهنده‌ی واحد بی‌تقارن یک ساختار بلوری یگانه هستند. این سطوح را روشی مبتنی بر ناحیه‌های رنگی برای مقایسه‌ی برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در قیاس با شعاع وان‌دروالسی فراهم می‌کند، به این صورت که برهم‌کنش‌ها با فاصله‌های مساوی، کوچک‌تر و بزرگ‌تر از جمع شعاع‌های وان‌دروالسی اتم‌های مشارکت‌کننده در برهم‌کنش، به ترتیب، با رنگ‌های سفید، قرمز و آبی نمایش داده می‌شوند [۱۴]. برای هر نقطه روی سطح هیرشفلد، فاصله‌ها از سطح تا نزدیک‌ترین اتم در داخل و خارج سطح، به ترتیب، با d_i و d_e تعریف می‌شوند [۱۵]. از آنجایی که در این فاصله‌ها (d_i و d_e)، اندازه نسبی اتم‌ها در نظر گرفته نمی‌شود، فاصله‌های نزدیک بین اتم‌های بزرگ به خوبی روی سطح هیرشفلد مشخص و برجسته نمی‌شوند. به همین جهت، یک فاصله نرمال شده d_{norm} [۱۶] برای نمایش بهتر برهم‌کنش‌ها استفاده می‌شود و سطح هیرشفلد بیش‌تر بر پایه آن رسم می‌شود. در این‌جا به بررسی برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی ترکیب فسفروتیونیک‌تری‌آمید از طریق آنالیز سطوح هیرشفلد پرداخته می‌شود. در این بررسی از نرم‌افزار کریستال اکسپلورر استفاده شده است. نمایش سه بعدی سطوح‌های هیرشفلد با ناحیه‌های رنگی برچسب‌گذاری شده برای دو مولکول فسفروتیونیک‌تری‌آمید (الف و ب) به ترتیب در شکل ۵-ا و ۵-ب نشان داده شده است.

به ترتیب برابرند با 345° ، 358.6° ، 343.4° ، 349.3° ، 358.8° و 351° که مجموع زاویه‌های پیوندی در اطراف اتم‌های نیتروژن N5 و N2، نشان‌دهنده حالت نزدیک به مسطح برای محیط اطراف این اتم‌ها است. در مورد اتم‌های دیگر N1، N3، N4 و N6 با هندسه غیرمسطح، جهت‌گیری اتم‌های متصل به نیتروژن‌ها به گونه‌ای است که پیشنهاد می‌کند زوج الکترون واقع روی نیتروژن‌ها جهت‌گیری آنتی نسبت به $\text{P}=\text{S}$ دارد. تفاوت در هیبریداسیون اتم نیتروژن منجر به تفاوت در طول پیوند فسفر - نیتروژن می‌شود. هر مولکول فسفروتیونیک‌تری‌آمید در ساختار شامل سه پیوند $\text{P}-\text{N}$ می‌باشد: مولکول الف شامل $\text{P1}-\text{N1}$ ، $\text{P1}-\text{N2}$ و $\text{P1}-\text{N3}$ که به ترتیب دارای طول‌های (۵) 1.673 ، (۵) 1.655 و (۵) 1.670 آنگسترم و مولکول ب شامل $\text{P2}-\text{N4}$ ، $\text{P2}-\text{N5}$ و $\text{P2}-\text{N6}$ دارای طول‌های (۵) 1.655 ، (۵) 1.643 و (۵) 1.669 آنگسترم هستند. میانگین طول پیوند فسفر - نیتروژن $(\text{P1}-\text{N})_{\text{ave}}$ و $(\text{P2}-\text{N})_{\text{ave}}$ به ترتیب برابر 1.666 و 1.656 آنگسترم هستند که در بازه کوتاه‌ترین طول پیوندهای $\text{P}-\text{N}$ در ساختارهای ثبت شده با اسکلت $\text{P}(\text{S})(\text{N})_3$ است [۱۳]. در ساختار بلوری این ترکیب برهم‌کنش‌های ضعیفی همچون $\text{H10N}\cdots\text{O3}$ ، $\text{H20C}\cdots\text{O2}$ ، $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ ، $(\text{H1B}\cdots\text{S2}) \text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$ ، $(\text{H1C}\cdots\text{H21C}) \text{C}-\text{H}\cdots\text{H}$ و $(\text{H10Q}\cdots\text{O4}$ و $\text{H10C}\cdots\text{O4}$ وجود دارد (شکل ۴).

جدول ۱- داده‌های بلور شناختی.

فرمول تجربی	$C_{31}H_{64}N_6O_3P_2S_2$
وزن مولکولی	۷۲۶۹۷
(کلوین) دما	۲۹۳ (۲)
آنگسترم) طول موج	۰٫۷۱۰۷۳
سیستم بلوری	تری کلینیک
گروه فضایی	P1
(درجه) α و (آنگسترم) a	۷٫۱۰۸۱ (۲) و ۸۴٫۶۹۲ (۳)
(درجه) β و (آنگسترم) b	۹٫۸۸۰۵ (۴) و ۸۸٫۳۶۷ (۲)
(درجه) γ و (آنگسترم) c	۱۳٫۸۰۴۱ (۴) و ۸۶٫۹۵۵ (۳)
$V (\text{\AA}^3)$	۹۶۳٫۶۹ (۶)
Z	۱
$D_{calc} (\text{g/cm}^3)$	۱٫۲۵۳
ضریب جذب (mm^{-1})	۰٫۲۶۶
F(000)	۳۹۴
(میلی متر) اندازه بلور	$۰٫۴۰۲۷ \times ۰٫۲۲۰۶ \times ۰٫۱۷۴۴$
(درجه) محدوده θ برای جمع‌آوری داده‌ها	$۴٫۰۷۹ - ۳۰٫۵۰۲$
محدوده شاخص‌ها	$-۱۰ \leq h \leq ۱۰$
	$-۱۴ \leq k \leq ۱۴$
	$-۱۹ \leq l \leq ۱۹$
بازتابش‌های جمع‌آوری شده	۱۹۹۸۵
بازتابش‌های مستقل	۱۱۵۹۰
ماکزیمم و مینیمم جذب	۰٫۹۶۵ و ۰٫۹۲۵
روش پالایش	full-matrix least-squares on F^2
پارامترها/ محدودیت/ داده	۱۱۵۹۰/۴/۴۲۰
Goodness-of-fit on F^2	۱٫۰۳
شاخص R نهایی [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = ۰٫۰۴۱۷$, $wR_2 = ۰٫۱۱۳۸$
R شاخص (all data)	$R_1 = ۰٫۰۵۳۳$, $wR_2 = ۰٫۱۲۳۲$
Largest difference in peak and hole ($e \text{\AA}^{-3}$)	۰٫۴۹۴ و -۰٫۴۱۷

جدول ۲- گزیده‌ای از طول و زاویه‌های پیوندی.

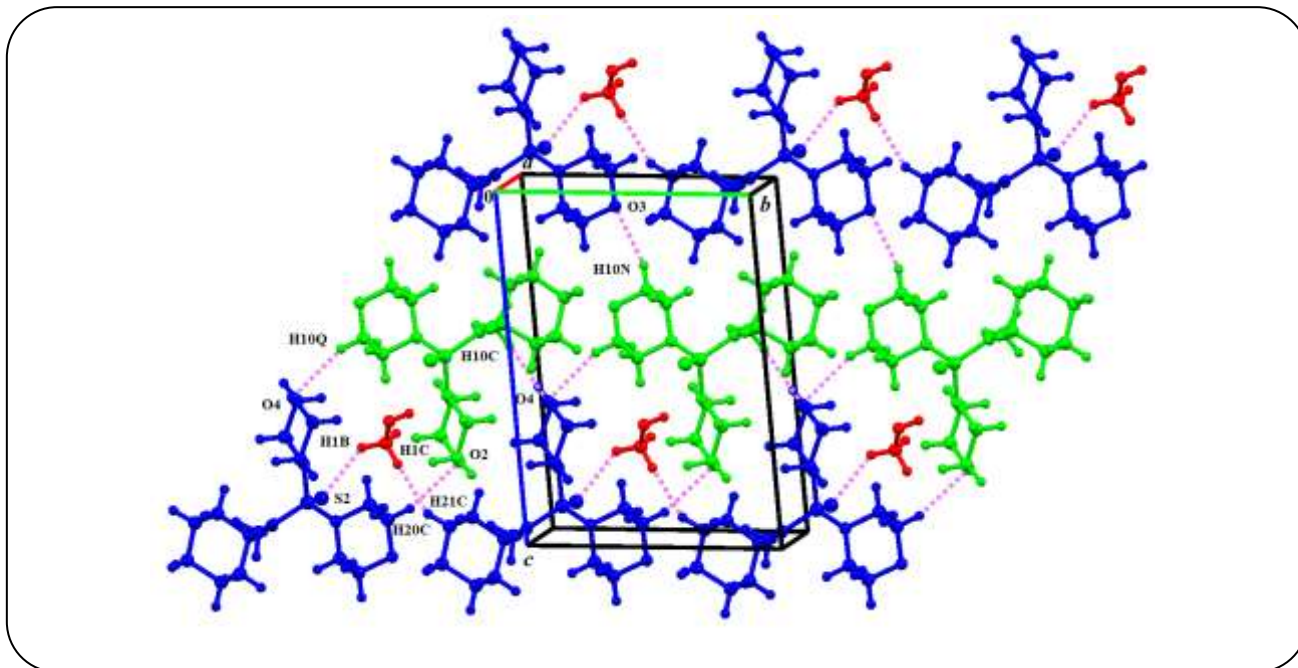
مولکول الف			
P1-S1	۱,۹۴۸۶ (۱۹)	P1-N2	۱,۶۵۵ (۵)
P1-N1	۱,۶۷۳ (۵)	P1-N3	۱,۶۷۰ (۵)
N1-P1-N2	۱۰۳,۵ (۳)	N1-P1-S1	۱۱۶,۲ (۲)
N1-P1-N3	۱۰۰,۹ (۲)	N2-P1-S1	۱۱۲,۴۳ (۱۸)
N2-P1-N3	۱۱۳,۴ (۳)	N3-P1-S1	۱۰۹,۹۵ (۱۸)
C1-N1-C4	۱۱۰,۳ (۵)	C9-N2-C10	۱۱۶,۷ (۵)
C1-N1-P1	۱۱۷,۰ (۴)	C10-N2-P1	۱۲۲,۶ (۴)
C4-N1-P1	۱۱۷,۷ (۴)	C9-N2-P1	۱۱۹,۳ (۴)
C8-N3-C5	۱۰۸,۰ (۵)	C5-N3-P1	۱۲۱,۸ (۴)
C8-N3-P1	۱۱۹,۵ (۴)		
مولکول ب			
P2-S2	۱,۹۵۳۹ (۱۹)	P2-N5	۱,۶۴۳(۵)
P2-N4	۱,۶۵۵(۵)	P2-N6	۱,۶۶۹ (۵)
N4-P2-N5	۱۰۳,۷ (۳)	N4-P2-S2	۱۱۶,۱ (۲)
N4-P2-N6	۱۰۰,۴ (۲)	N5-P2-S2	۱۱۱,۸۱ (۱۸)
N5-P2-N6	۱۱۳,۰ (۳)	N6-P2-S2	۱۱۱,۱۹ (۱۹)
C19-N4-C16	۱۰۸,۶ (۵)	C24-N5-C25	۱۱۶,۳ (۵)
C19-N4-P2	۱۱۶,۸ (۴)	C24-N5-P2	۱۱۹,۸ (۴)
C16-N4-P2	۱۱۸,۰ (۴)	C25-N5-P2	۱۲۲,۷ (۴)
C23-N6-C20	۱۱۱,۹ (۵)	C20-N6-P2	۱۱۶,۴ (۴)
C23-N6-P2	۱۲۲,۷ (۴)		

نقشه سطح هیرشفلد مولکول الف

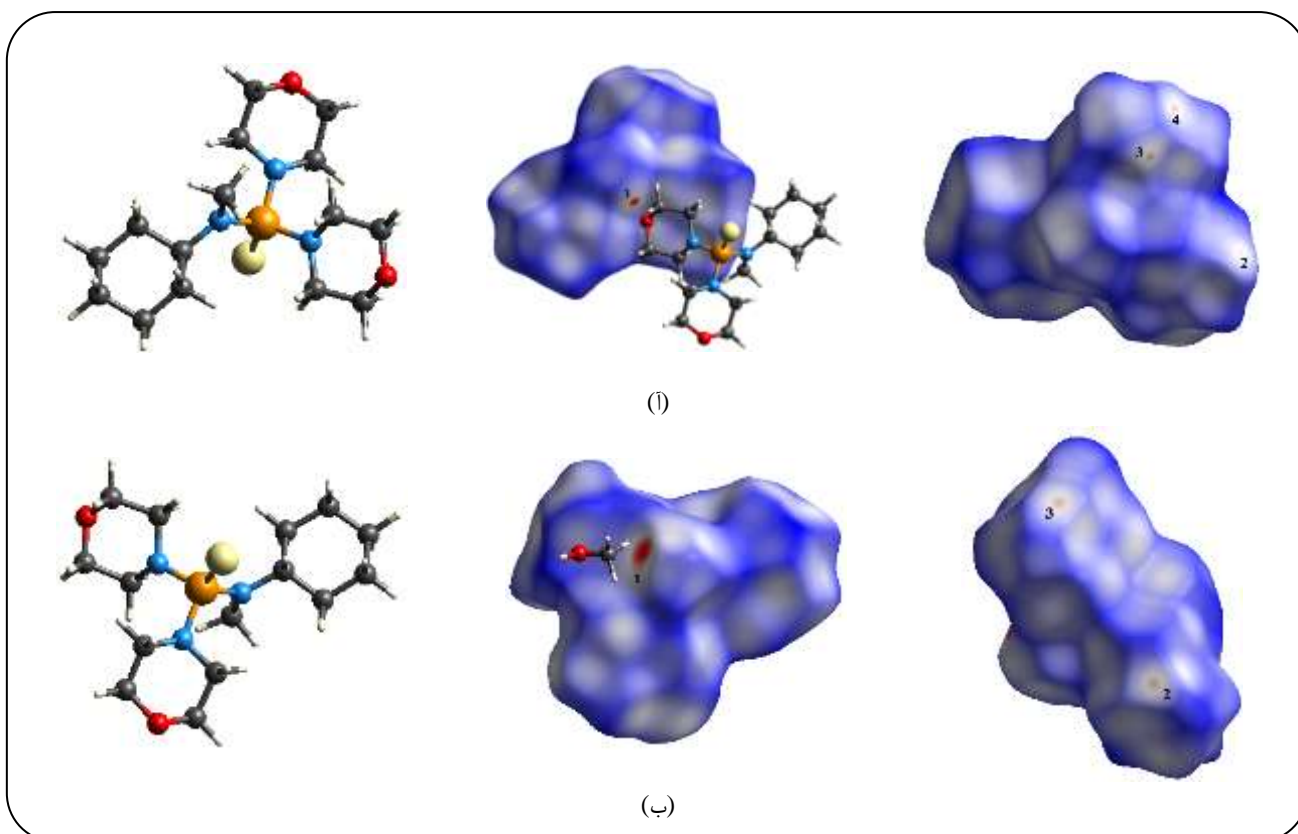
برهم کنش $C-H \cdots O$ ($H10C \cdots O4$) به وسیله ناحیه قرمز روی سطوح هیرشفلد از دیگر برهم کنش‌های بین مولکولی جدا و برجسته شده است که نشان می‌دهد این برهم کنش، شاخص‌ترین برهم کنش بین دو مولکول الف و ب می‌باشد و مولکول الف به عنوان دهنده نقش ایفا می‌کند (برچسب ۱، شکل ۵ - آ - وسط). ناحیه‌های قرمز روشن نشان داده شده با برچسب‌های ۲، ۳ و ۴ مربوط به برهم کنش‌های $C-H \cdots O$ ($H10N \cdots O3$)، $H20C \cdots O2$ و $H10Q \cdots O4$ هستند (شکل ۵ - آ - راست).

نقشه سطح هیرشفلد مولکول ب

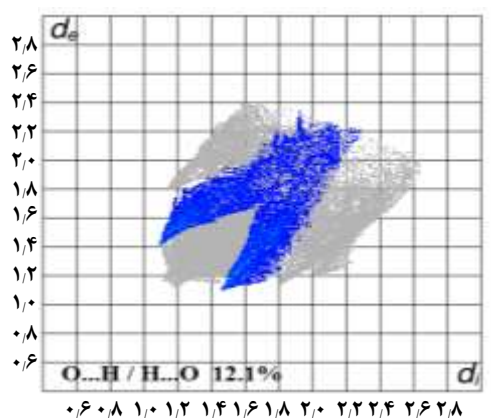
در نقشه این مولکول برهم کنش $C-H \cdots S$ ($H1B \cdots S2$) بین این مولکول با حلال متانول ناحیه قرمز تیره با برچسب ۱ را ایجاد می‌کند (شکل ۵ - ب - وسط) و شاخص‌ترین برهم کنش است که بین حلال متانول و مولکول فسفروتیونیک‌تری‌آمید ب وجود دارد. ناحیه‌های قرمز نشان داده شده با برچسب‌های ۲ و ۳ مربوط به برهم کنش‌های $C-H \cdots O$ ($H10N \cdots O3$) بین دو مولکول الف و ب و $C-H \cdots H$ ($H1C \cdots H21C$) بین مولکول ب و حلال متانول است که در شکل ۵ - ب - سمت راست دیده می‌شود.



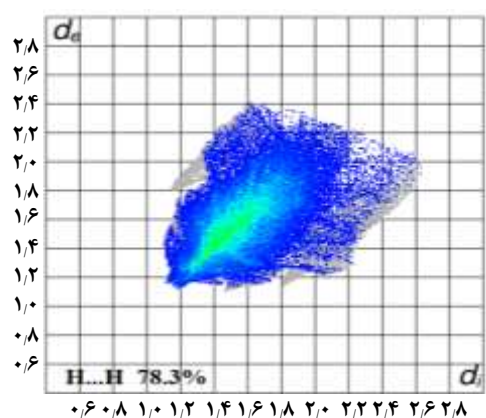
شکل ۴- شمایی از انباشتگی بلوری نشان دهنده برهم کنش های $C-H \cdots O$ ، $C-H \cdots S$ و $C-H \cdots H$ ، مولکول های مستقل تقارنی با رنگ های متفاوت مشخص شده اند.



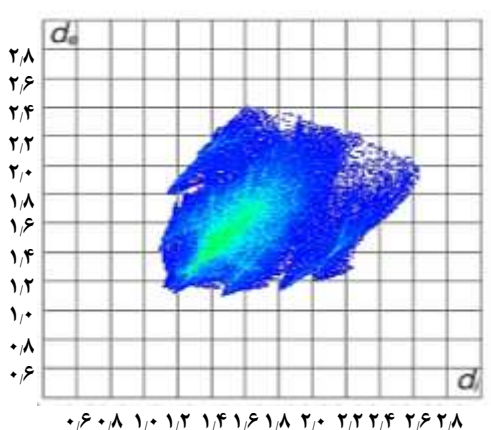
شکل ۵- سطح های هیرشفلد ایجاد شده با فاصله d_{norm} برای هر یک از مولکول های الف و ب، نشان داده شده در دو جهت گوناگون. نمایش هر مولکول به صورت میله و گلوله در سمت چپ سطح هیرشفلد ارائه شده است.



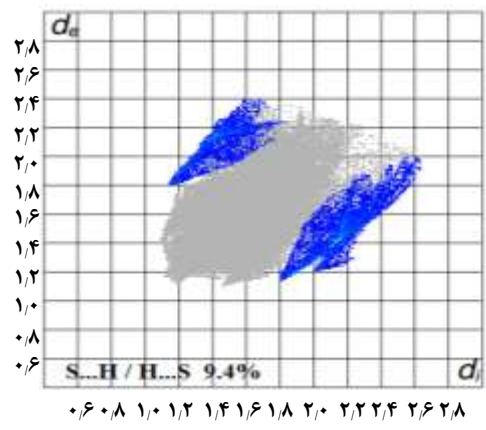
(ب)



(الف)



(ت)



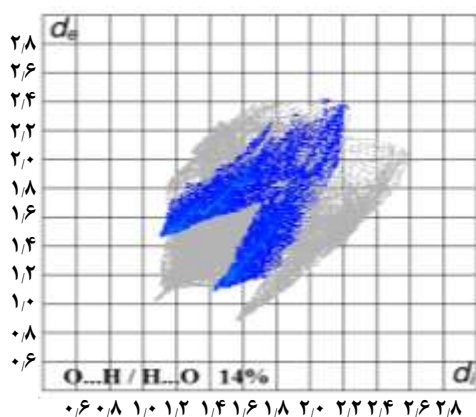
(پ)

شکل ۶ - نمودار اثر انگشت مولکول الف: (الف) برهم کنش $H...H$ ، (ب) برهم کنش $H...O / O...H$ ، (پ) برهم کنش $H...S / S...H$ و (ت) کل برهم کنش‌ها.

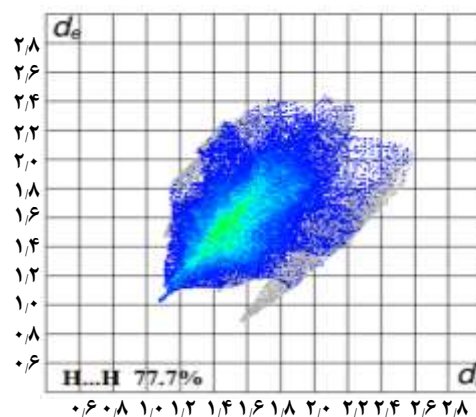
نمودار اثر انگشت دوبعدی

فاصله‌های d_e و d_i در یک نمایش دوبعدی نمودارهای اثر انگشت (به دست آمده از سطح هیرشفلد) را ایجاد می‌کنند. این نمودارها اطلاعات ساختار بلوری و برهم کنش‌های بین مولکولی ترکیب را در یک نمایش دوبعدی خلاصه می‌کنند و سهم هر یک از برهم کنش‌های متفاوت (نسبت به کل برهم کنش‌های بین مولکولی) را مشخص می‌کنند (به صورت درصد). در نمودارهای اثر انگشت، فرکانس کم‌تر حضور یک برهم کنش در یک نقطه روی سطح هیرشفلد با رنگ آبی و فرکانس تکرار بیش‌تر با رنگ سبز تا قرمز مشخص می‌شوند [۱۷]. از تجزیه و تحلیل این نوع

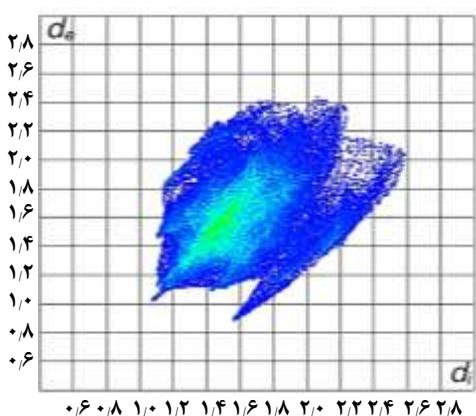
نمودارهای اثر انگشت، تشخیص توزیع سهم هر یک از انواع برهم کنش‌ها در بین کل برهم کنش‌های بین مولکولی امکان پذیر می‌شود. شکل‌های ۶ و ۷ نمودارهای اثر انگشت دوبعدی به ترتیب برای مولکول‌های الف و ب را نشان می‌دهد. در نمودارهای اثر انگشت مولکول‌های الف و ب برهم کنش‌های $H...H$ ، $H...O / O...H$ و $H...S / S...H$ به ترتیب برای مولکول الف سهم‌های ۷۸٫۳٪، ۱۲٫۱٪ و ۹٫۴٪ (شکل ۶، آ تا پ) و برای مولکول ب سهم‌های ۷۷٫۷٪، ۱۴٫۰٪ و ۸٫۳٪ را نشان می‌دهد (شکل ۷، آ تا پ). بررسی و تجزیه و تحلیل این نمودارها نشان می‌دهد که در هر دو مولکول برهم کنش‌های $H...H$ بیش‌ترین سهم را



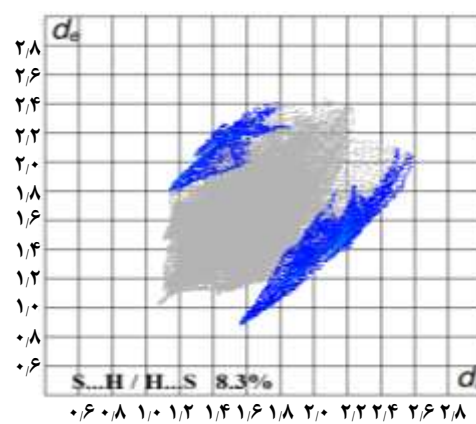
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

شکل ۷ - نمودار اثر انگشت مولکول ب: (آ) برهم کنش $H\cdots H$ ، (ب) برهم کنش $H\cdots O / O\cdots H$ ، (پ) برهم کنش $H\cdots S / S\cdots H$ و (ت) کل برهم کنش‌ها.

بررسی طیف جرمی

اساس این طیف بینی یونیزه شدن ترکیب‌های شیمیایی و تولید قطعه‌های مولکولی باردار و سپس آشکارسازی آن‌ها بر پایه نسبت جرم به بار m/z می باشد. طیف جرمی فراوانی نسبی این قطعه‌ها را نشان می‌دهد. به این ترتیب، با توجه به چگونگی شکسته شدن مولکول و فراوانی طبیعی ایزوتوپی عناصر، می‌توان قطعه‌های به دست آمده از شکسته شدن و نوآرایی‌های انجام شده را مطالعه نمود [۱۸]. در طیف جرم این ترکیب، یون مولکولی در $m/z = 347$ که مربوط به رادیکال - کاتیون $[C_{15}H_{30}N_3O_2PS]^+$ است، ظاهر می‌شود. پیک پایه در $m/z = 31$ مربوط به قطعه

نسبت به دیگر برهم کنش‌ها دارند. جفت شاخک^(۱)های نامتقارن قابل دیدن در نمودارهای اثر انگشت مربوط به برهم کنش‌های $S\cdots H$ هستند که نشان‌دهنده برهم کنش‌های نامتقارن در سطح مولکول‌های الف و ب است. همچنین شاخک‌ها در مولکول ب نامتقارن‌تر از مولکول الف است که به حضور برهم کنش مولکول ب با حلال متانول و نبود چنین برهم کنشی برای مولکول الف ارتباط دارد. شاخک سمت راست در مولکول ب در $d_i + d_e \approx 2.5$ آنگسترم بلندترین شاخک است. همچنین جفت شاخک‌های کوتاه با کمی عدم تقارن (نه کامل متقارن) در نمودار اثر انگشت مربوط به برهم کنش‌های $H\cdots O$ است.

(۱) Spike

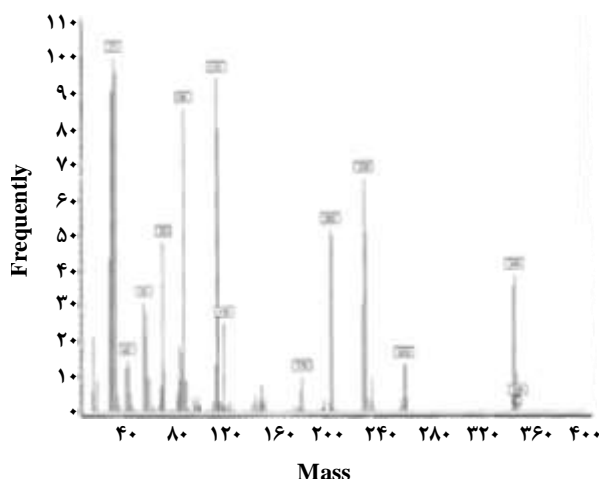
طیف بینی جرمی و نیز بلورنگاری با پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برهم کنش‌های بین مولکولی در شبکه بلوری ترکیب به کمک تجزیه و تحلیل سطوح هیرشفلد و نمودارهای اثر انگشت دوبعدی مطالعه شد. در این ساختار سه جزء متفاوت از نظر تقارنی وجود دارد که منجر به این می‌شود هر جزء محیط مولکولی متفاوتی داشته باشد. این سه جزء شامل دو مولکول مستقل از نظر تقارنی فسفروتیوئیک‌تری‌آمید و یک مولکول متانول است و حضور آن‌ها باعث ایجاد نمودارهای اثر انگشت دوبعدی نامتقارن می‌شود. نبود تقارن در جفت شاخک‌های نامتقارن در نمودارهای اثر انگشت برای برهم کنش‌های S...H نمود بیش‌تری دارد که به علت برهم کنش یکی از مولکول‌های فسفروتیوئیک‌تری‌آمید با حلال متانول و نبود چنین برهم کنشی در مولکول دیگر است. در هر دو مولکول برهم کنش‌های H...H بیش‌ترین سهم را نسبت به دیگر برهم کنش‌ها دارند.

قدردانی

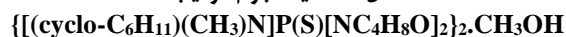
از دانشگاه فردوسی مشهد به خاطر پشتیبانی مالی و آزمایشگاهی از این پژوهش (طرح با کد ۳/۳۳۵۴۸) و همچنین از دانشگاه نیژنی ناوگورود روسیه به دلیل بررسی آنالیزهای طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته و بلورنگاری اشعه ایکس تشکر و قدردانی می‌شود.

We thank the University of Nizhni Novgorod of Russia for analysis of Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (NMR) and X-ray crystallography.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۱۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱/۲۱



شکل ۸ - طیف جرم ترکیب:



$[\text{CH}_3\text{O}]^+$ به دست آمده از حلال تبلور در ساختار است. در مرحله‌های شکسته شدن دو نوع پیوند P-N مربوط به استخلاف‌های متفاوت در دو مسیر جداگانه شکسته می‌شود. مسیر اول قطعه کاتیونی با $m/z = 112$ با فرمول تجربی $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}]^+$ و شدت ۹۵٪ را ایجاد می‌کند. همچنین علامت واقع در $m/z = 235$ با شدت ۱٪ به قطعه $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}]^+$ تخصیص داده می‌شود. مسیر دوم علامت واقع در $m/z = 86$ با شدت ۸۵٪ مربوط به قطعه $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$ را ایجاد می‌کند و نیز علامت با $m/z = 261$ با شدت ۴٪ نسبت به پیک پایه به قطعه $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$ اختصاص داده می‌شود. طیف جرم این ترکیب در شکل ۸ نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

یک ترکیب فسفروتیوئیک‌تری‌آمید جدید تهیه و با استفاده از طیف سنجی‌های فروسرخ و رزونانس مغناطیسی هسته،

مراجع

- [1] Haiduc I., "Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Phosphorus-Nitrogen Compounds", John Wiley & Sons (2006).
- [2] Hansch C., Leo A., Hoekman D., "Exploring QSAR: Hydrophobic, Electronic and Steric Constants", American Chemical Society, Washington, DC. Chapters 1-7, (1995).
- [3] Goldberg A.M., Frazier J.M., "Alternatives to Animals in Toxicity Testing, Scientific American, 261: 24-30 (1989).

- [4] Mallender W.D., Szegletes T., Rosenberry T.L., [Acetylthiocholine Binds to Asp74 at the Peripheral Site of Human Acetylcholinesterase as the First Step in the Catalytic Pathway](#), *Biochemistry*, 39: 7753–7763 (2000).
- [5] Baldwin A., Huang Z., Jounaidi Y., Waxman D.J., [Identification of Novel Enzyme-Prodrug Combinations for Use in Cytochrome P450-Based Gene Therapy for Cancer](#), *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 409: 197–206 (2003).
- [6] Pang Y.P., Kollmeyer T.M., Hong F., Lee J.C., Hammond P.I., Haugabouk S.P., Brimijoin S., [Rational Design of Alkylene-Linked Bis-Pyridiniumaloximes as Improved Acetylcholinesterase Reactivators](#), *Chemistry & Biology*, 10: 491–502 (2003).
- [7] Spackman M.A., Byrom P.G., [A Novel Definition of a Molecule in a Crystal](#), *Chem. Phys. Lett.*, 267: 215–220 (1997).
- [8] Tarahhomi A., Pourayoubi M., Golen J.A., Zargaran P., Elahi B., Rheingold A.L., Leyva Ramírez M.A., Mancilla Percino T., [Hirshfeld Surface Analysis of New Phosphoramidates](#), *Acta Cryst. B*, 69: 260–270 (2013).
- [9] Alamdar A.H., Pourayoubi M., Saneei A., Dušek M., Kučeraková M., Henriques M.S., [Hirshfeld Surface Analysis of Two New Phosphorothioic Triamide Structures](#), *Acta Cryst C*, 71: 824–833 (2015).
- [10] Pourayoubi M., Shoghpour Bayraq S., Tarahhomi A., Nečas M., Fejfarová K., Dušek M., [Hirshfeld Surface Analysis of New Organotin\(IV\)-Phosphoramidate Complexes](#), *J. Organomet. Chem.*, 751: 508–518 (2014).
- [11] Wolff S.K., Grimwood D.J., McKinnon J.J., Turner M.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. “Crystal Explorer” Version 3.1, University of Western Australia: Perth, (2013).
- [12] Sheldrick G.M., [Crystal Structure Refinement with SHELXL](#), *Acta Cryst. C*, 71: 3–8 (2015).
- [13] Pourayoubi M., Abrishami M., Eigner V., Nečas M., Dušek M., Delavar M., [Two New Thiophosphoramidate Structures: N,N',N''-Tricyclohexylphosphorothioic Triamide and O,O'-Diethyl \(2-phenylhydrazin-1-yl\)thiophosphonate](#), *Acta Cryst. C*, 70: 1147–1152 (2014).
- [14] McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A., [Towards Quantitative Analysis of Intermolecular Interactions with Hirshfeld Surfaces](#), *Chem. Commun.*, 3814–3816 (2007).
- [15] Spackman M.A., Jayatilaka D., [Hirshfeld Surface Analysis](#), *Cryst. Eng. Comm.*, 11: 19–32 (2009).
- [16] Spackman M.A., McKinnon J.J., [Fingerprinting Intermolecular Interactions in Molecular Crystals](#), *Cryst. Eng. Comm.*, 4: 378–392 (2002).
- [17] McKinnon J.J., Spackman M.A., Mitchell A.S., [Novel Tools for Visualizing and Exploring Intermolecular Interactions in Molecular Crystals](#), *Acta Cryst. B*, 6: 627–668 (2004).
- [18] Duffield A.M., DeMartino G., Djerassi C., [Mass Spectrometry in Structural and Stereochemical Problems. CCXXXVII—Electron-impact-induced Hydrogen Losses and Migrations in Some Aromatic Amides](#), *Org. Mass. Spect.*, 9: 137–147 (1974).