

آنالیز سطح هیرشفلد و بررسی ساختار بلوری یک ترکیب جدید فسفریک تری آمید: (4-CH₃-



علی ضرونی، آناهید صانعی و مهرداد پورایوبی*

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

چکیده

در این پژوهش، N-(بیس (مورفولینو-۴-ایل) فسفریل)-۴-متیل بنزآمید تهیه و ساختار بلوری آن با استفاده از روش کریستالوگرافی پرتو ایکس در دمای ۲۹۳ کلوین مطالعه شد. این ترکیب در گروه فضایی مونوکلینیک $P2_1/n$ متبلور شده و واحد بی تقارن آن شامل یک مولکول مستقل است. پارامترهای بلوری عبارتند از $a = 10.6377(5) \text{ \AA}$ ، $b = 9.3419(5) \text{ \AA}$ ، $c = 18.3116(7) \text{ \AA}$ و $\beta = 99.555(3)^\circ$ با $Z = 4$. واحد NH جهت گیری sp- نسبت به گروه P(O) اتخاذ می کند و مولکول ها به صورت دیمرهای دارای مرکز تقارنی از طریق دو پیوند هیدروژنی مشابه NH...OP با تشکیل یک موتیف حلقوی پیوند هیدروژنی $R_2^2(8)$ تجمع یافته اند. تماس های C—H...O، H...H، و H... π در ساختار فرامولکولی سه بعدی مشاهده شدند. برای ارائه تصویری جامع از تعامل های بین مولکولی از آنالیز سطح های هیرشفلد استفاده شد.

کلیدواژه ها: فسفرآمید، ساختار بلوری، پیوند هیدروژنی، سطح هیرشفلد

Hirshfeld Surface Analysis and Crystal Structure Investigation of a New Phosphoric Triamide: (4-CH₃-C₆H₄C(O)NH)(OC₄H₈N)₂P(O)

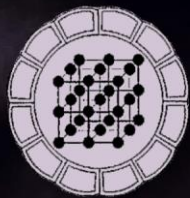
Ali, Zarouni; Anahid, Saneei; Mehrdad, Pourayoubi*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
pourayoubi@um.ac.ir

Abstract

In this study, N-(bis(morpholino-4-yl)phosphoryl)-4-methylbenzamide was synthesized, and studied by X-ray crystallography at 293 K. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ and the asymmetric unit contains one molecule. The crystal parameters are $a = 10.6377(5) \text{ \AA}$, $b = 9.3419(5) \text{ \AA}$, $c = 18.3116(7) \text{ \AA}$, and $\beta = 99.555(3)^\circ$ with $Z = 4$. The NH unit adopts a sp- orientation with respect to the P(O) group, and molecules are assembled as centrosymmetric dimers through two equal NH...OP hydrogen bonds, forming an $R_2^2(8)$ hydrogen-bond ring motif. The C—H...O, H...H, and H... π contacts are observed in the three-dimensional supramolecular structure. To illustrate a comprehensive view of the intermolecular interactions, Hirshfeld surface analysis was employed.

Keywords: Phosphoramidate, Crystal structure, Hydrogen bonding, Hirshfeld surface



۱- مقدمه

پیوندهای هیدروژنی به دلیل استحکام و جهت‌گیری مشخص نه تنها پایداری ساختارهای بلوری را تقویت می‌کنند بلکه عناصر طراحی و سازمان‌دهی بسیار موثری در مهندسی بلور محسوب می‌شوند [۱-۳]. فسفریک تری‌آمیدها با بهره‌گیری از قابلیت ایجاد این پیوندها، تاثیر زیادی بر عملکرد و پایداری ساختارهای فرامولکولی دارند و در طیف وسیعی از کاربردها از جمله در شناسایی آنیون‌ها و تشکیل ساختارهای پیچیده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴،۵].

تحلیل سطح هیرشفلد، امکان بررسی دقیق برهمکنش‌های بین‌مولکولی را فراتر از تحلیل‌های سنتی مبتنی بر فاصله‌های دهنده-گیرنده فراهم می‌کند. این روش با ارائه‌ی تصویری گرافیکی از تمامی تماس‌های بین مولکولی، به درک بهتر نقش برهمکنش‌های ضعیف در پایداری ساختارهای بلوری کمک می‌کند [۶،۷]. مطالعه‌های پیشین نشان داده‌اند که اثر تجمعی این برهمکنش‌های ضعیف، نظیر پیوندهای هیدروژنی غیر کلاسیک، نیروهای واندروالسی و برهم‌کنش‌های $\pi \cdots \pi$ ، می‌تواند به اندازه‌ی پیوندهای هیدروژنی قوی در تثبیت بلور مؤثر باشد [۸،۹].

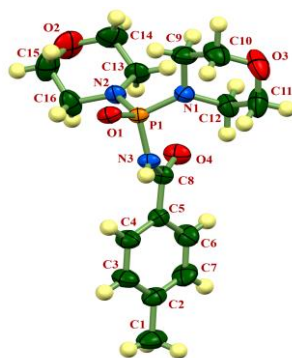
در کار حاضر، یک ترکیب نوین از خانواده فسفریک تری‌آمید (شکل ۱) تهیه و با استفاده از بلورشناسی پرتو ایکس شناسایی شد. برهمکنش‌های موجود در ساختار این ترکیب با استفاده از تجزیه و تحلیل سطح هیرشفلد بررسی شد و تاثیر گروه‌های عاملی مختلف بر پایداری ساختاری و انباشتگی فرامولکولی مورد ارزیابی قرار گرفت.

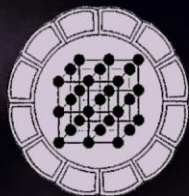
۲- مواد و روش‌ها

تمامی مواد مورد استفاده در این پژوهش از خلوص تجزیه‌ای بالا برخوردار بودند. ساختار بلوری ترکیب هدف با بهره‌گیری از پراش پرتو ایکس و تابش $K\alpha$ مولیبدن در دمای ۲۹۳ کلوین تعیین شد و با استفاده از برنامه SHELXT حل گردید [۱۰،۱۱]. این ترکیب، مشابه سایر اعضای هم‌خانواده خود که در مطالعات پیشین گزارش شده‌اند، سنتز شد [۱۲]. بلورهای مناسب برای تحلیل ساختاری از طریق تبخیر تدریجی محلول کلروفرم و π -هپتان با نسبت حجمی ۱:۵ حاصل گردیدند.

۳- بحث

داده‌های بلوری نشان می‌دهد که N-(بیس(مورفولینو-۴-یل)فسفریل)-۴-متیل بنزآمید در گروه فضایی مونوکلینیک $P2_1/n$ متبلور شده و دارای یک مولکول در واحد بی تقارن است. مدل بیضوی دمایی این ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است. دیگر اطلاعات مرتبط با ساختار بلوری شامل برخی از طول پیوندها، زاویه‌های پیوندی و همچنین پیوندهای هیدروژنی در قسمت‌های بعدی مورد بحث قرار گرفته‌اند.

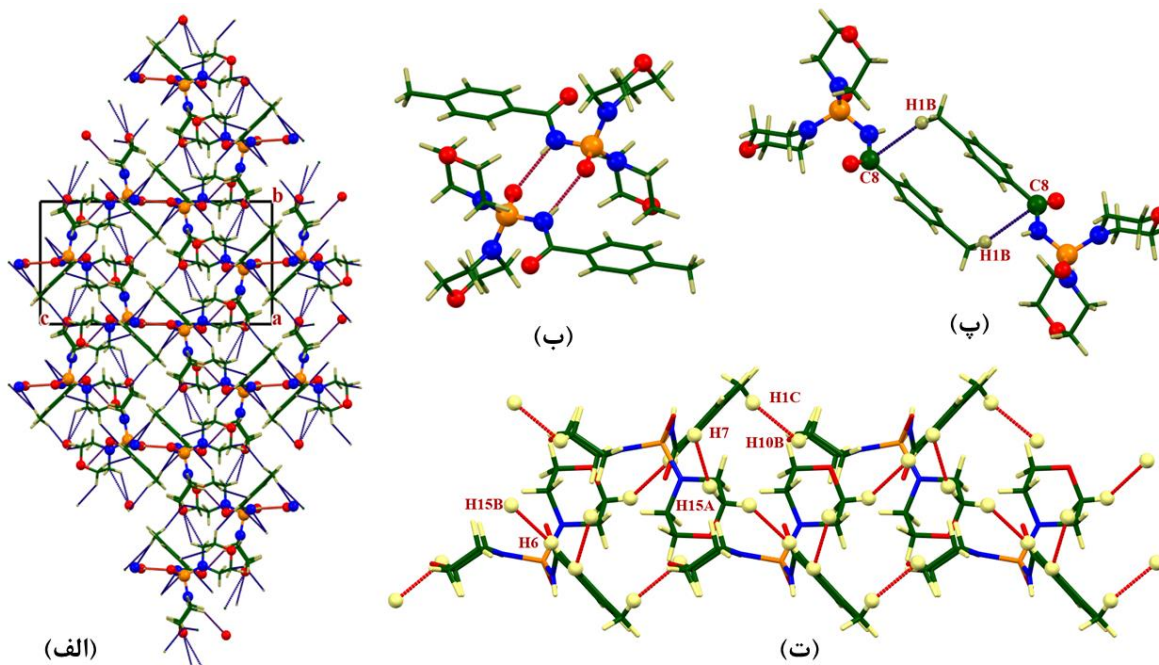




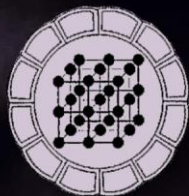
شکل ۱ شمایی از ساختار $(4-CH_3-C_6H_4C(O)NH)(OC_4H_9N)_2P(O)$ به صورت بیضوی‌های دمايي با احتمال ۵۰٪.

در این ترکیب، طول پیوند فسفر-اکسیژن ($1.4760(16) \text{ \AA}$) بلندتر از طول پیوند دوگانه نرمال $P(O)$ ($1.45 \text{ \AA}$) و طول پیوند فسفر-نیتروژن‌ها کوتاه‌تر از پیوند ساده فسفر-نیتروژن ($1.77 \text{ \AA}$) است؛ کاهش طول پیوند فسفر-نیتروژن مرتبط با یک اثر الکترواستاتیکی (پیوند قطبی) است که با پیوند سیگمای فسفر-نیتروژن همپوشانی دارد. اثرهای الکترونی القا شده توسط گروه کربونیل و به تبعیت از آن، تغییر در توزیع الکترون‌ها باعث افزایش طول پیوند $P1-N3$ نسبت به دو پیوند فسفر-نیتروژن دیگر شده است. اتم فسفر دارای پیکربندی چهاروجهی انحراف یافته است و زاویه‌های پیرامون اتم فسفر به این صورت است که بیشینه زاویه‌ها برابر با $113/95(10)^\circ$ ($O1-P1-N1$) و کمینه زاویه‌ها برابر با $107/24(10)^\circ$ ($N1-P1-N2$) می‌باشد.

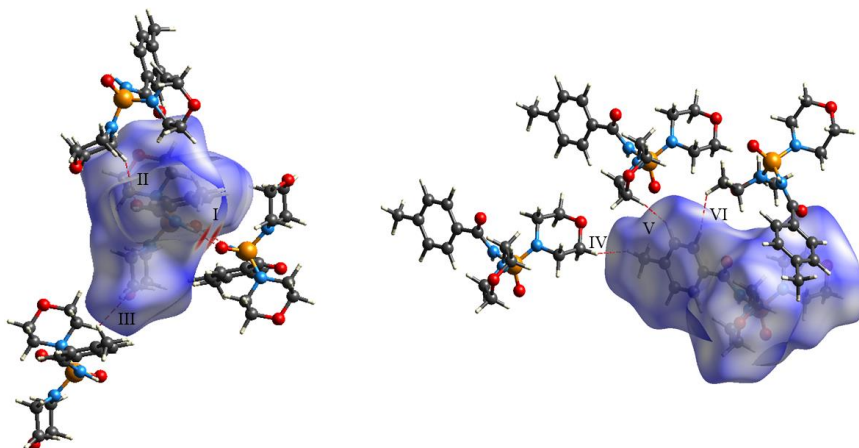
در ترکیب مورد نظر مولکول‌ها با برهمکنش‌های بین مولکولی مختلف به یکدیگر متصل شده و یک شبکه بلوری سه بعدی را تشکیل می‌دهند (شکل ۲، قسمت الف). در قطعه $C(O)NHP(O)$ ، گروه NH نسبت به گروه فسفریلی یک جهت‌گیری sp (با زاویه پیچشی $22/25^\circ$) و نسبت به گروه کربونیل موقعیت ap (با زاویه پیچشی $163/87^\circ$) را برمی‌گزیند. جهت‌گیری sp زمینه را برای تشکیل یک دایمر با مرکز تقارنی و ایجاد یک موتیف حلقوی پیوند هیدروژنی $R_2^2(8)$ بین دو مولکول مجاور فراهم می‌کند (شکل ۲، قسمت ب). اتم‌های اکسیژن گروه کربونیل و یکی از حلقه‌های مورفولین، پذیرنده پیوندهای هیدروژنی ضعیف از سمت گروه‌های $C-H$ حلقه‌های مجاور می‌باشند و دایمرها را در یک شبکه دو بعدی به هم متصل می‌کنند که به موازات صفحه bc قرار دارد. دو نوع برهمکنش نزدیک دیگر که در شکل ۲ قسمت‌های پ و ت نشان داده شده‌اند به ترتیب مربوط به برخوردهای $H\cdots H$ و $H\cdots\pi$ هستند. یک جفت برهمکنش $H\cdots\pi$ بین اتم‌های $C8$ و $H1B$ (کربن متعلق به گروه کربونیل) تشکیل یک دایمر را سبب شده‌اند و سه برهمکنش متفاوت $H\cdots H$ در موازات محورهای a و b منجر به تشکیل یک صفحه می‌شوند که در قسمت تحلیل سطح هیرشفلد به آن‌ها پرداخته می‌شود.



شکل ۲ نمایش برهمکنش‌های بین مولکولی ترکیب $(4-CH_3-C_6H_4C(O)NH)(OC_4H_9N)_2P(O)$: الف) تمامی برهمکنش‌های بین مولکولی، ب) پیوندهای هیدروژنی کلاسیک، پ) برهمکنش‌های $H\cdots\pi$ و ت) برهمکنش‌های $H\cdots H$.



تحلیل سطح هیرشفلد (HS) که شامل بررسی سطوح سه بعدی و نمودارهای اثر انگشت دوبعدی است، به عنوان یکی از روش های کارآمد برای به دست آوردن اطلاعات دقیق از تعاملات بین مولکولی شناخته می شود. در این مطالعه با بهره گیری از نرم افزار CrystalExplorer نسخه ۲۱/۵، سطوح هیرشفلد بر مبنای پارامتر d_{norm} ایجاد شدند [۱۳]. گفتنی است که نواحی قرمز رنگ در سطح های هیرشفلد نشان می دهد که مجموع دو مقدار d_i و d_e (فاصله اتم داخلی و d_e مربوط به فاصله اتم خارجی تا سطح هیرشفلد تولید شده است) کمتر از شعاع واندروالسی و نواحی سفید و آبی رنگ که با تعامل های ضعیف تر مرتبط هستند به ترتیب برابر و بیشتر از شعاع واندروالسی می باشند. مهم ترین تعاملات بین مولکولی ترکیب تهیه شده که در شکل ۳ سمت چپ با نواحی قرمز مشخص شده اند، دو تعامل یکسان $N-H\cdots O$ با فاصله ی $1/83$ آنگستروم (برچسب I) هستند. همچنین در این شکل، برهمکنش های هیدروژنی غیر کلاسیک $C12-H12B\cdots O4$ و $C16-H16A\cdots O3$ که ضعیف تر از دو تعامل ذکر شده قبلی هستند با برچسب های II و III مشخص شده اند (فاصله $H\cdots O$ برای II $2/54$ و برای III $2/60$ آنگستروم است). برای به تصویر کشیدن تعامل های بین مولکولی $H\cdots H$ که از شاخص ترین برخوردهای این ترکیب هستند سطح هیرشفلد از زاویه ای متفاوت در شکل شماره ۳ سمت راست نشان داده شده است. برچسب IV مربوط به برخورد $H1C\cdots H10B$ با فاصله ی $2/28$ Å، برچسب V مربوط به برخورد $H7\cdots H15A$ با فاصله ی $2/35$ Å و برچسب VI مربوط به برخورد $H6\cdots H15B$ با فاصله ی $2/17$ Å است.



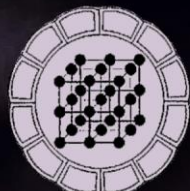
شکل ۳ دو نمای متفاوت از سطح هیرشفلد ترکیب $(4-CH_3-C_6H_4C(O)NH)(OC_4H_8N)_2P(O)$. شکل سمت چپ مربوط به پیوندهای هیدروژنی کلاسیک و غیرکلاسیک و شکل سمت راست مربوط به برهمکنش های $H\cdots H$ می باشد.

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، ترکیب نوین N-(بیس (مورفولینو-۴-یل) فسفریل)-۴-متیل بنزآمید تهیه و ساختار بلوری آن با استفاده از بلورنگاری پرتو ایکس بررسی شد. تحلیل سطح هیرشفلد نشان داد که دو برهمکنش بین مولکولی مشابه $N-H\cdots O$ نسبت به سایر برهمکنش ها قدرت بیشتری دارند. علاوه بر این، برهمکنش های $C-H\cdots O$ ، $H\cdots H$ و $H\cdots \pi$ در کنار پیوندهای هیدروژنی کلاسیک، آرایش سه بعدی ساختار را تقویت می کنند.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت دانشگاه فردوسی مشهد در انجام این پژوهش (طرح تحقیقاتی شماره ۳/۲۸۳۸۶) صمیمانه قدردانی می کنند.



۶- مراجع

1. Vologzhanina, A.V. Intermolecular Interactions in Functional Crystalline Materials: From Data to Knowledge. Crystals (Basel) 2019, 9, 478–486, doi:10.3390/cryst9090478.
2. Nangia, A.K.; Desiraju, G.R. Crystal Engineering: An Outlook for the Future. Angewandte Chemie International Edition 2019, 58, 4100–4107, doi:10.1002/anie.201811313.
3. Desiraju, G.R. Crystal Engineering: A Brief Overview. Journal of Chemical Sciences 2010, 122, 667–675, doi:10.1007/s12039-010-0055-2.
4. Sebghati, M.; Tarahhomi, A.; Bozorgvar, M.S.; Dumitrescu, D.G.; van der Lee, A. Coordination versus Hydrogen Bonds in the Structures of Different Tris(Pyridin-2-Yl)Phosphoric Triamide Derivatives. RSC Advances 2021, 11, 8178–8197, doi:10.1039/D0RA10539B.
5. Kondo, S.I.; Yuki, Y.; Kumagai, H.; Yoshida, Y.; Li, C. Anion Recognition by Phosphoric Triamide-Based Receptors. Bulletin of the Chemical Society of Japan 2024, 97, 79–85, doi:10.1093/BULCSJ/UOAE085.
6. McKinnon, J.J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M.A. Towards Quantitative Analysis of Intermolecular Interactions with Hirshfeld Surfaces. Chemical Communications 2007, 3814–3816, doi:10.1039/b704980c.
7. McKinnon, J.J.; Spackman, M.A.; Mitchell, A.S. Novel Tools for Visualizing and Exploring Intermolecular Interactions in Molecular Crystals. Acta Crystallographica Section B Structural Science 2004, 60, 627–668, doi:10.1107/S0108768104020300.
8. Michalik, S.; Małecki, J.; Młynarczyk, N. Synthesis of $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{O})_2(\mu\text{-O})(3,5\text{-Lut})_4]$ and Investigation of Its Structure via X-Ray and Spectroscopic Measurements and DFT Calculations. Chemical Papers 2014, 68, 689–696, doi:10.2478/s11696-013-0493-7.
9. Tan, S.L.; Jotani, M.M.; Tiekink, E.R.T. Utilizing Hirshfeld Surface Calculations, Non-Covalent Interaction (NCI) Plots and the Calculation of Interaction Energies in the Analysis of Molecular Packing. Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications 2019, 75, 308–318, doi:10.1107/S2056989019001129.
10. Sheldrick, G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry 2015, 71, 3–8, doi:10.1107/S2053229614024218.
11. Sheldrick, G.M. SHELXT – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances 2015, 71, 3–8, doi:10.1107/S2053273314026370.
12. Peyman, N.; Pourayoubi, M.; Mohammadi Gooshki, E.; Nečas, M. Interplay Between Conformation and Hydrogen Bond Pattern: Crystal Structure of N-(2,2-Dichloroacetyl)-N',N''-Dipropylphosphoric Triamide and a Database Survey. Journal of Chemical Crystallography 2024, 54, 242–252, doi:10.1007/s10870-024-01015-4.
13. Spackman, P.R.; Turner, M.J.; McKinnon, J.J.; Wolff, S.K.; Grimwood, D.J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M.A. CrystalExplorer : A Program for Hirshfeld Surface Analysis, Visualization and Quantitative Analysis of Molecular Crystals. Journal of Applied Crystallography 2021, 54, 1006–1011, doi:10.1107/S1600576721002910.