



ساختار بلوری یک ترکیب جدید کاتیون-آنیونی:



مریم دولابی^{۱*}، آزاده نراقی^۱، مهرداد پورایوبی^۱، مارک نکاس^۲

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

^۲ Department of Chemistry, Masaryk University, Kotlarska 2, Brno 61137, Czech Republic

*E-mail address: Maryam.doulabi19@gmail.com

چکیده

ترکیب کاتیون-آنیونی $[\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2][(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{O})]$ در سیستم مونوکلینیک با گروه فضایی $P2_1/n$ و پارامترهای سلول واحد $a = 11.98592(6) \text{ \AA}$ ، $b = 8.77154(4) \text{ \AA}$ ، $c = 17.35156(9) \text{ \AA}$ ، $\beta = 93.4856(5)^\circ$ ، $V = 1820.88(2) \text{ \AA}^3$ و $Z = 4$ متبلور می‌شود. در کریستال، مولکول‌ها در یک آرایش خطی در امتداد محور b از طریق پیوندهای هیدروژنی نسبتاً قوی $\text{N-H}\cdots\text{O}$ مجتمع می‌شوند. ساختار سه بعدی شامل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی $\text{C-H}\cdots\text{O}$ نیز است.

کلیدواژه‌ها: فسفات، پیوند هیدروژنی، ساختار بلوری.

Crystal structure of a new cation-anion compound:



Maryam Doulabi ^{1*}, Azadeh Naraghi ¹, Mehrdad Pourayoubi ¹, Marek Nečas ²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

*E-mail address: Maryam.doulabi19@gmail.com

² Department of Chemistry, Masaryk University, Kotlarska 2, Brno 61137, Czech Republic

Abstract

The cation-anionic compound $[\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2][(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{O})]$ crystallizes in the monoclinic system with $P2_1/n$ space group and unit cell parameters $a = 11.98592(6) \text{ \AA}$, $b = 8.77154(4) \text{ \AA}$, $c = 17.35156(9) \text{ \AA}$, $\beta = 93.4856(5)^\circ$, $V = 1820.88(2) \text{ \AA}^3$ and $Z = 4$. In the crystal, molecules are assembled in a linear arrangement along the b axis through relatively strong $\text{N-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds. The three-dimensional structure also includes intermolecular $\text{C-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds.

Keywords: Phosphate, Hydrogen bond, Crystal structure.

۱- مقدمه

پیوندهای هیدروژنی تقویت‌شده با بار، در برخی از ترکیبات کاتیون-آنیون که شامل آنیون‌های مبتنی بر فسفر-اکسیژن هستند، مشاهده شده‌اند. در این زمینه، مثال‌هایی شامل آنیون‌هایی با اسکلت‌های $(\text{S})(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{O})$ ، $(\text{C})(\text{N})\text{P}(\text{O})(\text{O})$ و $(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{S})(\text{S})$ گزارش شده است [۱-۴]. در این مقاله، ساختار بلوری ترکیب



مورد بحث قرار گرفته است. بررسی شده و پیوندهای هیدروژنی $N-H\cdots O$ و $C-H\cdots O$ در بسته‌بندی بلوری آن

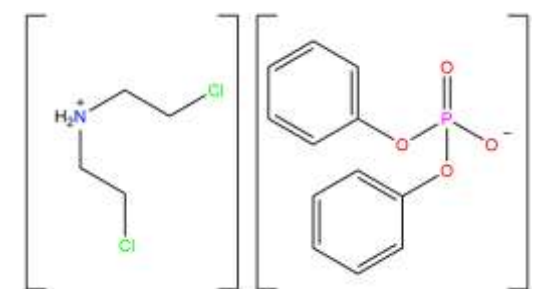
۲- مواد و روش‌ها

به محلولی از دی فنیل کلرو فسفات در کلروفرم خشک، محلولی شامل بیس (۲-کلرو اتیل) آمین هیدروکلرید و تری اتیل آمین در همان حلال در دمای صفر درجه با نسبت مولی ۱:۱:۲ اضافه و هم‌زده شد. پس از گذشت ۴ ساعت محتویات واکنش به یک بشر منتقل شد و در دمای محیط قرار داده شد تا در زمان چند روز حلال واکنش تبخیر شود. جامد به دست آمده با آب مقطر شسته شد و پس از خشک شدن، در مخلوط کلروفرم و n -هپتان (به نسبت ۴ به ۱ حجمی-حجمی) برای تبلور گذاشته شد.

1H NMR (300.81 MHz, DMSO- d_6 , 295.3 K, TMS): δ = 3.30 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 3.87 (t, J = 6.3 Hz, 4H), 7.03 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.17 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.28 (m, 4H), 9.51 (s, 2H). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (121.78 MHz, DMSO- d_6 , 295.5 K): δ = -11.64 (s).

۳- بحث

ترکیب $[NH_2(CH_2CH_2Cl)_2][(C_6H_5O)_2P(O)(O)]$ در سیستم بلوری مونوکلینیک با گروه فضایی $P2_1/n$ و پارامترهای سلول واحد a = ۱۱/۹۸۵۹۲ (۶) Å، b = ۸/۷۷۱۵۴ (۴) Å، c = ۱۷/۳۵۱۵۶ (۹) Å، β = ۹۳/۴۸۵۶ (۵)°، V = ۱۸۲۰/۸۸ (۲) Å³ و Z = ۴ متبلور شد. ابعاد بلور ۰/۲۰×۰/۱۵×۰/۱۵ می‌باشد. مقدار R نهایی برای ۳۳۴۰ بازتاب ۰/۰۲۸ است ($I > 2\sigma(I)$). ساختار شیمیایی در شکل ۱ و ساختار به صورت بیضوی‌های دمای در شکل ۲ نشان داده شده است.



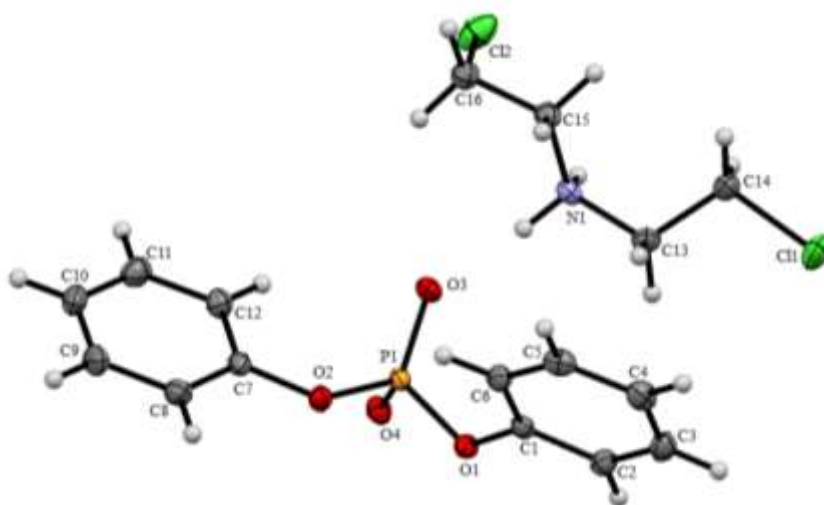
شکل ۱ ساختار شیمیایی $[NH_2(CH_2CH_2Cl)_2][(C_6H_5O)_2P(O)(O)]$

واحد بی‌تقارن این ترکیب از یک کاتیون $[NH_2(CH_2CH_2Cl)_2]^+$ و یک آنیون $[(C_6H_5O)_2P(O)(O)]^-$ تشکیل شده است. اتم فسفر دارای هندسه چهاروجهی است. در آنیون، طول پیوند فسفر-اکسیژن در قطعه فسفواستری برای P1-O2 و P1-O1 به ترتیب برابر ۱/۶۰۱۶ (۱۰) Å و ۱/۶۱۸۶ (۹) Å و در قطعه $[P(O)(O)]^-$ برای P1-O3 و P1-O4 برابر ۱/۴۸۵۸ (۱۰) Å و ۱/۴۸۵۸ (۱۰) Å می‌باشد. زوایای پیوند O-P-O در بازه ۹۷/۸۷ (۵)° تا ۱۱۹/۴۱ (۶)° است و اتم فسفر یک هندسه چهاروجهی انحراف‌یافته را به خود می‌گیرد. مهم‌ترین برهمکنش‌های بین مولکولی این ترکیب، پیوندهای هیدروژنی $N-H\cdots O$ و $C-H\cdots O$ است. مولکول‌ها از طریق پیوند هیدروژنی نسبتاً قوی $N-H\cdots O$ در آرایشی یک بعدی در راستای محور b به یکدیگر متصل می‌شوند. این برهمکنش‌ها شامل N1-H1A $\cdots$ O4 و N1-H1B $\cdots$ O3 می‌باشد که بین کاتیون و آنیون دیده می‌شوند. با در نظر

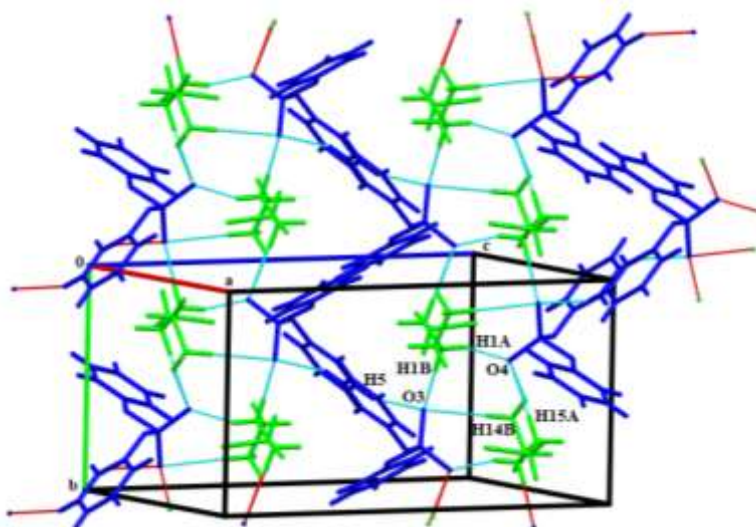


گرفتن پیوندهیدروژنی C-H...O الگوی تجمع مولکول‌ها در دو بعد و در راستای صفحه *bc* می‌باشد. سه پیوند هیدروژنی C14-H14A...O4، H14A...O4، C15-H15A...O4 و C14-H14B...O3 بین آنیون و کاتیون و یک پیوند C5-H5...O3، برهمکنش بین آنیون و آنیون می‌باشد.

صورت‌بندی حلقه‌های فنیل بر اساس زوایای پیچشی C-O-P-O در نظر گرفته شد و دو گروه فنیل صورت‌بندی‌های +sc-sc و +sp+ap با در نظر گرفتن زوایای پیچشی C1-O1-P1-O3/C1-O1-P1-O4 ($156/88^\circ$ و $24/59^\circ$) و C7-O2-P1-O4 ($70/22^\circ$ و $62/32^\circ$) نشان می‌دهند. بخش کاتیونی صورت‌بندی -ap-sc-ap-sc بر اساس زوایای پیچشی Cl1-C14-C13-N1/C14-C13-N1-C15/C13-N1-C15-C16/N1-C15-C16-Cl2 ($173/54^\circ$ ، $65/39^\circ$ ، $175/43^\circ$) و $66/46^\circ$ دارد.



شکل ۲ واحد بی‌تقارن با شماره‌گذاری و بیضوی‌های گرمایی (احتمال ۵۰٪) برای اتم‌های غیر H نشان داده شده است.



شکل ۳. شمایی از آرایش کاتیون‌ها و آنیون‌ها در ساختار. پیوندهای هیدروژنی N-H...O و C-H...O با خط چین نشان داده شده است. آنیون با رنگ آبی و کاتیون با رنگ سبز مشخص شده است.



۴- نتیجه گیری

نمک $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{O}))][\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]$ در گروه فضایی $P2_1/n$ دارد و کاتیون ها و آنیون ها از طریق پیوندهای هیدروژنی $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ نسبتاً قوی در آرایشی یک بعدی متصل می شوند.

۵- تقدیر و تشکر

تشکر و سپاس از دانشگاه فردوسی مشهد به دلیل حمایت از طرح پژوهشی شماره ۳/۶۱۰۵۳.

۶- مراجع

1. Xu, H. J., Tan, Q. Y., & Pang, Y. J., 2009. (2, 4-Dihydroxybenzylidene) dimethylammonium dichlorophosphate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 65, 353–353.
2. Krzyżanowska, B., Stec, W. J., Wiczorek, M. W. & Błaszczuk, J., 1994. Synthesis and assignment of absolute configuration of enantiomeric dicyclohexylammonium 2-oxo-2-thioxo-1,3,2-oxathiaphospholanes. *Heteroatom Chemistry*, 5, 533–539.
3. Sabbaghi, F., Pourayoubi, M., Dušek, M., Eigner, V., Bayat, S., Damodaran, K., Nečas, M., Kučeráková, M., 2016. Analysis of P–O–C, P–S–C and P–O–P angles: a database survey completed with four new X-ray crystal structures. *Structural Chemistry*, 27, 1831–1844.
4. Hamzehee, F., Pourayoubi, M., Nečas, M. & Choquesillo-Lazarte, D., 2017. Extensive analysis of $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonding in four classes of phosphorus compounds: a combined experimental and database study. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 73, 287–297.