

# شیمی کئوردیناسیون، ویژگی‌های طیفی و ساختاری کمپلکس‌های جیوه (+۲) با یک ایلید نوین فسفر و تأیید محل اتصال ایلید به فلز با روش‌های محاسباتی

علیرضا دادرسی\*<sup>+</sup>، شهلا ابراهیم نژاد، مهسا پور میرزا  
گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، صندوق پستی ۵۷۱۵۳-۱۶۵ ارومیه، ایران

علی رضانی

گروه شیمی، واحد زنجان، دانشگاه آزاد اسلامی، صندوق پستی ۴۹۱۹۵-۴۶۷ زنجان، ایران

علی سلدوزی

گروه فیزیک، واحد ارومیه، دانشگاه آزاد اسلامی، ارومیه، ایران

**چکیده:** از واکنش ۲- برم-۱- (۳- نیترو فنیل) اتان-۱- ان با تری پاراتولیل فسفان در حلال استن، ایلید ۱- (۳- نیترو فنیل) -۲- (تری پاراتولیل-۲- فسفان ایلید) اتان-۱- اون (NTPPY) (۱) با راندمان ۷۹٪ به دست آمد. سپس از واکنش ایلید نامبرده با هالیدهای جیوه (+۲) به نسبت ۱:۱ در حضور حلال متانول خشک، کمپلکس‌های دو هسته ای  $[HgX_2(ptoly)_3PCHCOC_6H_4NO_2]_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) تهیه شدند. ترکیب‌های تهیه شده به کمک روش‌های طیف سنجی  $IR$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  NMR، همچنین ایلید (۱) با مطالعه‌های کریستالوگرافی و روش‌های محاسباتی در سطح نظری ( $DFT/6-31G^*$ ) مورد بررسی بیش‌تر قرار گرفت.

**واژه‌های کلیدی:** شیمی کئوردیناسیون؛ کمپلکس‌های ایلید فسفر؛ کمپلکس‌های دو هسته ای جیوه (+۲)؛ تری پاراتولیل فسفان؛ کمپلکس‌های فلزهای واسطه.

**KEYWORDS:** Coordination chemistry; Phosphorus ylide complexes; Hg (II) binuclear complexes; Tri-p-tolylphosphane; Transition metal complexes.

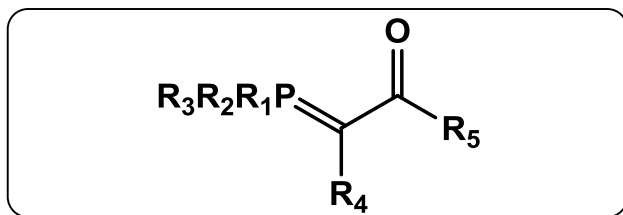
## مقدمه

صنعتی حضور دارند [۱-۵] در ایلیدها کربانیون به‌طور مستقیم به یک هترو اتم دارای بار مثبت، متصل می‌شود. اگر از فسفر به عنوان هترو اتم در ساختار ایلید استفاده شود، ایلید فسفر به دست خواهد آمد که استفاده

در تهیه‌ی ترکیب‌های شیمیایی، تهیه‌ی ایلیدها از اهمیت بسیار ویژه‌ای برخوردار است، چون این ترکیب‌ها به عنوان یک رکن اصلی و اساسی در ساختار ترکیب‌های بسیاری با ویژگی‌های زیستی، دارویی و

\*E-mail: dadrassi@yahoo.com

\*عهدہ دار مکاتبات



شکل ۱- ساختار کلی ایلید فسفر

به جیوه خنثی و فرار را کاتالیز می کنند و جیوه ی خنثی به سادگی از سلول تبخیر می شود [۲۶]. نمونه دیگر برای نشان دادن اهمیت کتوردیناسیون لیگندها در اطراف جیوه ی (+۲)، پژوهشی است که نشان می دهد، اتصال جیوه ی (+۲) به پروتئین Tn 501 MerR در یک کتوردیناسیون خاص باعث ایجاد اختلاف بسیار زیاد بین باکتری های گرم مثبت و گرم منفی باسیلوس MerR می شود در صورتی که به طور طبیعی این دو نوع باکتری بسیار به هم شبیه هستند و به سختی از هم قابل تشخیص هستند [۲۷]. در این کار سنتز و شناسایی کمپلکس های جیوه ی (+۲) با ایلید جدید ۱- (۳- نیترو فنیل) -۲- (تری پارا تولیل) -۳- فسفان ایلیدن) اتان ۱- اون (NTPPY) (۱) انجام شده است و با محاسبات تئوری، سایت های فعال ایلید، جهت پیوند با فلز نیز تعیین شد. همچنین با توجه به این که برای لیگندها و کمپلکس های فلزی آن ها فعالیت های زیستی گسترده ای وسیعی گزارش شده است [۲۸، ۲۹، ۳۰]، ترکیب های ارایه شده در این مقاله هم می توانند زمینه ای برای پژوهش های همانند باشند.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی و دستگاههای به کار برده شده

مواد و حلال های مورد استفاده از شرکت های معتبر خریداری و بدون نیاز به خالص سازی بیش تر مورد استفاده قرار گرفتند. همه ی طیف های IR به صورت قرص KBr توسط اسپکتروفتومتر Nexus FT-IR 670 ثبت شدند. طیف های  $^1\text{H}$ ،  $^{13}\text{C}$ ،  $^{31}\text{P}$  NMR در حلال های  $\text{CDCl}_3$ ،  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  یا  $\text{DMSO}-d_6$  و استفاده از تترا متیل سیلان (TMS) و اسید فسفریک ۸۵٪ به عنوان شاهد، توسط دستگاه Bruker 400 MHz ثبت شدند. نقاط ذوب در لوله های موئین سرباز با دستگاه Barnsted electro thermal اندازه گیری شدند.

#### روش تهیه ی ایلید ۱- (۳- نیترو فنیل) -۲- (تری پارا تولیل) -۳-

##### فسفان ایلیدن) اتان ۱- اون (1):

یک و نیم میلی مول (۰/۳۶۶ گرم) ۲- برم - ۱- (۳- نیترو فنیل) اتان ۱- اون در ۱۷ میلی لیتر استن حل شد. سپس

از گروه کربونیل در مجاورت کربن متیلن به علت تشکیل شکل های رزونانسی، باعث پایداری بیش تر ایلید می شود. ایلیدهای فسفر افزون بر این که در سنتز ترکیب های دارای کاربردهای زیستی، دارویی و صنعتی اهمیت روز افزون دارند [۱۳-۶]، به علت استعداد کتوردینه شدن به فلزها هم از سوی اکسیژن گروه کربونیل و هم از سوی کربن متیلن در شیمی آلی فلزی به عنوان لیگندهای دو دندانه دارای نقش بسیار مهم و برجسته ای هستند و هر ساله مقاله های بسیار زیادی از سنتز کمپلکس های ایلیدهای فسفر با فلزهای واسطه منتشر می شوند [۱۹-۱۴]. این کمپلکس ها صرف نظر از داشتن برخی ویژگی های کاتالستی، زیستی و دارویی [۲۰، ۱۳، ۱۲]، بیش تر به خاطر جنبه های نظری و محض و به ویژه امکان مطالعه متن ها روی رقابت پیوند یافتن اکسیژن سخت و یا کربن نرم جهت کتوردیناسیون به مراکز فلزی سخت و نرم و حواسط اهمیت چشمگیر پیدا می کنند. مطالعه مدون این کمپلکس ها از این جهت اهمیت دارد که در ساختار این ترکیبات امکان تغییر دلخواه گروه های  $\text{R}_1$  تا  $\text{R}_5$  وجود دارد (شکل ۱) - [۲۱].

در این مقاله روش تهیه ی یک ایلید جدید فسفر و کمپلکس های آن با جیوه ی (+۲) ارایه می شود. با توجه به این که جیوه ی (+۲) یک اسید لوئیس نرم است اتصال آن به ایلید فسفر از طرف نرم یعنی از سمت کربن متیلن صورت می گیرد که روش های محاسباتی نیز آن را تأیید می کنند. ولی جیوه از فلزهای گروه دهم عنصرهای واسطه است. که به علت داشتن اربیتال های eg پر بسیار فعال بوده و در واکنش های تشکیل کمپلکس های آلی فلزی با ایلیدها به ویژه ایلید فسفر به خوبی جواب می دهد [۲۴-۲۲] و با ساختارهای زیستی نیز بسیار فعالانه وارد واکنش شده و باعث ایجاد مسمومیت حاد در آن ها می شود. متیل جیوه یک عامل آلوده کننده محیط زیست و به شدت خطرناک است، چون این ترکیب به طور طبیعی چربی دوست بوده و تمایل بسیار بالایی برای انباشته شدن در بافت های زنده در زنجیره ی غذایی دارد. متاسفانه گسستن اتصال Hg-C در نمک های آلی جیوه بس دشوار است. ولی برخی باکتری ها روشی برای سم زدایی جیوه دارند و با فرایندهای آنزیمی باعث گسست پیوند Hg-C می شوند. به نظر می رسد که مشکل گسست پیوند Hg-C به کتوردیناسیون فلز با یک لیگند دهنده ی قوی بستگی دارد، طوری که با افزایش تعداد کتوردیناسیون های اطراف یون جیوه گسست پیوند Hg-C آغاز می شود. سایت فعال آنزیم مانند یک لیگند چنددندانه قوی به یون جیوه کتوردینه شده و باعث قطعی شدن پیوند Hg-C می شود، تجمع بار منفی روی کربن سبب حمله ی عامل الکترون گاتیو به آن و گسست پیوند Hg-C می شود [۲۵] و نیز فرایندهای آنزیمی، واکنش کاهش جیوه ی (+۲)

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400/13 MHz, 23 °C),  $\delta_H$ : 2/34 (s, 9H, CH<sub>3</sub>); 4/41 (br, 1H, CH); 7/22-8/69 (m, 16H, 4ph). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100/62 MHz, 23 °C),  $\delta_C$ : 21/6 (CH<sub>3</sub>); 53/13 (d, <sup>1</sup>J<sub>p-c</sub> = 111/99 Hz, CH); 121/96 (NO<sub>2</sub>ph (o)); 123/29 (d, <sup>1</sup>J<sub>p-c</sub> = 92/97 Hz, pph<sub>3</sub> (i)); 128/67 (NO<sub>2</sub>ph (o')); 129/76 (d, <sup>3</sup>J<sub>p-c</sub> = 12/68 Hz, pph<sub>3</sub> (m)); 132/05 (NO<sub>2</sub>ph (m)); 133/09 (d, <sup>2</sup>J<sub>p-c</sub> = 10/67 Hz, pph<sub>3</sub> (o)); 142/84 (NO<sub>2</sub>ph (p)); 143/39 (d, <sup>4</sup>J<sub>p-c</sub> = 15/50 Hz, pph<sub>3</sub> (p)); 145/03 (d, <sup>3</sup>J<sub>p-c</sub> = 16/80 Hz, NO<sub>2</sub>ph (i)); 147/93 (NO<sub>2</sub>ph (m)); 181/09 (CO). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 161/98 MHz, 23 °C),  $\delta_P$ : 15/76 (P).

#### کمپلکس ۲ [(p-tolyl)<sub>3</sub>PCHCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>.HgCl<sub>2</sub>]: (۲)

Yield: 266 mg, 0/25 mmol, (72%); yellow solid; mp 180-182 °C. IR,  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 1646 (CO), 803 (P<sup>+</sup>- C<sup>-</sup>) <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400/13 MHz, 23 °C),  $\delta_H$ : 2/41 (s, 18H, CH<sub>3</sub>); 5/59 (d, 2H, J<sub>p-H</sub> = 4/00 Hz, CH); 7/37- 8.74 (m, 32H, 8ph). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75/46 MHz, 23 °C),  $\delta_C$ : 21/70 (CH<sub>3</sub>); 64/64 (CH); 119/37 (d, <sup>1</sup>J<sub>p-c</sub> = 116/72 Hz, pph<sub>3</sub> (i)); 123/02 (NO<sub>2</sub>ph (o)); 126/67 (NO<sub>2</sub>ph (o')); 129/17 (d, <sup>3</sup>J<sub>p-c</sub> = 12/45 Hz, pph<sub>3</sub> (m)); 130/58 (d, <sup>3</sup>J<sub>p-c</sub> = 13/06 Hz, NO<sub>2</sub>ph (i)); 132/49 (NO<sub>2</sub>-ph (m)); 133/61 (d, <sup>2</sup>J<sub>p-c</sub> = 10/64 Hz, pph<sub>3</sub> (o)); 135/84 (pph<sub>3</sub> (p)); 144/86 (NO<sub>2</sub>ph (m)); 148/10 (NO<sub>2</sub>ph (p)); 190/11 (CO). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 161/98 MHz, 23 °C),  $\delta_P$ : 27/53 (P).

#### کمپلکس ۳ [(p-tolyl)<sub>3</sub>PCHCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>.HgBr<sub>2</sub>]: (۳)

Yield: 306 mg, 0/25 mmol, (74%); yellow solid; mp 188-190 °C. IR,  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 1644 (CO), 803 (P<sup>+</sup>- C<sup>-</sup>) <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400/13 MHz, 23 °C),  $\delta_H$ : 2/38 (s, 18H, CH<sub>3</sub>); 5/61 (s, 2H, CH); 7/29-8/68 (m, 32H, 8ph). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100/62 MHz, 23 °C),  $\delta_C$ : 21/79 (CH<sub>3</sub>); 58/63 (CH); 128/70 (d, <sup>1</sup>J<sub>p-c</sub> = 84/12 Hz, pph<sub>3</sub> (i)); 129/24 (NO<sub>2</sub>ph (o)); 130/42 (d, <sup>3</sup>J<sub>p-c</sub> = 4/73 Hz, pph<sub>3</sub> (m)); 130/62 (NO<sub>2</sub>ph (o')); 131/84 (NO<sub>2</sub>ph (m)); 132/12 (d, <sup>2</sup>J<sub>p-c</sub> = 10/26 Hz, pph<sub>3</sub> (o)); 132/80 (NO<sub>2</sub>ph (p)); 133/47 (d, <sup>3</sup>J<sub>p-c</sub> = 10/67 Hz, NO<sub>2</sub>ph (i)); 134/00 (NO<sub>2</sub>ph (m)); 134/25 (pph<sub>3</sub> (p)); 199/08 (CO). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 161/98 MHz, 23 °C),  $\delta_P$ : 29/5 (P).

#### کمپلکس ۴ [(p-tolyl)<sub>3</sub>PCHCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>.HgI<sub>2</sub>]: (۴)

Yield: 332 mg, 0/25 mmol, (72%); dark yellow solid; mp 160-163 °C. IR,  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 1635 (CO), 802 (P<sup>+</sup>- C<sup>-</sup>) <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400/13 MHz, 23 °C),  $\delta_H$ : 2/35 (s, 18H, CH<sub>3</sub>); 5/57 (d, <sup>1</sup>J<sub>p-H</sub> = 9/20 Hz, 2H, CH); 7/26-8/69 (m, 32H, 8ph). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100/62 MHz, 23 °C),  $\delta_C$ : 31/24 (CH<sub>3</sub>), 59/53 (CH), 191/45 (CO) <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 161/98 MHz, 23 °C),  $\delta_P$ : 29/5 (P).

یک و نیم میلیمول (۰/۴۵۷ گرم) تری پاراتولیل فسفان به محلول افزوده شد (۱:۱) و محلول زرد رنگ به دست آمده به مدت ۴ ساعت هم زده شد و حجم حلال در اثر تبخیر به حدود ۷-۸ میلی لیتر رسید و به طور کامل اشباع شد، سپس ۱۰ میلی لیتر پترلیوم بنزن در دو مرحله (هر بار ۵ میلی لیتر) به آن افزوده شد تا نمک ۱ - (۳- نیترو فنیل) - ۲- (تری پارا تولیل-<sup>۵</sup>- $\lambda$ - فسفانیل) اتان - ۱ - اون برمید به صورت رسوب سفید به دست آمد، که پس از تبخیر حلال‌ها ۱/۵ میلی مول نمک خشک با راندمان ۷۸٪ و جرم مولی ۸۱۴ میلی گرم و نقطه ذوب ۱۶۷-۱۷۰ °C به دست آمد. سپس سود ۵٪ به نمک به دست آمده افزوده و در دمای ۴۰ °C به مدت ۴۸ ساعت هم زده شد. رسوب زرد رنگ به دست آمده صاف و پس از آن که pH آن توسط آب مقطر خنثی شد، خشک و توزین شد. فرآورده ایلید به دست آمده توسط طیف های <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P NMR و IR شناسایی شد. در ضمن با نوبلور کردن رسوب زرد رنگ در اتانول داغ کریستال های شش ضلعی طلائی رنگ برای کریستالوگرافی تهیه شد.

#### سنتز کمپلکس ها

کمپلکس های ۲-۴ با روش عمومی زیر (شماى ۲) تهیه شدند و با استناد به مقاله‌های چاپ شده در مورد کمپلکس های همانند [۳۱ - ۳۳] ما نیز ساختار دو هسته‌ای ترانس مانند، را برای این ترکیب‌ها پیشنهاد می‌کنیم همان‌گونه که در شماى ۲ نشان داده شده است.

#### روش عمومی برای سنتز کمپلکس های ۲-۴

نیم میلی مول از نمک HgX<sub>2</sub> در ۳-۴ میلی لیتر متانول حل شد و سپس نیم میلی مول (۰/۲۳۴ گرم) از ایلید ۱ - (۳- نیترو فنیل) - ۲- (تری پارا تولیل-<sup>۵</sup>- $\lambda$ - فسفان ایلیدن) اتان - ۱ - اون نیز با ۶-۷ میلی لیتر متانول حل شده و محلول زرد رنگ به دست آمده به محلول نمک هالید جیوه افزوده شد (۱:۱)، محلول به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد سپس اجازه داده شد تا حلال آن تبخیر شود و رسوب زرد رنگی به جای ماند که دو سه بار با پترولیوم بنزن شستشو داده شد و خشک شد.

#### داده های طیفی فر آورده ها

۱- (۳- نیترو فنیل) - ۲- (تری پارا تولیل-<sup>۵</sup>- $\lambda$ - فسفان ایلیدن) اتان - ۱ - اون (۱): Yield: 546/39 mg, 1/5 mmol, (79%); yellow solid; mp 198-200 °C. IR,  $\tilde{\nu}$  /cm<sup>-1</sup>: 1583 (CO); 877 (P<sup>+</sup>- C<sup>-</sup>). <sup>1</sup>H

**X-Ray کریستالوگرافی**

ایلید (۱) با  $HgX_2$  ( $X = Cl, Br \text{ or } I$ ) به نسبت (۱:۱) کمپلکس‌های دو هسته‌ای با هالید پل شده ۲-۴ تهیه شدند (شما۱).

**داده‌های طیف سنجی**

ساختار ترکیب‌های تهیه شده با طیف سنجی  $^1H, ^{13}C, ^{31}P$  NMR IR مورد تأیید قرار گرفتند. در طیف IR ایلید (۱)، پیک دیده شده در  $1583 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه کربونیل و پیک  $877 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به اتصال ( $P^+ - C^-$ ) است. در طیف‌های IR کمپلکس‌های ۲، ۳ و ۴ پیک مربوط به گروه کربونیل به ترتیب در  $1646 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1644 \text{ cm}^{-1}$  و  $1635 \text{ cm}^{-1}$  و پیک مربوط به اتصال ( $P^+ - C^-$ ) به ترتیب در  $803 \text{ cm}^{-1}$ ،  $803 \text{ cm}^{-1}$  و  $802 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. که نشان می‌دهد در کمپلکس‌ها، پیک مربوط به گروه کربونیل تقویت و پیک مربوط به اتصال ( $P^+ - C^-$ ) تضعیف شده است و این نشان می‌دهد که اتصال جیوه به ایلید از طریق کربن متین صورت گرفته و با از بین رفتن شکل‌های رزونانسی ایلید، پیوند در گروه کربونیل تقویت و در اتصال ( $P^+ - C^-$ ) تضعیف شده است. در طیف  $^1HNMR$  ایلید (۱)، پیک مربوط به CH در  $4/41 \text{ ppm}$  دیده می‌شود. در حالی که در کمپلکس‌ها ۲، ۳ و ۴ پیک مربوط به CH به ترتیب در  $5/59$ ،  $5/61$  و  $5/57 \text{ ppm}$  دیده می‌شود که نسبت به لیگاند آزاد در میدان پائین‌تری ظاهر شده است. این مطلب نشانگر اتصال ایلید به فلز از طرف کربن متین و کاهش چگالی الکترون روی هیدروژن گروه CH است. در طیف  $^{13}CNMR$  ایلید (۱)، پیک مربوط به CH در  $53/13 \text{ ppm}$  و پیک مربوط به گروه کربونیل در  $181/09 \text{ ppm}$  دیده می‌شود. و برای کمپلکس‌های ۲، ۳ و ۴ به ترتیب پیک مربوط به CH در  $64/64$ ،  $64/63$  و  $58/63 \text{ ppm}$  و پیک مربوط به گروه کربونیل در  $190/11$ ،  $199/08$  و  $191/45 \text{ ppm}$  دیده می‌شود. در توضیح علت این تغییرها باید گفته شود که مورد CH مشابه  $^1HNMR$  است و در مورد گروه کربونیل این‌که با وصل شدن کربن متین به جیوه ی ( $+2$ ) و از بین رفتن شکل‌های رزونانسی ایلید، اتصال دوگانه ی  $C=C$  جای خود را به اتصال دوگانه ی  $C=O$  می‌دهد و از آنجا که اکسیژن الکترون‌گاتر از کربن است، الکترون‌های پیوند پی را بیش‌تر به سمت خود می‌کشد، در نتیجه کربن گروه کربونیل کم‌تر پوشیده است و در میدان‌های پائین‌تر ظاهر می‌شود. در طیف  $^{31}PNMR$  ایلید (۱)، رزونانس فسفر در  $15/76 \text{ ppm}$  دیده می‌شود و برای کمپلکس‌های ۲، ۳ و ۴ به ترتیب در  $27/53$ ،  $29/50$  و  $29/50 \text{ ppm}$  که نسبت به لیگند مربوطه در میدان‌های پائین‌تر صورت گرفته و علت آن همانند مورد  $^1HNMR$  است.

اندازه‌گیری کریستالوگرافی ایلید (۱) روی یک پراش Xcalibur PX  $\kappa$ -geometry automated four-circle graphite-monochromatized  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1/5418 \text{ \AA}$ ) و پرتو Onyx CCD اجرا شد. داده‌های کریستالوگرافی در دمای (۲) ۱۰۰ کلوین با استفاده از خنک‌کننده ی Oxford-Cryosystems به دست آمده است. داده‌ها برای اثرات Lorentz و پلاریزاسیون تصحیح شدند. جمع‌آوری داده‌ها، پالایش سلول، کاهش و تجزیه تحلیل داده‌ها با نرم‌افزار Xcalibur PX CrysAlisCCD و CrysAlisRED انجام شد [۳۴]، ساختار با استفاده از روش مستقیم با برنامه ی SHELXS97 حل شد [۳۵]. و با استفاده از فناوری تمام ماتریکس کم‌ترین مربع‌ها با-SHELXL 2013 و پارامترهای آنیزوتروپی گرمایی<sup>۲</sup> برای اتم‌های غیر هیدروژن پالایش شد [۳۵]. تمام اتم‌های هیدروژن در موقعیت‌های محاسبه شده قرار داده شدند و با استفاده از مدل riding با  $C-H = 0/98 - 0/95 \text{ \AA}$  و با  $U_{eq}(C) = U_{iso}(H)$  برای CH و  $U_{eq}(C) = 1/5$  برای  $CH_3$  پالایش شدند. شکل‌ها با برنامه‌ی Diamond ساخته شدند [۳۶].

**روش‌های محاسباتی**

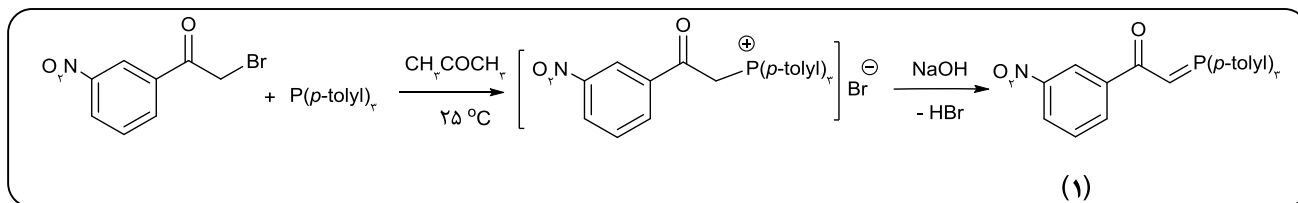
محاسبات تئوری تابعیت دانسیته (DFT) با استفاده از بسته ی برنامه ی GAMESS اجرا شدند [۳۷]. ساختار X-ray ایلید (۱) نقطه‌ی شروع مناسبی برای بررسی‌های هندسی این ترکیب بود. بر اساس ماهیت طیف سنجی X-ray در فرآیند بهینه‌سازی ترجیحا اتم‌های هیدروژن بهینه می‌شوند و بقیه ی اتم‌ها ثابت باقی می‌مانند. به منظور تهیه ی پایدارترین حالت برای همه ی اتم‌ها محاسبه‌ها در سطح نظری  $B3LYP/6-31G^*$  انجام شد [۳۸]. ویژگی‌های الکترونی ساختارهای بهینه شده، با آنالیز اربیتال اتصال طبیعی (NBO) [۳۹]، نیز با متد و مجموعه پایه‌ی همانند بررسی شدند.

**نتیجه‌ها و بحث****سنتزها**

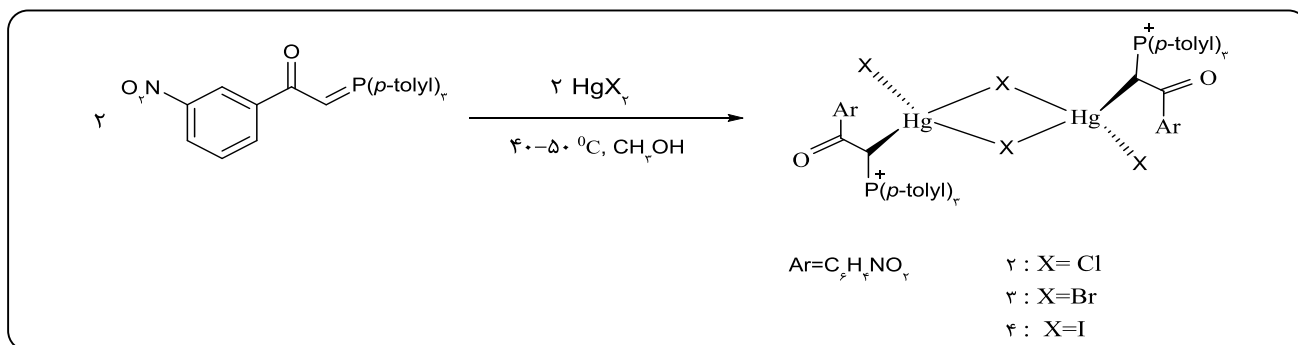
واکنش ۲ - برم - ۱ - (۳- نیترو فنیل) اتان - ۱ - اون با تری پاراتولیل فسفان (۱:۱) در حلال استن و دمای اتاق به مدت ۴ ساعت منجر به تهیه ی نمک سولفونیوم جامد سفید رنگ با راندمان خوب شد، که با افزودن محلول قلیایی NaOH به آن سرانجام HBr حذف و ایلید (۱) به دست آمد (شما۱). از واکنش

(۱) Anisotropic thermal parameters

(۲) full-matrix least-squares



شمای ۱



شمای ۲

در ایلید (۱) با طول این پیوند در ایلیدهای [Ph<sub>3</sub>P=C(H)C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>] (۱۷) (۱/۷۱۹۸ آنگسترم) [۴۰] و [PhPCHPPH<sub>2</sub>=C(H)C(O)CHPh] (۳) (۱/۷۲۲۰ آنگسترم) [۴۱] و [di-tert-butyl-2-(N-2-indolinone-1-yl) 3 (triphenylphosphoranylidene)] [Ph<sub>3</sub>PC(COCH<sub>3</sub>)(COPh)] (۴۲) و [۴۳] (۱/۷۲۶۸ آنگسترم) و [۴۴] (۱/۷۵۱۰ آنگسترم) نشان می‌دهد که ایلید (۱) پایداری خیلی خوبی در بین ایلیدهای فسفر همانند دارد.

#### محاسبه‌های DFT

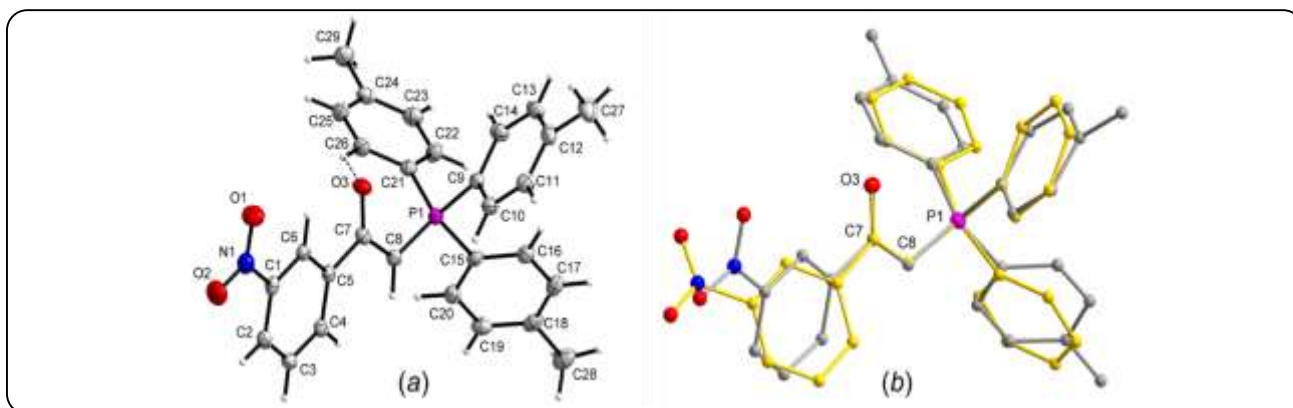
چون که ایلید (۱) ماهیت بلوری دارد و داده‌های پراش پرتو ایکس آن در دسترس است، و با توجه به این که پرتو ایکس نمی‌تواند موقعیت اتم‌های هیدروژن شناسایی کند، همه‌ی اتم‌های غیر هیدروژن در این بررسی منجمد شدند و محاسبه‌های بهینه‌سازی صرفاً به منظور تعیین موقعیت دقیق اتم‌های هیدروژن اجرا شدند. ساختار بهینه‌ی ایلید (۱) با استفاده از سطح نظری B3LYP/6-31G\* در شکل (۴) نشان داده شده است. شایان ذکر است که به دلیل منجمد کردن اتم‌های غیر هیدروژن در این بررسی، طول پیوندهای بهینه با مقدارهای تجربی متناظر برابر هستند. طبق نتیجه‌ها، انرژی کل ایلید (۱) برابر با ۱۷۴۲/۴۱- الکترون ولت و گشتاور دو قطبی آن ۱۱/۴۳ دای است، که به نظر می‌رسد از نظر ترمودینامیکی پایدارترین ساختار باشد شکل (۴).

#### X-Ray کریستالوگرافی

با نوبلور کردن رسوب زرد رنگ ایلید (۱) در حلال اتانول بلورهای طلایی رنگ آن به دست آمد. آنالیز کریستالوگرافی X-ray، ساختار حالت جامد ایلید (۱) را ایجاد کرده است، که سامانه مونوکلینیک را برای آن نشان می‌دهد. (جدول ۱) داده‌های کریستالوگرافی و پالایش اطلاعات این ترکیب را ارائه می‌دهد. ساختارهای مولکولی در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده می‌شوند. طول و زاویه‌های پیوندی مولکول ایلید در جدول ۲ و هندسه‌ی پیوندهای هیدروژنی آن در جدول ۳ ارائه می‌شود. بر اساس داده‌های X-Ray، پیوند P با اتم C8 [۱/۷۲۵۵(۱۶) آنگسترم] قوی‌تر از پیوند آن با C9، C15، C21 می‌باشد که به ترتیب (۱/۸۰۸۵(۱۷)، ۱/۸۰۱۸(۱۷)، ۱/۸۱۰۰(۱۶) آنگسترم) هستند، که این حالت، رزونانس بین پیوندهای P-C8 و C=O را اثبات می‌کند. زوایای پیوندی C-P-C (۱۰۸/۵۰(۷)، ۱۰۵/۵۴(۸)، ۱۱۴/۹۹(۸)، ۱۰۷/۹۱(۸) و (۱۱۴/۰۳(۸) درجه) یک محیط به نسبت متقارن تترانگالی با هیبریداسیون Sp<sup>۳</sup> را در اطراف اتم فسفر نشان می‌دهند.

یک نکته‌ی جالب در مورد این کریستال وجود پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی آن است که باعث ایجاد پایداری بیش‌تر برای ساختار ایلید می‌شوند. همچنین مقایسه‌ی هندسه‌ی ایلید (۱) با ایلید مشابه [(ph)<sub>3</sub>PCHCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>] [۴۰] در شکل (b) ۲ نشان داده می‌شود. مقایسه‌ی طول پیوند P1-C8 [۱/۷۲۵۵(۱۶) آنگسترم]

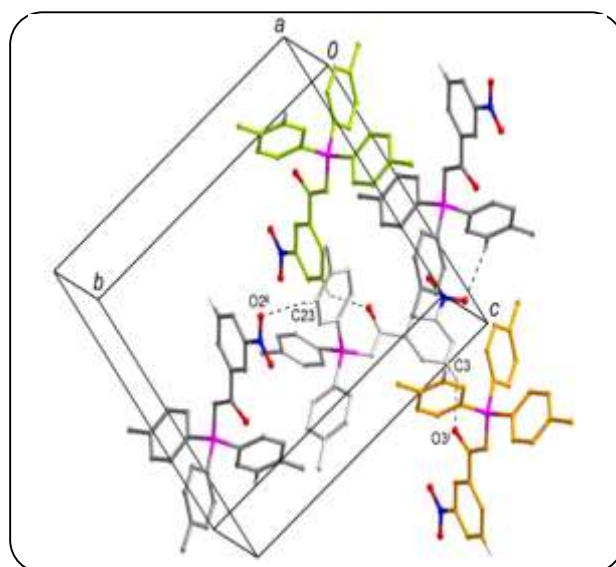
(۱) Debye



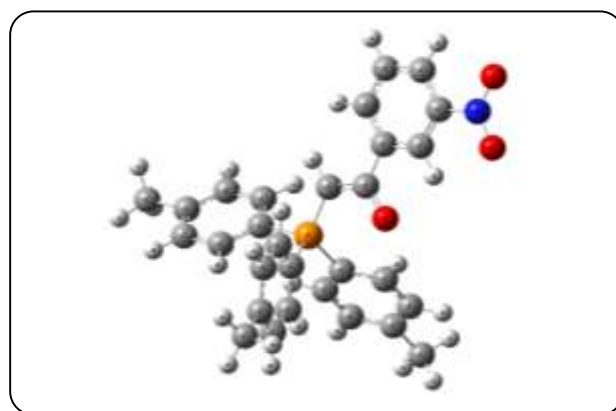
شکل ۲- (a) ساختار X-Ray ایلید (۱) که شمای عددی اتم ها و تقارن مستقل اتصال C—H...O را نشان می دهد. بیضی های جابه جایی (Displacement ellipsoids) در (a) در ۵۰٪ سطح احتمال رسم شده اند. (b) مقایسه ی هندسه ی ایلید (۱) ( خاکستری) با ایلید همانند ( زرد).

جدول ۱- داده های کریستالی ایلید ۱

$C_{29}H_{26}NO_3P$	فرمول شیمیایی
۴۶۷/۴۸	$M_r$
$P2_1/c$ منوکلینیک	سیستم بلوری، گروه فضایی
۱۰۰(۲)	دما (کلوین)
۱۴/۱۸۱(۳), ۱۶/۱۹۷(۴), ۱۰/۶۶۲(۲)	$c, b, a$ (Å)
۹۷/۳۵(۲)	$\beta$ (°)
۲۴۲۸/۸(۹)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
۴	Z
Cu K $\alpha$	نوع پرتو
۱/۲۵	$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )
۰/۲۵ × ۰/۴۵ × ۰/۵۰	اندازه ی بلور (میلی متر)
تجزیه ای	تصحیح جذب
۰/۵۱۲, ۰/۷۶۹	$T_{min}, T_{max}$
۴۷۳۹, ۱۶۶۲۵	تعداد انعکاس های اندازه گیری شده و مستقل
۴۴۵۷	تعداد انعکاس های مشاهده شده [ $I > 2\sigma(I)$ ]
۰/۰۴۰	$R_{int}$
۰/۶۱۹	$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )
۱/۰۵, ۰/۱۴۷, ۰/۰۵۲	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$
۴۷۳۹	تعداد انعکاس ها
۳۱۱	تعداد پارامترها
۰	تعداد محدودیت ها
-۰/۴۲, ۰/۴۴	$\Delta\rho_{min}, \Delta\rho_{max}$ (e Å <sup>-3</sup> )



شکل ۳- آرایش مولکولها در بلور ایلید (۱)، که پیوندهای هیدروژنی با خطهای بریده رسم شده اند. برای وضوح بیشتر اتم های هیدروژن که در پیوند هیدروژنی شرکت نکرده اند حذف شده اند.



شکل ۴- ساختار بهینه ی ایلید (۱)

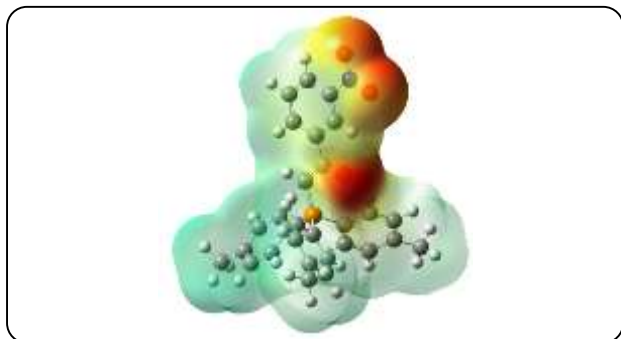
جدول ۲- برخی پارامترهای هندسی ایلید ۱

پیوندها	طول پیوندها	پیوندها	طول پیوندها
P1—C8	۱/۷۲۵۵(۱۶)	N1—O2	۱/۲۳۱(۲)
P1—C9	۱/۸۰۱۸(۱۷)	N1—C1	۱/۴۶۸(۲)
P1—C15	۱/۸۱۰۰(۱۶)	O3—C7	۱/۲۶۰(۲)
P1—C21	۱/۸۰۸۵(۱۷)	C7—C8	۱/۳۹۷(۲)
N1—O1	۱/۲۳۱(۲)		
	زاویه ی پیوندها		زاویه ی پیوندها
C8—P1—C9	۱۱۴/۰۳(۸)	C15—P1—C21	۱۰۵/۰۷(۷)
C8—P1—C15	۱۰۷/۹۱(۸)	O1—N1—O2	۱۲۳/۰۸(۱۵)
C8—P1—C21	۱۱۴/۹۹(۸)	O3—C7—C5	۱۱۷/۲۹(۱۴)
C9—P1—C15	۱۰۵/۵۴(۸)	O3—C7—C8	۱۲۳/۹۷(۱۵)
C9—P1—C21	۱۰۸/۵۰(۷)	P1—C8—C7	۱۱۹/۱۰(۱۲)
C8—P1—C9—C10	۳۱/۱۷(۱۶)	O1—N1—C1—C6	-۱/۴(۲)
C8—P1—C15—C20	۵۲/۶۷(۱۵)	C6—C5—C7—O3	-۸/۶(۲)
C8—P1—C21—C26	۳۰/۱۱(۱۶)	O3—C7—C8—P1	۲/۶(۲)

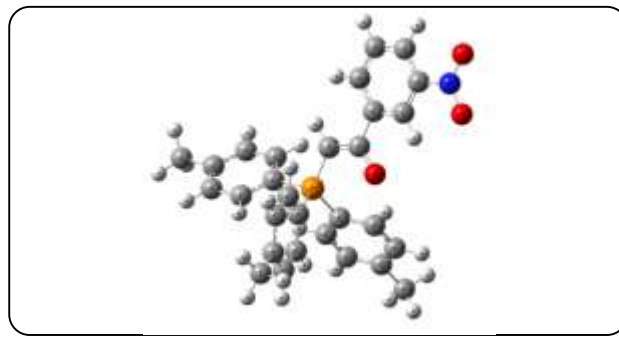
جدول ۳- پیوندهای هیدروژنی در ایلید ۱

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C3—H3...O3 <sup>i</sup>	۰/۹۵	۲/۴۳	۳/۲۱۵(۲)	۱۳۹
C23—H23...O2 <sup>ii</sup>	۰/۹۵	۲/۵۳	۳/۲۱۴(۲)	۱۲۹
C26—H26...O3	۰/۹۵	۲/۳۹	۳/۱۵۷(۲)	۱۳۷

کدهای تقارن: (i)  $x, -y, 1/2, -z$ ; (ii)  $-x+1, -y+1/2, 3/2, -z$



شکل ۵- پتانسیل های الکترواستاتیکی محاسبه شده روی سطوح مولکولی تک مولکول ایلید (۱).



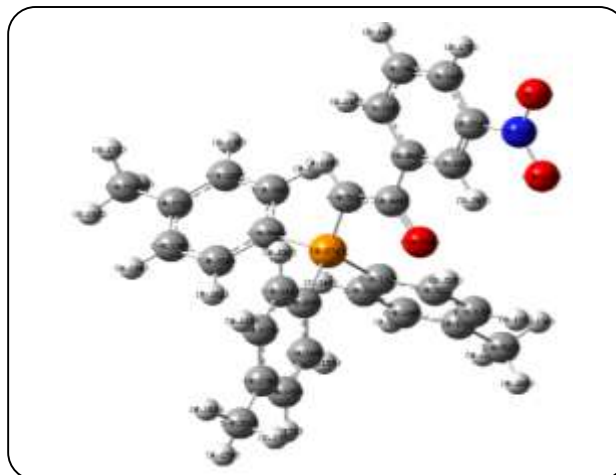
شکل ۴- ساختار بهینه ی ایلید (۱).

کمپلکس‌های جیوه ی (+۲) با ایلید (۱) یافته های این محاسبه‌ها برای تعیین نحوه ی کتوردینه شدن لیگند به فلز می تواند بسیار مفید باشد. سطوح با  $0.004 \text{ electrons/b}^3 \text{ contour}$  دانسیته ی الکترونی تعیین شدند. محدوده ی رنگ ها در واحد اتمی (a.u.): بیش تر از  $0.10$  آبی، بین  $0$  و  $0.10$  سبز، بین  $0$  و  $-0.10$  زرد و منفی تر از  $-0.10$  قرمز. به علاوه چون که توزیع با روی ساختار، نقش مهمی را در ایجاد بر همکنش های بین مولکولی و درون مولکولی بازی می کند،

همچنین تعیین پیکربندی ایلید (۱) با توجه به طرح پتانسیل الکترواستاتیکی مولکولی (MEP) آن اجرا شد، که در شکل ۵ ارایه می شود. همان گونه که در شکل دیده می شود، بار جزئی منفی روی اتم های O و کربن متین، سایت های فعال ایلید برای واکنش با اتم های فلز هستند، که نزدیک شدن ایلید به کره ی کتوردیناسیون فلز از این محل ها امکان پذیر است. نتیجه های به دست آمده با روش های تجربی آنالیز (MEP) را تأیید می کنند. با توجه به نبود کریستالوگرافی برای

### نتیجه گیری

در این پژوهش، ایلید جدید (TNTPPY) (۱) و کمپلکس های آن با جیوه ی (+۲)  $[TNTPPY.HgX_2]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) تهیه شد و شیمی کتوردیناسیون و ویژگی های طیفی آن ها مطالعه شد. بر اساس داده های طیف سنجی و روش های محاسباتی ایلید (۱) در نقش یک لی گند تک دندان از طریق اتم کربن به فلز مرکزی کتوردینه می شود. و با استناد به ساختار کمپلکس های همانند، ما برای کمپلکس های ایلید (۱) با جیوه ی (+۲) ساختار دو هسته ای ترانس مانند، پیشنهاد می شود.



شکل ۶- ساختار بهینه و توزیع بار اتمی ایلید (۱)

### قدردانی

ضمن قدردانی از شورای پژوهشی دانشگاه ارومیه به دلیل حمایت های مالی، از همکاری جناب دکتر Katarzyna Ślepokura و دکتر Tadeusz Lis ازدانشکده ی شیمی دانشگاه Wrocław (Wrocław, 14 Joliot-Curie St., 50-383 لهستان) برای کریستالوگرافی ایلید (۱) کمال سپاس و تشکر را داریم. فایل اطلاعات کریستالوگرافی (CIF) این ترکیب در مرکز داده های کریستالوگرافی کمبریج با CCDC ۱۴۳۷۶۹۲ نگهداری و به عنوان اطلاعات تکمیلی ارائه می شود.

تلاش شده است با استفاده از روش قدرتمند (NBO) مقدارهای کمی بارهای اتمی محاسبه شوند، که نتیجه ها در شکل ۶ نشان داده شده اند. بر اساس نتیجه های به دست آمده بار روی اتم فسفر در حدود ۰/۶۲۴ الکترون (e) است، که نشان می دهد اتم های کربن مجاور، الکترون های فسفر را جذب می کنند. همچنین ذکر این نقطه بسیار مهم است که بار منفی اکسیژن گروه کربونیل (e ۰/۵۹۰-) و بار منفی کربن متین (e ۰/۵۲۳-) از بار منفی اکسیژن های متصل به ازت (e ۰/۳۹۱- و e ۰/۳۷۸-) بیش تر است و این بدان معناست که ایلید (۱) ترجیحاً از طریق اکسیژن گروه کربونیل و یا کربن متین به فلز با بار مثبت وصل خواهد شد. ولی از آنجا که جیوه ی (+۲) یک فلز نرم است از سمت نرم لیگند یعنی کربن به ایلید وصل می شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۱۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۲۹

### مراجع

- [1] Bhatti R. S., Shah S., Suresh., Krishan P., Sandhu J. S., [Recent Pharmacological Developments on Rhodanines and 2,4-Thiazolidinediones](#), *J. Medicinal Chem*, **2013**: 16 pages (2013).
- [2] Sabounchei S. J., Ahmadianpoor M., Yousefi A., Hashemi A., Bayat M., Sedghi A., Akhlaghi B. F., Gable R. W., [New Pd\(II\) Complexes of Sulfur Ylides; Synthesis, X-Ray Characterization, a Theoretical Study and Catalytic Activity Toward The Mizoroki–Heck Reaction](#), *RSC Adv*, **6**: 28308-28315 (2016).
- [۳] ضیایی حلیمه جانی، عظیم؛ آقابزرگ نانو، پریچهر؛ لطفی نوسود، یزدانبخش؛ خلیلی، بهزاد؛ تهیه ۴ - آریلیدین - ۲- آلکلیتیو -4H- تiazول - ۵ - اون ها با استفاده از آمینواسیدهای بر پایه دیوتیوکاربامات و آلدیدها، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۵: ۳۳ تا ۵۵ (۱۳۹۵).



- [4] Heng S., Tieu W., Hautmann S., Kuan K., Pedersen D. S., Pietsch M., Gütschow M., Abell A D, [New Cholesterol Esterase Inhibitors Based on Rhodanine and Thiazolidinedione Scaffolds](#), *J. Bioorg & Med. Chem*, **19**(24): 7453–7463 (2011).
- [5] Arimori S., Matsubara O., Takada M., Shiro M., Shibata N., [Difluoromethanesulfonyl Hypervalent Iodonium Ylide for Electrophilic Difluoromethylthiolation Reactions under Copper Catalysis](#), *J. Royal Society of Chem*, (2016).
- [6] Zhou H., Wang G. X., Zhang W. Z., Lu X. B., [CO<sub>2</sub> Adducts of Phosphorus Ylides: Highly Active Organocatalysts for Carbon Dioxide Transformation](#), *J. ACS Catal*, **5** (11): 6773–6779 (2015).
- [7] Spengler G., Ocssovski I., Tönki ÁS., Saijo R., Watanabe G., Kawase M., Molnár J., [Fluorinated  \$\beta\$ -Diketo Phosphorus Ylides Are Novel Inhibitors of the ABCB1 Efflux Pump of Cancer Cells](#), *J. Anticancer Res*, **35**(11): 5915-9 (2015).
- [8] Kincses A., Szabó ÁM., Saijo R., Watanabe G., Kawase M., Molnár J., Spengler G., [Fluorinated Beta-diketo Phosphorus Ylides Are Novel Efflux Pump Inhibitors in Bacteria](#), *J. Vivo*, **30**(6): 813-817 (2016).
- [9] Kalkeren H. A. V., Blom A. L., Rutjes F. P. J. T., Huijbregts M. A. J., [On The Usefulness of Life Cycle Assessment in Early Chemical Methodology Development: the Case of Organophosphorus-Catalyzed Appel and Wittig Reactions](#), *J. Green Chem*, **15**: 1255 (2013).
- [10] Liu S., Chen W., Luo J., Yu Y., [\[3+3\] Annulation of Allylic Phosphoryl-Stabilized Carbanions / Phosphorus Ylides and Vinyl Azide: A Practice Strategy for Polyfunctionalized Anilines](#), *J. Chem. Commun.*, **50**: 8539-8542 (2014).
- [11] Maigali S.S., Abd-El-Maksoud M. A., El-Hussieny M., Soliman F. M., Abdel-Aziz M.S., Shalaby E. S. M., [Chemistry of Phosphorus Ylides: Part 41 Synthesis of Antimicrobial Agents from the Reaction of Aminoantipyrine, Coumarin- and Quinoline-Carbaldehyde with Phosphacumulene and Phosphaallene Ylides](#), *J. Chem. Research*, **38**:0 754–761(2014).
- [12] Karami K., Hosseini-K. M., Shirani-Sarmazeh Z., Zahedi-Nasab R., Corrado Rizzoli & Janusz Lipkowski. [NC Palladacycles and C,C-Chelating Phosphorus Ylide Complexes: Synthesis, X-Ray Characterization, and Comparison of the Catalytic Activity in the Suzuki-Miyaura Reaction](#), *J. Coordination Chemistry*, **69**(5) (2016).
- [13] Kolodiazhnyi O. I., “[Phosphorus Ylides: Chemistry and Applications in Organic Synthesis](#)”, John Wiley & Sons, Inc., E-book, (2008).
- [14] Sabounchei S. J., Hosseinzadeh M., Hashemi A., Salehzadeh S., Maleki F., [P,C-Chelation versus P,P- Coordination of Unsymmetrical Phosphorus Ylides in Palladacyclopropa\[60\] Fullerene Complexes; Synthetic Spectroscopic, And Theoretical Studies](#), *J. Dalton Trans*, **45**: 13899-13906 (2016).

- [15] Spencer E. C., Kalyanasundari B., Mariyatra M. B., Howard J. A.K., Panchanatheswaran K., The Preparation and Structural Elucidation of Uranium (VI) Complexes and Salts of the Phosphorus Ylides  $\text{Ph}_3\text{PCHCOPh}$ ,  $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{COMe})(\text{COPh})$  and  $\text{Ph}_3\text{PCHCOOCH}_2\text{CH}_3$ , *Inorg. Chim. Acta*, **359**: 35–43 (2006).
- [16] Karami K., Büyükgüngör O., Dalvand H., Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of Orthopalladated Complexes with 4-Phenylbenzoylmethylene Triphenyl Phosphorane Ylide, *J. Transition Met. Chem*, **35**(5): 621–626 (2010).
- [17] Li X., Sun H., Harms K., Sundermeyer J., Simple Synthesis and Structure Characterization of a Stable Niobium(V) Phosphoniomethylidyne Complex, *J. Organomet*, **24** (19): 4699–4701(2005).
- [18] Fedorov A., Chen P., Mechanistic Insights from the Gas-Phase Reactivity of Phosphorus-Ylid-Supported Benzylidene Gold Complexes, *J. Organomet*, **29**(13): 2994–3000 (2010).
- [19] Lin Tzu-P., Gabbai F. P., Bis- And Tris-Phosphinostannane Gold Complexes Featuring  $\text{Au} \rightarrow \text{Sn}$  Dative Interactions: Synthesis, Structures, and DFT Calculations, *J. Polyhedron*, **125**(29): 18–25 (2017).
- [20] Sabounchei S. J., Pourshahbaz M., Salehzadeh S., Bayat M., Karamian R., Asadbegy M., Khavasi H. R., New Chlorine Bridged Binuclear Silver (I) Complexes of Bidentate Phosphorus Ylides: Synthesis, Spectroscopy, Theoretical and Anti-Bacterial Studies, *J. Polyhedron*, **85**: 652-664(2015).
- [21] Brownie J. H., Baird Michael C., Coordination Complexes of aryl- and Alkylphosphonium Cyclopentadienylides (cyclopentadienylidene ylides),  $\text{C}_5\text{R}_4\text{PR}'\text{R}''\text{R}'''$  (R = H, alkyl, aryl; R', R'', R''' = alkyl, aryl), *Coordination Chem Rev.* **252**: 1734–1754 (2008).
- [22] Sabounchei S. J., Akhlaghi B. F., Boskovic C., Gable R. W., Karamian R., Asadbegy M., Reactivity of Mercury (II) Halides with the  $\alpha$ -keto Stabilized Sulfonium Ylides: Crystal Structures of Two New Polymer and Binuclear Complexes and in Vitro Antibacterial Study, *J Polyhedron*, **53**: 1-7 (2013).
- [23] Estevez-Hernandez O., Duque J., Rodriguez-Hernandez J., Reguera E., Dinuclear and Polymeric Hg(II) Complexes with 1-(2-furoyl)thiourea Derivatives: Their Crystal Structure and Related Properties, *J. Polyhedron*, **97**: 148–156 (2015).
- [24] Dadrass A., Rahchamani H., Khalafy J., Ramazani A., Parsa- Habashi B., Poursattar- Marjani A., Souldozi A., Slepokura K., Lis T., Rouhani M., Study of Conversion of Polymeric Organophosphorus Ylide Complexes of Mercury(Ii) Halides to Phenazine Complexes: X-Ray Crystal Structures and Spectral Characterizations, *J. Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **190**: 360–371, (2015).
- [25] Garoufis A., Perlepes S., Schreiber A., Bau R., Hadjiliadis N., mercury (II) – Carbon bond Cleavage Due to the Coordination of the Metal by 2-(2'- pyridyl) Quinoxaline(L): Preparation and Characterization of  $[\text{Hg}_2\text{I}_2\text{L}_2]$  Derived from the Reaction of  $\text{CH}_3\text{HgI}$  and L, *J. polyhedron*, **15** (2): 177-182, (1996).

- [26] Nascimento A. M., Charton – Souza E., [Operon Mer: Bacterial Resistance to Mercury and Potential for Bioremediation of Contaminated Environments](#), *J. Genet. Mol. Res.*, **2** (1): 92-101 (2003).
- [27] Wang D., Huang S., Liu P., Liu X., He Y., Chen W., Hu Q., Wei T., Gan J., Ma J., Chen H., [Structural Analysis of the Hg\(II\)- Regulatory Protein Tn501 Merr from Pseudomonas Aeruginosa](#), *J. Scientific Reports*, (2016).
- [28] Sabounchei, S. J., Zamanian M., Pourshahbaz M., Bayat M., Karamian R., Asadbegy M., [Synthesis, Characterisation and Theoretical and Antibacterial Studies of Hg\(II\), Cd\(II\) and Ag\(I\) Complexes with a New Monodentate Phosphorus Ylide](#), *J. Chemical Research*, **40**: 127-191 (2016).
- [29] Abdullah B. H., Salh y. M., [Synthesis, Characterization and Biological Activity of N-phenylN-\(2-phenolyl\)thiourea \(PPTH\) and its Metal Complexes of Mn\(II\), Co\(II\), Ni\(II\), Cu\(II\), Zn\(II\), Cd\(II\), Pd\(II\), Pt\(II\) and Hg\(II\)](#), *Oriental Journal of Chemistry*, **26**(3): 763-773 (2010).
- [30] Shiekh A. R., Ab Rahman I., Malik A. M., Masudi M. S., Luddin N., [Synthesis, Spectral, Electrochemical and Biological Studies of Nitrogen Donor Macrocyclic Ligand and Its Transition Metal Complexes](#), *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**: 12829 – 12845(2012).
- [31] Sabounchei S.J., Akhlaghi B.F., Boskovic C., Gable W.R., Karamian R., Asadbegy M., [Reactivity of Mercury\(II\) Halides with the A-Keto Stabilized Sulfonium Ylides: Crystal Structures of Two New Polymer and Binuclear Complexes and in Vitro Antibacterial Study](#), *J. Polyhedron*, **53**: 1–7 (2013).
- [32] Sabounchei S. J., Zamanian M., Pourshahbaz M., Bayat M., Karamian R. Asadbegy M., [Synthesis, Characterisation and Theoretical and Antibacterial Studies of Hg\(II\), Cd\(II\) and Ag\(I\) Complexes with a New Monodentate Phosphorus Ylide](#), *J. Chem. Research*, **40**: 130–136 (2016).
- [33] Spencer E.C., Mariyatra M.B., Howard J.A.K., Kenwright A.M., Panchanatheswaran K., [The Synthesis and Structural Characterisation of the Mercury \(II\) Halide Complexes of the Phosphorus Ylide Carbethoxymethylenetriphenylphosphorane](#), *J. Organomet. Chem*, **692**(5): 1081–1086 (2007).
- [34] [CrysAlisCCD and CrysAlisRED in Xcalibur PX Software.](#), Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England, (2010).
- [35] Sheldrick G. M., *Acta Crystallogr, Sect. A*, **64**: 112 - 122 (2008).
- [36] Brandenburg K., DIAMOND Version 3.2k. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. (2014).
- [37] Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jenson J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J., [General Atomic and Molecular Electronic Structuresystem](#), *J. Comput. Chem*, **11**, 1347–1363 (1993).
- [38] Lee C., Yang W., Parr R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a Functional of the Electron Density, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **37**(2): 785- 789 (1988).
- [39] Foster P., Weinhold F., Natural hybrid orbitals, *J. Am. Chem. Soc.* **102**(24): 7211-7218 (1980).
- [40] Dadrass A.R., Ramazani A., Poursattar Marjani A., Rahchamani H., Nasri Koureh H., Souldozi A., Samiee S., Ślepokurae K., Lise T., [Synthesis and Structural Characterization of Organophosphorus Ylide-1-\(3-nitrophenyl\)-2- \(triphenyl phosphoranylidene\)ethanone](#), *Chinese J. Struct. Chem* **34**(3) 373-378 (2015).

- [41] Sabounchei S. J., Panahimehr M., Khavasi H. R., Akhlaghi Bagherjeri F., Boscovic C., [Mercury \(II\) Complexes of New Bidentate Phosphorus Ylides: Synthesis, Spectra and Crystal Structures](#). *J. Chemical Papers*, **68** (5) 624–632 (2014).
- [42] Akbarzadeh-Torbati N., Shahraki M., [Assignment of the Major Geometrical Isomer of the Synthesized Stable Phosphorus Ylide: Crystallography and Theoretical Approaches](#), *J. Biomedical & Pharmacology*, **9**(1), 133-142 (2016).
- [43] Spencer E.C., Kalyanasundari B., Mariyatra M.B., Howard J.A.K., Panchanatheswaran K., [The Preparation and Structural Elucidation of Uranium \(VI\) Complexes and Salts of the Phosphorus Ylides  \$\text{Ph}\_3\text{PCHCOPh}\$ ,  \$\text{Ph}\_3\text{PC}\(\text{COMe}\)\(\text{COPh}\)\$  and  \$\text{Ph}\_3\text{PCHCOOCH}\_2\text{CH}\_3\$](#) , *J. Inorganica Chimica Acta*. **359**(1), 35–43 (2006).