



عنوان پایان نامه :

**سنتز و بهینه سازی هندسه (ساختار) کلیپ های گلايکولوريلي
کراون دار جديد**

به راهنمائی استادان ارجمند :

جناب آقای دکتر اسماعیل رضایی سرشت

جناب آقای دکتر سیروس سالمی

ارائه دهنده :

مهناز احمدی

پیشگفتار

فصل اول: تشخیص مولکولی

1	1-1 مقدمه	
3	2-1 برهمکنش های غیر کووالانسی	
5	3-1 تشخیص مولکولی چند مکانی (Multitopic)	
6	4-1 کمپلکس های میزبان-میهمان آنیونی	
10	5-1 کمپلکس های میزبان-میهمان جفت یونی	
12	6-1 کمپلکس های میزبان-میهمان مولکول های آلی	

فصل دوم: کلیپ های مولکولی

21	1-2 کلیپ های مولکولی	
32	2-2 سبد های گلایکولوریلی	

فصل سوم: پیوند هیدروژنی

35	1-3 مقدمه	
35	2-3 تعریف و تاریخچه	
38	3-3 قدرت پیوند هیدروژنی	
39	4-3 شرایط هندسی پیوند هیدروژنی	
41	5-3 دسته بندی پیوند های هیدروژنی	

فصل چهارم: بحث و بررسی نتایج

42	1-4 سنتز	
42	1-1-4 سنتز ترکیب 29	
43	2-1-4 سنتز ترکیب 32	
44	3-1-4 سنتز ترکیب 33	
46	4-1-4 سنتز ترکیب 35	

صفحه	فهرست مطالب	عنوان
47.....	36.....	5-1-4 سنتز ترکیب
49.....	2-4 مطالعات محاسباتی
49.....	1-2-4 بهینه سازی هندسه
64.....	33.....	2-2-4 بررسی مولکول های میهمان برای کلیپ
73.....	3-4 نتیجه گیری
74.....	4-4 مطالعات آینده
فصل پنجم: بخش تجربی		
75.....	1-5 کلیات
75.....	2-5 سنتز
80.....	مراجع
84.....	پیوست ها

فصل اول: تشخیص مولکولی

طرح واکنش 1. سنتز ترکیب 5 9

فصل دوم: کلیپ های مولکولی

طرح واکنش 2. مراحل سنتز کلیپ های مولکولی از دی فنیل گلایکولوریل 24

فصل چهارم: بحث و بررسی نتایج

طرح واکنش 3. سنتز ترکیب 29 42

طرح واکنش 4. سنتز ترکیب 32 43

طرح واکنش 5. مکانیسم پیشنهاد شده برای سنتز ترکیب 32 43

طرح واکنش 6. مکانیسم پیشنهاد شده برای سنتز کلیپ کراون دار 33 44

طرح واکنش 7. سنتز کلیپ کراون دار 33 45

طرح واکنش 8. سنتز ترکیب 35 46

طرح واکنش 9. مکانیسم پیشنهاد شده برای سنتز کلیپ کراون دار 36 47

طرح واکنش 10. سنتز کلیپ کراون دار 36 48

فصل اول: تشخیص مولکولی

- شکل 1. انواعی از برهمکنش های غیر کووالانسی سیستم های میزبان-میهمان در پروتئین ها.....4
- شکل 2. طرحی از مراحل تشکیل کمپلکس میزبان-میهمان چند مکانی.....5
- شکل 3. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 4 با آنیون هالید.....8
- شکل 4. ساختار کریستالوگرافی اشعه X کمپلکس میزبان 6 با KCl.....11
- شکل 5. ساختار کریستالوگرافی اشعه X کمپلکس میزبان 6 با NaCl.....11
- شکل 6. طرحی از میزبان پورفیرینی رکابدار در تشخیص مولکولی چند مکانی.....13
- شکل 7. طرحی از تشخیص چند مکانی ترکیب 11 توسط ترکیب 7.....15
- شکل 8. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 12 با مولکول رزورسینول.....16
- شکل 9. طرحی از ساختار مولکولی و برهمکنش تک لایه ای از رزورسین [4] آرن ها (میزبان) روی سطحی از Au(111)، با مولکول های گازی تترا کلرو اتیلن (میهمان).....19
- شکل 10. نمودار انتخاب پذیری مولکول های تتراکلرو اتیلن، تری کلرواتیلن، تتراکلرومتان، کلروفرم و تولوئن توسط رزورسین [4] آرن ها.....20

فصل دوم: کلیپ های مولکولی

- شکل 11. پیوند هیدروژنی بین گروه های هیدروکسی فنولی میهمان با اکسیژن های گروه های کربونیل کلیپ.....22
- شکل 12. پیوند هیدروژنی در کمپلکس میزبان-میهمان.....22
- شکل 13. کلیپ با اتم های گوگرد.....23
- شکل 14. کنفورم های آنتی-آنتی، آنتی-سین، سین-سین.....25
- شکل 15. نانو ساختارهای تیغه ای شکل حاصل از خود تجمعی کلیپ ها در محلول.....25

فصل سوم: پیوند هیدروژنی

- شکل 16. عمومی ترین آرایش های پیوند هیدروژنی.....37

فصل چهارم: بحث و بررسی نتایج

- شکل 17. هیدروژن های متیلنی غیر یکسان در کلیپ های گلایکولوریلی.....46

شکل 18. TLC ترکیب 36، (سمت راست) قبل از خالص سازی، (سمت چپ) بعد از خالص سازی.....	49.....
شکل 19. کلیپ 33 (نمای روبرو).....	50.....
شکل 20. کلیپ 33 (نمای جانبی).....	51.....
شکل 21. کلیپ 36 (نمای روبرو).....	51.....
شکل 22. کلیپ 36 (نمای جانبی).....	52.....
شکل 23. کلیپ 37 (نمای روبرو).....	52.....
شکل 24. کلیپ 37 (نمای جانبی).....	53.....
شکل 25. شماره گذاری اتم ها در بخش کلیپی محصولات.....	54.....
شکل 26. ساختار بهینه شده کامپیوتری مولکول دوپامین.....	65.....
شکل 27. ساختار بهینه شده کامپیوتری حاصل از برهمکنش کلیپ 33 با دوپامین.....	66.....
شکل 28. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 33 و 39.....	68.....
شکل 29. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 33 و 40.....	68.....
شکل 30. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 33 و 41.....	69.....
شکل 31. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 33 و 42.....	69.....
شکل 32. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 33 و 43.....	70.....
شکل 33. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 33 و 44.....	70.....
شکل 34. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 33 و 45.....	71.....
شکل 35. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 33 و 46.....	71.....
شکل 36. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 33 و 47.....	72.....
شکل 37. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 33 و 48.....	72.....

فصل اول: تشخیص مولکولی

- جدول 1. ثابت تجمع (K_a) بدست آمده برای ترکیب 5 با آنیون های هالیدی 9
- جدول 2. ثابت تجمع ($K_a (M^{-1})$) بدست آمده کلیپ های 13-16، با میهمان های G_1-G_8 18

فصل سوم: پیوند هیدروژنی

- جدول 3. فاصله A...B برای برخی از سیستم های پیوند هیدروژنی 40

فصل چهارم: بحث و بررسی نتایج

- جدول 4. مقادیر انرژی و فواصل اتم های محاسبه شده برای ترکیبات 33، 36 و 37 در سه سطح محاسباتی 55
- جدول 5. فواصل اتم های محاسبه شده برای ترکیبات 33، 36 و 37 در سه سطح محاسباتی 56
- جدول 6. فواصل اتم های محاسبه شده برای ترکیبات 35، 38 و 39 در سه سطح محاسباتی 57
- جدول 7. طول پیوند های محاسبه شده برای ترکیبات 33، 36 و 37 در سه سطح محاسباتی 58
- جدول 8. زاویه بین اتم های محاسبه شده برای ترکیبات 33، 36 و 37 در سه سطح محاسباتی 59
- جدول 9. زاویه بین اتم های محاسبه شده برای ترکیبات 33، 36 و 37 در سه سطح محاسباتی 60
- جدول 10. زوایای بین صفحه ای بین اتم های محاسبه شده برای ترکیبات 33، 36 و 37 در سه سطح محاسباتی 61
- جدول 11. زوایای بین صفحه ای بین اتم های محاسبه شده برای ترکیبات 33، 36 و 37 در سه سطح محاسباتی 62
- جدول 12. زوایای بین صفحه ای بین اتم های محاسبه شده برای ترکیبات 33، 36 و 37 در سه سطح محاسباتی 63
- جدول 13. انرژی برهمکنش محاسبه شده (kJ/mol) کلیپ 33 با میهمان های 39-48 73



فرم چکیده‌ی پایان‌نامه‌ی دوره‌ی تحصیلات تکمیلی

دفتر مدیریت تحصیلات تکمیلی

نام خانوادگی دانشجو: احمدی	نام: مهناز	ش دانشجویی: 8713961016
استاد راهنمای اول: دکتر اسماعیل رضایی سرشت	استاد راهنمای دوم: دکتر سیروس سالمی	
دانشکده: علوم پایه	رشته: شیمی	گرایش: آلی
مقطع: کارشناسی ارشد	تاریخ دفاع: 1389/12/4	تعداد صفحات: 114
عنوان پایان‌نامه: سنتز و بهینه‌سازی هندسه (ساختار) کلیپ‌های گلایکولوریلی کراون دار جدید		
کلیدواژه‌ها: کلیپ‌های مولکولی، بهینه‌سازی ساختار، گلایکولوریل، توابع پایه STO-3G، 6-31G و 6-311G		

چکیده:

در این پروژه با استفاده از بیس متوکسی فنیل گلایکولوریل و ترکیبات 5,4-بیس (برومومتیل) بنزو کراون اتر دو کلیپ مولکولی گلایکولوریلی کراون دار جدید سنتز شده است. ساختارهای سنتز شده دارای دیواره‌های متنوعی از حلقه کراون اتر می‌باشند، به طوری که وجود این دیواره‌ها باعث ایجاد ویژگی‌های ساختاری خاص در آن‌ها شده است. از این رو تراکم اسیدی 4,4-دی متوکسی بنزیل با اوره و در پی آن N-آلکیلاسیون نیتروژن‌های دی آریل گلایکولوریل بدست آمده با ترکیبات 5,4-بیس (برومومتیل) بنزو کراون اتر، کلیپ‌های مولکولی مربوطه را تولید کرد. این مولکول‌های میزبان با میهمان‌های دی هیدروکسی بنزیل از طریق برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی و به صف شدن $\pi-\pi$ اتصال برقرار می‌کنند. در مرحله بعد، هندسه (ساختار) کلیپ‌های گلایکولوریلی جدید از طریق محاسبات کامپیوتری با استفاده از نرم افزار Gaussian 03W و روش DFT و سطح محاسباتی B₃LYP با توابع پایه STO-3G، 6-31G و 6-311G بهینه‌سازی و سپس انرژی برهمکنش کمپلکس میزبان-میهمان برای کلیپ مولکولی سنتز شده و چند میهمان مختلف محاسبه شد.

امضای استاد راهنما

گیرنده های زیستی نقش های مهمی در سیستم های بیولوژیکی مثل انتقال پروتئین ها از غشای سلولی، تشخیص مولکولی و غیره به عهده دارند. با الگو گرفتن از گیرنده های زیستی، گیرنده های مصنوعی طراحی شده اند که می توانند عملکرد گیرنده های زیستی را تقلید کنند. گیرنده های سنتزی با دارا بودن مکان گیرندگی، می توانند مواد و یون های مختلف را در خود جای داده و با توجه به ساختار خود عمل انتقال، تشخیص و کاتالیز را انجام دهند.

گلایکولوریل ها اسکلت پایه ای بسیاری از گیرنده های سنتزی جدید می باشند. گلایکولوریل ها مشتقات مختلفی داشته و تنوع ساختاری آن ها باعث انجام بررسی های مختلف بر روی آن ها شده است. این بررسی ها جهت توسعه این سیستم ها و استفاده از آنها در زمینه های مختلف از جمله درمان بیماری ها انجام شده است. کلیپ های مولکولی جزء ترکیبات گلایکولوریلی می باشند که دارای دو دیواره جانبی آروماتیکی بوده و میزبان مناسبی برای دی هیدروکسی بنزن ها می باشند. سنتز آن ها در سال 1989 با استفاده از ماده اولیه دی فنیل گلایکولوریل آغاز شد. در مطالعات بعدی از ترکیبات دارای گروه های عاملی مختلف برای سنتز کلیپ های مولکولی استفاده شد. یک سری از این کلیپ ها به گونه ای طراحی شده اند که ویژگی های یک آنزیم را دارا بوده و رفتار های کاتالیتیکی انجام می دهند. کلیپ های مولکولی دارای تنوع ساختاری بسیار بوده و خود به عنوان پایه سنتز ترکیبات دیگر می توانند استفاده شوند. پیرو این بررسی ها، در این پروژه با استفاده از بیس متوکسی فنیل گلایکولوریل و ترکیبات بنزو کراون اتر کلیپ های گلایکولوریلی کراون دار جدید سنتز شده اند. در مرحله بعد، هندسه (ساختار) کلیپ های گلایکولوریلی جدید از طریق محاسبات کامپیوتری با استفاده از نرم افزار Gaussian 03W و روش DFT و سطح محاسباتی B₃LYP با توابع پایه STO-3G، 6-31G و 6-311G بهینه سازی و سپس انرژی برهمکنش کمپلکس میزبان- میهمان برای کلیپ مولکولی سنتز شده و چند میهمان مختلف محاسبه شد. این کلیپ ها می توانند میزبان های بسیار خوبی برای ترکیبات دی هیدروکسی بنزنی که دارای استخلاف آلکیل آمینی هستند باشند.

1-1 مقدمه

تشخیص مولکولی¹ و سنتز گیرنده های مصنوعی جدید که به این فرایند تشخیص مولکولی کمک می کنند، از جایگاه ویژه ای در علم شیمی برخوردار می باشد. تشخیص مولکولی در دهه ی 80 میلادی تبدیل به یک اصطلاح مشهور شد. تشخیص مولکولی در واقع همان پدیده "میزبان- میهمان"² می باشد که بر اثر آن کمپلکس هایی از طریق برهمکنش های کنترل شده غیر کوالانسی نظیر پیوند هیدروژنی، واندروالسی و ... ایجاد می شوند.[1] درسالهای اخیر تلاش های زیادی برای تشکیل این سیستم های مصنوعی انجام گرفته است، به طوری که قادر باشند با تقلید از سیستم های طبیعی به فرایند تشخیص مولکولی کمک کنند.[2-4]

تشخیص مولکولی به سیستم های قفل و کلید³ بین مولکول ها نیز دلالت می کند. مولکول میزبان نقش قفل و مولکول میهمان نقش کلید را بازی کرده و کمپلکس میهمان-میزبان را تشکیل می دهند. بنا براین، تشخیص مولکولی یکی از سه رکن اصلی: استحکام، هماهنگی و تشخیص در شیمی درشت مولکول ها⁴ است.[5]

گیرنده های موجود بر روی غشای سلول های زیستی نقش مهمی در تشخیص مولکولی و پاسخ دهی به مولکول های بیولوژیکی مربوطه به عهده دارند. فرآیند ورود سلولی که به کمک این گیرنده ها انجام می شود، نقش اساسی در رشد و تغذیه سلول های جانوران دارد. گیرنده های مصنوعی قادر هستند این عملکرد گیرنده های طبیعی را تقلید کرده بطوریکه این کار موجب درک بهتر فرآیند های طبیعی و در نتیجه توسعه سیستم های مصنوعی جدید برای انتقال دارو، کاتالیزور و غیره می شود.[6]

¹ - Molecular Recognition

² - Host - Guest

³ - Lock - Key

⁴ - Supramolecular

تشخیص مولکولی نقش اساسی را در عملکرد مولکول های بزرگ بیولوژیکی مثل پروتئین ها (که ممکن است به صورت آنزیم یا آنتی بادی و یا گیرنده باشند)، نوکلئیک اسید ها و ساکاریدها بازی می کند. تشخیص مولکولی می تواند هم به صورت درون مولکولی وهم به صورت بین مولکولی رخ دهد.

از زمانی که دانشمندان متوجه شدند که تشخیص در اثر بر همکنش های ساده بین واحد های شیمیایی اتفاق می افتد، تلاش برای سنتز مولکول های مصنوعی که قادر به تشخیص مولکولی باشند یک زمینه جدید را در شیمی ایجاد کرد. دانشمندان در آزمایشگاهها با طراحی، سنتز و بررسی، شروع به ساختن میزبان هایی برای میهمان های خاص کردند.[7] اغلب در این فرآیندها حلال با توجه به محلول یا غیر محلول بودن کمپلکس میزبان-میهمان، می تواند بسیار موثر باشد.

در طراحی سیستم میزبان-میهمان دو نکته باید مورد بررسی قرار گیرد:

1- شکل و اندازه مولکول میزبان برای جا دادن مولکول میهمان در حفره خود.

2- پیوندهای غیر کووالانسی که بین مولکول میزبان و میهمان بر قرار می شود.

چندین نوع از بر همکنش ها می توانند در فرآیند تشخیص نقش آفرین باشند. در محلول های آبی اثر آبگریزی اغلب نیروی محرک تشکیل کمپلکس میزبان-میهمان می باشد که می تواند منجر به ثابت های تجمع (K_a) بالایی شود. افزایش برهمکنش های غیر کووالانسی می تواند منجر به انتخاب گری بهتر پیوند ها شود. فرآیند تشکیل پیوند هنگامی کاملاً انتخاب گزین خواهد بود که این بر همکنش ها به طور عمده مکمل یکدیگر باشند. مانند تشخیص متقابل یک جفت باز در مولکول DNA که توسط پیوند هیدروژنی صورت می گیرد، که می تواند برای طراحی بسیاری از میزبان های سنتزی که قادر به ایجاد پیوند با میهمان هایی بر طبق الگوی طبیعی باشند، به عنوان الگو قرار گیرد. تا کنون تلاش های زیادی برای ساختن کمپلکس های میزبان-میهمان کاتیونی، آنیونی، یون دو قطبی، جفت یون و میهمان های طبیعی صورت گرفته است. تحقیقات بر روی سیستم های میزبان-میهمان اغلب متمرکز می شود به دو جنبه:

- 1- به دست آوردن فهم بهتری از برهمکنش های بین مولکولی.
- 2- به دست آوردن درجه بالایی از انتخاب گری و پیدا کردن آن در سیستم های طبیعی. [8]

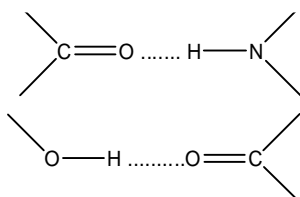
2-1- برهمکنش های غیر کووالانسی

برهمکنش های غیر کووالانسی در تشخیص مولکولی نقش عمده ای دارند. وقتی اتم ها، یون ها و یا مولکول ها در فاصله 1 نانومتری از هم قرار می گیرند، همپوشانی ناچیزی بین ابر الکترونی آن ها به وجود می آید و این می تواند منجر به برهمکنش های غیر کووالانسی بین آن ها شود. برهمکنش های غیر کووالانسی بین مولکول ها مثل برهمکنش های الکترواستاتیکی، واندروالسی، پیوند هیدروژنی، انتقال بار و ... در موارد زیادی دیده می شوند. در این میان برهمکنش های ضعیف مانند برهمکنش های الکترواستاتیکی، واندروالسی و پیوند هیدروژنی به خاطر سهولت تشکیل و شکسته شدنشان بسیار اهمیت دارند. انواع برهمکنش های غیر کووالانسی در تشخیص مولکولی عبارت اند از:

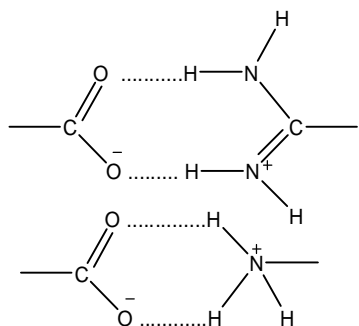
- 1- پیوند هیدروژنی بین مراکز اسیدی و بازی.
 - 2- جاذبه الکترواستاتیکی بین مراکز آنیونی و کاتیونی.
 - 3- برهمکنش های فلز - لیگاند.
 - 4- برهمکنش های دو قطبی - دو قطبی.
 - 5- برهمکنش های به صف شدن $\pi - \pi$ ¹ و انتقال بار بین قسمت های آروماتیک در مولکول میزبان و مولکول میهمان.
 - 6- جاذبه های واندروالسی بین ناحیه های آبگریز در دو ترکیب.
- در شکل 1 انواعی از برهمکنش های غیر کووالانسی در سیستم های میزبان-میهمان در پروتئین ها که به آن پروتئین-لیگاند نیز گفته می شود آورده شده است. [9]

¹ - $\pi - \pi$ Stacking

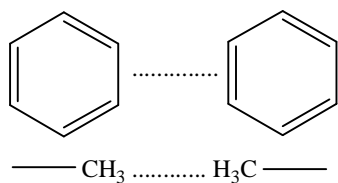
لیگاند پروتئین



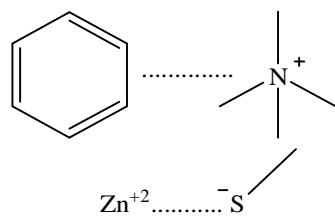
پیوند هیدروژنی



برهمکنش های یونی



بر همکنش های آبگریزی



برهمکنش های کاتیون- π

کمپلکس های فلزی

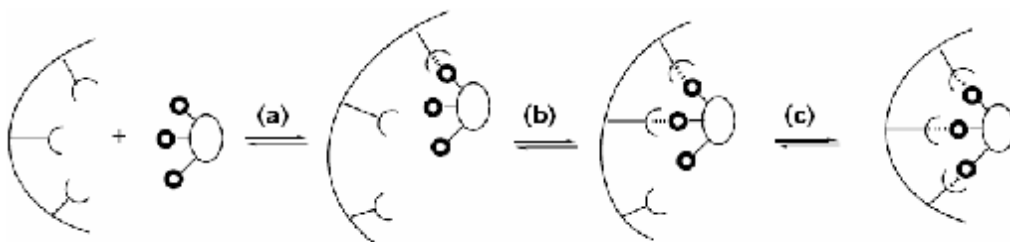
شکل 1. انواعی از برهمکنش های غیر کووالانسی سیستم های میزبان-میهمان در پروتئین ها

3-1 تشخیص مولکولی چند مکانی (Multitopic)

تغییرات آنتروپی در برهمکنش های اول، دوم و سوم بین مولکول میزبان و میهمان بسیار متفاوت می باشد. وقتی اولین برهمکنش صورت می گیرد آزادی حرکت انتقالی مولکول میزبان کاهش می یابد، پس در نتیجه آنتروپی انتقالی به مقدار زیاد کاهش می یابد. در برهمکنش های دوم و سوم مولکول میزبان با مولکول میهمان آنتروپی به میزان کمتری کاهش می یابد، زیرا فقط حرکات چرخشی و ارتعاشی کم می شود که آنتروپی این حرکات از آنتروپی حرکت انتقالی کمتر است. بنابراین این برهمکنش ها به طور موثر به تشخیص مولکولی کمک می کند.

مزیت تشخیص مولکولی چند مکانی به طور تجربی تایید شده است. تغییرات آنتروپی در کمپلکس های میزبان-میهمان چند مکانی نشان می دهد هنگامی که تعداد جفت برهمکنش ها بین مولکول میزبان و میهمان افزایش یابد آنتروپی سیستم کاهش می یابد. این محدودیت در آزادی حرکتی در هنگام تشخیص چند مکانی توسط روش های اسپکتروسکوپی نیز قابل مشاهده است. [10] مراحل تشخیص مولکولی چند مکانی عبارت اند از:

- بر همکنش بین گروه عاملی اول، میان مولکول های میزبان و میهمان اتفاق می افتد.
- تغییرات کنفورماسیونی باعث ایجاد دومین بر همکنش بین مولکول میزبان و میهمان می شود.
- به وجود آمدن تغییرات کنفورماسیونی کم تر و ایجاد برهمکنش سوم یک کمپلکس چند مکانی را ایجاد می کند. (شکل 2) [11]

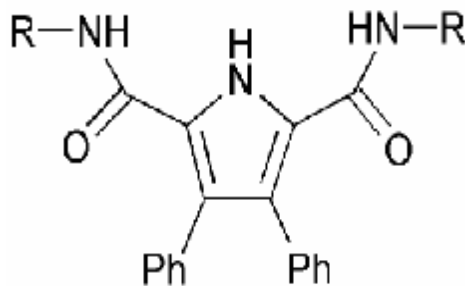


شکل 2. طرحی از مراحل تشکیل کمپلکس میزبان-میهمان چند مکانی

4-1 کمپلکس های میزبان-میهمان آنیونی

آنیون ها نقش اساسی را در زمینه های وسیعی از شیمی و فرایندهای بیولوژیکی بازی می کنند، بنابراین ساختن میزبان های مصنوعی برای شناسایی آنیون ها یک زمینه تحقیقاتی وسیع را شامل می شود.

کراتبری¹ و همکارانش نشان داده اند که مولکول های میزبان نوع حفره دار آمیدی بر پایه ایزوفتالیک اسید، تمایل زیادی برای آنیون های هالیدی در حلال های آلی دارند. گال² و همکارانش روی این موضوع بررسی هایی انجام دادند و یک سری از مولکول های میزبان 2،5-دی آمیدو پیرول ها را که شامل سه بخش دهنده پیوند هیدروژنی هستند را تولید کردند. این مولکول ها میزبان خوبی برای اکسو آنیون ها هستند. ترکیب 1 میزبان آنیون بنزوات است و ترکیب 2 میزبان آنیون دی هیدروژن فسفات می باشد. [12]



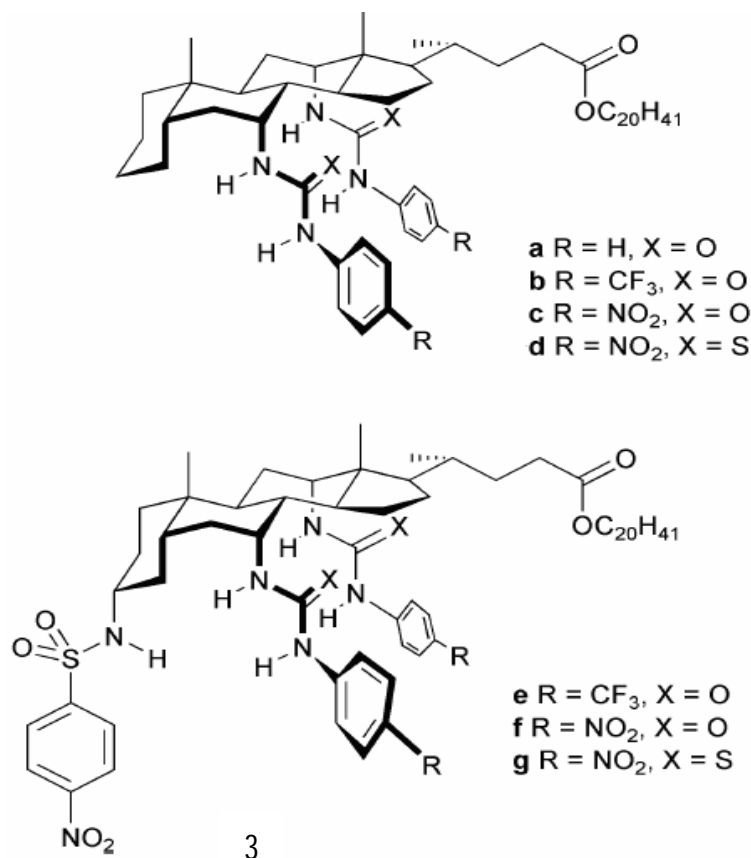
1 R = n-Bu

2 R Ph

¹ - Crabtree

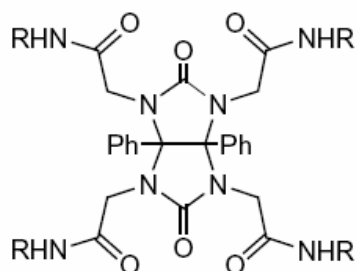
² - Gale

در طی سال های اخیر داویس¹ و همکارانش مولکول های میزبان آنیونی متعددی را بر پایه کولیک اسید تولید کردند. این گروه تحقیقاتی اخیرا مولکول های میزبان مشتق شده از اوره را که کمپلکس های قوی با آنیون های برمید و کلرید را ایجاد می کنند، سنتز کرده اند. میزبان های 3a-d شامل دو گروه اوره/تیواوره و گروه های الکترون کشنده (CF_3 , NO_2) می باشند که به اسکلت کولیک اسید متصل شده اند. در حالی که در میزبان های 3e-g یک گروه سولفونامید اضافه شده است. بخش های الکترون کشنده خاصیت اسیدی در قسمت اوره را افزایش می دهد، و در نتیجه موجب افزایش تمایل برای پذیرفتن آنیون به عنوان میهمان می شود. ثابت تشکیل کمپلکس میزبان-میهمان برای یون کلرید در مولکول میزبان 3g از همه بیشتر است ($K_a = 1.03 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}$). [13].



¹ - Davis

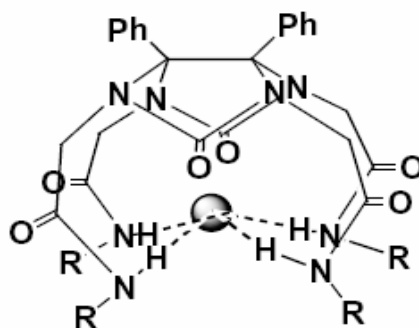
کانج¹ و همکارانش ترکیب 4 را سنتز کردند. در این ترکیب چهار گروه آمیدی به اسکلت گلاپکولوریل افزوده شده، که باعث به وجود آوردن یک حفره در این ترکیب شده اند.



R= 4-nitrophenyl

4

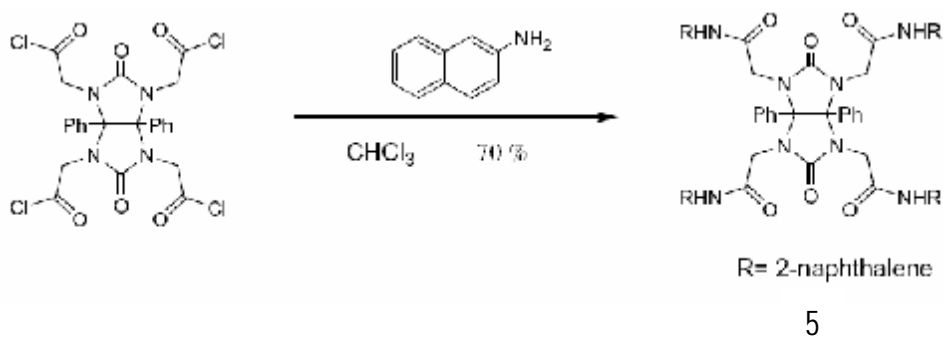
این ترکیب می تواند با پیوند های متعدد هیدروژنی گروه های آمیدی، آنیون ها را شناسایی کند. ترکیب 4 به شکل کروی با آنیون های هالیدی و با نسبت استوکیومتری 1:1 پیوند برقرار می کند. (شکل 3)



شکل 3. کمپلکس میزبان-میهمان ترکیب 4 با آنیون هالید

¹ - Kang

این دانشمندان ترکیب 5 را نیز سنتز کردند. (طرح واکنش 1)



طرح واکنش 1. سنتز ترکیب 5.

این ترکیب هم مانند ترکیب 4 می تواند میزان آنیون ها باشد. مقدار K_a محاسبه شده برای چند آنیون در جدول 1 آورده شده است.

جدول 1. ثابت تجمع (K_a) بدست آمده برای ترکیب 5 با آنیون های هالیدی.

آنیون	$K_a (M^{-1})$
F^-	$1/4 \times 10^4 \pm 8/0 \times 10^2$
Cl^-	$2/4 \times 10^4 \pm 2/8 \times 10^3$
Br^-	$1/2 \times 10^5 \pm 1/4 \times 10^4$
I^-	$1/3 \times 10^4 \pm 5/2 \times 10^2$

ترتیب افزایش K_a برای آنیون های هالیدی به صورت روبرو می باشد: $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{I}^-$ ،
 بیشترین K_a مربوط به آنیون برماید می باشد، زیرا آنیون برماید نسبت به سایر آنیون ها از نظر شکل
 و اندازه برای قرارگرفتن در درون حفره ترکیب 5 مناسب تر است. [14]

5-1 کمپلکس های میزبان-میهمان جفت یونی

در ارتباط با کمپلکس های آنیونی، شیمی کمپلکس های جفت یونی نیز وجود دارد. اسمیت¹ و
 همکارانش یک مولکول میزبان حفره دار آمیدی را بر پایه ایزوفتالیک اسید و کراون اتر که قادر به
 شناسایی جفت یون KCl است، تولید کردند. ثابت تشکیل کمپلکس میزبان 6 برای یون کلرید در
 حلال DMSO-d_6 و دمای 295 K در حضور یک اکی والان از KBPh_4 از 35 M^{-1} به 460 M^{-1}
 افزایش پیدا می کند. افزایش کاتیون های سدیم به مولکول میزبان در همان شرایط، ثابت تشکیل
 کمپلکس را فقط تا 50 M^{-1} بالا می برد. ساختار کریستالوگرافی اشعه X کمپلکس های KCl و
 NaCl با میزبان نشان می دهد که کاتیون سدیم نسبت به کاتیون پتاسیم بیشتر به کراون نزدیک می
 شود؛ بنابراین دافعه یون-دوقطبی بین آنیون های کلرید و اتم های اکسیژن کراون اتر افزایش یافته و
 در نتیجه، کاتیون های پتاسیم اجازه تشکیل کمپلکس های آنیونی پایدارتری را پیدا می کنند.

