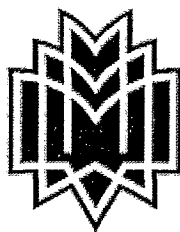


سید البرص

۱۲۶۵۶



دانشگاه تربیت معلم

دانشکده شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد شیمی معدنی

عنوان

تهیه، شناسایی و بررسی اسپکتروسکوپی ساختار بلوری کمپلکس‌های
 $\{[\text{Cu}(\text{BTEC})](\text{H}_2\text{en}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ و
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{BTEC}] [\text{H}_2\text{en}]$

استاد راهنما

دکتر مسعود رفیع‌زاده

استاد مشاور

دکتر علیرضا محجوب

نگارش

لیلا دهقان

اسفند ۱۳۸۶

موسسه تخصصی زبان
موسسه تخصصی زبان

۱۳۸۷ / ۴ / ۱۳

۹۵۹۳۱

تقدیم به

❖ پدر و مادر صبور و فداکارم که عمرشان را صرف بالندگی
فرزندانشان نمودند.

❖ و خواهر عزیزم که با گرمی محبت‌های خود سختی راه را
برایم هموار کرد.

تقدیر و تشکر

خداوند بزرگ را سپاس که یاری‌ام نمود تا بتوانم مرحله‌ای دیگر از زندگی را با موفقیت پشت سر بگذارم.

از استاد عزیزم جناب آقای دکتر مسعود رفیع‌زاده که با راهنمایی‌های ارزشمندشان مرا در انجام این کار پژوهشی یاری نمودند، صمیمانه سپاسگذارم.

از همراهی و مساعدت جناب آقای دکتر محبوب به عنوان استاد مشاور در این پایان‌نامه بسیار سپاسگذارم. همچنین از اساتید داور سرکار خانم دکتر مرجانی و جناب آقای دکتر کاشانی که این پایان‌نامه را با دقت فراوان مطالعه کرده‌اند و نیز از رییس محترم دانشکده‌ی شیمی جناب آقای دکتر بیرقی کمال تشکر را دارم.

از راهنمایی‌های ارزنده‌ی جناب آقای امانی در طول این کار تحقیقاتی صمیمانه سپاسگذارم و همچنین محبت‌های بی‌دریغ دوستان عزیزم در آزمایشگاه شیمی به ویژه هم‌کلاسی‌های عزیزم نهایت تشکر را دارم.

در پایان از همه‌ی کسانی که راه تحصیل علم و دانش یاری‌گرم بودند سپاسگذارم.

چکیده.....	۱
فصل اول: بخش نظری	
۱-۱ مهندسی بلور زیر شاخه‌ای از شیمی آبرمولکولی.....	۳
۱-۲ شیمی آبرمولکولی.....	۵
۳-۱ خود تجمعی.....	۹
۴-۱ برهم‌کنش‌های بین مولکولی.....	۱۰
۵-۱ پیوند هیدروژنی.....	۱۰
۵-۱-۱ پارامترهای هندسی.....	۱۱
۵-۱-۲ طبقه بندی پیوندهای هیدروژنی.....	۱۲
۵-۱-۳ تکنیک‌های بررسی پیوندهای هیدروژنی ضعیف.....	۱۷
۵-۱-۴ برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی مهم دیگر.....	۱۸
۶-۱ طراحی بلور.....	۲۰
۷-۱ مهندسی بلور معدنی.....	۲۰
۷-۱-۱ کاربردهای مهندسی بلور.....	۲۲
۷-۱-۱-۱ نانو ذره‌ها.....	۲۲
۷-۱-۲-۱ فیلم‌های نازک تک بلور.....	۲۲
۷-۱-۳-۱ چند ریختی.....	۲۳
۷-۱-۴-۱ فیلم‌های نازک خود مجموعه‌ساز.....	۲۴
۷-۱-۵-۱ بلورهای مایع.....	۲۴
۷-۱-۶-۱ پلیمرهای معدنی و سُل - ژل.....	۲۶
۷-۱-۷-۱ طراحی دارو.....	۲۶
۸-۱ مروری بر ترکیب بنزن - ۲،۱،۵،۴- تترا کربوکسیلیک اسید (H_4BTEC).....	۲۷
۸-۱-۱ خود تجمعی آبرمولکولی پایرومیلیتیک اسید با ترکیبات حلقوی نیتروژن دار.....	۲۹

۳۲	۱-۸-۲ سیستم‌های آبرمولکولی فلزهای واسطه با لیگاند پیرومیتیک اسید
۳۸	۱-۹-۱ مقدمه‌ای بر عناصر مس (Cu) و کبالت (Co)
۳۸	۱-۹-۱ عنصر مس
۴۲	۱-۹-۲ عنصر کبالت
۴۳	۱۰-۱ مروری بر ترکیبات انتقال پروتون بنزن - ۵،۴،۲،۱- تترا کربوکسیلیک اسید با آمین‌ها
۵۱	مراجع

فصل دوم: بخش تجربی

۵۶	۱-۲ دستگاه‌های استفاده شده
۵۶	۲-۲ مواد استفاده شده
۵۷	۳-۲ تهیه جفت یون $[\text{BTEC}]^4[\text{H}_2\text{en}]^{2+} \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$
۵۸	۱-۳-۲ بررسی طیف IR کمپلکس‌های کربوکسیلات
۶۱	۱-۲-۳-۲ بررسی طیف IR جفت یون $[\text{BTEC}]^4[\text{H}_2\text{en}]^{2+} \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$
۶۴	۲-۲-۳-۲ تفسیر طیف IR جفت یون $[\text{BTEC}]^4[\text{H}_2\text{en}]^{2+} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_2$
۶۵	۳-۳-۲ بررسی طیف $^1\text{HNMR}$ و $^{13}\text{CNMR}$ جفت یون $[\text{BTEC}]^4[\text{H}_2\text{en}]^{2+} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_2$
۶۷	۱-۳-۳-۲ تفسیر طیف $^1\text{HNMR}$ جفت یون $[\text{BTEC}]^4[\text{H}_2\text{en}]^{2+} \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$
۶۸	۲-۳-۳-۲ تفسیر طیف $^{13}\text{CNMR}$ جفت یون $[\text{BTEC}]^4[\text{H}_2\text{en}]^{2+} \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$
۶۹	۴-۳-۲ بررسی ساختار بلوری جفت یون $[\text{BTEC}]^4[\text{H}_2\text{en}]^{2+} \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$
۷۱	۴-۲ تهیه کمپلکس $\{[\text{Cu}(\text{BTEC})](\text{H}_2\text{en}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$
۷۲	۱-۴-۲ بررسی طیف IR کمپلکس $\{[\text{Cu}(\text{BTEC})](\text{H}_2\text{en}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$
۷۳	۲-۴-۲ بررسی ساختار بلوری کمپلکس پلیمری $\{[\text{Cu}(\text{BTEC})](\text{H}_2\text{en}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}\}_n$
۸۱	۵-۲ تهیه کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{H}_2\text{en}]^{2+}[\text{BTEC}]^4$
۸۱	۱-۵-۲ بررسی طیف IR کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{H}_2\text{en}]^{2+}[\text{BTEC}]^4$
۸۲	۱-۵-۲ بررسی طیف‌های NMR کمپلکس $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[\text{H}_2\text{en}]^{2+}[\text{BTEC}]^4$

نتیجه گیری.....	۸۵
مراجع.....	۸۶

چکیده

مهندسی بلور را می‌توان طراحی ساختارهای بلوری برای هدف‌ها و کاربردهای ویژه تعریف کرد. این مبحث جدید بر محدوده‌ی وسیعی از تحقیقات، از درک ماهیت انباشتگی بلور در جامدهای مولکولی تا طراحی ساختارهای شبکه‌ای باز مبنی بر پیوندهای کوئوردینه شده فلز- لیگاند و به اصطلاح پلیمرهای کوئوردیناسیونی احاطه‌ی کامل دارد. برای ورود به حوزه‌ی مهندسی بلور نیاز به آگاهی کامل درباره‌ی شیمی آبرمولکولی است. شیمی آبرمولکولی، شیمی پیوندهای بین مولکولی است. بنابراین، مطالعه و درک طبیعت این نوع از نیروهای غیرکوالانسی، به ویژه پیوند هیدروژنی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. جهت بررسی نقش برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی متفاوت نظیر جفت یون، انباشتگی $\pi-\pi$ و پیوندهای هیدروژنی در ساختار و بسط شبکه‌های سه بُعدی در سیستم‌های بلوری، در این پایان نامه تحقیق روی کمپلکسهای فلزی تشکیل شده از ترکیب انتقال پروتون " بنزن- ۲،۱، ۴، ۵ - تترا کربوکسیلیلات " صورت گرفته است. در نمونه‌های گزارش شده در مراجع، نمونه‌های کمی از این لیگاند در حضور آمین‌ها گزارش شده است.

در این کار تحقیقاتی، ابتدا جفت یون $[BTEC]^{4-}[H_2en]_2^{2+}.2H_2O$ " بیس (اتیلن دی آمونیوم) بنزن- ۲،۱، ۴، ۵ - تترا کربوکسیلیلات دو آبه " تهیه و مورد شناسایی کیفی و کمی قرار گرفت، سپس از واکنش این جفت یون با نمک $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ کمپلکس پلیمری $\{[Cu(BTEC)](H_2en).2.5H_2O\}_n$ تهیه و پس از شناسایی کیفی و کمی، ساختار بلوری آن به وسیله‌ی پراش پرتو- X تعیین شد. و نیز از واکنش این جفت یون با نمک $Co(NO_3)_2.6H_2O$ کمپلکس $[Co(H_2O)_6]^{2+}[H_2en]^{2+}[BTEC]^{4-}$ تهیه و مورد شناسایی کیفی و کمی قرار گرفت. همچنین، شناسایی این ترکیبات به وسیله‌ی نقطه‌ی ذوب، طیف بینی IR، 1H NMR، ^{13}C NMR و تجزیه عنصری انجام گرفت.

فصل اول:

بخش تئوری

۱-۱ مهندسی بلور زیر شاخه‌ای از شیمی آبرمولکولی

اگرچه بلورشناسی، دانش مطالعه بلورها، موضوعی بسیار قدیمی است، اما تنها در قرن حاضر و در حقیقت پس از کشف پرتوهای X و پراکندگی آنها به وسیله بلورها، این شاخه از علم به دانش جدیدی توسعه یافت [۱]. در مراحل اولیه پیشرفت بلورشناسی، تنها به مطالعه تک بلورها^۱ بسنده می‌شد [۲]، در حالی که در سال‌های اخیر به دلیل ماهیت درون‌نظمی بلورشناسی نقشی بسزا در علوم نوین برای آن تصور شده است، که به عنوان پلی بین قوانین متفاوت یا بیشتر به عنوان محرکی برای استنتاج سریع قوانین عمل می‌کند. به راستی، علمی چون شیمی، فیزیک، زمین، زیست‌شناسی، ریاضیات و علوم مواد همگی انگیزه‌ی پیشرفت در کشف تکنیک‌های (فن‌های) جدید بلورشناسی و شکوفایی علاقه به این زمینه علمی را ایجاد کردند. بلورشناسی نیز به نوبه خود، در پیشرفت این علوم نقش عمده‌ای داشته است [۱]. به دنبال گسترش فعالیت‌ها در حوزه‌ی بلورشناسی، دانشمندان بر آن شدند که هدفمند عمل کنند. نظم بخشیدن به تبلور گونه‌های شیمیایی از مباحث نوینی است که امروز تحت عنوان مهندسی بلور^۲ و معماری مطرح است. در واقع مهندسی بلور شامل طراحی، پیشگویی انباشتگی مولکول‌ها در بلور براساس ساختار مولکول و به کارگیری تکنیک مناسب جهت سنتز یک ساختار بلوری از مولکول‌های سازنده آن است [۳] که می‌توان آن را در قالب معماری مولکولی^۳ یا لگوی مولکولی^۴ مطرح کرد [۴]. پس برای حصول نتیجه بهتر در سنتز ساختار مطلوب، طراحی و تهیه مواد بلوری می‌بایست مبنی بر مطالعه و درک قابلیت‌های پیوندهای بین مولکولی واحدهای ساختمانی^۵ همچنین توجه به موقعیت فضایی و توپولوژی آنها صورت گیرد. حتی می‌بایست به دانشی از سینتیک و ترمودینامیک پدیده‌های هسته‌ای شدن بلور، انباشتگی فشرده بلوری و اهمیت نسبی چندگانگی برهم‌کنش‌ها که همگی با هم منجر به تجمع اجسام بلوری می‌شوند، دست یابیم [۵].

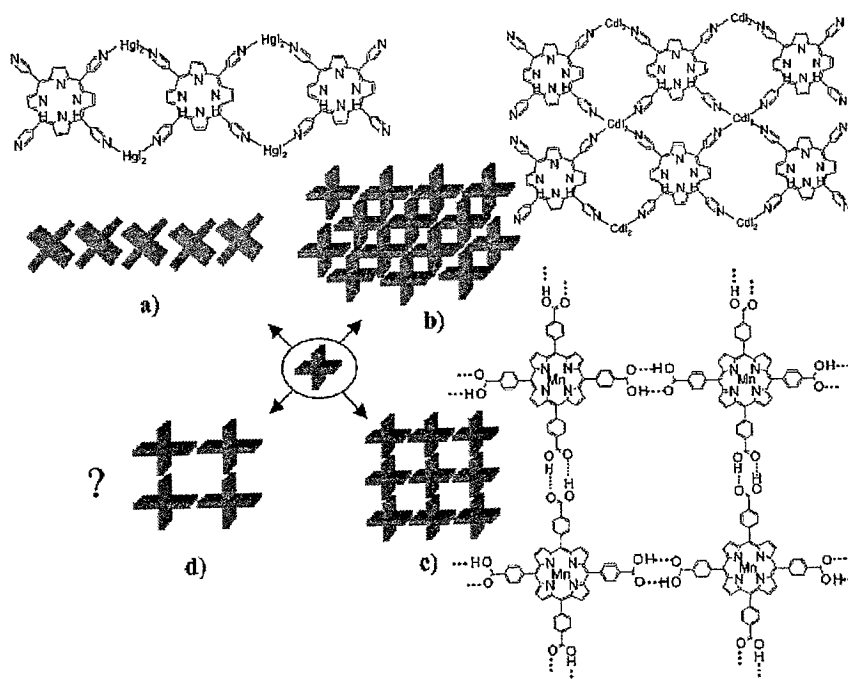
مزیت مهم مهندسی بلور آن است که ما می‌توانیم براساس اطلاعات ساختاری و شیمیایی واحدهای ساختمانی مولکولی اجزای تشکیل دهنده، شکل‌های پیچیده ساختار بلوری را به راحتی به توپولوژی‌های شبکه‌ای قابل شناسایی ساده کنیم (شکل ۱-۱). محدودیت عمده این استراتژی فردی بودن قابلیت پیش‌بینی شبکه‌هاست که نمی‌توان به آن عمومیت بخشید. به نظر می‌رسد درک همبستگی فریبده بین شکل مولکولی، تقارن و ماهیت نیروهای بین مولکولی کلید طراحی موفق از مواد بلورین باشد [۶]. در عمل، ساختارهای بلوری، شبکه‌هایی فرض می‌شوند که در آن‌ها مولکول‌ها، فلزها، یون‌ها و غیره معرف گره^۶ و برهم‌کنش‌های بین مولکولی یا پیوندهای کوئوردیناسیونی نیز معرف

1. Single Crystals
2. Crystal Engineering

3. Molecular Architecture
4. Molecular Lego

5. Building Blocks
6. Node

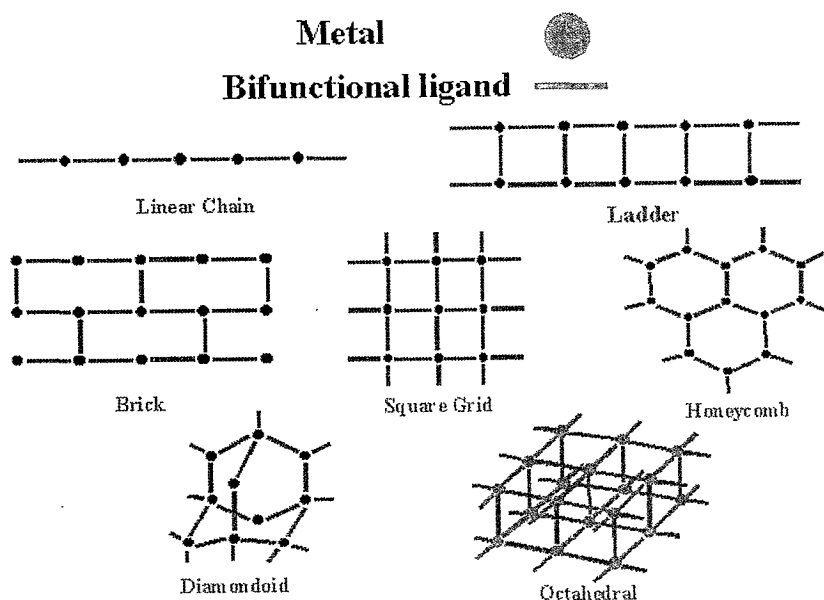
اتصال دهنده^۱ های گره هستند. طراحی یک، دو یا سه بُعدی ساختارهای شبکه‌ای بلورین را می‌توان با انتخاب ترکیب دلخواهی از گره‌ها و اتصال دهنده‌ها به دست آورد. زاوورتو^۲ با ارایه شکل ۱-۲ بیان می‌دارد که کنترل آرایش هندسی کوئوردیناسیونی یون فلزی و استوکیومتری واکنش منجر به معماری‌های قابل کنترل 1D، 2D و 3D می‌شود.



شکل ۱-۱ یک روش شبکه‌ای مختصر برای پیش‌بینی ساختار بلوری. مولکول‌ها به عنوان گره و برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی به عنوان اتصال دهنده‌های گره در نظر گرفته می‌شوند. با توجه به ساختارهای شبکه‌ای مولکولی 1D و 2D داده شده تشخیص واحدهای ساختمانی مولکولی برای طراحی درشت حلقه‌های دلخواه کار دشواری نیست.

توانایی در طراحی ساختارهای بلوری تا حد زیادی وابسته خواهد بود به اینکه از دیدگاه آبرمولکولی بی‌اندیشیم همچنین به ساختار بلوری به عنوان تلفیقی از تعداد زیادی برهم‌کنش غیر کووالانسی با قدرت‌های متفاوت بنگریم [۷]. مهندسی بلور بخشی از شیمی آبرمولکولی^۳ است که به شیمی حالت جامد منتقل شده است [۸] بنابراین، طراحی مواد جدید حالت جامد می‌بایست با کنترل هر دو ساختار مولکولی و آبرمولکولی مورد توجه قرار گیرد [۳]. در این خصوص تلاش‌های زیادی در زمینه‌ی تعیین واحدهای چند مولکولی وجود داشته است که بازتاب درستی از ارتباط‌های بین ساختار مولکولی و آبرمولکولی هستند. واحدهای ساختاری بسیار بزرگ با اینکه با جزئیات غیر ضروری همراه می‌شوند

اما به طبع، حاوی اطلاعات بیشتر نیز خواهند بود، در حالی که واحدهای خیلی کوچک ممکن است با فقدان اطلاعات کافی راجع به ساختار ابرمولکولی روبرو شوند.



شکل ۱-۲ معماری‌های ممکن 1D، 2D و 3D

۱-۲ شیمی ابرمولکولی

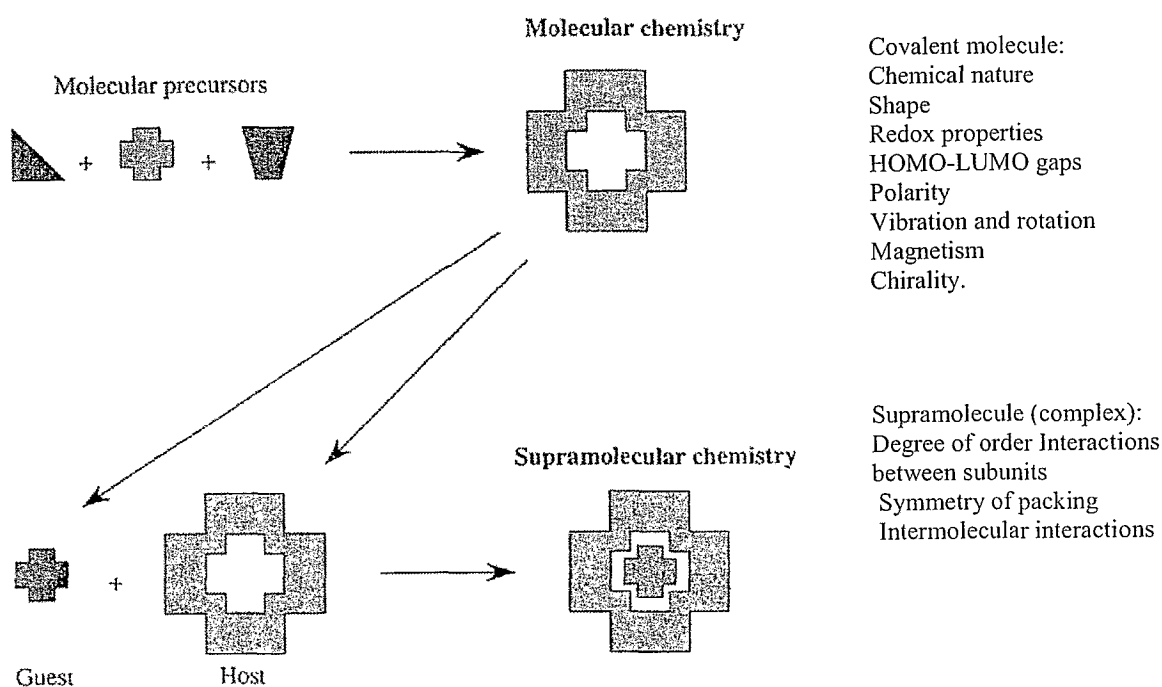
شیمی ابرمولکولی توسط یکی از پیشگامان برجسته‌ی این حیطه، **چین ماری لین**^۱، برنده‌ی جایزه‌ی نوبل سال ۱۹۸۷، به عنوان شیمی مجموعه‌سازی‌های مولکولی و شیمی پیوند بین مولکولی معرفی شده است [۵]. شیمی مولکولی^۲، شیمی پیوند کووالانسی، به اصول حاکم بر ساختارها، ویژگی‌ها و انتقال‌های گونه‌های مولکولی احاطه کامل دارد. در حالی که شیمی ابرمولکولی را می‌توان به بیان ساده‌تر تحت عنوان **“شیمی فراسوی مولکول”**^۳ تعریف کرد که شامل اجسام سازمان یافته با پیچیدگی بالایی است که از تجمع دو یا چند گونه شیمیایی در حالی که به وسیله‌ی نیروهای بین مولکولی به هم‌دیگر متصل شده‌اند حاصل می‌شود. و پیشرفت آن نیازمند به کارگیری همه‌ی منابع مولکولی به همراه کنترل به وسیله‌ی برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی است. در واقع می‌توان گفت که ابرمولکول‌ها

1. Jean-Marie-Lehn

2. Molecular Chemistry

3. Chemistry Beyond the Molecule

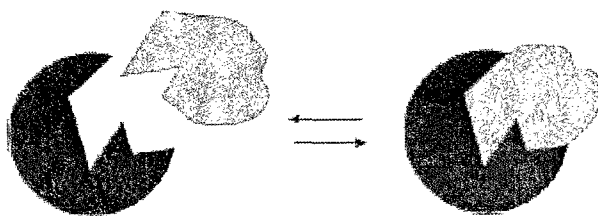
شامل مولکول‌ها و پیوند بین مولکولی هستند و مولکول‌ها شامل اتم‌ها و پیوند کووالانسی [۹]. برمان^۱ بر آن شیمی قرن بیست و یکم نام نهاد [۱۰]. شیمی پیوند غیر کووالانسی^۲ و "شیمی غیر مولکولی"^۳ عبارت‌های دیگری است که برای استدلال شیمی آبرمولکولی ارائه شده است. مجموعه این تعاریف را به خوبی می‌توان در شکل ۱-۳ مشاهده کرد که در آن ارتباط بین شیمی مولکولی و شیمی آبرمولکولی را از هر دو جنبه ساختار و عملکرد به وضوح نشان می‌دهد [۵].



شکل ۱-۳ مقایسه بین شمای شیمی آبرمولکولی و مولکولی طبق تعریف این.

بیشتر فعالیت‌ها در شیمی آبرمولکولی بر طراحی مولکولی به منظور دستیابی به مکمل^۱ بین مولکول‌های میزبان و میهمان تأکید دارد. افزون بر عبارت مکمل که مربوط به فرایند تشخیص مولکولی^۲ است، تشخیص، خود مجموعه سازی^۳، پیش سازمان دهی^۴ و حتی خود همانند سازی^۵ عبارت‌هایی هستند که یک شیمی‌دان آبرمولکولی به کار می‌برد [۱۱].

نظریه‌های جدید اصول مکمل به واسطه‌ی فرایند تشخیص مولکولی پدیدار شد که در سال ۱۸۹۴ تحت عنوان مدل قفل-کلید توسط امیل فیشر^۶ توصیف شده بود (شکل ۱-۴). چند سال بعد از به کارگیری این نظریه در ایمونولوژی به منظور توجیه مکانیسم آنزیم به عنوان یک نسخه پویا، این مدل در سال ۱۹۹۴ توسط کوشلند^۷ به مدل دست و دست‌کش تغییر یافت [۱۲]. این شکل دوباره تأکید می‌کند که این مدل اساس شیمی میهمان-میزبان و تشخیص مولکولی، گزینش یک میهمان توسط یک میزبان از میان چندین میهمان متفاوت است [۱۱]. این شکل دوباره تأکید می‌کند که این مدل اساس شیمی میهمان-میزبان و تشخیص مولکولی، گزینش یک میهمان توسط یک میزبان از میان چندین میهمان متفاوت است [۱۱].



شکل ۱-۴ مدل قفل-کلید در سیستم‌های زیستی و شیمی آبر مولکولی

تعریفی که دونالد کرام^۸ در سال ۱۹۸۶ از کمپلکس میهمان-میزبان یا آبرمولکول ارائه کرد بدین صورت است: کمپلکس‌ها از دو یا تعداد بیشتری مولکول یا یون تشکیل می‌شوند که در ارتباط‌های ساختاری منحصر به فرد بیشتر با نیروهای الکتروستاتیکی به همدیگر متصل می‌شوند تا پیوندهای کووالانسی. کمپلکس‌های مولکولی به طور معمول با برهم‌کنش‌هایی از نوع پیوند هیدروژنی، جفت یون، π -اسید به π -باز، اتصال فلز به لیگاند، نیروهای جاذبه‌ای وان دروالس^۹، تشکیل مجدد حلال و ساخته شدن و شکسته شدن لحظه‌ای پیوندهای کووالانسی (حالت‌های واسطه) به همدیگر متصل می‌شوند [۵]. بدیهی است که پایداری کلی کمپلکس آبرمولکولی به هر دو عامل تعداد و ماهیت محل‌های اتصال موجود در هر جزء سازنده بستگی خواهد داشت. اثرهای حلالیت نیز بیشتر نقش مهمی در تعیین قدرت

1. Complementarity

3. Self-Assembly

5. Self-Replication

7. Koshland

9. Van der Waals

2. Molecular Recognition

4. Preorganisation

6. Emil Fisher

8. Donald Cram

اتصال میهمان- میزبان دارد [۱۱]. با اینکه مدت زمان زیادی است که تجمع مولکولی کشف و مطالعه شده و عبارت "Übermoleküle" به معنی "آبرمولکول"^۱ در اواسط دهه‌ی ۱۹۳۰ معرفی شده بود [۹]، اما شیمی آبرمولکولی به عنوان یک رشته علمی نوپا، از نظر تاریخی به اواخر دهه‌ی ۱۹۶۰ و اوایل دهه‌ی ۱۹۷۰ برمی‌گردد. به طوری که پیشرفت و توسعه سریع آن که در ۱۵ سال اخیر از تنوع زیاد سیستم‌های شیمیایی، چه طراحی شده، چه بر اثر برخورد تصادفی، نتیجه می‌شود دورنمای بسیار بزرگ و روشنی برای آن رقم زده است.

نظریه‌ی شیمی آبرمولکولی و ماهیت خود سازمان‌یابی آن در همکاری‌های گسترده علمی بین فیزیک‌دانان، نظریه پردازها، بلورشناسان، شیمی‌دانان معدنی و حالت جامد، شیمی‌دانان آلی سنتزی، بیوشیمی‌دانان و زیست‌شناسان به وضوح مشهود است، به طوری که هر کدام تعریفی از آن ارائه می‌کنند. به عنوان نمونه، زیست‌شناسان از آن به عنوان روش سنتزی خود مجموعه‌سازی یاد می‌کنند که رو به سوی مولکول‌های بزرگ یا آرایش‌های منظم مولکولی دارد. بیشتر چنین سیستم‌هایی با استفاده از انواع برهم‌کنش‌های بین مولکولی مجموعه‌سازی می‌کنند. برخی از این برهم‌کنش‌ها، به‌طور آشکار، غیرکووالانسی هستند (مانند پیوند هیدروژنی) و برخی دیگر جزء کووالانسی مشخصی دارند مانند برهم‌کنش‌های فلز-لیگاند [۵].

از دیدگاه سنتزی اتصال یک سوستر^۲ به پذیرنده^۳ اش، آبرمولکول می‌دهد که نمایانگر پدیده‌ی تشخیص مولکولی است. اگر افزون بر محل‌های اتصال، پذیرنده نیز نقش‌های واکنش‌پذیری داشته باشد ممکن است یک فرایند تبدیل شیمیایی^۴ بر سوستر^۲ موجود انجام گیرد و بدینسان رفتار آن به صورت یک واکنش‌گر یا کاتالیست آبرمولکولی شود. یک پذیرنده‌ی انحلال‌پذیر با غشای چربی دوستی می‌تواند به عنوان یک حامل طوری عمل کند که فرایند جایگیری سوستر^۲ موجود اجرا شود. بنابراین، سه فرایند تشخیص مولکولی، تبدیل، جایگیری^۵ نقش‌های اصلی گونه‌های آبرمولکولی را نشان می‌دهند. تشخیص مولکولی، به صورت فرایندی که شامل اتصال و انتخاب سوستر^۲ به وسیله‌ی مولکول‌های پذیرنده به منظور دستیابی به نقشی خاص تعریف می‌شود [۹]. این فرایند که مرحله‌ی بسیار مهمی در تجمع مولکولی است در (بیو) نانو تکنولوژی کاربرد فراوان دارد [۱۲] و همان طور که در پیش اشاره شد به طور گسترده در سیستم‌های سنتزی و طبیعی دیده می‌شود، به ویژه در طیف وسیعی از زمینه‌های زیست‌شناسی و پزشکی، برای مثال، رشته‌های ایمنولوژی، فارماکولوژی و ژنتیک حائز اهمیت است همچنین اهمیت آن در زمینه‌های شیمی نیز آشکار است، در سنسورها و دیگر کاربردهای تجزیه‌ای، علم جداسازی و

1. Supermolecule
2. Substrate

3. Receptor
4. Transformation

5. Translocation

کاتالیست‌ها کاربرد دارد [۱۱].

۱-۳ خود تجمعی

وایتی‌سایدز^۱ خود مجموعه‌سازی را اینگونه تعریف کرده است "سر هم شدن خود انگیخته‌ی مولکول‌ها برای ایجاد مجموعه‌هایی با ساختار پایدار، که در اثر برهم‌کنش‌های غیر کوالانسی ایجاد شده است. هامیلتون^۲ می‌گوید: برهم‌کنش‌های غیر کوالانسی دو یا چند واحد کوچکتر مولکولی، تشکیل مجموعه‌ی مولکولی بزرگتری می‌دهند که ساختار و خواص جدید این مجموعه به وسیله‌ی طبیعت اجزای سازنده و وضعیت قرارگیری آنها تعیین می‌شود [۱۰]. عواملی مانند وجود الگوهای مناسب دما و غلظت مولکول‌ها در ایجاد این ساختارها نقش مهمی را ایفا می‌کنند [۱۱]. اصول اولیه‌ی خود مجموعه‌سازی مولکولی مبتنی بر سازمان‌دهی ذاتی مولکول‌ها به صورت مجموعه‌های پایدار با ساختار تعریف شده دقیق است که اصول آن از بیولوژی گرفته شده است. تراکم و تاخوردگی^۳ پروتئین‌ها و جفت شدن بازها در DNA دو مثال شناخته شده‌اند.

این اصول عبارتند از:

- ۱- خود مجموعه‌سازی مولکولی برهم‌کنش‌های چندتایی ضعیف و برگشت‌پذیر را جهت تجمع و سامان‌دهی زیر واحدهای مولکولی منفرد به مجموعه‌های پایدار بکار می‌برد (مانند پیوند هیدروژنی، یونی و برهم‌کنش‌های واندروالسی).
- ۲- ساختار فراورده‌های نهایی، حالت پایداری از نظر ترمودینامیکی دارد و این در نتیجه‌ی تعادل ایجاد شده بین این نیروها است.

دو گونه‌ی اساسی از خود مجموعه‌سازی وجود دارد: ایستا^۴ و پویا^۵، این تقسیم‌بندی بر اساس تحلیل انرژی صورت می‌گیرد. در نوع ایستا، تشکیل یک ساختار منظم نیاز به صرف انرژی دارد ولی در خود مجموعه‌سازی پویا، تشکیل الگوی نهایی با از دست دادن انرژی همراه است. الگوهای تشکیل شده در طی واکنش نفوذ در یک واکنش برگشتی نمونه‌ای از خود مجموعه‌سازی پویا است [۱۳]. در دهه‌ی ۱۹۹۰ توجه گروهی از دانشمندان به نوع جدیدی از مکانیسم خود مجموعه‌سازی بر پایه برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک (ESA) معطوف شد [۱۴]. برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک دامنه‌ی وسیع‌تری نسبت به برهم‌کنش‌های دیگر دارند، وجود این برهم‌کنش‌ها بین گونه‌های بارداری که در فاصله‌های دورتری نسبت به هم قرار می‌گیرند، سبب ساختار مورد نظر می‌شوند [۱۵].

1. Whitesides
2. Hamilton

3. Flooding
4. Static

5. Dynamic

از ESA برای تهیه‌ی صفحه‌های لایه نازک در مقیاس نانو استفاده می‌شود. از ویژگی‌های این روش می‌توان به سرعت بالای فرایند ESA، امکان به کارگیری صفحه‌هایی با سطح بزرگ و انجام واکنش در دما و فشار معمولی اشاره کرد [۱۶].

۴-۱ برهم‌کنش‌های بین مولکولی

به طور کلی شیمی آبرمولکولی با برهم‌کنش‌های پیوندی غیر کووالانسی سروکار دارد و در مهندسی بلور، بیش از جنبه‌های دیگر شیمی آبرمولکولی اثر متقابل هم‌افزایی این برهم‌کنش‌ها می‌بایست مورد توجه قرار گیرد. در نبود هر برهم‌کنش غالب، تحلیل و پیش‌بینی ساختار بلوری بی‌نهایت دشوار خواهد بود. برخی از انواع این برهم‌کنش‌ها عبارت‌اند از: یون- یون ($100-350 \text{ kJmol}^{-1}$)، یون- دو قطبی ($50-200 \text{ kJmol}^{-1}$)، دو قطبی- دو قطبی ($5-50 \text{ kJmol}^{-1}$)، پیوند هیدروژنی ($4-120 \text{ kJmol}^{-1}$)، کاتیون- π ($5-80 \text{ kJmol}^{-1}$)، انباشتگی $\pi-\pi$ (-50 kJmol^{-1})، نیروهای وان در والس (5 kJmol^{-1})، انباشتگی فشرده در حالت جامد و اثرات هیدروفوبی. به طور عمومی، بیشتر این نیروها ذات الکتروستاتیکی دارند. در اهداف مهندسی بلور، آنچه که حائز اهمیت است وابستگی فاصله بلورها و جهت دار بودن آن‌هاست. نیروهای گسترده‌ی متوسط، به ویژه برهم‌کنش‌های وان در والس، شکل مولکولی را توجیه می‌کنند و در پایداری کل بلور به خوبی شرکت دارند و همچنین به عنوان نیروی پیش‌برنده به سوی انباشتگی فشرده^۱ به شمار می‌روند. نیروهای دور بردتر همچون پیوند هیدروژنی جهت‌دارتر بوده و حتی ممکن است مقداری ویژگی کووالانسی پیدا کند. نیروهای یونی خیلی دوربرد، مانند آنچه بین کاتیون‌های فلزی و هترو اتم‌هاست، کنترل‌های ویژه و فشارهای زیادی بر ساختار بلوری اعمال می‌کنند [۵]. در میان برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی حاکم بر تجمع مولکولی، پیوند هیدروژنی نقش اصلی را ایفا می‌کند. نمونه‌های تجمع یافته مولکولی مربوط به فرایند حیات و (بیو) نانو مواد اهمیت این قضیه را آشکار می‌سازد [۱۲].

۵-۱ پیوند هیدروژنی

در حیطه‌ی شیمی آبرمولکولی پیوند هیدروژنی به دلیل دارا بودن دو ویژگی قدرت به نسبت بالا و جهت دار بودن

تحت عنوان برهم‌کنش " شاه کلید"^۱ توصیف شده است [۵] چرا که با وجود این ویژگی‌ها قادر به کنترل و جهت‌دهی ساختارهای خود مجموعه‌ساز مولکولی می‌شود [۱۳]. این عامل اهمیت آن را در مطالعات مهندسی بلور نیز آشکار می‌کند [۷]. مبحث پیوند هیدروژنی به عنوان مهم‌ترین پدیده‌ی بین مولکولی در جامدهای معدنی نیز مطرح است. بر این اساس این پدیده زمینه‌ی تحقیقاتی بسیار جدی در مهندسی مولکولی، شیمی حالت جامد و فیزیک حالت جامد به شمار می‌آید [۱۴]. مطالعه‌ی ساختارهای بلوری در حالت جامد اطلاعاتی راجع به نیروهای بین مولکولی ارائه می‌دهد. پیوند هیدروژنی که اغلب در چنین سیستم‌هایی وجود دارد نقش بسزا در تشکیل برهم‌کنش‌های آنیزوتروپیک^۲ ایفا می‌کند. برای مثال، انتقال پروتون بین مولکول‌ها به وسیله‌ی پیوندهای هیدروژنی امکان انتقال بار و انرژی را در سیستم‌های زیستی و شیمی حالت جامد میسر می‌سازد و مفاهیم گسترده‌ای برای مسایلی به گستردگی فرایندهای فروالکترونیک، الکتروشیمی و عملکرد آنزیمی به همراه دارد [۱۵]. نگاهی به تاریخ نشان می‌دهد که نخستین بار از مفهوم برهم‌کنش هیدروژنی برای کمک به توصیف ساختار داخلی آب توسط لاتیمر^۳ در سال ۱۹۲۰ استفاده شده است [۱۱]. اما نام پیوند هیدروژنی در سال ۱۹۳۹ توسط پائولینگ^۴ بر آن نهاده شد. او ضمن تحقیقات گسترده‌اش در تدوین جدول الکترونگاتیوی عنصرها نشان داد که این برهم‌کنش نه تنها یک پیوند است بلکه از نوع برهم‌کنش الکتروستاتیکی است [۱۳]. در نهایت پایمنتیل^۵ و مک‌کلیلان^۶ آنرا این طور تعریف کرده اند: زمانی پیوند هیدروژنی بین گروه اصلی X-H و یک اتم یا یک گروه از اتم‌های A در دو مولکول مشابه یا متفاوت وجود دارد که اولاً شهادی برای تأیید روند تشکیل پیوند موجود باشد (کی لیت شدن یا تجمع) و ثانیاً شهادی وجود داشته باشد که نشان دهد پیوند جدید بین X-H و A شامل اتم هیدروژنی است که در پیش به اتم X پیوند شده است [۱۱].

۱-۵-۱) پارامترهای هندسی

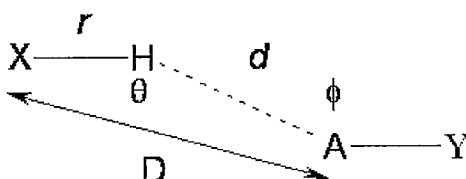
به طور کلی پیوند هیدروژنی از یک دهنده‌ی X-H و یک پذیرنده A تشکیل شده است. نمایش آن در این مرجع به صورت $X-H \cdots A$ است. این پیوند با پارامترهای d , D , θ و r مطابق شکل ۱-۵ توصیف می‌شود، تنها سه تا از این پارامترها مستقل هستند. در منابع قدیمی‌تر بر فاصله‌ی بین اتم‌های سنگین‌تر، D ، بیشتر تأکید می‌شد. زیرا موقعیت اتم هیدروژن را اغلب نمی‌توانستند تعیین کنند. اما امروزه استفاده از سه پارامتر شامل d , H ، θ و r به

1. Master Key
2. Anisotropic

3. Latimer
4. Pauling

5. Pimentel
6. McClellan

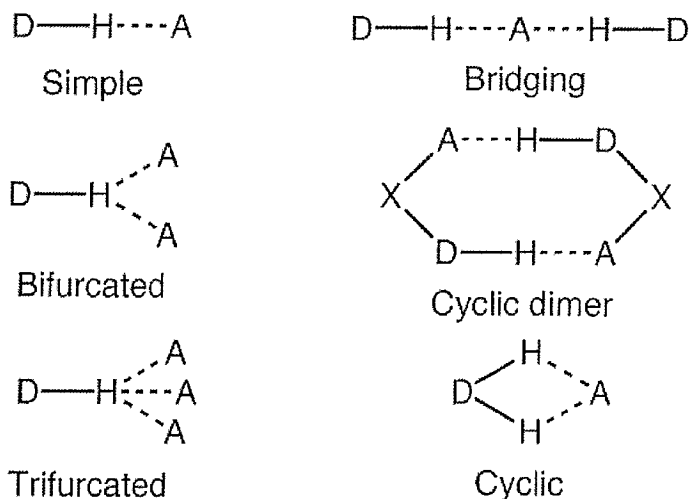
عنوان یک مجموعه مستقل و نظر به D به عنوان یک پارامتر کمکی متداول تر است. اگر پیوند هیدروژنی از سمت



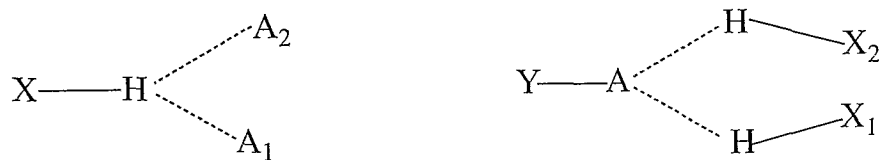
شکل ۵-۱ پارامترهای هندسی در پیوند هیدروژنی

پذیرنده به شکل $X-H \cdots A-Y$ گسترش یابد، آنگاه یک پارامتر دیگر به عنوان زاویه پذیرنده ϕ ، $H \cdots A-Y$ نیز تعریف می‌شود. چون پیوندهای هیدروژنی برهم‌کنش‌هایی هستند که گستره‌ی طولانی را در بر می‌گیرند، یک گروه $X-H$ می‌تواند هم‌زمان به بیش از یک پذیرنده Y متصل شود [۱۳].

در شکل ۷-۱ دهنده‌ی دو شاخه^۱ و پذیرنده‌ی دو شاخه به وضوح دیده می‌شود. در گذشته چون بسیاری از سیستم‌های آلی و آلی فلزی از نوع دهنده‌های قوی بودند، دهنده‌ی دو شاخه متداول‌تر بود در حالی که اگر دهنده‌ها ضعیف باشند اغلب پذیرنده‌های دو شاخه خواهیم داشت [۱۳].



شکل ۶-۱ آرایشهای هندسی متداول انواع پیوند هیدروژنی



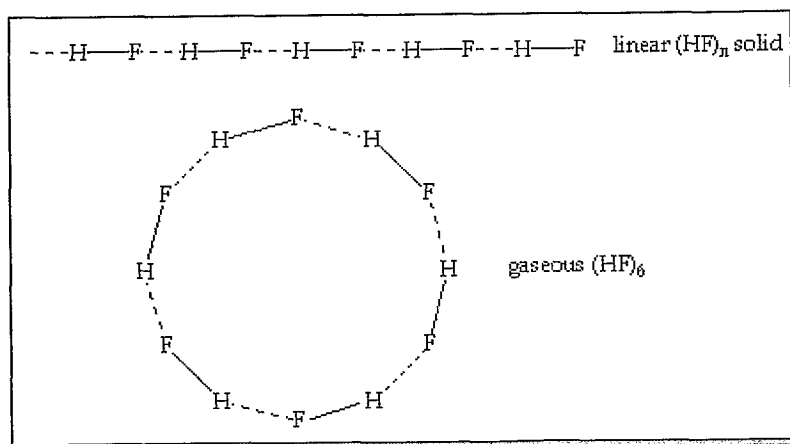
شکل ۷-۱ دهنده و پذیرنده ی دو شاخه

۱-۵-۲ طبقه بندی پیوندهای هیدروژنی

پیوندهای هیدروژنی در یک محدوده‌ی گنج کننده‌ای از طول، قدرت و آرایش هندسی می‌آیند. پیوند هیدروژنی قوی به احتمال زیاد می‌تواند در تعیین ساختار حالت جامد مؤثر واقع شود، همچنین بر فازهای گازی و محلول‌ها تأثیر قابل توجهی دارد. در حالی که انواع ضعیف‌تر آن نقشی بسزا در پایداری ساختار دارند و زمانی می‌توانند مهم باشند که تعداد زیادی از آنها هماهنگ عمل کنند [۵]. ویژگی‌های عمومی پیوندهای هیدروژنی نشان می‌دهد که بر اساس انرژی برهم‌کنش به سه دسته بسیار قوی، قوی و ضعیف تقسیم می‌شود [۱۳].

پیوند هیدروژنی بسیار قوی اغلب در یک موقعیت درون مولکولی به واسطه‌ی دهنده‌ها و پذیرنده‌های فعال غیرمتداول تشکیل می‌شوند. این نوع پیوند بیشتر بین یک اسید و باز مزدوج $X-H \cdots X^-$ و برعکس یک باز و اسید مزدوجش $X^+ - H \cdots X$ به وجود می‌آید. فلئوریک اسید، HF، نمونه‌ی بارزی از این مقوله است (شکل ۸-۱).

گذاری از پیوند هیدروژنی خیلی قوی به قوی یک انتقال انرژی از شبه کووالانسی به الکتروستاتیکی را نشان می‌دهد. مولکول‌های دارای گروه‌های عاملی قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی قوی هستند. مولکول آب، $(H_2O)_n$ ، مثالی است که



شکل ۸-۱ نمایش پیوند هیدروژنی در فلئوریک اسید