



پایان نامه جهت اخذ د.ا.شکاه فرّوزی شمس، ارشد شیمی معدنی

مهندسی بلور در ترکیبات کمپلکس‌های منگنز حاصل از نمک‌های منگنز و لیگاند ۸-  
آمینو کینولین با بررسی اثر پیوندهای هیدروژنی در انباشتگی بلور

اساتید راهنما

دکتر حسین اشتیاق حسینی

دکتر مسعود میرزائی

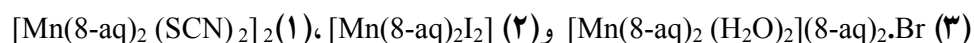
نگارش

زهرا بلوری بزاز

بهمن ۹۲

## چکیده

در این پروژه‌ی پژوهشی به کمک مفاهیم مهندسی بلور با استفاده از کلرید و استات منگنز (II) و لیگاند اصلی ۸-آمینو کینولین و لیگاندهای کمکی پتاسیم تیوسیانات، سدیم یدید و سدیم برمید سه کمپلکس جدید سنتز شده و نقش آنیونهای همراه در چگونگی تشکیل شبکه‌ی بلوری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. بنابر نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه‌ی عنصری، طیف‌سنجی زیر قرمز و پراش پرتوی X، فرمولهای شیمیائی کمپلکس‌های مزبور به صورت



تعیین شدند. نتیجه‌های حاصل از پراش پرتوی X آشکار نمود که آنیونهای I<sup>-</sup> و SCN<sup>-</sup> به فلز مرکزی کنوردینه می‌شوند اما آنیون Br<sup>-</sup> نقش خنثی کننده‌ی بار سیستم بلوری را ایفا میکند. با بررسی بیشتر ساختار این کمپلکسها، می‌توان به نقش مهم آنیونهای همراه نمک‌های منگنز در تشکیل سه ترکیب با بُعدها و تراکم بلوری متفاوت پی برد. اثر تغییر آنیون روی برهم کنش‌های غیر کووالانسی آشکار است در ترکیب ۳ برهم کنش پیوند هالوژنی مشاهده نمی‌شود در حالی که در تشکیل شبکه‌ی بلوری ترکیب ۲ وجود این نوع برهم کنش ضروری به نظر می‌رسد. افزون بر این، انواع پیوندهای هیدروژنی در تشکیل شبکه‌ی بلوری هر سه کمپلکس دخالت دارند.

واژه‌های کلیدی: مهندسی بلور، پیوندهای هیدروژنی، نمک‌های منگنز (II)، ۸-آمینو کینولین

## فهرست مطالب

### فصل اول: مقدمه

- ۱- مفاهیم پایه‌ی مهندسی بلور ..... ۲
- ۱-۱ مقدمه ..... ۲
- ۲-۱ شیمی ابرمولکولی ..... ۳
- ۳-۱ بررسی برهم کنش‌های غیر کووالانسی ..... ۴
- ۱-۳-۱ برهم کنش‌های الکتروستاتیکی ..... ۶
- ۲-۳-۱ برهم کنش کاتیون -  $\pi$  ..... ۶
- ۳-۳-۱ برهم کنش آنیون -  $\pi$  ..... ۷
- ۴-۳-۱ برهم کنش نمک-پُل -  $\pi$  ..... ۸
- ۵-۳-۱ برهم کنش انباشتگی  $\pi$ - $\pi$  ..... ۹
- ۱-۵-۳-۱ انباشتگی  $\pi$ - $\pi$  در لیگاندهای آروماتیکی حاوی نیتروژن ..... ۱۱
- ۶-۳-۱ پیوند هیدروژنی ..... ۱۳
- ۷-۳-۱ پیوند هالوژنی ..... ۱۴
- ۴-۱ اثر آنیون همراه روی ساختار کئوردیناسیونی فلز ..... ۱۶
- ۱-۴-۱ اثر یون همراه روی شکل‌گیری شبکه‌های ابرمولکولی ..... ۱۶
- ۲-۴-۱ اثر یون همراه روی ساختار شبکه‌های کئوردیناسیونی ..... ۲۵
- ۵-۱ شیمی ۸-آمینو کینولین ..... ۲۸

### فصل دوم: بخش آزمایشگاهی

- ۱-۲ مواد و دستگاه‌ها ..... ۳۱

- ۳۱-۱-۱-۲ مواد اولیه ..... ۳۱
- ۳۱-۲-۱-۲ دستگاه‌ها ..... ۳۱
- ۳۲-۱-۲ سنتز ترکیب‌های کئوردیناسیونی حاصل از نمک‌های منگنز (II) و لیگاند ..... ۳۲
- ۳۲-۱-۲-۲ روش تهیه‌ی ترکیب (۱):  $[\text{Mn}(\text{8-aq})_2(\text{SCN})_2]$  ..... ۳۲
- ۳۲-۲-۲ روش تهیه‌ی ترکیب (۲):  $[\text{Mn}(\text{8-aq})_2\text{I}_2]$  ..... ۳۲
- ۳۳-۲-۲ روش تهیه‌ی ترکیب (۳):  $[\text{Mn}(\text{8-aq})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{8-aq})_2.\text{Br}_2$  ..... ۳۳

### فصل سوم: نتایج و بحث

- ۳-۳ نتایج و بحث ..... ۳۵
- ۳-۱-۳ شناسایی ترکیب (۱):  $[\text{Mn}(\text{8-aq})_2(\text{SCN})_2]$  ..... ۳۶
- ۳-۱-۱-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۱ ..... ۳۶
- ۳-۱-۲-۳ بررسی طیف زیرقرمز ترکیب ۱ ..... ۳۷
- ۳-۱-۳-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۱ ..... ۳۷
- ۳-۲-۳ شناسایی ترکیب (۲)  $[\text{Mn}(\text{8-aq})_2\text{I}_2]$  ..... ۴۰
- ۳-۲-۱-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۲ ..... ۴۰
- ۳-۲-۲-۳ بررسی طیف زیرقرمز ترکیب ۲ ..... ۴۰
- ۳-۲-۳-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۲ ..... ۴۱
- ۳-۳-۳ شناسایی ترکیب (۳)  $[\text{Mn}(\text{8-aq})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{8-aq})_2.\text{Br}_2$  ..... ۴۳
- ۳-۳-۱-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۳ ..... ۴۳
- ۳-۳-۲-۳ بررسی طیف زیرقرمز ترکیب ۳ ..... ۴۳
- ۳-۳-۳-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۳ ..... ۴۴
- ۳-۴-۳ نتیجه‌گیری ..... ۴۸

منابع ..... ۵۰

پیوست ۱ ..... ۵۴

پیوست ۲ ..... ۶۰

پیوست ۳ ..... ۶۶

# فصل ۱

مقدمه

## مفاهیم پایه‌ی مهندسی بلور

### ۱-۱ مقدمه

مهندسی بلور<sup>۱</sup> طراحی و پیش‌گویی انباشتگی مولکول‌ها و یون‌ها در بلور، بر اساس گروه‌های عاملی به کار رفته و به کارگیری روش مناسب جهت سنتز یک ساختار بلوری از مولکول‌های سازنده‌ی آن را شامل می‌شود که می‌توان آن را در قالب **معماری مولکولی**<sup>۲</sup> بیان کرد. هدف اصلی مهندسی بلور، تهیه‌ی ترکیب‌هائی با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیائی مطلوب به وسیله‌ی کنترل برهم‌کنش‌های مختلف بین مولکولی است. اگرچه پیوندهای هیدروژنی و کئوردیناسیونی هنوز در استراتژی مهندسی بلور پیشگام هستند، اما در سال‌های اخیر برهم‌کنش‌های دیگری مانند پیوندهای هالوژنی، برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$ ، برهم‌کنش‌های هیدروفوب و نیز برهم‌کنش‌های دهنده-پذیرنده که نقش بسیار مهمی در تشکیل مجموعه‌های مولکولی و توجیه ساختار مولکولی و میزان پایداری کل ساختار بلوری بازی می‌کنند نیز مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۱]. پژوهش‌ها نشان می‌دهند که از میان برهم‌کنش‌های بین مولکولی، پیوندهای هیدروژنی نقش کلیدی را در به وجود آوردن چنین سیستم‌هایی که همگی زیرمجموعه‌ی سیستم‌های **آبر مولکولی**<sup>۳</sup> به شمار می‌روند، ایفا می‌کنند. استفاده از برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی بین مولکول‌ها به عنوان وسیله‌ی اصلی، جهت کنترل **خودمجموعه‌سازی**<sup>۴</sup> مولکول در طی فرآیند تبلور موفق‌ترین استراتژی مهندسی بلور می‌باشد. کنترل آرایش هندسی- کئوردیناسیونی یون فلزی و استوکیومتری واکنش، منجر به معماری‌های قابل کنترل یک‌بُعدی، دو‌بُعدی و سه‌بُعدی می‌شود که از میان این ساختارها، آبر مولکول‌ها، ساختارهای یک‌بُعدی، دو‌بُعدی و سه‌بُعدی، نتیجه‌ی برهم‌کنش‌های بین مولکولی به ویژه پیوندهای هیدروژنی هستند. بنابراین مهندسی بلور بخشی از شیمی آبر مولکولی است که جزئی از شیمی حالت جامد شناخته شده و در آن طراحی ماده‌های جدید جامد با کنترل هر دو ساختار مولکولی و آبر مولکولی مورد توجه قرار می‌گیرد.

- 
1. Crystal engineering
  2. Molecular architecture
  3. Supramolecular
  4. Self-assembly

## ۱-۲ شیمی آبرمولکولی

دریافت جایزه‌ی نوبل در سال ۱۹۸۷ توسط **پدرسون**<sup>۱</sup>، **کرام**<sup>۲</sup> و **لهن**<sup>۳</sup> نشان از اهمیت شاخه‌ی جدیدی از علم شیمی به نام شیمی آبرمولکولی داشت [۲۱].

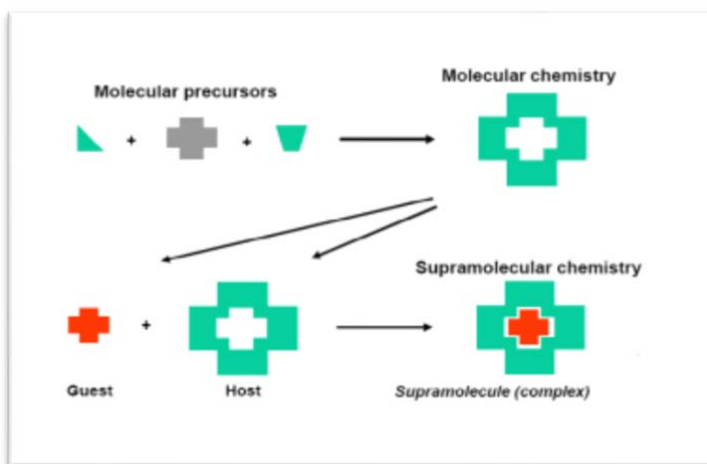
لهن شیمی آبرمولکولی را به عنوان **شیمی فرامولکولی**<sup>۴</sup> تعریف کرد که با طراحی و سنتز ساختار آبرمولکولی جدید از طریق تجمع خود به خودی مولکول‌ها که به وسیله‌ی برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی متفاوت بین مولکول‌ها کنترل می‌شود، سر و کار دارد (شکل ۱-۱) [۳ و ۴]. همان‌طور که شیمی کلاسیک برای خلق پایان‌ناپذیر مولکول‌های متفاوت از عنصرهای محدود استفاده می‌کند، شیمی آبرمولکولی هم از برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی برای خلق **ترکیب‌های توسعه‌یافته**<sup>۵</sup> استفاده می‌کند [۵].

در شیمی آبرمولکولی اندازه، شکل و هندسه‌ی مولکول‌ها نسبت به واکنش‌پذیری آن‌ها نقش برجسته‌تری را ایفا می‌کند. شیمی آبرمولکولی این امکان را فراهم می‌کند تا مولکول‌های غیراشباعی به یک‌دیگر کثوردینه شده و به گونه‌های شیمیایی جدید با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مطلوب تبدیل شوند [۶].

دو دهه بعد، شیمی آبرمولکولی به عنوان شاخه‌ی میان‌رشته‌ای مهم در بین زمینه‌های گوناگون فیزیک، شیمی و بیوشیمی شناخته شد [۷]. ریشه‌ی این علم بین رشته‌ای که بیشتر شاخه‌های علمی را فرا می‌گیرد، بر اساس **شناخت مولکول**<sup>۶</sup> و برهم‌کنش **میزبان - مهمان**<sup>۷</sup> است. به همین دلیل دامنه‌ی موضوع‌های پژوهشی در مورد شیمی آبرمولکولی بسیار گسترده بوده، که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به شیمی میزبان - مهمان که به کشف هیدرات کلر توسط **دیوی**<sup>۸</sup> در سال ۱۸۱۰ و کشف کلاترات  $H_2S$  از  $\beta$ -کینول توسط **وهلر**<sup>۹</sup> در سال ۱۸۴۹ بر می‌گردد، اشاره کرد. همین‌طور **اصل قفل و کلید**<sup>۱۰</sup> توسط **الریچ**<sup>۱۱</sup> و **فیشر**<sup>۱۲</sup> در سال ۱۸۹۴ بیان شد.

1. Pedersen
2. Cram
3. Lehn
4. Chemistry Beyond the Molecule
5. Extended compounds
6. Molecular Recognition
7. Host-Guest
8. Davy
9. Wohler
10. Lock-And-Key Principle
11. Elrich
12. Fischer





شکل ۱-۱- شمایی از رابطه‌ی بین شیمی مولکولی و شیمی آبرمولکولی از دیدگاه لهن

بنابراین شیمی آبرمولکولی که از شناسایی کمپلکس‌های طبیعی و مصنوعی گرفته تا طراحی جامدهای آبرمولکولی به‌منظور کاربرد در شاخه‌های علوم زیستی، پزشکی و مواد گسترش یافته، به عنوان جذاب‌ترین و فعال‌ترین رشته‌ی پژوهشی شیمی مدرن پدیدار شده است [۸]. آرایش آبرمولکولی کمپلکس‌های کنوردیناسیونی در حالت بلوری به وسیله‌ی طیف گسترده‌ای از برهم‌کنش‌های بین مولکولی با قدرت و جهت‌گیری‌های متفاوت [۹]، اهمیت پارامترهای هندسی این برهم‌کنش‌ها در شناخت مولکولی و پیش‌بینی ساختار بلوری را نمایان می‌کند [۱۰].

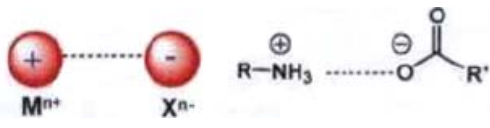
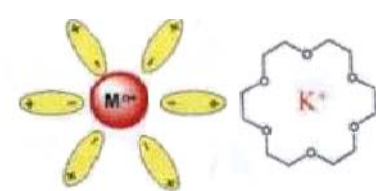
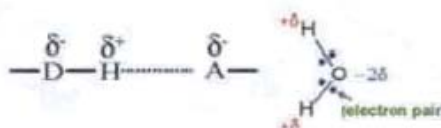
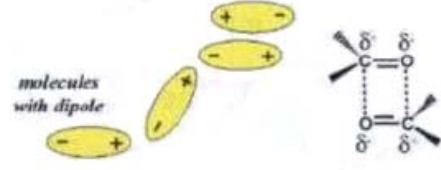
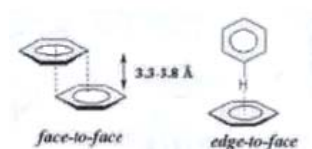

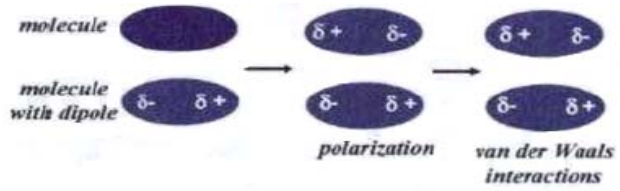
### ۱-۳ بررسی برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی

برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی نقش بسیار مهمی را در پژوهش‌های شیمیایی مدرن ایفا می‌کنند و امروزه به عنوان سنگ بنای شیمی آبرمولکولی، در علم ماده و حتی بیوشیمی نیز اهمیت دارند [۱۱]. یکی از مهم‌ترین کاربردهای شیمی آبرمولکولی، توانایی به کار بردن برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی در کنترل و تجمع برگشت پذیر **قالب‌های ساختمانی**<sup>۱</sup> پایه است. برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی می‌توانند به صورت نیروهای دافعه یا جاذبه در گستره‌ی انرژی  $4 - 400 \text{ kJmol}^{-1}$ ، مشاهده شوند. براساس کاهش میزان انرژی می‌توان انواع این برهم‌کنش‌ها را به ترتیب زیر نام برد

برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی < پیوند هیدروژنی < انواع انباشتگی‌های  $\pi-\pi$  < اثرات حلال < برهم‌کنش‌های واندروالسی (جدول ۱-۱) [۸].

1. Building Blocks

جدول ۱-۱- انواع برهم کنش‌های غیر کووالانسی از نقطه نظر انرژی تشکیل

شماره	برهم کنش	انرژی (kJmol <sup>-1</sup> )	مثال
۱	یون - یون	۵۰ - ۴۰۰	
۲	یون - دو قطبی	۵۰ - ۲۰۰	
۳	پیوند هیدروژنی	۴ - ۱۲۰	
۴	دو قطبی - دو قطبی	۴ - ۴۰	
۵	انباشتگی π-π	۴ - ۲۰	
۶	اثرات حلال	۴ - ۴۰	
۷	نیروهای واندروالسی	< ۵	

کاتیون (M)، آنیون (X)، عنصر الکترونگاتیو (D)، عناصر با جفت الکترون تنها (A)، میزبان (H)، مهمان (G).

حال به اختصار به توضیح برخی از این برهم کنش‌های غیر کووالانسی می‌پردازیم.

### ۱-۳-۱ برهم کنش های الکتروستاتیکی

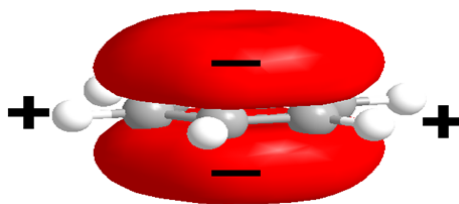
برهم کنش های یون-یون<sup>۱</sup>، یون-دوقطبی<sup>۲</sup> و دوقطبی-دوقطبی<sup>۳</sup> از انواع برهم کنش های الکتروستاتیکی هستند که موجب افزایش بارهای غیرمستقر روی یون های آلی می شوند. برهم کنش های یون-یون که از قوی ترین برهم کنش های غیر کووالانسی بشمار می آیند با پیوندهای کووالانسی قابل مقایسه هستند و از برهم کنش بین یون های مخالف ناشی می شوند. پیوند بین یک یون مانند  $\text{Na}^+$  با یک مولکول قطبی هم چون آب که باعث جاذبه بین بار مثبت کاتیون و جفت الکترون های اکسیژن می شود و **کرون اترها**<sup>۴</sup> را به عنوان برهم کنش یون - دوقطبی معرفی می کنند. در مورد برهم کنش های دوقطبی - دوقطبی باید گفت که از جاذبهی الکتروستاتیکی بین دوقطبی های با بار مخالف ایجاد می شوند [۷ و ۸].

### ۱-۳-۲ برهم کنش کاتیون - $\pi$

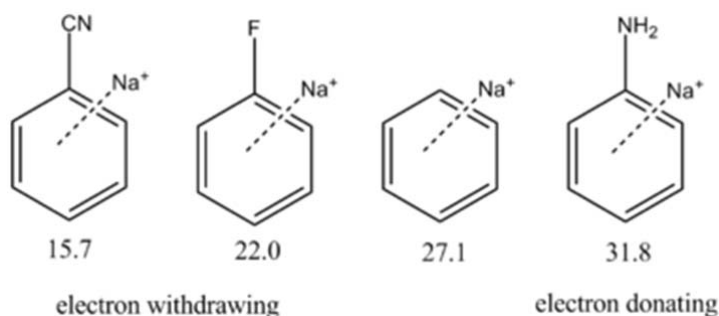
در دو دهه ی گذشته، برهم کنش **کاتیون -  $\pi$** <sup>۵</sup> در مقایسه با برهم کنش های رایج مانند پیوند هیدروژنی، جفت یون ها (نمک - پُل) و برهم کنش های هیدروفوبیکی اهمیت کم تری داشت، در حالی که امروزه این نوع برهم کنش در گستره ی وسیعی از شاخه های گوناگون شناخت مولکولی تا عصب شناسی کاربرد دارد [۱۲ و ۱۳]. این نوع برهم کنش با انرژی پیوندی  $50-80 \text{ kJmol}^{-1}$  نقش مهمی را در مولکول های حیاتی ایفا می کند. حلقه های آروماتیکی مانند بنزن دارای یک چهارقطبی هستند و ساختار **جناغی**<sup>۶</sup> آن ها ناشی از نحوه ی توزیع بارهای الکترونی است. یک **چارچوب**<sup>۷</sup>، چارچوب  $\sigma$  با بار مثبت و چارچوب دیگر، ابر الکترونی  $\pi$  بوده که بالا و پایین حلقه ی آروماتیکی را در بر گرفته است (شکل ۱-۲). حال اگر فلزهای قلیایی و دیگر کاتیون ها در بالای مرکز حلقه قرار بگیرند، آن گاه یک جاذبه ی قوی شکل می گیرد. برای مثال انرژی پیوند گازی کاتیون پتاسیم با بنزن در حدود  $80 \text{ kJmol}^{-1}$  است که بیش تر از انرژی پیوند این کاتیون با یک مولکول آب می باشد ( $75 \text{ kJmol}^{-1}$ ). به عنوان مثالی دیگر می توان به برهم کنش کاتیون سدیم با مشتق های متفاوت بنزن که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است، اشاره کرد [۷]. برهم کنش های کاتیون- $\pi$  در انتخاب پذیری یون در کانال های-پتاسیمی [۱۴] و هم چنین در پیوند استیل کولین به بخش فعال آنزیم

1. Ion-Ion
2. Ion-Dipole
3. Dipole-Dipole
4. Crown Ether
5. Cation-  $\pi$
6. Herring Bone
7. Scaffold

استیل کولین استرآز نقش مهمی دارند [۱۵] و به تازگی اهمیت آن‌ها در دریافت کننده های فرستنده عصبی نیز به اثبات رسیده است [۱۶].



شکل ۱-۲- ساختار جناغی بنزن و چگونگی توزیع ابر الکترونی  $\pi$  در چهارقطبی این ترکیب



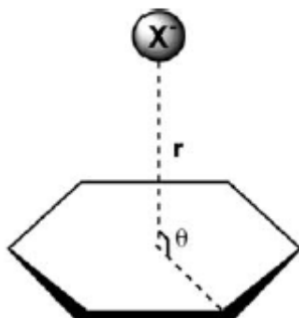
شکل ۱-۳- انرژی برهم کنش کاتیون فلزی  $\pi$  بین کاتیون سدیم با مشتقات بنزن ( Kcal / mol )

### ۱-۳-۳- برهم کنش آنیون $\pi$

برهم کنش های آنیون- $\pi$  نوعی از نیروهای غیر کووالانسی هستند که بین سیستم های آروماتیکی با کمبود الکترون و آنیون ها اتفاق می افتند [۱۷]. نقش حیاتی آنیون ها در فرآیندهای کلیدی شیمیایی-زیستی مانند شرکت کردن حلقه های  $\pi$  در شناخت و انتقال مولکولی آنیون، اهمیت زیاد برهم کنش های آنیون- $\pi$  را در کاربردهای پزشکی نشان می دهد [۱۸]. در ادامه ی کارهای انجام گرفته روی برهم کنش های بین آنیون ها و هگزافلوروبنزن در حالت گازی [۱۹] و استفاده از روش های تئوری، **ماسکال**<sup>۲</sup> و همکارانش [۲۰] و **آلکورتا**<sup>۳</sup> و همکارانش [۲۱] و سال های اخیر **فرانتر**<sup>۴</sup> و همکارانش [۲۲] به طور هم زمان در مورد مطلوب بودن برهم کنش آنیون- $\pi$  با حلقه های آروماتیکی با کمبود الکترون را تأیید نمود. ماسکال که برهم کنش های مطلوب بین حلقه های آروماتیکی و آنیون ها را ثابت کرد، برهم کنش های قوی تر با طول پیوند غیر کووالانسی

1. Anion- $\pi$   
2. Mascal  
3. Alkorta  
4. Frontera

کوتاه‌تر را (شکل ۱-۴) برای تری فلئوروتری‌آزین نسبت به تری‌آزین با آنیون مشابه  $X^-$  مشاهده کرد [۲۰ و ۲۳].



شکل ۱-۴- شمایی از برهم‌کنش آنیون  $\pi$  (فاصله‌ی بین آنیون  $X^-$  و مرکز حلقه و  $\theta$  زاویه محور مرکز حلقه...  $X^-$  و خط اتصال اتم کربن حلقه با مرکز حلقه)

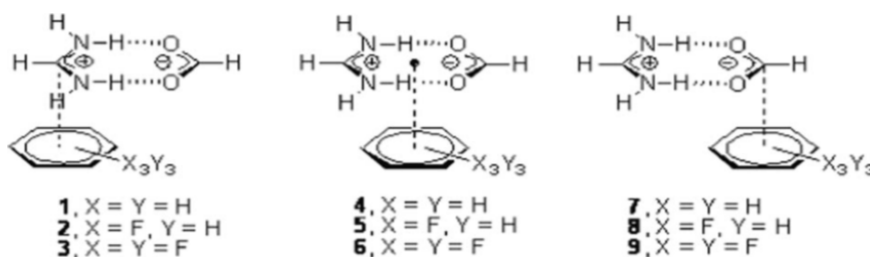
هم‌چنین، بریمن<sup>۱</sup> و همکارانش معیاری برای طراحی پذیرنده‌های آنیونی براساس برهم‌کنش هالیدها با آن‌های با کمبود الکترون گزارش کردند [۲۴]. نتیجه‌ی به‌دست آمده از پراش پرتوی  $X$  بسیاری از ساختارهای دارای برهم‌کنش آنیون  $\pi$  بیان‌گر این مطلب است که آنیون نسبت به مرکز حلقه جابجا شده است در حالی که در کاتیون  $\pi$ ، کاتیون تمایل بیشتری به مرکز حلقه نشان می‌دهد [۲۵]. محاسبه‌های نظری مقدار انرژی برهم‌کنش آنیون  $\pi$  را در گستره  $1 \text{ Kcal mol}^{-1}$  تا ۲۰ تا ۱۰ تخمین می‌زنند [۲۴].

### ۱-۳-۴- برهم‌کنش نمک-پُل $\pi$

یکی از جدیدترین برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی در بردارنده‌ی حلقه‌ی آروماتیکی، که به تازگی بررسی‌هایی روی آن انجام شده، برهم‌کنش نمک-پُل  $\pi$ <sup>۲</sup> است. اگر حلقه‌ی آروماتیکی در مجاورت کاتیون نمک-پُل قرار گیرد، آن را برهم‌کنش کاتیون  $\pi$  می‌نامند و اگر حلقه‌ی آروماتیکی در مجاورت آنیون نمک-پُل قرار گیرد، آن را به عنوان برهم‌کنش آنیون  $\pi$  تعریف می‌کنند. حال اگر حلقه‌ی آروماتیکی به‌طور کامل بین این دو قرار گیرد، برهم‌کنش غیر کووالانسی نیازمند تعریف جدیدی می‌باشد. انباشتگی بین حلقه‌ی آروماتیکی و صفحه‌ی پُل-نمک را برهم‌کنش نمک-پُل  $\pi$  می‌نامند (برای مثال گوانیدینیوم و جفت یون کربوکسیلات) [۲۶]. برای فهم بهتر این موضوع این سه برهم‌کنش در شکل ۱-۵، در ۳ نوع متفاوت

1. Berryman  
2. Salt-Bridge- $\pi$

از حلقه‌ی آروماتیکی با  $\pi$  - اسیدته‌ی متفاوت (مانند بنزن، ۱،۳،۵ - تری فلوئوروبنزن و هگزافلوئوروبنزن) نشان داده شده است.



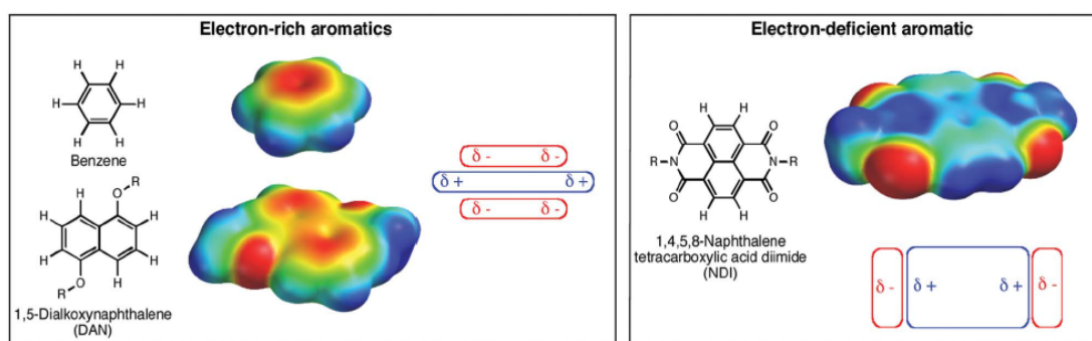
شکل ۱-۵ - کاتیون  $\pi$  (۱-۳)، نمک-پل  $\pi$  (۴-۶)، آنیون  $\pi$  (۷-۹)

### ۱-۳-۵ - برهم کنش انباشتگی $\pi$ - $\pi$

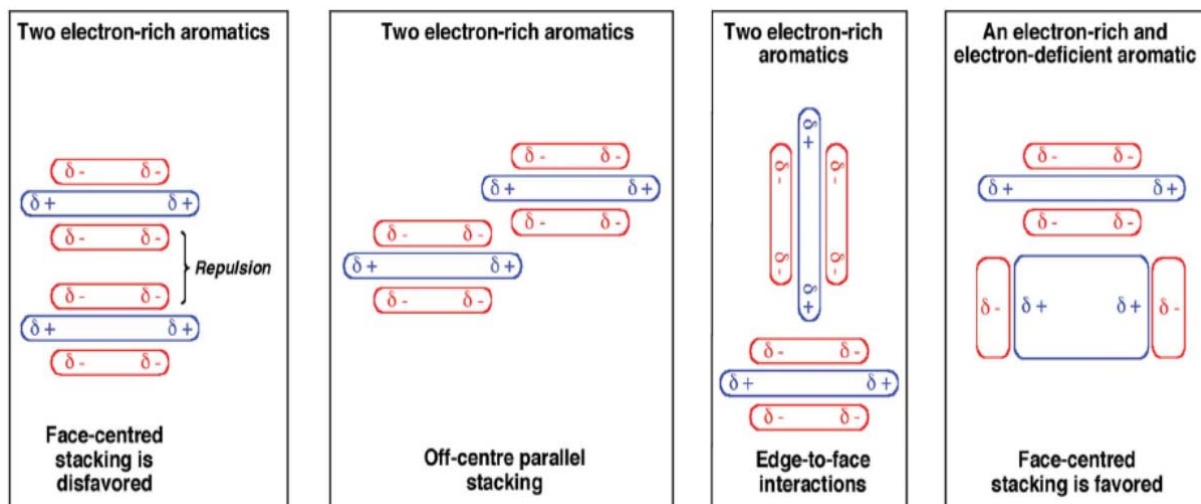
برهم کنش‌های آروماتیک - آروماتیک یا  $\pi$ - $\pi$  از نیروهای بین مولکولی غیر کووالانسی مهمی است که شبیه پیوند هیدروژنی است. برهم کنش‌های غیر کووالانسی بین گروه‌های آروماتیکی در اتصال‌ها و صورت‌بندی‌های گوناگون از **دی نوکلئیک اسید**<sup>۱</sup> و پروتئین [۲۷] گرفته تا بنزن [۲۸]، نقش مهمی را ایفا می‌کنند. در گستره‌ی ترکیب‌های فلز-لیگاند، اهمیت اطلاعاتی که از ساختارهای بلوری بدست می‌آید در مورد طول و زاویه‌ی پیوندهای کئوردیناسیونی فلز-لیگاند است که در سایه‌ی اطلاعاتی همچون چگونگی تجمع خود به خودی کمپلکس یا پلیمر در شبکه بلوری قرار می‌گیرد. در حالی که به پیوند هیدروژنی در یک واحد تکراری اشاره‌های زیادی می‌شود اما در مورد برهم کنش‌های  $\pi$ - $\pi$  ممکن در یک ساختار به خوبی بحث و پرداخته نمی‌شود. با این حال، درک و کاربرد همه‌ی برهم کنش‌های غیر کووالانسی که شامل انباشتگی  $\pi$ - $\pi$  نیز می‌شود برای توسعه‌ی بیشتر شیمی آبرمولکولی و سازگاری و پیش‌بینی ساختارهای بلوری، بسیار مهم است [۲۹]. در سال ۱۹۹۰ **هانتر و ساندرز**<sup>۲</sup>، قوانین پایه‌ای را برای فهم بهتر برهم کنش‌های آروماتیک-آروماتیک ارائه دادند که این قوانین بر اساس فرضیه‌ی سیستم‌های  $\pi$  قطبی‌شده و الکتروستاتیکی بود [۳۰]. آن‌ها و همین‌طور سایر پژوهش‌گران عقیده داشتند که چگالی الکترونی  $\pi$ ، روی بیش‌تر حلقه‌های آروماتیکی یک چهارقطبی لحظه‌ای با بار منفی در بالا و پایین حلقه و بار جزئی مثبت در اطراف آن ایجاد می‌کند [۳۱-۳۴]. البته باید به این موضوع نیز اشاره داشت که وجود گروه‌های دهنده و گیرنده‌ی الکترونی روی حلقه‌ی آروماتیکی در افزایش و کاهش بارهای مثبت و منفی اطراف حلقه مؤثر هستند

1. DNA  
2. Hunter and Sanders

(شکل ۱-۶) [۳۵]. برهم کنش های  $\pi-\pi$  به شکل های **وجه به لبه**، **وجه به وجه** و **موازی** مشاهده می شوند (شکل ۱-۷). دو مجموعه ی  $\pi$  غنی از الکترون یا با کمبود الکترون هیچ گاه تمایلی به برهم کنش وجه به وجه ندارند زیرا به ترتیب دافعه ی ابر الکترونی و بار مثبت، مانع از انجام آن می شود، اما در مورد حالت وجه به لبه، برهم کنش بین ابر الکترونی  $\pi$  یک حلقه با چارچوب  $\sigma$  حلقه ی دیگر رخ می دهد. در آرایش حلقه های آروماتیکی به طور کلی صورت بندی وجه به لبه به عنوان برهمکنش  $\pi-\pi$  شناخته شده است. انباشتگی  $\pi-\pi$  نه تنها در حالت وجه به وجه بلکه در حالت های وجه به لبه و موازی هم تشکیل می شود [۳۶-۳۹].



شکل ۱-۶- حضور چهارقطبی لحظه ای در سیستم های غنی از الکترون مانند بنزن و ۱،۵-دی آلکوکسی نفتالن (چپ) و سیستم با کمبود الکترونی مانند ۱،۴،۵،۸-نفتالن تتراکربوکسیلیک اسید دی ایمید (راست)



شکل ۱-۷- انواع برهم کنش های  $\pi-\pi$

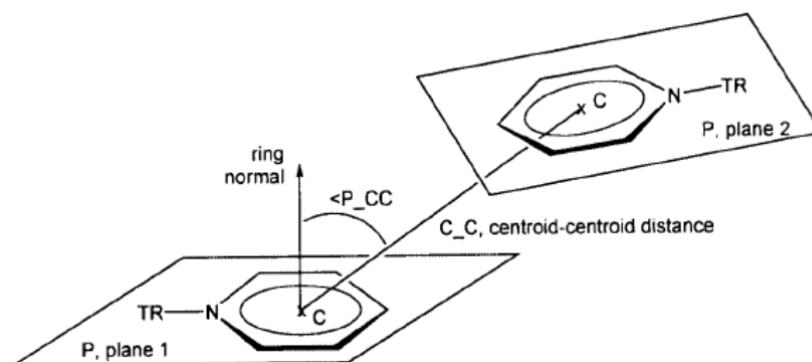
1. Face to Edge
2. Face to Face
3. Parallel-Displaced

به دلیل اهمیت برهم کنش‌های  $\pi$ - $\pi$  کمپلکس‌های فلزی با لیگاندهای آروماتیکی حاوی نیتروژن، که در ساختارهای پلیمری کئوردیناسیونی و شیمی کئوردیناسیونی آبرمولکولی به‌طور چشمگیری مشاهده می‌شوند، به تشریح بیش‌تر این نوع برهم کنش می‌پردازیم [۳۹].

### ۱-۳-۵-۱- انباشتگی $\pi$ - $\pi$ در لیگاندهای آروماتیکی حاوی نیتروژن

لیگاندهای چند دندانه با گروه‌های پیریدینی یا هتروسیکل‌های نیتروژنی، به‌طور کلی در ساختار شبکه‌های فلز-لیگاند به‌صورت بارزی مشاهده می‌شوند. انباشتگی  $\pi$ - $\pi$  در بررسی این ترکیب‌ها به‌دو روش، یکی براساس دو قطعه‌ی پیریدینی فلز واسطه و دیگری دو قطعه‌ی کینولینی فلز واسطه تعریف و اندازه‌گیری می‌شود. باید یادآور شد که حلقه‌ی پیریدین یا کینولین می‌تواند بخشی از یک سیستم حلقوی بزرگ باشند.

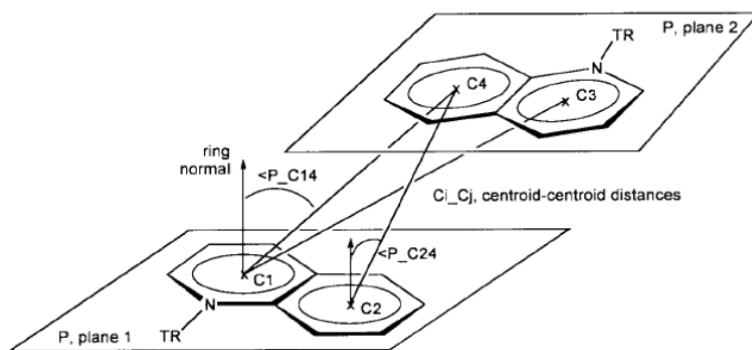
براساس اطلاعات بدست آمده از پایگاه اطلاعاتی ساختاری کمبریج<sup>۱</sup>، فاصله‌ی بین دو مرکز حلقه‌ی پیریدینی از  $3/4 \text{ \AA}$  تا حدود  $3/8 \text{ \AA}$  و زاویه بین حلقه‌ی نرمال با صفحه‌ی پیریدین و بردار مرکزی  $27^\circ$  تا  $40^\circ$  (شکل ۱-۸) و فاصله‌ی بین دو مرکز حلقه‌ی کینولین حدود  $3-5 \text{ \AA}$  گزارش شده است (شکل ۱-۹). اما به‌طور کلی این فاصله برای قوی‌ترین برهم کنش‌ها حدود  $3/3 \text{ \AA}$  و ضعیف‌ترین آن‌ها حدود  $3/6 \text{ \AA}$  تا  $3/8 \text{ \AA}$  است [۳۷].



شکل ۱-۸- دو قطعه‌ی پیریدینی- فلز واسطه. TR فلز واسطه، C مرکز حلقه، P صفحه‌ی پیریدین،  $\langle P$ -CC زاویه‌ی بین حلقه‌ی نرمال صفحه‌ی پیریدین و بردار مرکزی

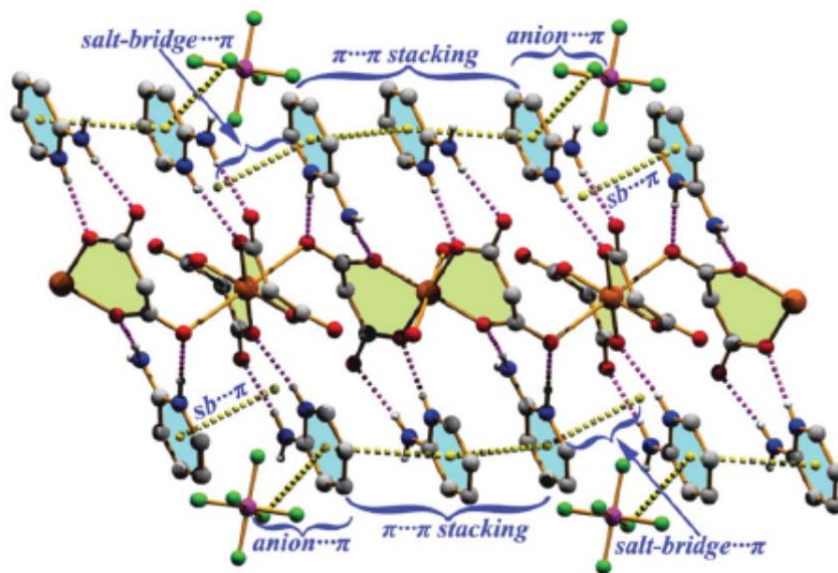
1. Cambridge Structure Database





شکل ۹-۱- دو قطعه‌ی کینولینی - فلز واسطه. TR فلز واسطه،  $C_i, j$  مراکز حلقه، P صفحه‌ی کینولین، زاویه بین حلقه‌ی نرمال صفحه‌ی کینولین و بردار مرکزی  $C_i-C_j$

اما همان‌طور که اشاره شد، انواع برهم‌کنش‌های  $\pi$  در حلقه‌ی پیریدین یا کینولین که می‌توانند بخشی از یک سیستم حلقوی بزرگ باشند در کمپلکس‌های فلزی با این‌گونه از لیگاندها مشاهده می‌شوند. به عنوان یک نمونه‌ی جالب در بردارنده‌ی انواع برهم‌کنش‌های نمک-پُل- $\pi$ ، **انباشتگی  $\pi$ - $\pi$** <sup>۱</sup> و آنیون- $\pi$  می‌توان به کمپلکس هگزافلوریدوآریدو فسفات -۲- آمینوپیریدین - مالونات مس (II) اشاره کرد که در واقع **همکاری**<sup>۲</sup> میان برهم‌کنش‌های بیان شده در تشکیل ساختار بلوری این کمپلکس مثال‌زدنی است (شکل ۱-۱۰) [۲۶].

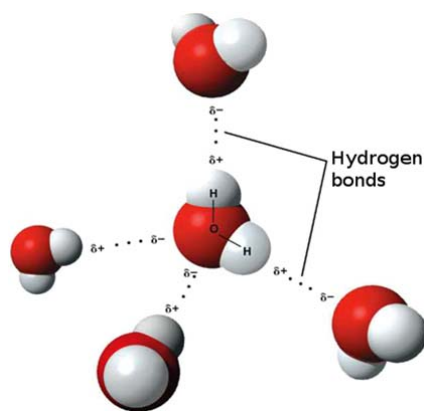


شکل ۱-۱۰- نمایش برهم‌کنش‌های نمک - پُل -  $\pi$ ، انباشتگی  $\pi$ - $\pi$  و آنیون -  $\pi$  در ترکیب  
 $\{(C_5H_7N)_6[Cu(C_3H_2O_4)_2(H_2O)_2][Cu(C_3H_2O_4)_2](PF_6)_2\}_n$

1.  $\pi$ - $\pi$  Stacking
2. Cooperation

### ۱-۳-۶- پیوند هیدروژنی

در بین انواع برهم کنش‌های غیرکوالانسی، پیوند هیدروژنی مهم‌ترین و مطلوب‌ترین نیرو برای اتصال مولکول‌ها به یک‌دیگر است. اهمیت پیوندهای هیدروژنی در قدرت سازگاری، جهت‌گیری و اختصاصی بودن آنها است. پیوندهای هیدروژنی برای وجود آب به عنوان مایع حیات و DNA به عنوان عامل زیستی، نقش مهمی را در طبیعت و زندگی انسان دارد (شکل ۱-۱۱). گذشته از این، پیوند هیدروژنی با کمک دیگر نیروهای غیرکوالانسی در شناخت مولکولی و همچنین پایداری ساختار آبرمولکول‌ها، ویژگی‌ها و شکل آنها تأثیر بسزایی دارد. پیوندهای هیدروژنی از برهم کنش جاذبه‌ی الکترواستاتیکی بین بار مثبت اتم هیدروژن متصل به عنصر الکترون‌گاتیو (دهنده  $H^{\delta+} - D^{\delta-}$ ) و اتم با بار منفی یا جفت الکترون‌های تنها (پذیرنده  $A^{\delta-}$ ) به وجود می‌آید. قدرت پیوند هیدروژنی به تنهایی به میزان اسیدیته‌ی گروه دهنده و قدرت بازی گروه گیرنده‌ی پیوند هیدروژنی بستگی دارد که برای مولکول‌های خنثی حدود  $10 - 65 \text{ kJmol}^{-1}$  و برای پیوند هیدروژنی اسید-بازی یونی  $190 - 40 \text{ kJ/mol}$  تخمین زده شده است [۸].



شکل ۱-۱۱- پیوند هیدروژنی در مولکول آب

مطالعه روی پیوند هیدروژنی (و حتی به تازگی پیوند هالوژنی) همچنان ادامه دارد که این نشان از اهمیت این نوع برهم کنش‌ها است. در سال ۲۰۱۱، تعریف جدیدی از پیوند هیدروژنی از طرف پروژیه‌ی IUPAC ارائه شد [۳۸]. این تعریف بیان می‌کند که پیوند هیدروژنی  $X-H \cdots A$  از جاذبه‌ی برهم کنش بین اتم هیدروژن یک مولکول یا قطعه‌ای از یک مولکول (X الکترون‌گاتیوتر از H) با اتم یا گروهی از اتم‌ها در همان مولکول یا مولکولی دیگر که در آن نشانه‌ای از تشکیل پیوند باشد، تشکیل می‌شود. البته باید خاطر نشان کرد که این تعریف شامل برهم کنش‌های  $C-H \cdots O$ ،  $C-H \cdots N$  و  $C-H \cdots \pi$  نیز به عنوان پیوندهای هیدروژنی می‌شود [۳۹]. در مهندسی بلور، این تعریف نو به دو بخش جالب توجه تقسیم شده است [۴۰]. بخش اول شامل طول

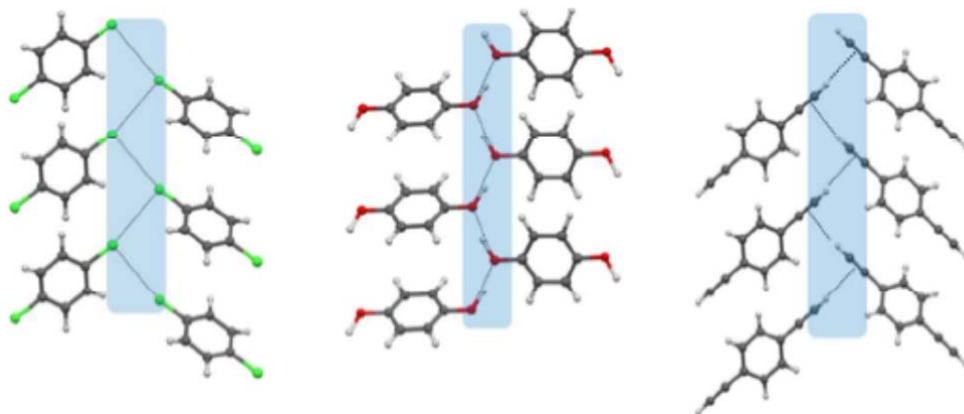
پیوند هیدروژنی است که برای برهم کنش  $X-H\cdots A$  فاصله ی  $X$  تا  $A$  کم تر از مجموع شعاع واندروالسی  $X$  و  $A$  بوده که این کوتاهی فاصله برای پیوند هیدروژنی یک شاخص مهم است. با وجود این که، این تعریف برای پیوندهای هیدروژنی قوی درست است اما به نظر می رسد که معیار طول واندروالسی هم چنان برای فاصله ی اتم های سنگین  $X\cdots A$  در سنجش پیوند هیدروژنی به اشتباه کاربرد دارد که این مسئله ای برای پیوندهای هیدروژنی قوی ایجاد نمی کند اما برای پیوندهای هیدروژنی ضعیف تر هم چون  $C-H\cdots\pi$  همیشه دردسرساز بوده است. جنبه ی دوم این تعریف به مفاهیم مهندسی بلور مربوط می شود که وابسته به جهت گیری پیوندهای هیدروژنی و راه های تأثیر گذاری آن روی ساختارهای بلوری است. در سال ۱۹۵۳ رابرتسون<sup>۱</sup> به این موضوع اشاره داشته است که پیوند هیدروژنی نه تنها یک جاذبه ی قوی بین مولکول ها است بلکه این برهم کنش به صورت مشخص در جهت های معین، مؤثر واقع شده و گاهی وقت ها این قدرت جهت گیری، توانایی نگهداری **ساختارهای باز**<sup>۲</sup> غیر رایج را دارد [۴۱]. هم چنین رابرتسون در ادامه می افزاید که یکی دیگر از دلایل مطالعه ی ساختارهای بلوری گوناگون، وجود بیشترین مقدار پیوندهای هیدروژنی است. همه ی اتم های هیدروژن موجود به گروه های الکترونگاتیو متصل شده اند که برای تشکیل پیوند هیدروژنی به کار گرفته شده اند. ممکن است که بعضی پیوندها ضعیف تر از بقیه باشند اما تراکم مولکولی قادر به سازگاری با چنین شرایطی برای پُر کردن فضاها است.

### ۱-۳-۷- پیوند هالوژنی

پیوند هالوژنی ( $XD$ )، یک برهم کنش قوی، جهت دار و غیر کووالانسی بین هالوژن الکترونگاتیو ( $X = Cl, Br, I$ ) و گروه الکترون دهنده ( $D$ ) است. پیوند هالوژنی به صورت برهم کنش  $Y-X\cdots D$  تعریف می شود [۴۲ و ۴۳]، باز لوئیس دانسته ی الکترونی خود را به هالوژن پذیرنده ای (اسید لوئیس) داده که به صورت کووالانسی به اتم  $Y$  متصل شده است ( $Y$  می تواند  $C$ ،  $N$  و یا اتم هالوژن باشد). فاصله ی پیوند هالوژنی بین اتم های دهنده و پذیرنده ( $X\cdots D$ ) کوتاه تر از مجموع شعاع واندروالسی آنها است و زاویه ی  $Y-X\cdots D$  نزدیک به خطی است. بنابراین هر قدر فاصله ی  $X\cdots D$  کوتاه تر باشد، برهم کنش قوی تر است. دامنه ی انرژی برهم کنش  $XD$  بسیار گسترده است یعنی از ۵ تا  $180 \text{ kJmol}^{-1}$  که ضعیف ترین آن برهم کنش  $Cl\cdots Cl$  بین کلروکربن ها و قوی ترین، برهم کنش  $I_2 \cdots I^- \cdots I_3^-$  است [۴۴]. بررسی های نظری  $XD$  نشان

1. Robertson  
2. Open Structures

می‌دهد که نوع اتم‌های درگیر با انواع نیروهای جاذبه بین آن‌ها رابطه مستقیم دارد. **انتقال بار**، اثرهای الکتروستاتیکی، قطبیت و پراکندگی‌های شار مغناطیسی همگی نقش مهمی در این راستا دارند [۴۵]. بررسی‌های نظری و آزمایشگاهی ثابت می‌کنند که هر چهار هالوژن به عنوان XD دهنده، عمل می‌کنند و تمایل به تشکیل برهم‌کنش قوی در آن‌ها به ترتیب  $I > Br > Cl > F$  است. در این میان فلئور رفتار منحصر به فردی دارد.  $F_2$ ، یک XD دهنده قوی است [۴۶]، اما فلئور و کربن‌ها به یقین XD دهنده‌ی ضعیفی هستند. در برهم‌کنش‌های قوی‌تر، چگالی الکترونی روی گروه دهنده افزایش می‌یابد [۴۷]. آنیون‌ها به‌طور معمول XD پذیرنده‌های بهتری نسبت به گونه‌های خنثی هستند. بررسی‌های انجام شده برای شناسایی پیوند هالوژنی (تعیین ماهیت، انرژی و شاخص‌های هندسی) [۴۸]، شباهت‌های بسیار بین پیوند هالوژنی و هیدروژنی را آشکار می‌کند. در واقع همه‌ی ویژگی‌های هندسی و انرژی در کمپلکس‌های با پیوند هیدروژنی، در کمپلکس‌های حاوی پیوند هالوژنی نیز مشاهده شد [۴۴]. با توجه به این موضوع پیوندهای هالوژنی و هیدروژنی اثرهای مشابهی بر روی تراکم شبکه‌ی بلوری دارند. هم‌ارز بودن این دو پیوند، مدت‌ها است که در مهندسی بلور مورد پذیرش قرار گرفته است. به عنوان مثال این هم‌ارزی در ساختارهای بلوری ۴،۱- دی‌کلروبنزن، ۷- هیدروکینون و ۴،۱- دی‌اتینیل بنزن در شکل ۱-۱۲ نشان داده شده است [۴۹].



شکل ۱-۱۲- ساختارهای بلوری ۴،۱- دی‌کلروبنزن، ۷- هیدروکینون و ۴،۱- دی‌اتینیل بنزن که به ترتیب دارای پیوند هالوژنی، پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش  $\pi$ -H...C هستند (از سمت چپ به راست شکل)

**گوتوری**<sup>۲</sup> از نخستین افرادی بود که روی برهم‌کنش‌های XD کار کرد [۵۰] و سال‌ها بعد **هاسل**<sup>۳</sup> در این زمینه، پژوهش‌های بسیاری انجام داد [۵۱]. در پی این بررسی‌های گسترده‌ی نظری و آزمایشگاهی، کاربرد

1. Charge Transfer  
2. Guthrie  
3. Hassle