



دانشکده علوم پایه

سنتز و شناسایی ساختار بلوری - مولکولی کمپلکس‌های حاوی لیگاندهای انتقال پروتون  
جدید متشکل از پیرازین-۳,۲-دی کربوکسیلیک اسید و ۲-آمینو-۴-متیل پیریدین با  
برخی از یون‌های فلزی واسطه ردیف اول جدول تناوبی

ارائه شده جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد در رشته‌ی شیمی محض گرایش معدنی

نگارش:

نفیسه الفی

استاد راهنما:

دکتر حسین اشتیاق حسینی

پاییز ۱۳۸۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

به نام خدایی که، توکل به او تنها کلید آرامش است.

تقدیم به

پیشگاه مقدس ثامن الائمه  
« علی ابن موسی الرضا(ع) »

که آفتاب مهرش در آستانه قلبم هم چنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد.

تقدیم به پدرم

که می‌نشد بی‌دین و دوست می‌دارد بی‌چشم داشت

تقدیم به مادرم

که زمره می‌مجت است و وسعت بی‌کران مهربانی و صبر

تقدیم به خواهر و برادران مهربانم

به پاس محبت‌های بی‌دینشان

## و تقدیر و سپاس از

استاد ارجمندم جناب آقای دکتر حسین اشتیاق حسینی به

پاس ارشادات و راهنمایی‌هایشان در کلیه مراحل انجام این رساله

سپاس‌گزاری صمیمانه، نثار معلم گرانقدر جناب آقای دکتر مسعود میرزائی شهرابی به پاس

تمامی زحمات، راهنمایی‌هایش و در اختیار قرار دادن تجربیات ارزشمند خود

به نیکی یاد خواهم کرد از دیگر اساتید گرانقدرم جناب آقای دکتر یزدانبخش، دکتر

علیزاده و دکتر پورایوبی

و در پایان

تقدیم به تمامی دوستان عزیز، وفادار و مهربانم

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که بهترین پشتیبان در این سردترین

روزگاران است

## چکیده

زمینه‌های پژوهشی و مطالعاتی جدیدی از جمله شیمی آبرمولکولی، شیمی حیاتی، شیمی میزبان- میهمان و به طور کلی مهندسی بلور در کنار شیمی کوئوردیناسیونی از موارد با اهمیت و قابل بررسی در حوزه‌ی شیمی معدنی هستند. برای درک مهندسی بلور و شیمی آبرمولکولی یک شیمی‌دان بایستی با حوزه‌ی متنوع برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی اعم از برهم‌کنش‌های بین مولکولی و درون مولکولی آشنا باشد. از مهم‌ترین این برهم‌کنش‌ها در شیمی آبرمولکولی می‌توان به انواع پیوند هیدروژنی کلاسیک و غیرکلاسیک نظیر  $N-H\cdots O$ ،  $O-H\cdots N$ ،  $O-H\cdots O$  و  $C-H\cdots O$  اشاره نمود. در این پژوهش با استفاده از یون‌های فلزی واسطه‌ی  $Co^{II}$ ،  $Cu^{II}$  و  $Zn^{II}$ ، لیگاند اسیدی پیرازین-۲،۳-دی کربوکسیلیک اسید و هم‌چنین بازهای آلی ۲-آمینو-۴-متیل پیریدین، ۲-آمینو-۶-متیل پیریدین و ۲-آمینو-۴-متیل پیریمیدین افزون بر سنتز ترکیب‌های کوئوردیناسیونی حاوی لیگاندهای انتقال پروتون سنتز شده، به بررسی انواع برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی به ویژه پیوندهای هیدروژنی متفاوت و بررسی تأثیر گونه‌ی بازی از جنبه‌ی ساختاری و موقعیت گروه‌های استخلاف شده در حلقه‌ی آروماتیکی بر آرایش گونه‌های مربوط در شبکه‌ی بلوری پرداخته شده است. نتیجه‌های به دست آمده از شناسایی پراش پرتو X بر روی تک بلورهای این ترکیب‌های کوئوردیناسیونی، شناسایی‌های طیفی و تجزیه‌ی عنصری نشان می‌دهد که این ساختارهای کوئوردیناسیونی با فرمول عمومی  $[Base]_2[M(pyzdc)_2(H_2O)_2].nH_2O$ ;  $M = Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}$  با یکدیگر هم‌مولوگ هستند و در سیستم بلوری تری کلینیک با گروه فضایی  $P\bar{1}$  و  $Z = 1$  متبلور شده‌اند. تمامی این ترکیب‌ها متشکل از دو گونه‌ی کمپلکس آنیونی و کاتیونی می‌باشند که از طریق انواع برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی با یکدیگر ارتباط پیدا کرده و منجر به ایجاد ترکیب‌های سه بُعدی آبرمولکولی شده است. مطالعه و بررسی شبکه‌های بلوری این ترکیب‌ها به روشنی تأثیر برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی را بر نحوه‌ی آرایش و صورت‌بندی تک تک گونه‌های موجود در شبکه‌ی بلوری نشان می‌دهد. به منظور مقایسه‌ی ویژگی بلورینه شدن ترکیب‌هایی که به عنوان لیگاند در این پروژه با ترکیب‌های کوئوردیناسیونی مربوطه، یک لیگاند انتقال پروتون جدید متشکل از پیرازین-۲،۳-دی کربوکسیلیک اسید و پی‌پیرازین با داده‌های بلور شناختی در سیستم بلوری مونوکلینیک، گروه فضایی  $P2_1/c$ ،  $a = 7.7519(4)$ ،  $b = 18.4597(8)$ ،  $c = 7.0292(4)$  و  $\beta = 111.974^\circ$  و  $Z = 2$  سنتز شده است.

**واژه‌های کلیدی:** ترکیب‌های کوئوردیناسیونی، مهندسی بلور، پیوند هیدروژنی، پیرازین-۲،۳-دی کربوکسیلیک اسید، ۲-آمینو-۴-متیل پیریدین، ۲-آمینو-۶-متیل پیریدین، ۲-آمینو-۴-متیل پیریمیدین.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل ۱: مفاهیم پایه‌ی مهندسی بلور

۲	۱-مقدمه.....
۴	۲-۱ مهندسی بلور.....
۵	۳-۱ شیمی آبر مولکولی.....
۷	۴-۱ برهم کنش‌های بین مولکولی.....
۱۶	۱-۴-۱ برهم کنش‌های الکترواستاتیک.....
۱۶	۲-۴-۱ برهم کنش کاتیون- $\pi$ .....
۱۷	۳-۴-۱ برهم کنش انباشتگی $\pi$ - $\pi$ .....
۱۸	۴-۴-۱ برهم کنش‌های وان‌دروالسی.....
۱۹	۵-۴-۱ نیروی آب‌گریز یا هیدروفوبی.....
۲۰	۵-۱ پیوند هیدروژنی.....
۲۱	۱-۵-۱ پیوند هیدروژنی در مهندسی بلور.....
۲۴	۲-۵-۱ ساختار کوئوردیناسیونی یک بُعدی.....
۲۶	۳-۵-۱ ساختار کوئوردیناسیونی دو بُعدی.....
۲۷	۴-۵-۱ ساختار کوئوردیناسیونی سه بُعدی.....

### فصل ۲: بخش آزمایشگاهی

۳۲	۱-۲ مواد و دستگاه‌ها.....
۳۲	۱-۱-۲ مواد اولیه.....
۳۲	۲-۱-۲ دستگاه‌ها.....
۳۳	۲-۲ سنتز ترکیب‌های کوئوردیناسیونی حاوی لیگاندهای انتقال پروتون.....
۳۳	۱-۲-۲ سنتز ترکیب (۱) $(2a-4mpyH)_2[Co(pyZdc)_2(H_2O)_2].6H_2O$ .....
۳۳	۲-۲-۲ سنتز ترکیب (۲) $(2a-4mpyH)_2[Cu(pyZdc)_2(H_2O)_2].6H_2O$ .....
۳۴	۳-۲-۲ سنتز ترکیب (۳) $(2a-4mpyH)_2[Zn(pyZdc)_2(H_2O)_2].6H_2O$ .....

۳۴ .....(2a-4mpymH)<sub>2</sub>[Co(pyxdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O (۴) سنتز ترکیب

۳۴ .....(2a-6mpyH)<sub>2</sub>[Co(pyxdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].8H<sub>2</sub>O (۵) سنتز ترکیب

۳۵ .....(pipzH<sub>2</sub>)[pyxdcH]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (۶) سنتز ترکیب

### فصل ۳: بحث و نتیجه گیری

۳۸ ..... ۱-۳ شناسایی ترکیب (۱)

۳۸ ..... ۱-۱-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۱

۳۸ ..... ۲-۱-۳ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۱

۳۹ ..... ۳-۱-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۱

۴۰ ..... ۴-۱-۳ تجزیه‌ی وزنی حرارتی ترکیب ۱

۴۱ ..... ۲-۳ شناسایی ترکیب (۲)

۴۱ ..... ۱-۲-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۲

۴۱ ..... ۲-۲-۳ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۲

۴۴ ..... ۳-۲-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۲

۴۶ ..... ۴-۲-۳ تجزیه‌ی وزنی حرارتی ترکیب ۲

۴۶ ..... ۳-۳ شناسایی ترکیب (۳)

۴۶ ..... ۱-۳-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۳

۴۷ ..... ۲-۳-۳ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۳

۴۷ ..... ۳-۳-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۳

۴۹ ..... ۴-۳-۳ تجزیه‌ی وزنی حرارتی ترکیب ۳

۵۰ ..... ۴-۳ شناسایی ترکیب (۴)

۵۰ ..... ۱-۴-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۴

۵۰ ..... ۲-۴-۳ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۴

۵۰ ..... ۳-۴-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۴

۵۳ ..... ۵-۳ شناسایی ترکیب (۵)

۵۳ ..... ۱-۵-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۵

۵۳ ..... ۲-۵-۳ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۵



۵۴	.....	۳-۵-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۵
۵۷	.....	۳-۶-۳ شناسایی ترکیب (۶)
۵۷	.....	۳-۶-۱۱ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۶
۵۷	.....	۳-۶-۲ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۶
۵۷	.....	۳-۶-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۶
۶۱	.....	۳-۷ نتیجه‌گیری
۶۲	.....	۳-۸ پیشنهادات
۶۳	.....	مراجع

### پیوست

۶۷	.....	پیوست ۱
۷۳	.....	پیوست ۲
۷۹	.....	پیوست ۳
۸۵	.....	پیوست ۴
۹۰	.....	پیوست ۵
۹۵	.....	پیوست ۶

# فصل ١



# مفاهیم پایه‌ی مهندسی بلور

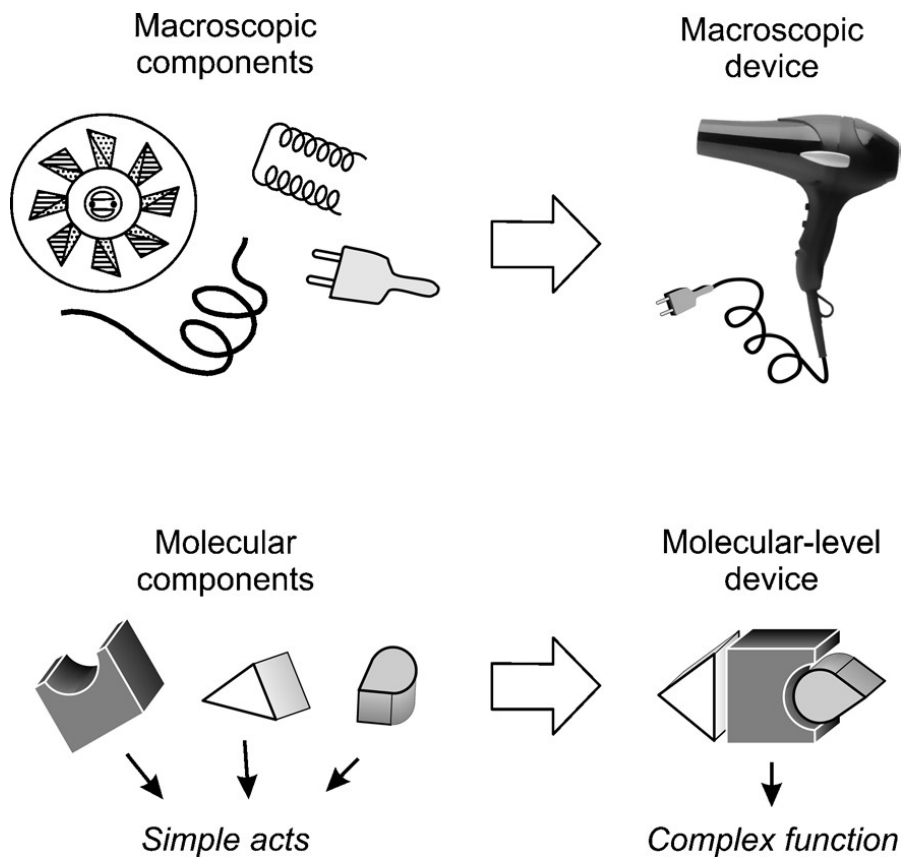
## ۱- مقدمه

از گذشته تا امروز پژوهش‌گران علوم متفاوت، راه‌های گوناگونی را برای درک رمزهای موجود در جهان هستی و بهره‌گیری از آن به کار گرفته‌اند. به طور کلی شیمی‌دان‌ها برای طراحی و ساخت مجموعه‌های جدید تلاش می‌کنند، فیزیک‌دانان به بررسی مجموعه‌های موجود می‌پردازند و زیست‌شناسان به دنبال ایجاد تغییرهایی نوین در الگوهای حیاتی هستند. افزون بر شیمی کوئوردیناسیون که یکی از موضوع‌های قابل اهمیت در حوزه‌ی شیمی معدنی است، موضوع‌های جدیدی از جمله شیمی **آبرمولکولی**<sup>۱</sup>، شیمی حیاتی و مهندسی بلور نیز مطرح شده است که مورد توجه دانشمندان شاخه‌های متفاوت علوم قرار گرفته است. **مهندسی بلور**<sup>۲</sup> به عنوان یک ابزار علمی توانمند قادر است تا جواب‌گوی بسیاری از نیازها و پرسش‌های بی‌پاسخ در گستره‌ی علم شیمی باشد. برای درک مهندسی بلور و شیمی آبرمولکولی یک شیمی‌دان بایستی با حوزه‌ی گسترده‌ی **برهم‌کنش‌های بین مولکولی**<sup>۳</sup> آشنا باشد زیرا این زمینه از شیمی بر پایه‌ی این برهم‌کنش‌ها استوار است همان طور که شیمی مولکولی وابسته به پیوندهای کووالانسی است. برهم‌کنش‌های بین مولکولی به **خودتجمعی**<sup>۴</sup> مجموعه‌ی مربوط و در نهایت پایداری آن کمک می‌کنند. به سبب تنوع در این برهم‌کنش‌ها، تنوع در خودتجمعی‌ها و در نتیجه ساختار نهایی ایجاد می‌شود که از این لحاظ مورد پژوهش‌گران علوم متفاوت قرار گرفته است. از مهم‌ترین این برهم‌کنش‌ها در شیمی آبرمولکولی می‌توان به پیوندهای هیدروژنی کلاسیک و غیرکلاسیک در کنار **برهم‌کنش‌های انباشتی‌های  $\pi-\pi$** <sup>۵</sup> اشاره نمود که سبب علاقه‌مندی در به‌کارگیری انواع گوناگون لیگاندهای آلی به ویژه لیگاندهای هترو

- 
1. Supramolecular
  2. Crystal engineering
  3. Intermolecular interactions
  4. Self-assembly
  5.  $\pi-\pi$  Stacking interactions

سیکلی که دارای گروه عاملی کربوکسیلیک اسید می باشند برای درک بهتر منشأ و خاستگاه بروز این برهم کنش ها شده است.

امروزه با توجه به اهمیت و کاربرد روز افزون ترکیب های کوئوردیناسیونی در صنایع متفاوت، دانش مهندسی بلور بیش از پیش مورد توجه پژوهش گران متفاوت به ویژه شیمی دان ها قرار گرفته است. طبق نخستین نتیجه های به دست آمده از مطالعه ی مهندسی بلور می توان اذعان نمود که این ترکیب های کوئوردیناسیونی به واسطه ی انواع متفاوتی از برهم کنش های وان دروالسی به ویژه پیوندهای هیدروژنی در کنار پیوندهای کووالانسی، فراورده های گوناگونی را از مولکول های اولیه ایجاد می کنند. به بیان جامع تر می توان اظهار داشت که مهندسی بلور به دنبال استفاده از مولکول های ساده برای دستیابی به ساختارهای جدید با کارایی های گوناگون است. شکل ۱-۱ این تعریف را بهتر نشان می دهد.



شکل ۱-۱: نقش مهندسی بلور در ایجاد ساختارهای پیچیده با ویژگی های منحصر به فرد از پیش ماده های

ساده

## ۱-۲ مهندسی بلور

امروزه مهندسی بلور یکی از مهم‌ترین شاخه‌های علوم در بین شیمی‌دان‌ها (به ویژه آلی، معدنی و شیمی فیزیک)، بلور شناسان، فیزیک‌دانان و دانشمندان علم مواد<sup>۱</sup> می‌باشد. به بیانی ساده مفهوم مهندسی بلور، طراحی و پیش‌گویی گسترده‌ای از جامدهای آلی و آلی-معدنی با ویژگی و کارایی‌های منحصر به فرد است [۱ و ۲] که افزون بر پیوندهای کووالانسی، روی برهم‌کنش‌های بین مولکولی نیز تأکید دارد. واژه‌ی مهندسی بلور نخستین بار در سال ۱۹۵۵ توسط **پپینسکی**<sup>۲</sup> مطرح شد [۳]. او نشان داد در هنگام بلورگیری از یون‌های آلی به همراه کمپلکس‌های فلزی، می‌توان به ساختارهایی با تقارن و بُعدهای سلولی قابل کنترل دست پیدا کرد. در ادامه در سال ۱۹۷۱ **اشمیت**<sup>۳</sup> [۴]، مهندسی بلور را در ارتباط با **دیمریزاسیون**<sup>۴</sup> حالت جامد **سینامیک اسید**<sup>۵</sup> نشان داد. او این طور بیان داشت که یک بلور را می‌توان به عنوان یک خودتجمعی ناشی از فرایندهای **تشخیص مولکولی**<sup>۶</sup> در نظر گرفت که ویژگی فیزیکی و شیمیایی آن وابسته به چگونگی **صورت‌بندی**<sup>۷</sup> مولکول‌های موجود در شبکه بلور است. با این شرایط یک شیمی‌دان هنگام طراحی مولکول‌ها جهت دستیابی به یک ساختار با ویژگی جدید (ویژگی حالت جامد تابع ساختار حالت جامد است) نیاز به کنترل ساختار مولکولی و در نهایت کنترل ساختار اَبَرمولکولی دارد. این امر هنگامی محقق می‌شود که دانش کافی نسبت به برهم‌کنش‌های بین مولکولی گروه‌های عاملی و تأثیر آن‌ها بر روی انباشتگی وجود داشته باشد. در راستای آرایش مولکول‌ها در حالت جامد، چالش مهم دیگری که در مهندسی بلور نیز مطرح می‌شود، **پیش‌گویی ساختار بلوری**<sup>۸</sup> (CSP) است. CSP یکی از جنبه‌های کمی مهندسی بلور بوده و یک مطالعه‌ی نظری است که به بررسی واژه‌هایی مانند شکل هندسی، صورت‌بندی،

1. Material science
2. Pepinsky
3. Schmidt
4. Dimerization
5. Cinnamic acid
6. Molecular recognition
7. Conformation
8. Crystal structure prediction

اندازه‌ی سلول واحد و گروه فضایی می‌پردازد [۶ و ۵]. اما این حوزه به عنوان یک چالش علمی بزرگ شناخته شده است [۸ و ۷] زیرا پارامترهایی چون جهت‌گیری گوناگون مولکول‌ها در شبکه‌ی بزرگ بلوری، عدم صحت در تخمین انرژی‌ها و پیچیدگی سهم ترمودینامیک و سینتیک در رشد بلور، مانع‌های موجود در مسیر مهندسی بلور است. به همین دلیل بر اساس **پایگاه اطلاعات ساختاری کمبریج**<sup>۱</sup> برای مولکول‌های بلوری سخت<sup>۲</sup> و  $Z=1$  پیشگویی‌های صورت گرفته با مشاهده‌های تجربی به خوبی با هم در توافق هستند [۹].

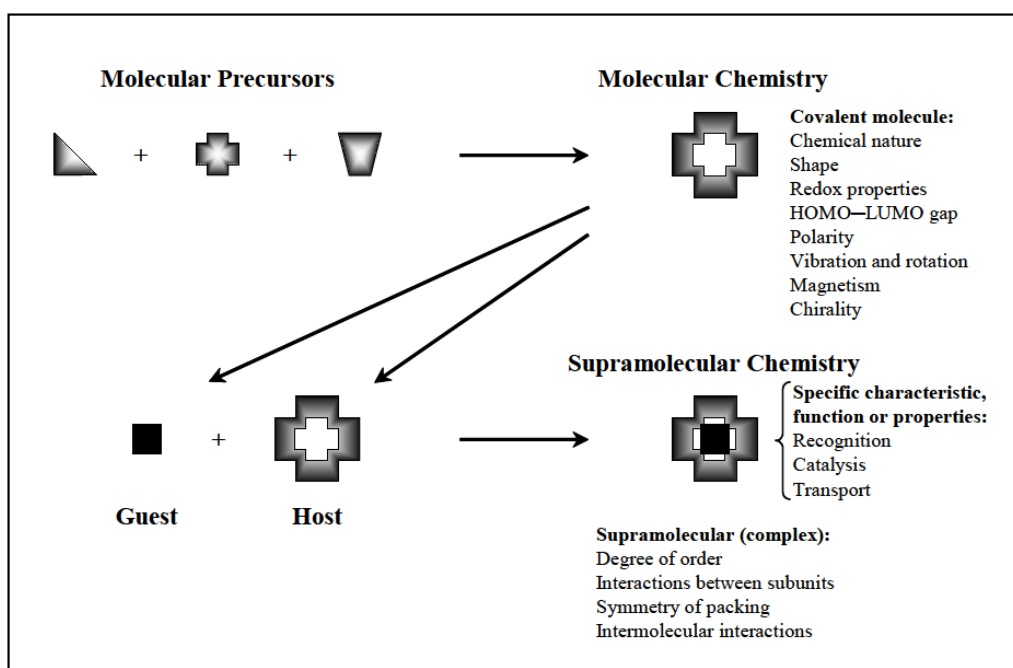
### ۱-۳ شیمی آبرمولکولی

شیمی آبرمولکولی را می‌توان بر اساس اصل متقابل بین مولکول‌ها و شناسایی گزینشی آن‌ها برای برقراری پیوند و برهم‌کنش با یکدیگر در نظر گرفت تا یک تجمع سازمان یافته صورت بگیرد. برخلاف گذشته که شیمی‌دان‌ها تنها در درک و استفاده از پیوند کووالانسی تأکید داشتند و به طور معمول واکنش‌های شیمیایی را در تشکیل پیوند کووالانسی بیان می‌کردند، امروزه توجه بیش‌تری به برهم‌کنش‌های بین مولکولی به دلیل نقش اصلی آن‌ها در شکل‌گیری مجموعه‌های آبرمولکول که به طور معمول درباره‌ی برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی و بین مولکولی مجموعه‌های **میزبان-میهمان**<sup>۳</sup> بحث می‌کند صورت گرفته است [۱۰]. این برهم‌کنش‌ها شامل پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های انباشتگی  $\pi-\pi$ ، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، نیروهای وان‌دروالسی و **نیروی آب‌گریز**<sup>۴</sup> است. شیمی آبرمولکولی در حوزه‌های متفاوت صنعت کاربردهای متعددی دارد. از جمله می‌توان به تکنولوژی مواد [۱۱-۱۳]، داروسازی [۱۴]، تهیه‌ی کاتالیزورها [۱۵] و **شیمی سبز**<sup>۵</sup> [۱۶] اشاره کرد. مفهوم شیمی آبرمولکولی به قرن نوزدهم برمی‌گردد زمانی که بسیاری از مفهوم‌های اصلی شیمی از جمله شیمی کوئوردیناسیون، **مدل قفل و کلید**<sup>۶</sup> یا همان میزبان-میهمان توسط

---

1. Crystal structure database
2. Rigid
3. Host-Guest
4. Hydrophobic force
5. Green chemistry
6. Key and Lock model

فیشر<sup>۱</sup> و ورنر در سال‌های ۱۸۹۳ و ۱۸۹۴ مطرح شد [۱۷, ۱۸]. واژه‌ی آبرمولکول ابتدا توسط **ولف**<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۱۹۷۳ بصورت Ubermolkül از برهم‌کنش‌های بین مولکولی در بررسی دیم‌های کربوکسیلیک اسید معرفی گردید [۱۹]. در حدود ۴۰ سال بعد این واژه توسط پرفسور **لین**<sup>۳</sup> شیمی آبرمولکولی یا **شیمی فرا مولکولی**<sup>۴</sup> تعریف شد (شکل ۱-۲) [۲۰].



شکل ۱-۲: رابطه‌ی بین شیمی مولکولی و شیمی آبرمولکولی

در ادامه، در سال ۱۹۸۷ **کرام**<sup>۵</sup> و **پدرسون**<sup>۶</sup> به دلیل سنتز کمپلکس‌های آبرمولکولی از مولکول‌های کوچک به کمک تعریف پیشنهادی توسط لین، جایزه نوبل در یافت کردند [۲۱].

1. Fischer
2. Wolf
3. Lehn
4. Beyond molecular chemistry
5. Cram
6. Pederson

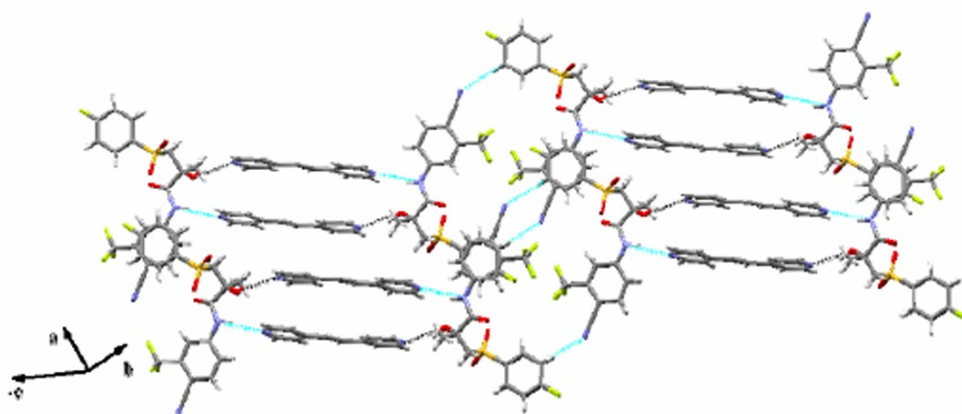
## ۴-۱ برهم کنش‌های بین مولکولی

در مهندسی بلور در راستای طراحی و سنتز ابر مولکول‌ها، برهم کنش‌های غیر کووالانسی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند، زیرا براساس این برهم کنش‌ها است که واژه‌هایی چون خودتجمعی، **چند ریختی**<sup>۱</sup>، تشخیص مولکولی، **همکاری**<sup>۲</sup> و **الگو**<sup>۳</sup> مطرح شده و اهمیت پیدا می‌کند. ویژگی قابل اهمیت در این برهم کنش‌ها، برگشت‌پذیری آن‌ها با توجه به مساعد نبودن برهم کنش از نقطه نظر جهت‌گیری و در نتیجه قدرت پیوندی است. در ارتباط با این زمینه، فرایند تشخیص مولکولی با استفاده از همین برهم کنش‌های وان‌دروالسی به شناسایی مناسب بین گروه‌های مربوط می‌پردازد. جذابیت این پدیده در فرایندهای حیاتی چون نسخه برداری از رشته‌های چون DNA، شیمی‌دان‌ها را به طراحی ساختارهایی که برهم کنش‌های بین مولکولی در آن‌ها منجر به خودتجمعی می‌شود علاقه‌مند کرد. منظور از این واژه، شناسایی گزینشی مولکول‌های **سوبسترا**<sup>۴</sup> (میهمان) به وسیله‌ی گیرنده‌های ساختگی (میزبان) است. در اواخر دهه‌ی ۶۰، پدرسون، لهن و کرام سنتز **درشت حلقه‌ها**<sup>۵</sup> از جمله کرون-اترها، کریپتاندها و ... را که می‌توانند به طور گزینشی با یون‌های کوچک و یا مولکول‌های کوچک آلی پیوند برقرار کنند، منتشر کردند [۲۲]. در ادامه، لهن تعریف گسترده‌تری از این پدیده ارائه داد که تشخیص مولکولی در واقع بستگی به انرژی و اطلاعات درگیر در برهم کنش‌های وان‌دروالسی ایجاد شده و انتخاب سوبسترا به وسیله‌ی یک گیرنده‌ی مولکولی مشخص است [۲۳]. اساس فرایندهای تشخیص گزینشی در جانداران، الگویی برای شیمی‌دان‌ها در طراحی نظام‌ها و مجموعه‌های مشابهی در دنیای شیمی است. به بیانی دیگر، تشخیص مولکولی، بررسی هدف‌مند پیوندها برای شناسایی ویژگی‌های شیمیایی و ساختاری یک ماده که از برهم کنش‌های بین مولکولی به دست آمده است، تعریف می‌شود. این واژه به دو دسته از برهم کنش‌ها دلالت دارد. دسته‌ی اول برهم کنش‌هایی است که با توجه به

- 
1. Polymorphism
  2. Cooperativity
  3. Template
  4. Substrate
  5. Macrocyclic



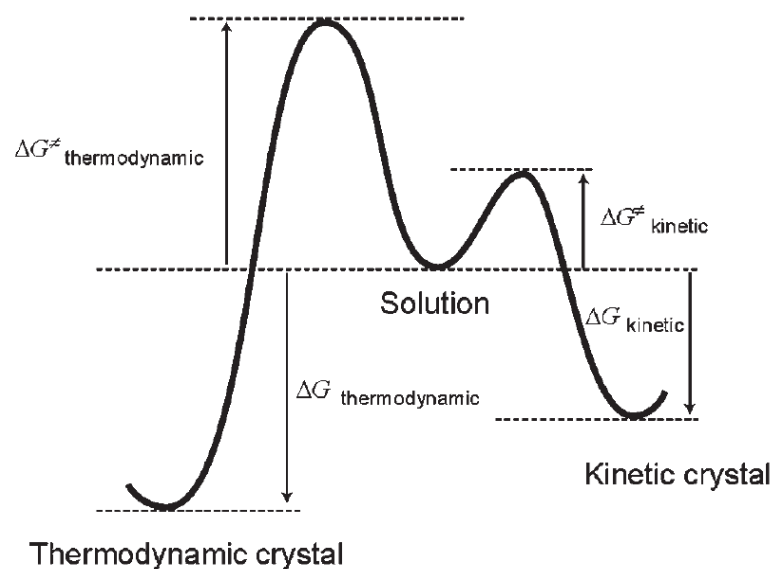
گروه‌های عاملی موجود در مولکول‌های مورد استفاده از پیش شناخته شده است (یعنی هم بررسی فضایی و هم الکترونی قبل از پیوند با میهمان) که از نظر علمی **پیش سازماندهی هندسی**<sup>۱</sup> نام می‌گیرد. برای مثال اگر مولکول مورد استفاده دارای گروه عاملی اسیدی باشد به‌طور حتم یکی از ساختارهای مورد انتظار و ممکن که در آن مشاهده می‌شود دimer کربوکسی است و دسته‌ی دیگر، **برهم کنش‌های تکمیلی**<sup>۲</sup> غیر قابل پیش‌بینی می‌باشند [۲۴]. خودتجمعی، راهبردی است که توسط شیمی‌دان‌ها به منظور کاهش تلاش مورد نیاز برای ایجاد ساختارهای پیچیده‌ی ابرمولکولی به کار می‌رود [۲۵]. آن‌ها برای طراحی و سنتز یک ساختار پیچیده با به کارگیری مولکول‌هایی ساده با جایگاه‌های پیوندی مناسب به دنبال ایجاد زیر واحدهایی با نام **سینتون**<sup>۳</sup> هستند که به‌طور خودبه‌خود و بدون این که در آن نقشی داشته باشد تجمع می‌یابند. پس می‌توان گفت گروه‌های عاملی جزء مکمل خود را در محلول تشخیص داده و نسبت به آن جهت‌گیری می‌کنند. در شکل ۱-۳ مثالی از یک خودتجمعی در ترکیب بای کلوتامیدت-۲،۱-بیس (۴-پیریدیل) اتیلن به کمک پیوند هیدروژنی نشان داده شده است.



شکل ۱-۳: نمونه‌ای از خودتجمعی در ترکیب *bicalutamidet-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene*

1. Geometrical preorganization
2. Complementary interaction
3. Synthon

نکته‌ی حائز اهمیت این است که در ضمن انجام فرایند خودتجمعی بایستی چندین پیش نیاز در نظر گرفته شود: (۱) اجزای مولکولی باید متحرک باشند که در محلول به کمک حرکت براونی<sup>۱</sup> این امر امکان پذیر است. (۲) جایگاه‌های پیوندی بایستی یک سری اطلاعات رمز شده<sup>۲</sup> ساختاری و الکترونی با خود به همراه داشته باشند تا در حین تشکیل سینتون مورد نظر، اطلاعات درستی را در هنگام تشکیل پیوند از خود بروز دهد. (۳) پیوند بین جایگاه‌های پیوندی متفاوت در گروه‌های عاملی باید برگشت پذیر باشد، به این معنی که انباشتگی نهایی ایجاد شده به طور ترمودینامیکی تحت شرایط تعادلی کنترل شود [۲۶]. به طور کلی همان طور که در شکل ۱-۴ نشان داده می شود اهمیت مسیر طی شده در فرایند بلورگیری به دلیل ایجاد بلور سینتیکی و ترمودینامیکی است.

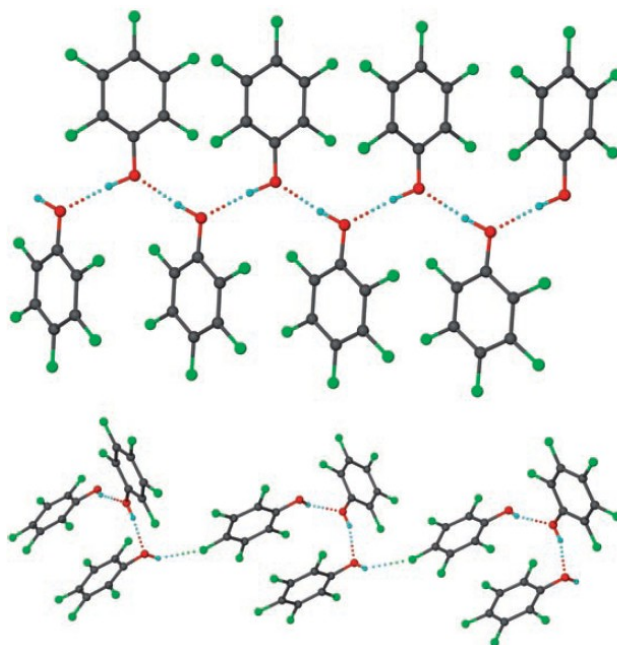


شکل ۱-۴: دو مسیر ممکن در طی فرایند بلورگیری [۷]

وجود این دو مسیر سینتیکی و ترمودینامیکی در حین بلورگیری، ناشی از وجود دو عامل هندسی و شیمیایی در خودتجمعی است [۲۷]. عامل هندسی به جهت گیری گروه‌های فعال یا جایگاه‌های پیوندی اشاره دارد زیرا در

1. Brownian  
2. Encoded information

مسیر واکنش، به علت وجود حرکت براونی جهت گیری این گروه‌ها نسبت به هم در فضا متفاوت بوده و می‌تواند عاملی در تعیین قدرت برهم کنش‌ها باشد. مطلب بالا به خوبی در شکل ۱-۵، با توجه به ویژگی انعطاف پذیری پیوندهای هیدروژنی که سبب تنوع در انباشتگی و در نهایت ویژگی ترکیب‌های کوئوردیناسیونی می‌شود، به خوبی نشان داده شده است.

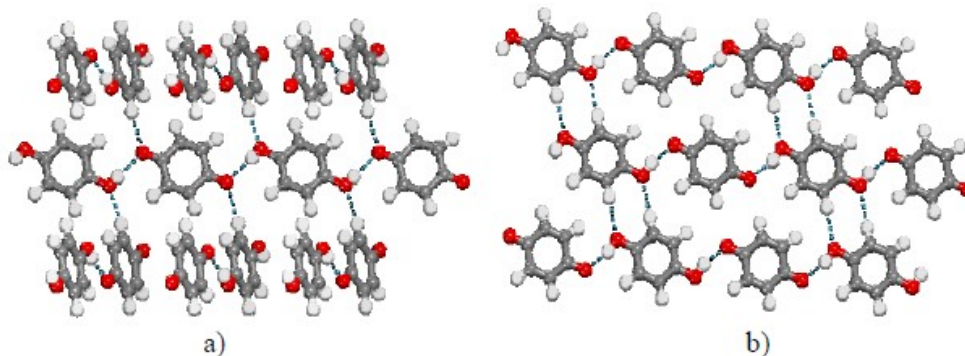


شکل ۱-۵: انباشتگی بلوری واحدهای پنتافلوئوروفنول بر اساس جهت گیری متفاوت پیوندهای هیدروژنی بین سینتون‌های  $O-H \cdots O-H \cdots$  (اتم‌های سبز، خاکستری، قرمز و آبی رنگ به ترتیب نشان دهنده‌ی فلوئور، کربن، اکسیژن و هیدروژن می‌باشند)

دومین عامل، عامل شیمیایی است که به نوع برهم کنش‌ها، بین گروه‌های عاملی و نوع سینتون به دست آمده می‌پردازد. حال اگر دو عامل بالا با یکدیگر در توافق باشند، بهترین برهم کنش که دارای بهترین جهت گیری بوده در کوتاه‌ترین زمان ایجاد می‌شود. در نتیجه، فرایند خودتجمعی می‌تواند منجر به ایجاد یک بلور شود. به این ترتیب بلور به دست آمده، یک بلور تک شکل<sup>۱</sup> است که هم فراورده سینتیکی و هم فراورده ترمودینامیکی است. برای مثال می‌توان به ترکیب‌هایی از جمله بنزوئیک اسید، نفتالین و  $d$ -گلوکز اشاره

1. Monophorm

کرد [۲۷] و اگر امکان چندین خودتجمعی وجود داشته باشد آن گاه به تنوع فراورده و در نهایت ساختارهای بلوری متفاوت و چندشکلی می‌انجامد. برای مثال در هیدرازون‌ها  $\text{RSO}_2\text{NHN}=\text{CR}_2$  ( $\text{R}=\textit{p}$ -Tolyl) سه نوع پلی‌مورفیزم وجود دارد که براساس محاسبات نظری پایدارترین فرم آن‌ها داری نقطه‌ی ذوب  $160^\circ\text{C}$  است. نکته‌ی قابل تأمل این است که این فرم دارای برهم‌کنش بین مولکولی از نوع پیوند هیدروژنی قوی  $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{S}$  نیست بلکه تنها این فرم نسبت به بلور سینتیکی که در دمای  $140^\circ\text{C}$  به فرم پایدارتر ترمودینامیکی تبدیل می‌شود دارای انباشتگی مناسب‌تری است [۲۸]. پس طبق شواهد بالا می‌توان این‌طور نتیجه‌گیری کرد که همواره پایدارترین فرم انرژی در برگیرنده‌ی برهم‌کنش‌های قوی نمی‌باشد [۲۹]. "چندشکلی یا پلی‌مورفیزم" پدیده‌ای است که در آن ترکیب‌های شیمیایی یکسان در شکل‌های متفاوت بلوری متبلور می‌شوند [۳۰]. این پدیده در بسیاری از مواد بلورین از جمله پلیمرها، فلزهای واسطه و مواد معدنی وجود دارد. در شکل ۱-۶ نمونه‌ای از پلی‌مورفیزم در کوئین هیدرون مشاهده شده است [۳۱].



شکل ۱-۶: پلی‌مورفیزم موجود در کوئین هیدرون، فرم (a) فرم  $\alpha$ ، جهت‌گیری مولکول‌ها نزدیک به ارتوگونال<sup>۱</sup> و فرم (b) فرم  $\beta$  جهت‌گیری این فرم سبب قرار گرفتن مولکول‌ها در کنار یکدیگر<sup>۲</sup> شده است.

نکته‌ی قابل توجه در مورد واژه‌ی خودتجمعی این است که خودتجمعی ابرمولکولی و خودتجمعی مولکولی اگر چه در ظاهر بسیار به هم شبیه هستند، اما تفاوت بزرگی با هم دارند. خودتجمعی مولکولی شامل

1. Orthogonally  
2. Side by side