



دانشکده علوم پایه

ارائه شده جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی شیمی محض گرایش معدنی

مهندسی بلور در ترکیبات کمپلکس‌های جیوه حاصل از نمک‌های جیوه و لیگاند

۸- آمینو کینولین با بررسی اثر پیوندهای هیدروژنی در انباشتگی بلور

نگارش:

مجید محمدی آبادهء

اساتید راهنما:

دکتر حسین اشتیاق حسینی

دکتر مسعود میرزائی

استاد مشاور:

دکتر حمیدرضا خواصی

آذر ماه ۱۳۹۰

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شکر و سپاس خدا را که بزرگ‌ترین امید و یاور در لحظه لحظه زندگیست.

سپاس او را که هر چه دارم از اوست و به امید آنکه توفیق یابم جز خدمت به خلق او نکوشم.
خدایا به من زیستی عطا کن که در لحظه‌ی مرگ بر بی‌شماری لحظه‌ای که برای زیستن گذشته است حسرت نخورم و
مردنی عطا کن که بر یهود گنایش سوگواری نباشم.

امید است این تحقیق گامی کوچک باشد در مسیر اعتلای علم

و

آن را تقدیم می‌نمایم به یگانه منجی عالم بشریت حضرت صاحب‌الزمان عجل... تعالی فرجه الشریف

و نیز

به پاس تعبیر عظیم و انسانی‌شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی‌شان،

به پاس عاطفه‌ی سرشار و گرمای امیدنش و جودشان که در این سردترین روزگار ان به‌ترین پشتیبان است،

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهِشان به شجاعت می‌گراید،

و به پاس محبت‌های بی‌دینشان که هرگز فروکش نمی‌کند،

این مجموعه را به روان پاک پدرم و وجود کرمانش ماد عزیزم تقدیم می‌کنم.

آنان که اسطوره‌های زندگی‌م و پناه حکیم هستند،

و من از نگاهشان صلابت،

و از رفتارشان محبت،

و از صبرشان ایستادگی را آموختم.

پروردگارا! نه توان آن دارم موی‌شان را که در راه عزت من سفید شد، سیاه کنم و نه برای دست‌های پینه‌بسته‌شان که ثمره‌ی تلاش

برای افتخار من است، مرهمی دارم.

پس توفیقم ده که در هر لحظه سگ‌گزارشان باشم و ثانیه‌های عمرم را در عصای دست بودشان بگذرانم.

تقدیم به:

همسر عزیزم، همسفر بهرام، معنای صداقت و صمیمیت،
سرکار خانم فاطمه اکبرنیا
که بی دریغ مهر و محبتش را انبارم می کند...
او که طلوعش در زندگی ام نوید بخش آینده سبز من است...

مشکر و سپاس از یاری و بزرگواری استادان راهنمایم جناب آقای دکتر حسین اشتیاق حسینی و دکتر معهود میرزائی که بخطبه بخطبه همراهیم کردند و علم و دانش خود را بدون هیچ چشمداشتی بر من ارزانی داشتند و در پناه یاری ایشان سخت ترین لحظات این راه، شیرین ترین خاطراتم شد. تلاش و یاری ایشان را می ستایم.

از استاد مشاور بزرگوارم جناب آقای دکتر حمیدرضا خواصی صمیمانه قدردانی می نمایم.

با تشکر از داوران محترم جناب آقای دکتر پورایوبی و دکتر تکجو که با حضورشان و قبول زحمت برای داوری پایان نامه ام، بر کار من ارج نهادند. یاری و بزرگواریشان را ارج می نهم.

و با سپاس از برادران عزیزم و خانواده ی همسر گرامیم که برای بنده مایه دلگرمی و امیدواری بوده اند. از دوستان و همکاران ارجمندم، جناب آقای حسن فدایی، مهدی مبین، محمد محمدی و مجید احمدزاده که در دوران تحصیلات تکمیلی اینجانب، بی دریغ و سخاوتمندانه همراهیم کرده اند سپاس گزار هستم. در پایان از کلیه همکاران خود در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی معدنی به ویژه اعضای گروه پژوهشی دکتر حسین اشتیاق حسینی که با یکدلی و یکدگرنگی و با ایجاد محیطی صمیمانه در مراحل مختلف این پروژه مرایاری نمودند، مشکر کرده و برای تک تک آن ها موفقیت روز افزون آرزو دارم.

چکیده

امروزه به جهت کاهش اثرات مخرب جیوه روی محیط زیست و کاربردهای فراوان ترکیب‌های کوئوردیناسیونی آن در صنعت کاغذ، رنگ سازی، وسایل آرایشی، تهیه گرماسنج‌ها، فشارسنج‌ها، لامپ‌های نوری فلئوئورسانسی و به ویژه در باتری‌های جیوه‌ای، تهیه ترکیب‌های کوئوردیناسیونی این فلز یکی از زمینه‌های مهم پژوهشی دانشمندان به شمار می‌آید. در این پروژه‌ی پژوهشی با استفاده از نمک‌های کلراید، برماید و یداید جیوه (II) و لیگاندها ۸-آمینو کینولین، ۳ کمپلکس با روشی مشابه و شرایطی یکسان سنتز شده است. ساختار این کمپلکس‌ها و ویژگی‌های آن‌ها با شناسائی‌های طیف‌سنجی متفاوت از جمله طیف مادون قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن، تجزیه عنصری و پراش پرتوی X و با استفاده از مفاهیم مهندسی بلور به بررسی ساختارها، ویژگی‌های آن‌ها و نقش آنیون‌های همراه موجود در نمک جیوه پرداخته شده است. بنابر داده‌های شناسائی‌های مزبور فرمول شیمیائی ۳ کمپلکس تهیه شده عبارتند از: (۱) $[Hg(8-aq)Cl_2]$ ، (۲) $[Hg(8-aq)Br_2]$ و (۳) $[Hg_{2.5}(8-aq)I_5]_n$. نتیجه‌های به دست آمده از پراش پرتوی X روی تک بلور کمپلکس‌های $[Hg(8-aq)Br_2]$ و $[Hg_{2.5}(8-aq)I_5]_n$ نشان می‌دهد که این ساختارهای تک هسته‌ای و پلیمری به ترتیب در سیستم بلوری تری کلینیک با گروه فضایی $P\bar{1}$ و سیستم بلوری مونو کلینیک با گروه فضایی $P2_1/n$ متبلور شده‌اند. با بررسی بیشتر ترکیب‌های به دست آمده می‌توان به نقش مهم و تأثیرگذار هالوژن همراه در نمک جیوه به کار برده شده پی برد، زیرا با تغییر نمک هالید جیوه (II) از $HgBr_2$ به HgI_2 ، دو ترکیب با بُعد و انباشتگی‌های بلوری متفاوت به دست آمده است. جیوه (II) در ترکیب تک هسته‌ای (۲)، دارای عدد کوئوردیناسیون ۴ و شکل هندسی چهاروجهی واپیچیده می‌باشد که این شکل هندسی، متداول‌ترین آرایش لیگاندها در اطراف فلز مرکزی جیوه (II) است. در ترکیب پلیمری (۳)، سه نوع فلز جیوه (II) وجود دارند که هر کدام دارای محیط شیمیائی متفاوتی هستند و دارای عدد کوئوردیناسیونی ۴ با شکل هندسی چهاروجهی واپیچیده و عدد کوئوردیناسیونی ۶ با شکل هندسی هشت وجهی می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: جیوه (II)، ۸-آمینو کینولین، مهندسی بلور، برهم کنش‌های واندر والسی

اختصارهای به کار رفته در متن

aq = 8-Aminoquinoline

pyr = pyrazine (1,4-diazine)

hmt = hexamethylenetetramine

DMSO = dimethylsulfoxide

HAm4DM = 2-pyridineformamide N(4)-dimethylthiosemicarbazone

H4EL = 2-acetylpyridine-N-ethylthiosemicarbazone

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل ۱: مهندسی بلور و پلیمرهای کوئوردیناسیونی جیوه (II)

- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۲-۱ خودتجمعی ۳
- ۱-۲-۱ گسترش مجموعه‌های خودتجمعی غیر حیاتی بر پایه‌ی برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی ۴
- ۳-۱ شیمی اَبَرمولکولی ۵
- ۱-۳-۱ پیوند هیدروژنی ۶
- ۲-۳-۱ تکمیل پیوند هیدروژنی با دیگر برهم‌کنش‌های بین مولکولی ۸
- ۴-۱ مهندسی بلور ۱۱
- ۱-۴-۱ تکنیک‌ها و ابزارهای مهندسی بلور ۱۳
- ۲-۴-۱ اصول راه‌بردی در تهیه‌ی ترکیب بلوری ۱۴
- ۵-۱ ساختارهای مجزای بدون بُعد ۱۶
- ۶-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی ۱۷
- ۷-۱ تشکیل پلیمرهای کوئوردیناسیونی جیوه (II) ۲۴
- ۱-۷-۱ مهم‌ترین روش‌های تهیه پلیمرهای کوئوردیناسیونی جیوه (II) ۲۵
- ۲-۷-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی یک بُعدی جیوه (II) ۲۶
- ۳-۷-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی دو بُعدی جیوه (II) ۲۷
- ۴-۷-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی سه بُعدی جیوه (II) ۲۸

فصل ۲: بخش آزمایشگاهی

- ۱-۲ مواد و دستگاه‌ها ۳۱
- ۱-۱-۲ مواد اولیه ۳۱
- ۲-۱-۲ دستگاه‌ها ۳۱
- ۲-۲ سنتز ترکیب‌های کوئوردیناسیونی حاصل از هالیدهای جیوه (II) و لیگاند ۸- آمینو کینولین ۳۱

۳۱[Hg(8-aq)Cl ₂] (۱) سنتز ترکیب
۳۲ [Hg(8-aq)Br ₂] (۲) سنتز ترکیب
۳۳[Hg _{2.5} (8-aq)I ₅] _n (۳) سنتز ترکیب

فصل ۳: نتایج و بحث

۳۶ [Hg(8-aq)Cl ₂] (۱) شناسائی ترکیب
۳۶ ۱-۱-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۱
۳۶ ۲-۱-۳ بررسی طیف زیر قرمز، ¹ H NMR و ¹³ C NMR ترکیب ۱
۳۷ [Hg(8-aq)Br ₂] (۲) شناسائی ترکیب
۳۷ ۲-۲-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۲
۳۸ ۲-۲-۳ بررسی طیف زیر قرمز، ¹ H NMR و ¹³ C NMR ترکیب ۲
۳۹ ۳-۲-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۲
۴۲[Hg _{2.5} (8-aq)I ₅] _n (۳) شناسائی ترکیب
۴۲ ۳-۳-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۳
۴۳ ۲-۳-۳ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۳
۴۳ ۳-۳-۳ بررسی ساختار بلوری ترکیب ۳
۴۷ ۴-۳ نتیجه‌گیری
۴۹ مراجع

پیوست‌ها

۵۳ پیوست ۱
۵۷ پیوست ۲
۶۳ پیوست ۳

فصل ۱

مهندسی بلور و پلیمرهای کوئوردیناسیونی حیوه (II)

۱-۱ مقدمه

امروزه برای دستیابی به ساختارهایی با ویژگی‌های مطلوب، پژوهش‌های فراوانی روی **واحدهای ساختاری مولکولی (موتیف)**^۱ صورت گرفته است. یک شیمی دان باید هنگام طراحی مولکول‌ها به منظور تهیه‌ی یک ترکیب جدید با کارایی ویژه به ساختار حالت جامد به ویژه به واحدهای ساختاری مولکولی تشکیل شده توجه داشته باشد. در این راستا، **مهندسی بلور**^۲ یا پیش‌بینی و طراحی ساختار بلوری، دانشی بسیار ظریف و دقیق می‌باشد که با بررسی برهم‌کنش‌های بین مولکولی میان واحدهای تشکیل دهنده مولکولی، راه رسیدن به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مطلوب را در مواد بلوری کوتاه می‌کند. بنابراین، کارایی و اهمیت مهندسی بلور، طراحی ساختارهای گوناگون با ویژگی‌های متمایز می‌باشد. مهندسی بلور از اصول و قواعد متفاوت در حوزه‌ی شیمی آلی، شیمی معدنی، **شیمی آبرمولکولی**^۳، بلورشناسی، علم مواد و شیمی دارویی برای رسیدن به مواد با کاربرد ویژه استفاده می‌کند. درک ماهیت برهم‌کنش‌های بین مولکولی و همچنین فرایند **تشخیص مولکولی**^۴ زیر بنای رسیدن و به واقعیت پیوستن هدف‌های مهندسی بلور را فراهم آورده است. بنابراین، برای ورود به حوزه‌ی مهندسی بلور نیاز به آگاهی درباره‌ی شیمی آبرمولکولی است. شیمی آبرمولکولی، تجمع‌های بزرگ تشکیل شده از واحدهای مولکولی به دست آمده از انواع برهم‌کنش‌های **غیر کووالانسی**^۵ را در بر می‌گیرد. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که از میان برهم‌کنش‌های بین مولکولی، پیوند هیدروژنی و **انباشتگی $\pi-\pi$** ^۶ نقش به‌سزائی را در تشکیل تجمع‌های مولکولی، توجیه شکل

-
1. Molecular Building Blocks (Motif)
 2. Crystal Engineering
 3. Supramolecular Chemistry
 4. Molecular Recognition
 5. Non-Covalent
 6. $\pi-\pi$ Stacking

مولکولی و پایداری کل بلور ایفا می کنند. در واقع هنگامی می توان ساختار بلور طراحی شده را به واقعیت نزدیک کرد که بتوان بر تمام فاکتورهای مؤثر در شکل گیری ساختار بلور نهایی احاطه کامل داشت و این امر تنها از راه آگاهی و چیرگی کامل بر دانش شیمی آبرمولکولی و پدیده‌ی **خودتجمعی**^۱ میسر است. هم اکنون مهم ترین راه بُرد مهندسی بلور، استفاده از پیوند هیدروژنی به عنوان مهم ترین برهم کنش جهت دار بین مولکولی، برای کنترل خودتجمعی مولکولی در طی فرایند **تبلور**^۲ است.

۱-۲ خودتجمعی

تا کنون تعریف های گوناگونی از پدیده‌ی خودتجمعی صورت گرفته است. **وایت سایدز**^۳ این پدیده را اتصال خود به خود مولکول ها برای ایجاد تجمع هایی با ساختار پایدار در اثر برهم کنش های غیر کووالانسی می داند و یا **هامیلتون**^۴ این پدیده را، برهم کنش غیر کووالانسی دو یا چند واحد ساختاری مولکولی برای تشکیل تجمع های مولکولی بزرگ تر با ساختار و ویژگی جدید که به وسیله‌ی ماهیت اجزای سازنده و وضعیت قرارگیری آن ها ایجاد می شود، تعریف می کند [۲۱]. از نمونه های مجموعه های خودتجمعی می توان در حوزه‌ی زیست شناسی به تشکیل بافت و جنین شناسی و در شیمی به تشکیل ساختارهای آبرمولکولی اشاره کرد. **تاخوردگی**^۵ و **تجمع**^۶ پروتئین ها و جفت شدن بازهای مکمل در DNA نمونه های بسیار شناخته شده از عمل کرد این پدیده در طبیعت هستند [۳-۷]. پدیده‌ی خودتجمعی سبب تشکیل ساختارهای آبرمولکولی پایدار می شود که در آن تک تک زیر واحدهای مولکولی با برهم کنش های ضعیف و برگشت پذیر غیر کووالانسی شامل پیوند هیدروژنی، **نیروهای وان دروالس**^۷، برهم کنش انباشتگی $\pi-\pi$

-
1. Self-Assembly
 2. Crystallization
 3. Whitesides
 4. Hamilton
 5. Folding
 6. Aggregation
 7. Van der Waal's Forces

آروماتیک، جاذبه بار الکترواستاتیک^۱ و اثر آب گریز^۲ اهمیت این پدیده را دو چندان ساخته‌اند. پدیده‌ی خودتجمعی به جهت تهیه و به خدمت گرفتن ریز ساختارهای آبرمولکولی که دارای ویژگی‌های به خصوصی می‌باشند اهمیت شایانی یافته است.

۱-۲-۱ گسترش مجموعه‌های خودتجمعی غیر حیاتی بر پایه‌ی برهم کنش‌های غیر کووالانسی

در دنیای موجودات زنده عمل کرد نیروهای غیرکووالانسی متفاوت منجر به تشخیص مولکولی می‌شود (فرایند گزینش هدف‌مند **سوبسترا**^۳ (میهمان) به وسیله‌ی یک مولکول پذیرنده^۴ و برقراری پیوند با آن‌ها را تشخیص مولکولی می‌نامند [۸]). تاکنون مجموعه‌های خودتجمعی غیر حیاتی گوناگونی بر پایه‌ی برهم کنش‌های غیر کووالانسی به ویژه برهم کنش‌های پیوند هیدروژنی شناخته شده‌اند. به عنوان مثال وایت سایدز و هم کارانش ساختارهای چند جزئی بر پایه‌ی واحدهای تکراری سیانوریک اسید- ملامین را تشریح کرده‌اند [۹]. گروه پژوهشی **زیمرمن**^۵ و **میجر**^۶ کمپلکس‌های هتروسیکلی با گروهی از دهنده‌ها و پذیرنده‌های پیوند هیدروژنی را گزارش کرده‌اند [۱۰ و ۱۱]. از دیگر نمونه‌ها می‌توان به گسترش کمپلکس‌های متشکل از مجموعه ۲- آمینو پیریدین کربوکسیلیک اسید توسط هامیلتون و هم کارانش اشاره کرد [۱۲] و یا زیمرمن و **لهن**^۷ با تلفیق پیوندهای هیدروژنی به تشریح تشکیل ساختارهای حلقوی به دست آمده از خودتجمعی پرداخته‌اند [۱۳]. تشکیل دو رشته‌ی مارپیچی شکل DNA یکی از موزون‌ترین نمونه‌های خودتجمعی در طبیعت می‌باشد که پژوهش‌ها و مطالعات بسیاری روی آن انجام گرفته است. در واقع DNA، مولکولی است که دارای قابلیت پیش‌بینی و برنامه‌ریزی برهم کنش‌های بین مولکولی خود می‌باشد. بنابراین

-
1. Electrostatic Charge Attraction
 2. Hydrophobic Effects
 3. Substrates
 4. Receptor
 5. Zimmerman
 6. Meijer
 7. Lehn

این مولکول زیستی می‌تواند الگویی برای پژوهش‌گران حوزه‌ی شیمی آبرمولکولی و دیگر زمینه‌های علمی باشد به طوری که، **سیمن**^۱ راه‌برد ظریفی را برای ساخت انواعی از نانو ساختارها با بهره‌گیری از ویژگی توالی قابل برنامه‌ریزی که در DNA دو رشته‌ای وجود دارد تشریح کرده است [۱۴]. هدایت خودتجمعی را می‌توان با استفاده از نیروهای غیرکووالانسی و از راه اطلاعات ساختاری که به صورت **گروه‌های پذیرنده و دهنده**^۲ رمزگذاری شده‌اند، به دست گرفت. برگشت‌پذیر بودن این برهم‌کنش‌ها باعث می‌شود امکان تشکیل برهم‌کنش‌های متنوعی از حیث انرژی و فضائی میسر باشد [۱۵].

۱-۳ شیمی آبرمولکولی

شیمی آبرمولکولی، شیمی پیوند بین مولکولی است [۱۶]. همان‌طور که در بخش ۱-۲ بیان شد، پدیده‌ی خودتجمعی مسیری برای رسیدن به این حوزه از شیمی و ساختارهای آبرمولکولی است. شیمی آبرمولکولی هم‌چنین به عنوان **شیمی فرای مولکول**^۳ معرفی می‌شود که مربوط به تشکیل ترکیب‌های سازمان یافته با پیچیدگی زیاد حاصل از اجتماع دو یا چند گونه شیمیائی به وسیله نیروهای بین مولکولی است [۱۸]. برای گسترش این ترکیب‌ها، استفاده از تمام اطلاعات حاصل از شیمی مولکولی به همراه کنترل از راه برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی ضروری است. شیمی مولکولی یا شیمی پیوند کووالانسی به قوانین حاکم بر طرز تشکیل مولکول‌ها از اتم‌ها، اصول ساختاری مولکول‌ها و تبدیل‌های گونه‌های مولکولی به یک‌دیگر مربوط می‌شود. چگونگی تجمع واحدهای مولکولی برای ایجاد یک ساختار آبرمولکول جدید با ویژگی‌های غیر معمول از جمله رسانایی، **الکترونوری**^۴ و یا مغناطیسی موضوع مهمی است [۱۷]. در این قسمت به

1. Seeman
2. Donor and Acceptor Groups
3. Chemistry Beyond The Molecule
4. Electrooptic

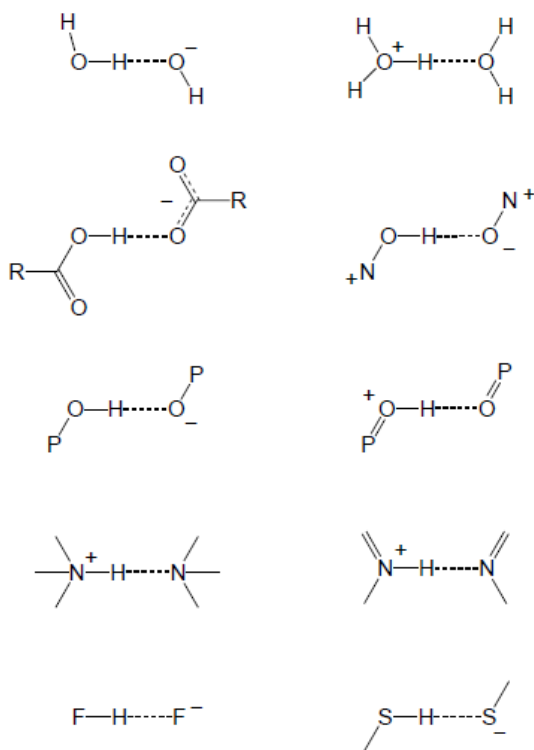
شرحی کوتاه از برخی برهم کنش‌های بین مولکولی که اهمیت به سزائی در چگونگی تشکیل ساختارهای آبرمولکولی دارند می‌پردازیم.

۱-۳-۱ پیوند هیدروژنی

مهم‌ترین برهم کنش جهت‌دار^۱ بین مولکولی پیوند هیدروژنی است که شیمی این برهم کنش یک حوزه‌ی پژوهشی بسیار مهم و ضروری در مهندسی بلور به شمار می‌آید [۱۹ و ۲۰]. در حوزه‌ی شیمی آبرمولکولی، پیوند هیدروژنی به دلیل قدرت مناسب و هم‌چنین ویژگی جهت‌دار بودن، قادر به کنترل و جهت‌دهی به ساختارهای خودتجمعی مولکولی است که این ویژگی‌ها شرایط را برای طراحی ساختارهای بسیار متنوع فراهم می‌آورد. پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی را در گستره‌ی وسیعی از مجموعه‌های زیست‌شناسی در مبحث تشخیص مولکولی ایفا می‌کنند زیرا، دامنه‌ی انرژی این برهم کنش حدواسط بین برهم کنش‌های وان‌در‌والسی و پیوند کووالانسی است [۲۱]. بنابراین پیوند هیدروژنی در دمای محیط به سرعت می‌تواند تشکیل و شکسته شود. این توانایی دوگانه باعث می‌شود تا ویژگی تشخیص مولکولی در فاصله‌های زمانی کوتاه میسر شود زیرا این امر یک شرط ضروری برای واکنش‌های زیست‌شناسی است که باید در دمای اتاق انجام شوند [۲۲]. هم‌چنین پیوند هیدروژنی نقش مهمی را در **انباشتگی بلور**^۲ بازی می‌کند [۲۳]. امروزه یک برهم کنش $X-H \cdots Y$ یک پیوند هیدروژنی نامیده می‌شود اگر: ۱- پیوند تشکیل شده نه کووالانسی و نه یونی باشد بلکه، ناشی از وجود نیروهای الکترواستاتیکی $Y^{\delta-}$ و $H^{\delta+}$ است؛ ۲- $X-H$ به‌عنوان یک دهنده پروتون به Y عمل کند که ویژگی‌های این پیوند ناشی از خاصیت اسیدی $X-H$ و بازی Y است [۱۹]. افزون بر قدرت پیوند هیدروژنی که انرژی آن در گستره‌ی وسیع و پیوسته‌ای از $0/2$ kcal/mol تا حدود 10 kcal/mol 40 را می‌پوشاند، قدرت جهت‌دهندگی آن نیز از اهمیت به سزائی برخوردار است زیرا، قدرت برهم کنش به

1. Directional
2. Crystal Packing

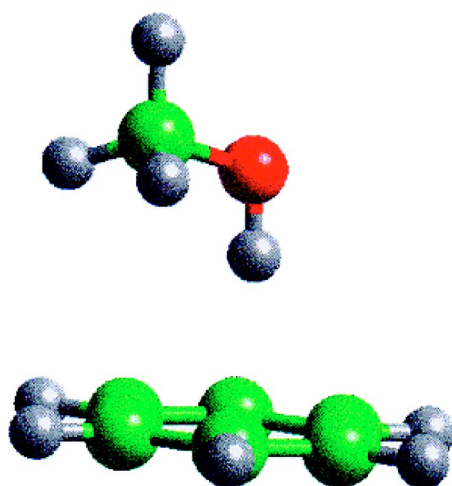
شدت به جهت گیری‌های نسبی پیوند $X-H$ و زوج تنها در اتم Y بستگی داشته و آرایش خطی، ارجح‌ترین آرایش هندسی این سه اتم است که منجر به تشکیل پیوند هیدروژنی کامل می‌شود [۲۴]. پیوندهای هیدروژنی قوی با ویژگی شبه کووالانسی^۱، مؤثرترین نقش را در کنترل ساختار بلوری و ساختار آبرمولکولی ایفا می‌کنند [۲۵]. این پیوندها به وسیله‌ی گروه‌های دهنده و پذیرنده‌های واکنش پذیر و بیش‌تر بین یک اسید و باز مزدوج $X-H \cdots X^-$ ، یا بین یک باز و اسید مزدوجش $X^+-H \cdots X$ تشکیل می‌شوند (شکل ۱-۱). برای تشکیل این پیوند تنها کافی است $X-H$ کمی قطبی^۲ باشد و لزومی ندارد که X دارای خصلت الکترونگاتیوی بالایی باشد. این ویژگی شامل گروه‌هایی مثل $C-H$ ، $P-H$ و برخی از هیدریدهای فلزی^۳ نیز می‌شود [۱۹].



شکل ۱-۱: نمایش نمونه‌هایی از پیوندهای هیدروژنی قوی

1. Quasi-Covalent
2. Polar
3. Metal Hydrides

یک نمونه از پیوندهای هیدروژنی ضعیف برهم کنش $X-H\cdots\pi$ است که در آن X می تواند C، N، O یا S باشد و π مربوط به حلقه‌ی آروماتیک باشد. در برهم کنش $X-H\cdots\pi$ سیستم π حلقه‌ی آروماتیک به عنوان پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی به صورت درون مولکولی یا بین مولکولی عمل می کند. برای نمونه در شکل ۱-۲ برهم کنش بین مولکولی $O-H\cdots\pi$ از نوع صورت بندی T- شکل نشان داده شده است [۲۶].



شکل ۱-۲: برهم کنش بین مولکولی $O-H\cdots\pi$ با صورت بندی T- شکل. (اتم‌های سبز، قرمز و خاکستری رنگ به ترتیب نشان دهنده‌ی کربن، اکسیژن و هیدروژن می باشند)

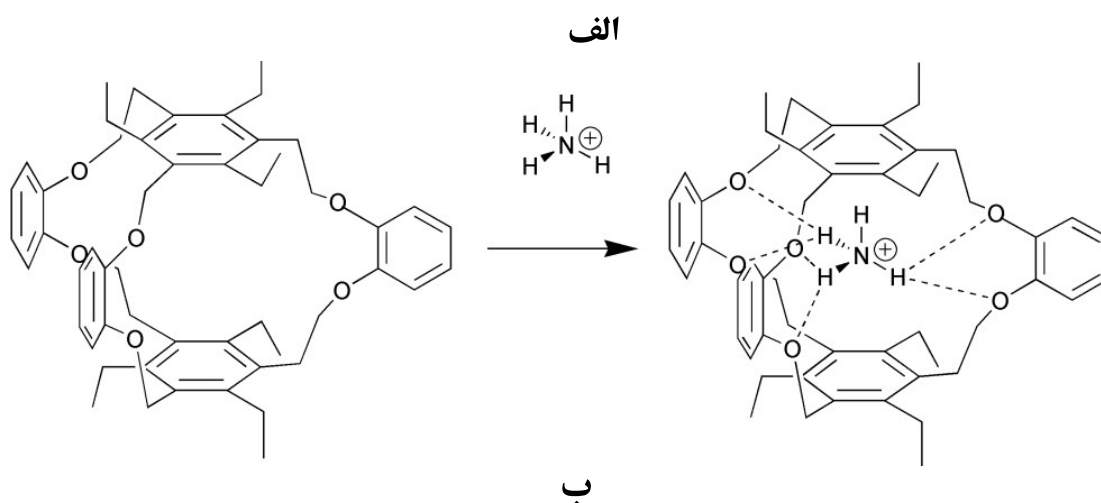
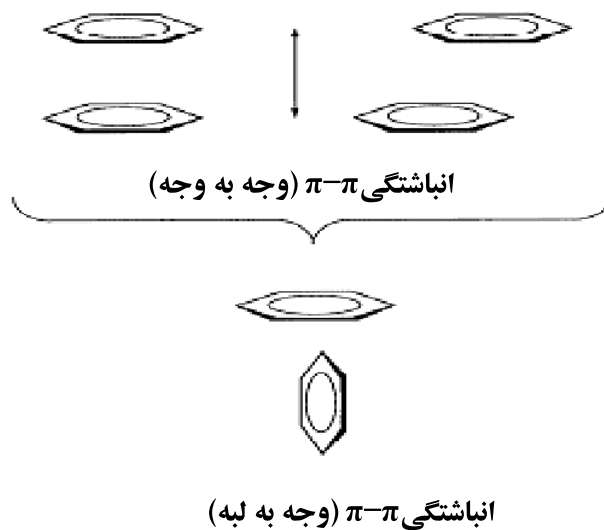
۱-۳-۲ تکمیل پیوند هیدروژنی با دیگر برهم کنش‌های بین مولکولی

از دیگر برهم کنش‌هایی که در شیمی آبرمولکولی، همراه و مکمل پیوندهای هیدروژنی هستند می توان به برهم کنش‌های $\pi-\pi$ ، کاتیون- π ^۱، آنیون- π ^۲ و زوج الکترون تنها- π ^۳ اشاره نمود. پایدار کردن پیوند هیدروژنی به وسیله‌ی انباشتگی π نقش مهمی را در سیستم‌های زیستی از قبیل DNA و پروتئین‌ها ایفا می کند. در شیمی آبرمولکولی، برهم کنش‌های π منجر به هم پوشانی بین مولکولی اوربیتال‌های π در

1. Cation- π
2. Anion- π
3. Lone pair- π

سیستم‌های حاوی حلقه‌ی آروماتیک می‌شوند [۲۷-۳۷]. این برهم‌کنش به شدت در هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای مسطح به دلیل وجود الکترون‌های π غیرمستقر، قابل مشاهده است. در شکل ۱-۳ الف دو نوع از برهم‌کنش‌های π - π ، **وجه به وجه^۱** و **وجه به لبه^۲** نشان داده شده است. از دیگر برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی می‌توان به برهم‌کنش کاتیون- π میان یک سیستم غنی از الکترون‌های π مانند بنزن با کاتیون مجاور اشاره کرد که در شیمی آبرمولکولی مورد توجه قرار گرفته است [۳۸-۴۲]. برای مثال **کیم^۳** و هم‌کارانش پذیرنده‌ی NH_4^+ قفسی شکل را ایجاد کرده‌اند که برهم‌کنش‌های کاتیون- π به تکمیل پیوندهای هیدروژنی کمک می‌کند (شکل ۱-۳). نوع قرار گرفتن جفت الکترون غیرپیوندی اکسیژن پذیرنده و شرکت آن در پیوند هیدروژنی با یون چهار وجهی NH_4^+ ، در پایداری این مجموعه نقش به‌سزائی ایفا می‌کند. افزون بر این، آرایش حلقه‌های بنزن در فضا به گونه‌ای است تا برهم‌کنش‌های قوی کاتیون- π درون حفره‌ی صلب میسر شود. **تکنیک پراش پرتوی X^۴** نشان داده است تلفیق پیوندهای هیدروژنی بین شش اتم اکسیژن و NH_4^+ و هم‌چنین برهم‌کنش‌های کاتیون- π که با حلقه‌های بنزن برقرار است سبب می‌شود که یون NH_4^+ درون مرکز مولکول پذیرنده به دام افتد [۴۳].

-
1. Face to Face
 2. Edge to Face
 3. Kim
 4. X-Ray Diffraction Technique



شکل ۱-۳: الف) نمایش چگونگی جهت‌گیری حلقه‌های آروماتیک در برهم‌کنش‌های انباشتگی π - π . ب)

نحوه‌ی قرارگیری کاتیون NH_4^+ به کمک تلفیق پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش کاتیون- π

در برهم‌کنش‌های آنیون- π و زوج الکترون تنها- π به ترتیب جذب یک بار منفی و جذب زوج الکترون تنها به کمک سیستم π غیرمستقر و توزیع آن در این سیستم صورت می‌گیرد. شکل ۱-۴ یکی از نادرترین ترکیب‌ها را که در شبکه‌ی آبرمولکولی خود دارای برهم‌کنش‌های آنیون- π ، زوج الکترون تنها- π و π - π