

سُبْحَانَكَ يَا مَنْ لَا يَلْبَسُ الثَّيْبَ
وَلَا يَتَّخِذُ الْوَدَانَ حِجَابًا
وَلَا يَتَّخِذُ الْوَدَانَ حِجَابًا
وَلَا يَتَّخِذُ الْوَدَانَ حِجَابًا



دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

عنوان:

تهیه و مطالعه ساختار بلوری- مولکولی کمپلکس های حاوی یون های فلزی کبالت،
نیکل و مس با لیگاندهای انتقال پروتون جدید متشکل از خانواده دی کربوکسیلیک
اسیدها و بازهای آمینی

استاد راهنما:

دکتر حسین اشتیاق حسینی

نگارش:

مریم شفیعی مقدم

تابستان ۱۳۸۸

تقدیم به:

پیشگاه امام زمان (عج) که ظهورش پایان تمام رنج‌های بشریت خواهد بود.

خاک‌پایش توتیای چشم عاشقانش باد.

تقدیر و تشکر:

من به پرواز نمی اندیشم، به تومی اندیشم، تو که زیباتر از اندیشه یک پروازی...

... در ذهن کوچکم سرودی است زلال با عطر بال های کبوتران سپید که به پاس بهرایی بی دریغ و نصیاح آموزنده

بزرگواران عرصه علم و آموزش تقدیم می دارم به اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر اشتیاق حسینی، جناب آقای

دکتر علینزاده، جناب آقای دکتر زدا بخش و همکار خوبم جناب آقای میرزائی و سایر عزیزانی که توشه اندوخته هایشان را

برایم گشودند و در این سفر دشوار، دست یاری ام را به گرمی فشردند.

و نیز تشکری خالصانه و ویژه دارم از جناب آقای دکتر تلجو که همواره نصیاح ارزشمندش مسیر علم آموزی ام را هموار

کرد و اینک طرح سبز اندیشه اش در تمام پژوهش من پدید است.

”پیشنهادها و دانسته های تمام بزرگواران، زینت بخش پژوهش اینجانب است“

حاصل تلاشم را تقدیم می‌کنم به:

پدر و مادر عزیزم

که دست‌های دعایشان در راه رسیدن به هدفم، همواره به آسمان بلند بود و صدای همرايشان، حریر سبز بهاری جادویی بود که

در اوج سختی‌ها سکوفایم می‌ساخت.

خواهر و برادران مهربانم

که در لحظه‌های پرتاب تلاشم شریک شدند و در نهایت سکون و آرامش، زیر آسمان خدا برایم بذرتاره کاشتند.

و در نهایت خلوص، صداقت و پاک‌ی

به همسرم، همراه زندگی‌ام که بارانی‌ترین نگاه‌هایش را برایم کنار گذاشت و بی‌شک همواره تکیه‌گاه بی‌شکایتی بود که در اتاق

روشن دلش برایم شعر و عامی نوشت.

فهرست مطالب

فصل اول

- ۱-۱ پیوند هیدروژنی..... ۱
- ۲-۱ پارامترهای هندسی ۴
- ۳-۱ شکل مولکول و رابطه آن با پیوندهای ضعیف ۵
- ۴-۱ برهمکنش‌های غیر کووالانسی مهم دیگر ۶
- ۱-۴-۱ برهمکنش‌های $\pi-\pi$ ۶
- ۲-۴-۱ برهمکنش π -کاتیون ۷
- ۳-۴-۱ برهمکنش π -آنیون ۹
- ۵-۱ خود مجموعه سازی یا خود تجمعی ۱۰
- ۶-۱ شیمی ابرمولکولی ۱۱
- ۷-۱ مهندسی بلور زیر شاخه‌ای از شیمی ابرمولکولی ۱۳

فصل دوم

- ۱-۲ مقدمه‌ای بر واکنش‌های انتقال پروتون ۱۷
- ۲-۲ نمک‌ها و هم بلورها ۲۰
- ۳-۲ استراژی‌های تهیه سیستم‌های خود مجموعه ساز ۳۰
- ۴-۲ قوانین پیوند هیدروژنی ۳۱

فصل سوم

- ۱-۳ معرفی پروژه ۳۶
- ۲-۳ ترکیب‌های انتقال پروتون تهیه شده و کمپلکس‌های مربوط به آنها ۳۷
- ۱-۲-۳ بازهای آلیفاتیکی ۳۸
- ۲-۲-۳ بازهای آروماتیکی ۴۲
- ۳-۳ دییکولینیک اسید به عنوان لیگاند ۴۶

فصل چهارم

- ۱-۴ مواد و دستگاه‌ها ۵۰
- ۱-۱-۴ مواد اولیه و حلال‌ها ۵۰
- ۲-۱-۴ دستگاه‌ها ۵۰
- ۱-۲-۱-۴ دستگاه نقطه ذوب ۵۰

۵۰.....	۲-۲-۱-۴ دستگاه طیف سنج مادون قرمز
۵۰.....	۳-۲-۱-۴ دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته
۵۰.....	۴-۲-۱-۴ دستگاه طیف سنج ماوراء بنفش و مرئی
۵۱.....	۵-۲-۱-۴ دستگاه آنالیز عنصری
۵۱.....	۶-۲-۱-۴ دستگاه‌های پراش اشعه X
۵۲.....	۲-۴ ترکیب‌های تهیه شده
۵۳.....	۳-۴ تهیه و شناسایی
۵۳.....	۱-۳-۴ تهیه و شناسایی ترکیب $[Ni(pydcH)_2].3H_2O$ (۱)
۵۴.....	۲-۳-۴ تهیه و شناسایی ترکیب $[Ni(pydcH)_2]. H_2O$ (۲)
۵۵.....	۳-۳-۴ تهیه و شناسایی ترکیب $[Cu(pydcH)_2]$ (۳)
۵۶.....	۴-۳-۴ تهیه و شناسایی ترکیب $(pydcH)(2a-6m-pyH)$ (۴)
۵۷.....	۵-۳-۴ تهیه و شناسایی ترکیب $[Cu(pydcH)_2]$ (۵)
۵۸.....	۶-۳-۴ تهیه و شناسایی ترکیب $[Co(H_2O)_5Co(pydc)_2].2H_2O$ (۶)

فصل پنجم

۶۰.....	۱-۵ مقدمه
۶۱.....	۲-۵ بحث و بررسی
۶۱.....	۱-۲-۵ ترکیب $[Ni(pydcH)_2]. 3H_2O$ (۱)
۶۱.....	۱-۱-۲-۵ بررسی طیف مادون قرمز (IR) ترکیب (۱)
۶۳.....	۲-۱-۲-۵ بررسی طیف الکترونی (UV-Vis)، (۱)
۶۴.....	۳-۱-۲-۵ داده‌های پرتو X (X-ray) و تحلیل ساختار، (۱)
۶۴.....	۱-۳-۱-۲-۵ روش تعیین ساختار بلور
۶۵.....	۲-۳-۱-۲-۵ ساختار بلوری ترکیب (۱)
۶۹.....	۲-۲-۵ ترکیب $[Ni(pydcH)_2]. H_2O$ (۲)
۷۰.....	۱-۲-۲-۵ بررسی طیف مادون قرمز (IR) ترکیب (۲)
۷۱.....	۲-۲-۲-۵ بررسی طیف الکترونی (UV-Vis)، (۲)
۷۲.....	۳-۲-۵ ترکیب $[Cu(pydcH)_2]$ (۳)
۷۲.....	۱-۳-۲-۵ بررسی طیف مادون قرمز (IR) ترکیب (۳)
۷۳.....	۲-۳-۲-۵ بررسی طیف الکترونی (UV-Vis)، (۳)
۷۴.....	۴-۲-۵ ترکیب انتقال پروتون $(pydcH)(2a-6m-py)$ (۴)
۷۵.....	۱-۴-۲-۵ بررسی طیف مادون قرمز (IR) ترکیب (۴)
۷۶.....	۲-۴-۲-۵ بررسی طیف الکترونی (UV-Vis)، (۴)

۷۶.....	۳-۴-۲-۵ بررسی طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$)، (۴)
۷۸.....	۵-۲-۵ ترکیب $[\text{Cu}(\text{pydcH})_2]$ ، (۵)
۷۸.....	۱-۵-۲-۵ بررسی طیف مادون قرمز (IR) ترکیب (۵)
۷۹.....	۲-۵-۲-۵ بررسی طیف الکترونی (UV-Vis)، (۵)
۷۹.....	۶-۲-۵ ترکیب $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Co}(\text{pydc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، (۶)
۸۰.....	۱-۶-۲-۵ بررسی طیف مادون قرمز (IR) ترکیب (۶)
۸۱.....	۲-۶-۲-۵ بررسی طیف الکترونی (UV-Vis)، (۶)
۸۱.....	۳-۶-۲-۵ داده‌های پرتو X و تحلیل ساختار، (۶)
۸۱.....	۱-۳-۶-۲-۵ روش تعیین ساختار بلور
۸۲.....	۲-۳-۶-۲-۵ ساختار بلوری ترکیب (۶)
۹۲.....	۳-۵ نتیجه گیری
۹۳.....	۴-۵ پیشنهادهایی برای ادامه پروژه

مراجع

۹۴.....	مراجع
---------	-------

پیوست‌ها

۱۰۳.....	پیوست ۱ (طیف مادون قرمز، IR)
۱۰۹.....	پیوست ۲ (طیف الکترونی، UV-Vis)
۱۲۰.....	پیوست ۳ (طیف رزونانس مغناطیسی پروتون، $^1\text{HNMR}$)
۱۲۲.....	پیوست ۴ (بلور شناسی اشعه ایکس، X-Ray)

چکیده

در سال‌های اخیر ترکیب‌های انتقال پروتون متعددی تهیه و شناسایی شده که واکنش این ترکیب‌ها با بسیاری از نمک‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفته است. در ترکیب‌های انتقال پروتون تهیه شده نقش برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی شامل برهم‌کنش‌های وان در والس، جفت یون، انباشتگی $\pi-\pi$ و مخصوصاً پیوند هیدروژنی در پایدار کردن ساختار نهایی بسیار برجسته است.

در این پروژه، واکنش پیریدین-۲،۶-دی‌کربوکسیلیک اسید (pydcH_2) با ۲-آمینو-۴-متیل پیریدین، ۲-آمینو پیریدین، ۲-آمینو پیریمیدین، ۲-آمینو-۶-متیل پیریدین با نمک‌های فلزی دو ظرفیتی کبالت، نیکل و مس منجر به تشکیل شش ترکیب جدید ۱ تا ۶ شد. ترکیب‌های تهیه شده با روش‌های زیر مورد شناسایی قرار گرفتند: طیف‌سنجی‌های زیر قرمز، ماوراء بنفش، رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و آنالیز عنصری C.H.N. بعلاوه، از بلور شناسی اشعه X نیز برای شناسایی و تعیین ساختار ترکیب‌های ۱ و ۶ استفاده شد.

قابل ذکر است که در ساختار همه ترکیب‌های به دست آمده، به جز برای ترکیب ۴ که یک ترکیب انتقال پروتون است، جزء اسیدی به یون‌های فلزی کئوردینه شده و جزء بازی به صورت یون همراه یا لیگاند حضور ندارد.

کلید واژه‌ها: انتقال پروتون، انباشتگی $\pi-\pi$ ، پیوند هیدروژنی، پیریدین-۲،۶-دی‌کربوکسیلیک اسید،

۲-آمینو-۴-متیل پیریدین، ۲-آمینو پیریدین، ۲-آمینو پیریمیدین، ۲-آمینو-۶-متیل پیریدین.

فصل اول

مقدمه ای بر پیوند هیدروژنی

شیمی ابرمولکولی

مهندسی بلور

۱-۱ پیوند هیدروژنی

پیوند شیمیایی، نیرویی است که سبب جذب و نگهداری اتم‌ها در کنار یکدیگر می‌شود و بدین طریق مولکول به وجود می‌آید. ابتدا تصور می‌شد که اتم‌ها تنها به کمک پیوندهای کووالانسی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند اما امروزه نقش مهم پیوندهای ضعیف در ساختمان بسیاری از ابرمولکول‌ها مشخص شده است. مثلاً هموگلوبین، مولکول پروتئینی است که از چهار زنجیره پلی پپتیدی تشکیل شده است و این زنجیره‌ها تنها از طریق پیوندهای ضعیف در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. امروزه اتصالات ضعیف را نیز پیوند شیمیایی تلقی می‌نمایند ولی می‌دانیم که پیوندهای ضعیف به صورت منفرد قادر به اتصال دو اتم به یکدیگر نیستند [۱].

برای نشان دادن شکل کامل مولکول‌ها، باید تمام نیروهایی که در ساختن آن‌ها نقش دارند مورد مطالعه قرار گیرند. توزیع مولکول‌های مختلف موجود در یک سلول، تصادفی نبوده و باید مورد بررسی قرار گیرد. مولکول‌های مختلف موجود در یک سلول عمدتاً از طریق پیوندهای ضعیف‌تر از پیوند کووالانسی کنار هم قرار می‌گیرند. اتم‌هایی که از طریق پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده‌اند می‌توانند با اتم‌های مجاور (مربوط به مولکول دیگر) پیوندهای ضعیف ایجاد نمایند. پیوندهای ضعیف نه تنها ممکن است بین اتم‌های دو مولکول مجزا برقرار شوند، بلکه می‌توانند بین اتم‌های یک مولکول نیز تشکیل گردند. بدین طریق به کمک این پیوندها، مولکول‌های مختلف در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، مثلاً ساختمان‌های فضایی دوم پلی پپتیدها و پلی نوکلئوتیدها (اسیدهای نوکلئیک) به علت وجود این پیوندها شکل می‌گیرد.

بنابراین آشنایی با ماهیت شیمیایی پیوندهای ضعیف و نشان دادن نقش انکار ناپذیر آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. پیوندهای ضعیف شامل وان‌دروالس^۱، هیدروفوبی^۲، هیدروژنی^۳، یونی^۴ و... می‌باشند که به طور مختصر به پیوندهای هیدروژنی می‌پردازیم.

پیوند هیدروژنی یک پدیده‌ی بی‌مانند در شیمی ساختاری و زیست‌شناسی است. پیوند هیدروژنی در تعیین ساختار و خواص مولکول‌های سیستم‌های زنده نقش اساسی دارد. اجزای مارپیچ آلفا در ساختار پروتئین‌ها و اجزای مارپیچ دوگانه در ساختمان DNA توسط پیوند هیدروژنی به هم می‌پیوندند. تشکیل و گسسته شدن پیوندهای هیدروژنی در تقسیم سلول و سنتز پروتئین‌های آن دارای اهمیت اساسی است [۲]. این پیوند به دلیل نقشی که در مجموعه سازی مولکولی دارد اهمیت ویژه یافته است که به نظر می‌رسد اهمیت کارایی آن هم ناشی از دلیل‌های ترمودینامیکی و هم سینتیکی باشد [۳]. در حوزه شیمی ابرمولکولی^۵، پیوند هیدروژنی به دلیل دارا بودن قدرت مناسب و همچنین ویژگی جهت‌دار بودن، قادر به کنترل و جهت‌دهی به ساختارهای مجموعه‌های مولکولی است که این عامل شرایط طراحی معماری‌های بسیار کوچک و ظریف را فراهم می‌کند [۳، ۴]. برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی نقش حیاتی در طیف وسیعی از سیستم‌های زیست‌شناسی در مبحث تشخیص مولکولی^۶ دارد، زیرا، در دامنه‌ای از انرژی قرار دارد که حد واسط بین برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی و پیوندهای کووالانسی است. در این گستره از انرژی، پیوند هیدروژنی در دمای محیط هم می‌تواند به سرعت تشکیل شود و هم به راحتی شکسته شود [۳]. این ویژگی دوگانه برای واکنش‌های زیستی که باید در

¹ Vander Waals Bonds

² Hydrophobic Bonds

³ Hydrogen Bonds

⁴ Ionic Bonds

⁵ Supramoleculr Chemistry

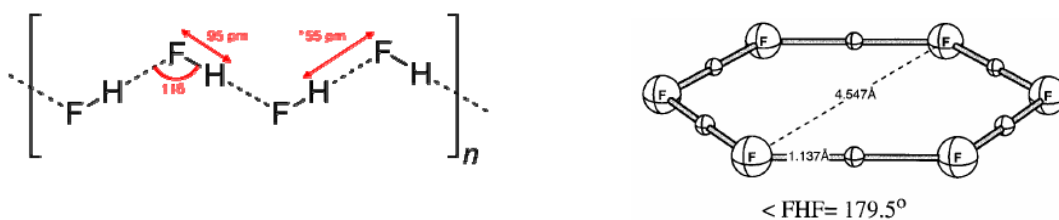
⁶ Molecular Recognition

دمای اتاق انجام شوند، بسیار مناسب است [۳]. پیوند هیدروژنی همچنین در بلور شناسی نقش مهمی در انباشتگی بلور^۱ بازی می‌کند [۵، ۶].

به همین دلیل‌ها است که موضوع پیوند هیدروژنی یک موضوع اصلی و مطرح در شیمی و زیست شناسی است [۳]. بحث پیوند هیدروژنی مهمترین پدیده بین مولکولی در جامدهای معدنی است، از این رو این بحث یک حوزه تحقیقاتی بسیار جدی در مهندسی مولکولی، شیمی حالت جامد و فیزیک حالت جامد را فراهم می‌کند [۷-۹].

هیدروژن از نظر تشکیل پیوند مشخصه‌های منحصر به فردی دارد. ماهیت پروتون و نبودن هر نوع حایلی در مقابل بار هسته به وسیله لایه‌های الکترونی، در مقایسه با بقیه اتم‌ها، موجب تغییرات وسیعی در چگالی الکترونی آن‌ها می‌شود [۱۰].

از بررسی‌های انجام شده، به ویژه در حالت جامد، چنین بر می‌آید که پیوند هیدروژنی در راستای معینی تشکیل می‌شود (یعنی، اتم الکترون‌گاتیو Y در راستایی که همان راستای اوربیتال هیبریدی ناپیوندی اتم X: است، به آن نزدیک می‌شود). بر همین اساس است که می‌توان زیگزاگی بودن ساختار $(HF)_n$ و یا حلقوی بودن ساختار $(HF)_6$ را توجیه کرد [۱۱].

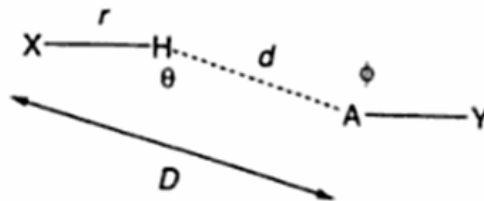


شکل ۱-۱ ساختار مولکول‌های $(HF)_n$ و $(HF)_6$

¹ Crystal Packing

۲-۱ پارامترهای هندسی

چنانچه اتم هیدروژنی با یک اتم الکترون‌گاتیو قوی پیوند کووالانسی برقرار کرده باشد به صورت جزئی، دارای بار مثبت می‌شود. این اتم هیدروژن می‌تواند با اتم الکترون‌گاتیو دیگری که خود با اتم‌های دیگر پیوند کووالانسی دارد و به صورت جزئی دارای بار منفی است برهم کنش برقرار نماید و پیوندی تشکیل دهد که به پیوند هیدروژنی (پیوند H) معروف است و به صورت $X-H...Y$ نوشته می‌شود. به طور کلی، اتم X دهنده، $X-H$ ، و اتم الکترون‌گاتیو، Y ، پذیرنده پیوند هیدروژنی می‌باشد [۶]. این پیوند با پارامترهای d ، D ، θ و r مطابق شکل ۲-۱ توصیف می‌شود. واضح است که سه پارامتر از چهار پارامتر فوق مستقل‌اند. در متن‌های قدیمی‌تر به فاصله‌ی بین اتم‌های سنگین، D ، اهمیت بیشتری داده می‌شد زیرا موقعیت اتم هیدروژن را اغلب نمی‌توانستند تعیین کنند. امروزه استفاده از سه پارامتر d ، θ و r به عنوان یک مجموعه مستقل، D به عنوان یک پارامتر کمکی متداول‌تر است. چنانچه پیوند هیدروژنی را از سمت پذیرنده گسترش دهیم، خواهیم داشت $X-H...Y-A$ ، و آن‌گاه یک پارامتر دیگر تحت عنوان زاویه پذیرنده، Φ ، نیز خودنمایی خواهد کرد [۳].

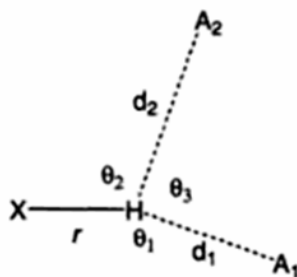


شکل ۲-۱ پارامترهای هندسی در پیوند هیدروژنی

چون پیوند هیدروژنی برهم کنشی است که در وسعت زیاد اتفاق می‌افتد، یک گروه $X-H$ می‌تواند به بیش از یک پذیرنده Y در آن واحد متصل شود. اگر دو پذیرنده وجود داشته باشد، Y_1 و Y_2 ، به

آن پیوند هیدروژنی دو شاخه^۱ می‌گویند (شکل ۳-۱) و پیوند هیدروژنی با سه پذیرنده را سه شاخه^۲

می‌نامند [۳، ۱۲].



شکل ۳-۱ پیوند هیدروژنی دو شاخه

۳-۱ شکل مولکول و رابطه آن با پیوندهای ضعیف

شکل کلی مولکول‌ها توسط پیوندهای کووالانسی مشخص می‌شود. بعضی از مولکول‌ها از انعطاف-پذیری کمتری برخوردارند و بعضی بیشتر (این انعطاف پذیری بستگی به ساده یا مضاعف بودن پیوند کووالانسی بین اتم‌های مولکول‌های فوق دارد). چرخش آزاد اتم‌ها حول پیوند کووالانسی ساده امکان‌پذیر است ولی چنانچه دو اتم توسط پیوند کووالانسی مضاعف به یکدیگر متصل شده باشند، اتم‌های فوق در یک سطح قرار می‌گیرند و امکان چرخش آزاد آن‌ها از بین می‌رود. بنابراین دو گروه متیل در مولکول اتان حول پیوند کربن-کربن امکان چرخش آزاد دارند. در حالی که مولکول‌های آروماتیک پورین و پیریمیدین به دلیل وجود پیوندهای مضاعف مسطح می‌باشند و شکل آن‌ها به دلیل عدم قدرت چرخش آزاد تحت تاثیر محیط خویش قرار نمی‌گیرد. مولکول‌هایی که دارای پیوند ساده کووالانسی فراوانی باشند، به دلیل چرخش آزاد حول این پیوندها می‌توانند اشکال مولکولی متفاوتی را نشان دهند. ولی با توجه به آن که این آرایش‌های فضایی سه بعدی می‌توانند به صورت‌های مختلفی

¹ Bifurcated

² Trifurcated

پیوندهای ضعیف تشکیل دهند که بعضی از آن‌ها از انرژی آزاد بالاتر و برخی از انرژی آزاد کمتری برخوردارند، شکل‌های ممکن، محدودتر می‌شوند. به عبارت دیگر، به علت وجود پیوندهای ضعیف تنها یک آرایش فضایی که از حداقل انرژی آزاد برخوردار است، می‌تواند آرایش هندسی پایداری داشته باشد [۱].

۱-۴ برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی مهم دیگر

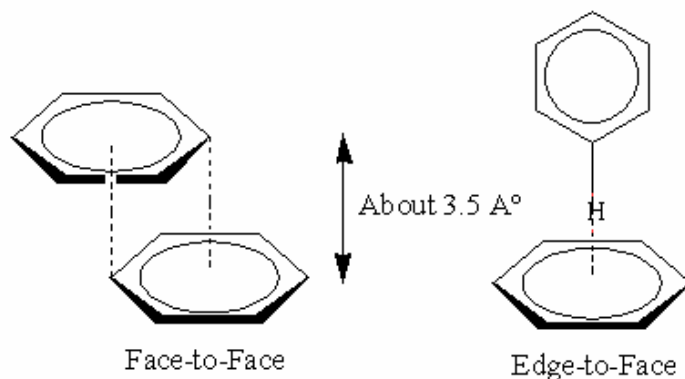
از دیگر برهم‌کنش‌هایی که همراه پیوند هیدروژنی در تجمع مولکولی و مهندسی بلور نقش دارند می‌توان برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ و π -کاتیون را نام برد.

۱-۴-۱ برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$

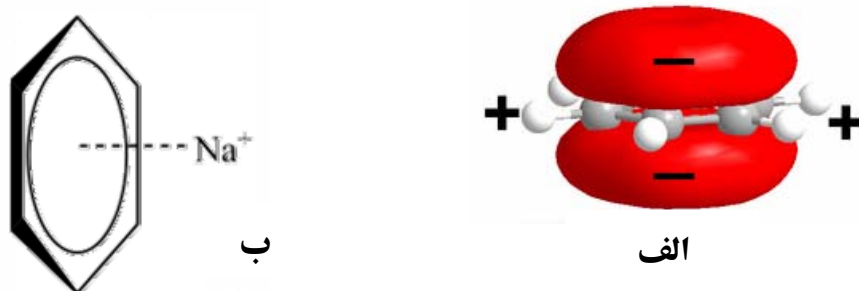
از برهم‌کنش‌هایی که در بنا کردن ساختارهای ابرمولکولی همراه و مکمل پیوند هیدروژنی هستند، می‌توان برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ را نام برد. پایدار کردن پیوند هیدروژنی به وسیله این برهم‌کنش‌ها یک موضوع متداول در سیستم‌های زیستی است. این برهم‌کنش به طور معمول بین مولکول‌های آروماتیک مسطح بزرگ که آرایش لایه لایه به وجود می‌آورند مشاهده می‌شود. این برهم‌کنش‌ها به دو دسته اصلی برهم‌کنش‌های وجه به وجه^۱ و برهم‌کنش‌های لبه به وجه^۲ (شکل ۱-۴) تقسیم می‌شوند. برای مثال، طبیعت لغزنده لایه‌های گرافیت به سبب وجود برهم‌کنش‌های وجه به وجه است. همچنین وجود این برهم‌کنش‌ها بین جفت بازهای مولکول DNA ساختار مارپیچ دوتایی این مولکول را پایدار می‌سازد [۱۴، ۱۳].

^۱ Face-to-Face

^۲ Edge-to-Face

شکل ۱-۴ انواع برهم‌کنش‌های π - π ۱-۴-۲ برهم‌کنش π -کاتیون

برهم‌کنش π -کاتیون یک برهم‌کنش مولکولی غیر کووالانسی است که بین وجه یک سیستم π غنی از الکترون (مانند بنزن، اتیلن) با کاتیون مجاور (مانند Na^+ ، Li^+) برقرار می‌شود. این برهم‌کنش غیر معمول یک مثال از پیوند غیر کووالانسی بین یک تک قطبی^۱ و یک چهارقطبی^۲ (سیستم π) است. انرژی‌های برهم‌کنش π -کاتیون به همان اندازه بزرگی پیوندهای هیدروژنی یا اتصالات نمکی^۳ است و نقش مهمی در تشخیص مولکولی دارد [۱۴].

شکل ۱-۵ (الف) سیستم π بالا و پایین حلقه بنزن منجر به توزیع بار چهار قطبی می‌شود، (ب) برهم‌کنش π -کاتیون بین بنزن و کاتیون سدیم¹ Monopole² Quadrupole³ Salt Bridges

قدرت برهم‌کنش π -کاتیون قابل مقایسه با پیوند هیدروژنی است و می‌تواند، در چندین مورد، به عنوان یک نیروی بین مولکولی قطعی^۱ باشد. ماهیت کاتیون و استخلاف‌های روی سیستم π قدرت این پیوند را تحت تاثیر قرار می‌دهد. مطابق قانون کولمب، کاتیون‌های کوچک‌تر و با بار مثبت بیشتر منجر به جاذبه الکتروستاتیک بزرگتری می‌شوند. جدول ۱-۱ تغییرات انرژی آزاد گیبس را برای برهم‌کنش بنزن و چندین فلز قلیایی نشان می‌دهد. تاثیر شعاع‌های یونی، r_{ion} ، آشکار است [۱۴].

جدول ۱-۱ تغییرات انرژی آزاد گیبس برای برهم‌کنش بنزن و چند فلز قلیایی

M^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+
$-\Delta G$ [Kcal/mol]	۳۸	۲۷	۱۹	۱۶
r_{ion} [pm]	۷۶	۱۰۲	۱۳۸	۱۵۲

خواص الکترونی استخلاف‌های روی سیستم π نیز روی قدرت برهم‌کنش تاثیر دارد. گروه‌های الکترون کشنده^۲ (مانند سیانو $-CN$) مقدار بار منفی را در سیستم π کاهش می‌دهند و بنابراین برهم‌کنش π -کاتیون را تضعیف می‌کنند. در مقابل، استخلاف‌های الکترون دهنده (مانند آمینو $-NH_2$) جدایی بار چهارقطبی را افزایش می‌دهند و در نتیجه قدرت پیوند π -کاتیون افزایش می‌یابد [۱۴].

زنجیره‌های جانبی آمینو اسید تریپتوفان^۳ و تیروسین^۴ یا بازهای DNA قادر به اتصال به گونه‌های کاتیونی هستند (نه تنها یون‌های فلزی، بلکه زنجیره جانبی آمینو اسیدهای باردار، ...). بنابراین، برهم‌کنش‌های π -کاتیون می‌تواند نقش مهمی در پایدار کردن ساختار سه بعدی پروتئین داشته باشد [۱۴].

¹ Decisive

² Electron Withdrawing Groups

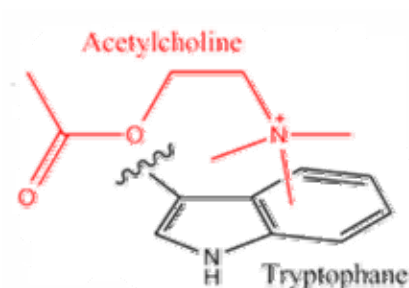
³ Tryptophan

⁴ Tyrosine

حضور برهم‌کنش‌های π -کاتیون در ساختارهای پروتئین توسط وارم^۱ و مورگان^۲ (به‌طور تصادفی) کشف شد [۱۵].

یک مثال از برهم‌کنش π -کاتیون در گیرنده نیکوتین استیل‌کولین^۳ مشاهده شده است که لیگاند درونی‌اش را، استیل‌کولین (یک مولکول باردار مثبت)، از طریق برهم‌کنش π -کاتیون به آمونیم نوع

چهار متصل می‌کند [۱۶].



شکل ۱-۶ اتصال استیل‌کولین کاتیونی به باقیمانده تریپتوفان از استیل‌کولین نیکوتین آمید

۱-۴-۳ برهم‌کنش π -آنیون

در بسیاری جهات، برهم‌کنش π -آنیون مقابل برهم‌کنش π -کاتیون است و تاکنون مثال‌های خیلی کمی از این برهم‌کنش شناخته شده است. به منظور جذب یک بار منفی، توزیع بار سیستم π باید معکوس شود، که این مورد به وسیله قرار دادن چندین استخلاف الکترون کشنده قوی در طول سیستم π (مانند هگزا فلئوئور بنزن) به دست می‌آید. اثر π -آنیون به طور مفیدی در سنسورهای شیمیایی برای آنیون‌های ویژه به کار برده شده‌اند [۱۴].

¹ Warne

² Morgan

³ Nicotin Acetylcholine

۱-۵ خود مجموعه سازی یا خود تجمعی^۱

به طور کلی، خود تجمعی سازمان یافتگی خود مختار اجزای سازنده به صورت الگوها یا ساختارهایی بدون دخالت انسان است [۱۷]. وایت سایدز^۲ اصطلاح خود مجموعه سازی را این طور تعریف کرده است: سرهم شدن خود انگیخته‌ی مولکول‌ها برای ایجاد مجموعه‌هایی با ساختار پایدار، که در اثر برهم کنش‌های غیر کووالانسی ایجاد شده‌اند [۱۸]. در واقع برهم کنش غیر کووالانسی بین دو یا چند واحد کوچک‌تر مولکولی، مجموعه مولکولی بزرگ‌تری تشکیل می‌دهد که ساختار و خواص جدید این مجموعه به وسیله طبیعت اجزای سازنده و وضعیت قرارگیری آن‌ها تعیین می‌شود [۱۸].

خود مجموعه سازی به دو طبقه ایستا^۳ و پویا^۴ تقسیم می‌شود [۱۷، ۱۹]. در خود مجموعه سازی ایستا تشکیل یک ساختار منظم نیاز به صرف انرژی دارد، ولی در خود مجموعه سازی پویا، تشکیل الگوی نهایی با از دست دادن انرژی سیستم همراه است. بلورهای مولکولی و پروتئین‌های کروی^۵ به وسیله خود مجموعه سازی ایستا تشکیل شده‌اند؛ به طور کلی، همه گونه‌های خود مجموعه سازی‌ها در شیمی به طبقه ایستا تعلق دارد [۱۷]. مثال‌های مهم از خود مجموعه سازی در علم مواد شامل تشکیل بلورهای مولکولی، کلوئیدها، چربی‌های دو لایه^۶، پلیمرهای جدا کننده فاز^۷ و تک لایه‌های خود مجموعه‌سازی شده می‌باشد. پیچ خوردگی^۸ زنجیره‌های پلی پپتید به صورت پروتئین‌ها و پیچ

¹ Self Assembly

² Whitesides

³ Static

⁴ Dynamic

⁵ Globular Protein

⁶ Lipid Bilayer

⁷ Phase-Separated Polymer

⁸ Floding