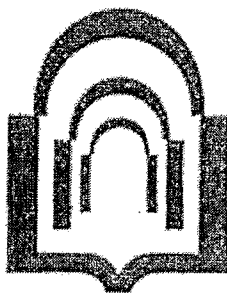


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه علوم پایه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
در رشته شیمی معدنی

سنتر، شناسایی و تعیین ساختار بلوری یک ترکیب خود مجموعه ساز انتقال
پروتون جدید از پیرازین ۲، ۳- دی کربوکسیلیک اسید و ۲، ۶- پیریدین
دی آمین و پلیمر- کوئوردیناسیونی کبالت (II) از آن

استاد راهنما:

دکتر ربابه علیزاده

توسط:

روح انگیز هاشم زاده

۱۳۸۸ / ۷ / ۱۶

انگیز هاشم زاده
رشته شیمی معدنی

بهمن ماه ۱۳۸۷

۱۲۱۴۱۹

دانشگاه علوم پایه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
در رشته شیمی معدنی

سنتر، شناسایی و تعیین ساختار بلوری یک ترکیب خود مجموعه ساز انتقال
پروتون جدید از پیرازین ۲، ۳- دی کربوکسیلیک اسید و ۲، ۶- پیریدین
دی آمین و پلیمر کوئوردیناسیونی کبالت (II) از آن

استاد راهنما:

دکتر ربابه علیزاده

توسط:

روح‌انگیز هاشم‌زاده

بهمن ماه ۱۳۸۷

بسم الله الرحمن الرحيم

سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری یک ترکیب خود مجموعه ساز انتقال پروتون
جدید از پیرازین ۲، ۳- دی کربوکسیلیک اسید و ۲، ۶- پیریدین دی آمین و پلیمر

کوئوردیناسیونی کبالت (II) از آن

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی

بعنوان بخشی از فعالیتهای لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش شیمی معدنی

از دانشگاه علوم پایه دامغان

توسط:

روح انگیز هاشم زاده

ارزیابی و تصویب توسط کمیته داوران با درجه: عالی

- ۱- دکتر ربابه علیزاده، استادیار شیمی معدنی (استاد راهنما)
- ۲- دکتر فرخزاد محمدی، استادیار شیمی معدنی (استاد داور)
- ۳- دکتر عظیم ملک زاده، استادیار شیمی معدنی (استاد داور)
- ۴- دکتر سید سعیدالرضا اسلامی (نماینده تحصیلات تکمیلی)

بهمن ماه ۱۳۸۷

تقدیم به :

دلوزترین پدر و فداکارترین مادر هستی

همراه‌ترین همسر، که وجودش مایه‌ی آرامشم است

خواهر مهربان و دو برادر عزیزتر از جانم

که محکم‌ترین تکیه‌گاه و باارزش‌ترین گنجینه‌ی زندگیم هستند.

تقدیر و تشکر

پاس خداوند منان را که بر بنده حقیر فرصت تحصیل علم و دانش عطا فرمود و گوشه‌ای از دریای

بی‌پایان عظمتش را آسپهان که در ظرف ادراکم می‌گنجید بر من نمایان ساخت.

اکنون که به لطف حق مراحل تحقیق به پایان رسیده، شایسته است مراتب پاسکزاری خویش را حضور:

* استاد راهنمای کراشدرم سرکار خانم دکتر ربابه علیزاده

* آقایان دکتر محمدی و دکتر ملک زاده که در سمت اساتید مدعو، زحمت بررسی و داوری پایان نامه را

به عهده داشتند.

* آقای دکتر اسلامی ناینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع

* کلیه اساتید دانشکده شیمی به پاس آموخته‌هایم از ایشان

* و نیز کلیه دانشجویانی که در این راه یاریم نموده‌اند، اعلام می‌دارم.

چکیده

سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری یک ترکیب خود مجموعه ساز انتقال پروتون

جدید از پیرازین ۲، ۳- دی کربوکسیلیک اسید و ۲، ۶- پیریدین دی آمین و پلیمر

کوئوردیناسیونی کبالت (II) از آن

بوسیله ی:

روح انگیز هاشم زاده

یک ترکیب خودمجموعه ساز انتقال پروتون جدید، $[pyda.H]^+[pyzdc.H]^- \cdot H_2O$ از واکنش ۲، ۶- دی آمینو پیریدین، [pyda] و پیرازین ۲، ۳- دی کربوکسیلیک اسید، [pyzdc]، سنتز شد و بوسیله ی تجزیه عنصری و طیف-بینی IR، 1H NMR، ^{13}C NMR و روش پراش پرتو-X از تک بلور کاملاً شناسایی شد. ترکیب خودمجموعه ساز انتقال پروتون در گروه فضایی $P2_1/c$ سیستم مونوکلینیک متبلور می شود و شامل ۴ مولکول در سلول واحد است. ابعاد سلول واحد عبارتند از: $a = 719.057(8) \text{ \AA}$ ، $b = 616.998(4) \text{ \AA}$ ، $c = 231.802(2) \text{ \AA}$ و $\beta = 98.614(8)^\circ$. کمپلکس کبالت (II)، $[Co(pyzydc)_2(H_2O)_2]_x \cdot xH_2O$ با استفاده از ترکیب انتقال پروتون و کبالت (II) کلرید تهیه شد. مهمترین مسئله در ساختار بلوری، نبود پیریدین دی آمین به عنوان یون همراه و در عوض حضور پلیمر کوئوردینه یک بعدی $[Co(pyzydc)_2(H_2O)_2]_x \cdot xH_2O$ می باشد که در گروه فضایی $C2/c$ سیستم مونوکلینیک متبلور شده و شامل ۴ مولکول در سلول واحد است. ابعاد سلول واحد عبارتند از: $a = 121.5201(15) \text{ \AA}$ ، $b = 714.088(15) \text{ \AA}$ ، $c = 111.819(2) \text{ \AA}$ و $\beta = 110.186(2)^\circ$.

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| | فصل اول - مقدمه |
| ۲ | ۱-۱- برهم کنش‌های بین مولکولی |
| ۳ | ۲-۱- پیوند هیدروژنی |
| ۶ | ۱-۲-۱- پارامترهای هندسی |
| ۷ | ۲-۲-۱- طبقه‌بندی پیوندهای هیدروژنی |
| ۱۱ | ۳-۲-۱- اثر دهنده‌ها و پذیرنده‌ها بر قدرت پیوندهای هیدروژنی |
| ۱۲ | ۴-۲-۱- تکنیک‌های بررسی پیوندهای هیدروژنی |
| ۱۴ | ۵-۲-۱- تلفیق پیوند هیدروژنی و پیوند فلز-لیگاند در مهندسی بلور |
| ۱۶ | ۳-۱- تعریف خود مجموعه‌سازی |
| ۱۷ | ۱-۳-۱- خود مجموعه‌سازی در شیمی کوئوردیناسیون |
| ۱۸ | ۲-۳-۱- فاکتورهای موثر در خود مجموعه‌سازی |
| ۱۸ | ۴-۱- پلیمرهای معدنی |
| ۲۰ | ۵-۱- پلیمرهای کوئوردینه |
| ۲۳ | ۶-۱- انواع پلیمرهای کوئوردیناسیون |
| ۲۳ | ۱-۶-۱- پلیمرهای یک‌بعدی |
| ۲۶ | ۲-۶-۱- پلیمرهای دوبعدی |
| ۲۸ | ۳-۶-۱- پلیمرهای سه‌بعدی |
| ۳۰ | ۷-۱- خواص پلیمرهای کوئوردیناسیونی |
| ۳۰ | ۱-۷-۱- خاصیت تخلخل |
| ۳۱ | ۲-۷-۱- خاصیت کاتالیزوری |
| ۳۱ | ۳-۷-۱- خاصیت رسانایی |
| ۳۲ | ۴-۷-۱- خواص مغناطیسی |
| ۳۲ | ۵-۷-۱- خواص نوری غیرخطی |
| ۳۳ | ۶-۷-۱- لومینسانس |
| ۳۴ | ۸-۱- بلور و بلورشناسی |
| ۳۴ | ۱-۸-۱- تشکیل بلورها |
| ۳۵ | ۲-۸-۱- ساختمان داخلی بلورها و شبکه‌های بلوری |
| ۳۸ | ۹-۱- پیرازین دی‌کربوکسیلیک اسید |
| ۴۲ | ۱۰-۱- ترکیب انتقال پروتون |

فصل دوم - بخش تجربی

| | |
|----|--|
| ۴۶ | ۱-۲- دستگاهها |
| ۴۶ | ۲-۲- مواد شیمیایی |
| ۴۷ | ۳-۲- فرآیند تهیهی ترکیب انتقال پروتون |
| ۴۸ | ۴-۲- نتیجهی نقطه ذوب ترکیب انتقال پروتون |
| ۴۸ | ۵-۲- دادههای تجزیه عنصری ترکیب انتقال پروتون |
| ۴۸ | ۶-۲- دادههای طیفی IR ترکیب انتقال پروتون |
| ۴۹ | ۷-۲- دادههای طیفی $^1\text{H NMR}$ ترکیب انتقال پروتون |
| ۴۹ | ۸-۲- دادههای طیفی $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب انتقال پروتون |
| ۵۰ | ۹-۲- فرآیند تهیهی کمپلکس $[\text{Co}(\text{pyzdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$ |
| ۵۱ | ۱۰-۲- دادههای تجزیه عنصری کمپلکس |
| ۵۱ | ۱۱-۲- دادههای طیفی IR کمپلکس |

فصل سوم - بحث و نتیجه گیری

| | |
|----|--|
| ۵۳ | ۱-۳- بررسی طیف IR ترکیب انتقال پروتون $[\text{pyda.H}]^+[\text{pyzdc.H}]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| ۵۷ | ۲-۳- بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب انتقال پروتون |
| ۵۹ | ۳-۳- بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب انتقال پروتون |
| ۶۱ | ۴-۳- مقایسه طیفهای الکترونی |
| ۶۲ | ۵-۳- دادههای پراش پرتو- x و تحلیل ساختار تعیین شده ترکیب انتقال پروتون |
| ۶۸ | ۶-۳- بررسی طیف IR کمپلکس $[\text{Co}(\text{pyzdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$ |
| ۷۰ | ۷-۳- دادههای پراش پرتو- x و تحلیل ساختار تعیین شده کمپلکس |

| | |
|----|-------|
| ۷۸ | مراجع |
| ۸۴ | پیوست |

فصل اول

مقدمه

مقدمه

۱-۱- برهمکنش‌های بین مولکولی

به طور کلی شیمی آبر مولکولی^۱ با برهمکنش‌های پیوندی غیرکوالانسی سروکار دارد و در مهندسی بلور، بیش از جنبه‌های دیگر شیمی آبرمولکولی، اثر متقابل هم افزایی^۲ این برهمکنش‌ها می‌بایست مورد توجه قرارگیرد. در غیاب هر گونه برهمکنش غالب، تحلیل و پیش بینی ساختار بلوری بی نهایت دشوار خواهد بود. عبارت غیرکوالانسی طیف وسیعی از نیروهای جاذبه و دافعه را در بر می‌گیرد؛ برخی از انواع این برهمکنش‌ها عبارتند از: یون-یون ($100-350 \text{ kJ mol}^{-1}$)، یون-دوقطبی ($50-200 \text{ kJ mol}^{-1}$)، دوقطبی-دوقطبی ($50-50 \text{ kJ mol}^{-1}$)، پیوند هیدروژنی ($40-120 \text{ kJ mol}^{-1}$)، انباشتگی ($\pi-\pi$) ($0-50 \text{ kJ mol}^{-1}$)، نیروهای واندروالس ($<5 \text{ kJ mol}^{-1}$)، انباشتگی فشرده^۳ در حالت جامد. در اهداف مهندسی بلور، آنچه که دارای اهمیت است وابستگی فاصله بلورها و جهت دار بودن آنهاست. نیروهای گسترده متوسط، به ویژه برهمکنش‌های واندروالس، شکل مولکولی را توجیه می‌کنند و در پایداری کل بلور به خوبی شرکت دارند و همچنین به عنوان نیروی پیش برنده به سوی انباشتگی فشرده به شمار می‌روند. نیروهای دور بردتر همچون پیوند هیدروژنی جهت دار بوده و حتی ممکن است مقداری ویژگی کووالانسی پیدا کنند. نیروهای یونی، مانند آنچه بین کاتیون‌های فلزی و هترو اتم‌هاست، کنترل‌های ویژه و فشارهای زیادی بر ساختار بلوری اعمال می‌کنند [۱].

در میان برهمکنش‌های غیرکوالانسی 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 می‌کند [۲].

1. Supramolecular Chemistry
2. Synergetic
3. Close packing

۱-۲- پیوند هیدروژنی

نگاهی به تاریخ نشان می دهد که نخستین بار از مفهوم برهمکنش هیدروژنی برای کمک به توصیف ساختار داخلی آب توسط Latimer در سال ۱۹۲۰ استفاده شده است [۳]. اما نام پیوند هیدروژنی در سال ۱۹۳۹ توسط Pauling بر آن نهاده شد. او ضمن تحقیقات گسترده‌اش در تدوین جدول الکترونگاتیوی عناصرها نشان داد که این برهمکنش نه تنها یک پیوند است بلکه از نوع برهمکنش الکترواستاتیکی است [۴]. در نهایت McClellan و Pimentel 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 شاهدهی برای تأیید روند تشکیل پیوند موجود باشد (کیلیت شدن یا تجمع) و ثانیاً شاهدهی وجود داشته باشد که نشان دهد پیوند جدید بین X-H و A شامل اتم هیدروژنی است که از پیش به اتم X پیوند شده است [۳].

پیوند هیدروژنی یک پدیدهی بی‌مانند در شیمی ساختاری و زیست‌شناسی است. این پیوند به دلیل نقشی که در مجموعه سازی مولکولی دارد اهمیت ویژه یافته است. اهمیت کارایی آن به نظر می رسد که هم ناشی از دلیل های ترمودینامیکی و هم سینتیکی باشد. در حوزه شیمی ابر مولکولی، پیوند هیدروژنی به دلیل دارا بودن قدرت مناسب و همچنین ویژگی جهت دار بودن، قادر به کنترل و جهت دهی به ساختارهای مجموعه‌های مولکولی است.

این عامل شرایط طراحی معماری‌های بسیار کوچک و ظریف را فراهم می کند. بر همکنش‌های پیوند هیدروژنی نقش حیاتی در طیف وسیعی از سیستم های زیست‌شناسی در مبحث تشخیص مولکولی^۱ دارد، زیرا، در دامنه ای 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 می تواند به سرعت تشکیل شود و هم به راحتی شکسته

1. Molecular recognition

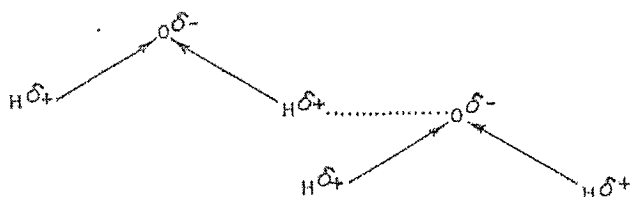
شود. این توانایی دوگانه باعث می شود تا ویژگی تشخیص^۱ در فاصله های زمانی کوتاه میسر شود. این امر شرطی ضروری برای واکنش های زیست شناسی است که باید در دمای اتاق انجام شوند [۴]. پیوند هیدروژنی همچنین در بلور شناسی نقش مهمی در انباشتگی بلور^۲ بازی می کند [۵]. به همین دلیل ها موضوع پیوند هیدروژنی یک موضوع اصلی و مطرح در شیمی و زیست شناسی است [۴]. بحث پیوند هیدروژنی مهمترین پدیده ی پیوند بین مولکولی در جامدهای معدنی است. این بحث یک حوزه ی تحقیقاتی بسیار جدی در مهندسی مولکولی، شیمی حالت جامد و فیزیک حالت جامد است [۶].

پیوند هیدروژنی ($X-H...Y$) از بقیه ی برهم کنش های بین مولکولی حداقل از یک نظر به طور کامل متفاوت است و آنرا منحصر به فرد ساخته است، تنها اتم هیدروژن است که هیچ الکترون لایه داخلی ندارد و این امر در مقایسه با بقیه اتم ها موجب تغییرهای وسیعی در چگالی الکترونی آنها می شود. پیوند هیدروژنی همیشه از بقیه نیروهای بین مولکولی که میان مولکول ها یا گروه های قطبی برقرار است قوی تر نیست اما قدرت جهت دهندگی آن است که اهمیت فراوان دارد. به بیان دیگر قدرت برهمکنش، به خاطر طبیعت محلی بودن دو قطبی های موجود در این نوع پیوند، به شدت بستگی به جهتگیری های نسبی پیوند $X-H$ و زوج تنها در اتم Y دارد. آرایش هندسی ارجح برای سه اتمی که تشکیل پیوند هیدروژنی می دهند یعنی X, H, Y یک آرایش خطی است [۷]. متداولترین پیوندهای هیدروژنی که در جامدهای معدنی به طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته اند پیوند هیدروژنی از نوع $O-H...Y$ هستند که در آنها $Y = O, N, F, Cl, Br, I, S, Se$ است [۶].

1. Recognition
2. Crystal packing

در واقع پیوند هیدروژنی یک نوع از برهمکنش دو قطبی است. این پیوند بین یک اتم هیدروژن با بار مثبت و یک اتم الکترونگاتیو کوچک مانند F، O و N بوجود می آید؛ به عنوان مثال خواص غیر عادی آب ناشی از پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب است (شکل ۱-۱)

اختلاف الکترونگاتیوی بین هیدروژن (۲/۱) و اکسیژن (۳/۵) باعث جابه جایی قابل ملاحظه الکترون‌های پیوندی در مولکول آب به سمت اتم اکسیژن می شود. پیوند هیدروژنی به طور عمده به ترکیبات شامل N، O و F محدود می شود، زیرا، اندازه کوچک هیدروژن اجازه می دهد این اتم‌ها به اتم هیدروژن در مولکول دیگر خیلی نزدیک شوند به عنوان مثال علی رغم شباهت در الکترونگاتیوی‌ها بین N و Cl (۳/۰ برای هر دو) HCl با اتم‌های کلر بزرگتر به سختی تمایل به تشکیل پیوند هیدروژنی نشان می دهد.



شکل ۱-۱- پیوند هیدروژنی بین دو مولکول آب

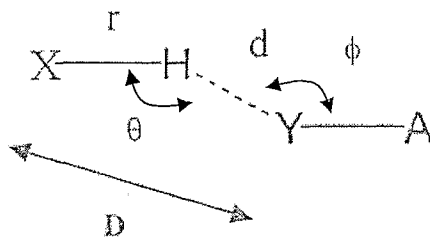
پیوند هیدروژنی نسبت به پیوندهای دو قطبی به واسطه اندازه کوچک یون هیدروژن، قویتر هستند (جدول ۱-۱). پیوند هیدروژنی در پلیمرها معمولاً بین گروه‌های اصلی در مولکول‌های متفاوت و یا یکسان اتفاق می‌افتد. هیدروژن عموماً قسمتی از گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل، آمین یا آمید است در حالیکه اتم دیگر (در پیوند هیدروژنی) غالباً اکسیژن است (در کربونیل‌ها، اترها یا هیدروکسیل‌ها) و یا نیتروژن (در آمین‌ها، آمیدها، اورتان‌ها، اوره). پیوند هیدروژنی نقش اساسی در ساختار و خواص پلیمرها بخصوص پروتئین‌ها بازی می‌کند [۸].

جدول ۱-۱- انرژی های برهمکنش نسبی برای انواع مختلف پیوندهای یافت شده در پلیمرها

| نوع برهمکنش | انرژی برهمکنش (kJ/mol) |
|---------------------------|------------------------|
| دو قطبی القا شده- دو قطبی | ≤ 2 |
| واندروالس | ۰/۰۸-۴/۰ |
| دو قطبی - دو قطبی | ≤ 20 |
| پیوند هیدروژنی | ≤ 50 |
| پیوند کووالانسی | ۶۰-۶۰۰ |
| پیوند یونی | ۵۶۰-۱۰۰۰ |

۱-۲-۱- پارامترهای هندسی

به طور کلی پیوند هیدروژنی از یک دهنده پروتون، X-H و یک پذیرنده پروتون، Y تشکیل شده است، نمایش آن به صورت X-H...Y است. این پیوند با پارامترهای r ، θ ، D ، d و ϕ مطابق شکل ۱-۲ توصیف می شود. تنها سه تا از این پارامترها مستقل اند. در منابع قدیمی تر به فاصله ی بین اتم های سنگین، D ، اهمیت بیشتری داده می شد، زیرا موقعیت اتم H را اغلب نمی توانستند تعیین کنند. اما امروزه استفاده از سه پارامتر r ، θ ، d به عنوان یک مجموعه ی مستقل، و توجه به D به عنوان یک پارامتر کمکی متداولتر است. اگر پیوند هیدروژنی از سمت پذیرنده به شکل X-H...Y-A گسترش یابد آنگاه یک پارامتر دیگر به عنوان زاویه پذیرنده، ϕ ، نیز خودنمایی خواهد کرد.



شکل ۱-۲- پارامترهای هندسی در پیوند هیدروژنی

چون پیوند هیدروژنی برهمکنشی است که گستره طولانی را در بر می‌گیرد یک گروه X-H می‌تواند همزمان 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 [۴].

۱-۲-۲- طبقه بندی پیوندهای هیدروژنی:

پیوند هیدروژنی یک گستره‌ی وسیع و پیوسته‌ای از انرژی را که بین ۰/۵ تا به تقریب ۴۰ کیلوکالری بر مول است را می‌پوشاند. انرژی‌های محاسبه شده برای برخی پیوندهای هیدروژنی در جدول ۱-۲ ارائه شده‌اند. ضعیف‌ترین پیوندهای هیدروژنی به سختی از برهمکنش‌های واندروالانسی قابل تشخیص‌اند و قوی‌ترین آنها از پیوندهای کوالانسی ضعیف، قوی‌تر هستند.

جدول ۱-۲- انرژی‌های محاسبه شده و فاصله‌های تعادلی، D ، برای انواع گوناگون پیوندهای هیدروژنی [۱].

| $D(\text{\AA})$ | انرژی (-kcal/mol) | پیوند هیدروژنی |
|-----------------|-------------------|--|
| ۲/۳۰ | ۳۹ | $[\text{F}-\text{H}\dots\text{F}]^-$ |
| ۲/۴۸ | ۳۳ | $[\text{OH}_3\dots\text{OH}_2]^+$ |
| ۲/۸۵ | ۲۴ | $[\text{NH}_4\dots\text{NH}_3]^+$ |
| ۲/۴۴ | ۲۳ | $[\text{OH}_2\dots\text{OH}]^-$ |
| ۲/۷۷ | ۱۸/۹ | $\text{NH}_4^+\dots\text{OH}_2$ |
| ۳/۲۷ | ۱۳/۵ | $\text{OH}_2\dots\text{Cl}^-$ |
| ۲/۹۱ | ۱۰/۲ | $[\text{NH}_3\dots\text{NH}_2]^-$ |
| | ۷/۴ | $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$ |
| | ۵/۴ | $\text{Cl}-\text{H}\dots\text{OH}_2$ |
| | ۵ | $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ |
| ۳/۱۲ | ۳/۸ | $\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}\dots\text{OH}_2$ |
| | ۲/۸ | $\text{Me}-\text{OH}\dots\text{Ph}$ |
| | ۲/۴ | $\text{OH}_2\dots\text{F}-\text{CH}_3$ |
| ۳/۲۶ | ۲/۲ | $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\dots\text{OH}_2$ |
| | ۲/۰ | $\text{C}-\text{H}\dots\text{SeH}_2$ |
| | ۱/۴ | $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}\dots\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ |
| ۴/۱۶ | ۱/۱ | $\text{H}_2\text{S}\dots\text{H}_2\text{S}$ |
| | ۰/۶ | $\text{CH}_4\dots\text{OH}_2$ |
| | ۰/۴ | $\text{CH}_4\dots\text{SH}_2$ |
| | ۰/۲ | $\text{CH}_4\dots\text{FCH}_3$ |

ویژگی‌های پیوند هیدروژنی که به دسته‌های سه‌گانه خیلی قوی، قوی و ضعیف طبقه‌بندی

شده‌اند در جدول ۱-۳ فهرست شده‌اند.

پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی اغلب در یک موقعیت درون مولکولی و به واسطه دهنده‌ها و

پذیرنده‌های فعال و غیر متداول تشکیل می‌شوند. این نوع پیوند بیشتر بین یک اسید و باز

مزدوجش $\text{X}-\text{H}\dots\text{X}^-$ و یا بین یک باز و اسید مزدوجش $\text{X}^+-\text{H}\dots\text{X}$ بوجود می‌آید.

جدول ۱-۳- برخی ویژگی‌های پیوند هیدروژنی خیلی قوی، قوی و ضعیف [۱]

| | | | |
|---------------------|--------------|--------------------------|-------------------------------|
| ضعیف | قوی | خیلی قوی | انرژی پیوند (-kcal/mol) |
| <۴ | ۴-۱۵ | ۱۵-۴۰ | |
| C-H...O | O-H...O=C | [F...H...F] ⁻ | نمونه‌ها |
| O-H...π | N-H...O=C | [N...H...N] ⁺ | |
| Os-H...O | O-H...O-H | P-OH...O=P | |
| H...Y >> X-H | H...Y > X-H | H-Y ≈ X-H | طول پیوند |
| ≤ ۰/۰۱ | ۰/۰۱-۰/۰۵ | ۰/۰۵-۰/۲ | طول شدن X-H (Å) |
| ۳/۰-۴/۰ | ۲/۵-۳/۲ | ۲/۲-۲/۵ | گستره D(X...Y), (Å) |
| ۲/۰-۳/۰ | ۱/۵-۲/۲ | ۱/۲-۱/۵ | گستره d(H...Y), (Å) |
| ۹۰-۱۸۰ | ۱۳۰-۱۸۰ | ۱۷۵-۱۸۰ | گستره $\theta(X-H...Y)$, (°) |
| متغیر | محسوس | قوی | تاثیر بر انباشتگی بلور |
| تا اندازه ای سودمند | سودمند | نامعلوم | سودمندی در مهندسی بلور |
| صفر | ضعیف | مشهود | کووالانسی |
| متوسط | به نسبت غالب | قابل ملاحظه | الکترواستاتیک |

پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی در زمینه واکنش پذیری شیمیایی از اهمیت بالایی برخوردارند، در نتیجه سال‌های زیادی مورد مطالعه قرار گرفتند. ویژگی بارز و شاخص این پیوندها، ویژگی کووالانسی آنها می‌باشد. برای مثال فواصل X-H و H...A با هم قابل مقایسه‌اند. این پیوندها ممکن است بوسیله بسیاری از روش‌هایی که برای مطالعه پیوندهای کووالانسی استفاده می‌شود، مورد مطالعه قرار گیرند، برای این دسته، یک گستره انرژی بین ۴۰-۱۵ kcal/mol تعیین شده است.

انتقال از حالت پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی به قوی (۴-۱۵ kcal/mol)، نشانگر یک انتقال از حالت شبه کووالانسی به الکترواستاتیک است. همه پیوندهای هیدروژنی الکترواستاتیک هستند، اما این ویژگی خاص در مورد این دسته از پیوندهای هیدروژنی بسیار بارز است. بسیاری از شیمیدانان و زیست‌شناسان برای خواص مربوط به این دسته،

پیوند هیدروژنی را به صورت کلی مثال می‌زنند. مولکول‌هایی که شامل گروه‌های عاملی هستند قادر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی هستند مگر اینکه فاکتورهای فضایی نامطلوبی وجود داشته باشند. مولکول آب $(H_2O)_n$ ، مثالی است که به خوبی این مفهوم را می‌رساند [۴]. وجود چندین مولکول آب در کنار همدیگر تشکیل شبکه‌ی گسترده‌ای از پیوندهای هیدروژنی قوی را می‌دهد، که به آن کلاستر^۱ آب می‌گویند. کلاسترهای کوچک آب $[(H_2O)_n \quad n=2-10]$ ، مبحثی است که به تازگی از هر دو جنبه نظری و عملی به آن پرداخته شده است [۹]. آب یا بهتر بگوییم کلاسترهای کوچک آب می‌توانند نقش بسزایی در فرایندهای خود تجمعی در سیستم‌های شیمیایی و زیستی بر پایه‌ی برهمکنش‌های غیرکووالانسی داشته باشند. به عنوان مثال، در پایداری فرایند تشکیل بیوپلیمرها یا بیومولکول‌های طبیعی، طراحی مواد جدید [۱۱، ۱۰]، تبلور پروتئین‌ها، تشکیل ابر و یخ، شیمی محلول و مانند آنها [۱۲]. از میان انواع کلاسترهای آب مانند دimer، trimer و ... کلاسترهای هگزامر^۲ بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرند. این کلاسترها در طراحی ساختارهای جدید با چارچوب فلز - آلی حائز اهمیت هستند.

پیوندهای هیدروژنی ضعیف الکترو استاتیک اند. اما این شناسایی به دلیل پراکندگی گسترده‌ی اجزای سازنده و انتقال بار آنها که اساساً به ماهیت گروه‌های دهنده و پذیرنده بستگی دارد قابل تغییرند. $C \equiv C - H \dots O, O - H \dots Ph$ دو نمونه از پیوندهای هیدروژنی ضعیف هستند [۴].

امروزه پیوندهای هیدروژنی ضعیف از نوع $C-H \dots O$ درست مانند انواع قوی خود به طور گسترده وجود دارند. این پیوندها در بسیاری از سیستم‌ها چون بلورها، پروتئین‌ها و تعدادی از سیستم‌های آلی یافت شده اند. این نوع از برهمکنش‌ها می‌توانند بین مولکولی یا درون

1.Cluster
2.Hexamer

مولکولی باشند. اگرچه در مقایسه با پیوند هیدروژنی قوی متداول ضعیفترند، اما اخیراً توجه محققین را به خود جلب کرده‌اند. عملکرد توانای آنها در مهندسی بلور، شیمی آبر مولکولی، تشخیص مولکولی و طراحی دارو از هدف‌های ویژه‌ی آن به شمار می‌آیند. برهمکنش‌های هیدروژنی ضعیف درون مولکولی به طور عمده بر روند تشکیل ترکیب‌های آلی در محلول‌ها و در حالت جامد نظارت دارند.

۱-۲-۳- اثر دهنده‌ها و پذیرنده‌ها بر قدرت پیوندهای هیدروژنی:

هم توانایی دهندگی گروه دهنده و هم توانایی پذیرندگی گروه پذیرنده روی قدرت پیوند هیدروژنی در جامدهای یونی تأثیر دارد. برخی نشانه‌ها حاکی از آن است که توانایی پذیرندگی یک پذیرنده نسبت به توانایی دهندگی دهنده تأثیر بسزایی روی قدرت پیوند هیدروژنی دارد. در مورد جامدها، سیمای انباشتی ساختار بلورنمود مؤثری روی قدرت و ساختار پیوندهای هیدروژنی دارد. اما هر دو این توانایی‌ها به وسیله پدیده‌های دیگری مانند اثرهای هم‌افزایی، تعاون^۱، ضد تعاون^۲ و رقابتی^۳ اصلاح می‌شوند. اثرهای هم‌افزایی از راه کوئوردینه شدن یونهای فلزی به اتم دهنده، X ، افزایش قدرت پیوند هیدروژنی را موجب می‌شوند. اثر تعاون هنگامی مشاهده می‌شود که دهنده‌ی پیوند هیدروژنی همزمان نقش یک پذیرنده را نیز در یک پیوند هیدروژنی دیگر بازی کند، که در این صورت قدرت دهندگی گروه دهنده و به پیروی از آن قدرت پیوند افزایش می‌یابد. اثر ضد تعاون یا اثر رقابتی بر کاهش قدرت پیوند هیدروژنی اشاره دارد که ناشی از کاهش، (۱) قدرت دهندگی گروه دهنده (اثر رقابتی دهنده) و یا (۲) در اثر کاهش توانایی پذیرندگی گروه پذیرنده (اثر رقابتی پذیرنده) است. در مورد اثر هم‌افزایی که مربوط به برقراری پیوند اتم دهنده، X ، با اتم‌های فلزی است، هر چه قدرت پیوند $M-X$ بیشتر باشد پیوند $X-H$ هم ضعیفتر و هم قطبی‌تر می‌شود، از این رو

1.Cooperative
2.Anti-cooperative
3.Competitive