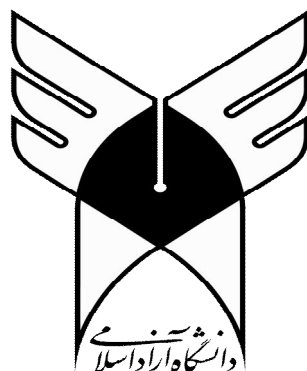


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد «M.Sc»
گرایش: شیمی فیزیک

عنوان:
بررسی پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ۹-هیدروکسی فنانون

استاد راهنما:
دکتر سیدفرامرزی طیار

استاد مشاور:
دکتر بهزاد چهکندي

نگارش:
سیدرضا دهنوي

تابستان ۹۲



Islamic Azad University

Shahrood Branch

Faculty of Science Department of chemistry

«M.Sc.» Thesis

On physical chemistry

Subject:

**The study of Hydrogen bonding intra
Molecular in 9 – hydroxy phenalenone**

Thesis Advisor:

Dr. Seyed famarz tayyari

Consulting Advisor:

Dr. Behzad chahkandi

By:

Seyed reza dehnavi

September 2013

تقدیر و تشکر

حمد و سپاس بیکران برآفریننده گیتی که قدرت و توانایی کسب علم و دانش را برایم فراهم کرد. در ابتدای سخن لازم می‌دانم از زحمات و مساعدت بی‌دریغ استاد گرانقدر جناب آقای دکتر سیدفرامرز طیار در طول دوران تحصیلی و نیز راهنمایی و ارشاد ایشان در امر این تحقیق تشکر ویژه داشته باشم

همچنین لازم می‌دانم که از کلیه اساتید بزرگوار شیمی فیزیک که در طول تحصیل در واحد دانشگاهی شاهرود جهت ارتقاء معلوماتم مرا یاری کرده اند تقدیر نمایم. در پایان نیز از تمامی کسانی که به هر نوعی در انجام این تحقیق مرا یاری نموده اند کمال تشکر را دارم و آرزوی توفیق و خدمت و اجرا اخروی را برای ایشان از خداوند منان مسئلت می‌نمایم.

تقدیم به

همسر و فرزندانم

سایبان آرامش،

تکیه گاهان زندگی

به زیباترین آرامش های خالق هستی

به رشته های محبت زندگی که پرستش را از ایشان آموختم،

به آنان که یاری نمودند تا بیاموزم

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده.....	۱
فصل اول: کلیات پیوند هیدروژنی	
مقدمه:	۳
۱- ۱ پیوندها	۵
۱- ۲ پیوند هیدروژنی (نظریه و مکانیسم):	۶
۱- ۳ انواع پیوند هیدروژنی:	۸
۱- ۳- ۱- طبقه بندی نظریه فریمن و هیلمن	۸
۱- ۳- ۲ پیوند هیدروژنی درون مولکولی:	۹
۱- ۳- ۳ پیوند هیدروژنی کیلنتی:	۹
۱- ۴- ۴ پیوند هیدروژنی خطی و خمیده:	۱۰
۱- ۳- ۵ پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی:	۱۰
۱- ۳- ۶ طبقه بندی بر حسب نوع توابع پتانسیل:	۱۱
۱- ۳- ۶- ۱- توابع يك کمینه اي نامتقارن:	۱۳
۱- ۳- ۶- ۲- توابع تك کمینه اي متقارن:	۱۳
۱- ۳- ۶- ۳- توابع جفت کمینه اي نامتقارن:	۱۳
۱- ۳- ۶- ۴- توابع جفت کمینه اي متقارن:	۱۴
۱- ۴- روشهاي مطالعه پیوند هیدروژنی:	۱۵
۱- ۴- ۱- روشهاي ترمودینامیکی:	۱۵
۱- ۴- ۲- ۱- پراش الکترونی:	۱۶
۱- ۴- ۲- ۲- پراش اشعه X:	۱۶
۱- ۴- ۲- ۳- پراش نوترونی:	۱۷
۱- ۴- ۳- روش هاي اسپکتروسکوپی (طیف سنجی):	۱۸
۱- ۴- ۳- ۱- طیف سنجی ارتعاشی:	۱۸
۱- ۴- ۳- ۳- طیف سنجی جذب الکترون:	۲۳
۱- ۵- اثرات ایزوتوپی در پیوند هیدروژنی:	۲۳

۲۴ ۱-۵-۱
۲۴ الف) اثر ایزوتوپی مثبت Positive isotope effect
۲۵ ۲-۵-۱
۲۵ ب) اثر ایزوتوپی منفی: Negative isotope effect
۲۵ ۱-۶-۱ شرایط هندسی پیوند هیدروژنی:
 فصل دوم: نظریه های محاسباتی
۳۲ ۱-۲-۱ مقدمه:
۳۳ ۲-۲-۱ طبقه بندی روش های مختلف کوانتومی:
۳۴ ۲-۲-۲ روشهای نیمه تجربی:
۳۴ ۲-۲-۲-۱ انواع روشهای نیمه تجربی:
۳۷ ۲-۳) توابع پایه:
 فصل سوم: بنادی کربونیلها
۴۲ ۱-۳ مقدمه:
۴۲ ۲-۳ طبقه بندی β دی کربونیلها
۴۴ ۳-۳ انتقال پروتون در تعادل $ENOL \Leftrightarrow KETO$
۴۴ ۳-۴ درصد انول در حالت تعادل:
۴۴ ۳-۴-۱ اثرات حلال:
۴۵ ۳-۴-۲ دما، آنتالپی و آنتروپی انولی شدن:
۴۵ ۳-۴-۳ سایر گونه های حل شونده:
۴۶ ۳-۴-۴ اثر استخلاف در موقعیت α :
۴۷ ۳-۴-۵ اثر استخلاف در موقعیت β :
۴۸ ۳-۴-۶ دئوتره کردن:
۴۸ ۳-۵ طیف NMR β - دی کربونیلها
 فصل چهارم: بررسی نظری ساختار ۹- هیدروکسی فنانون
۵۲ ۴-۱ مقدمه
۵۳ ۴-۲ بررسی مولکول ۹ - هیدروکسی فنانون (9-HPLN)
۵۴ ۴-۳ تاریخچه مطالعات علمی در مورد مولکول ۹ - هیدروکسی فنانون و فرکانس تونل زنی
۵۴ ۴-۳-۱ اثر فشار روی ۹ - هیدروکسی فنانون با استفاده از تکنیک پراکنش رامان و
۵۵ ۲-۳-۴ مقایسه دو روش تونل زنی توسط راموس - زورکا
۵۷ ۴-۳-۳ محاسبه فرکانس تونل زنی توسط دانشمندان لایمچ - پارکر - فیلوکس
۵۸ ۴-۴ محاسبات انجام گرفته بر روی مولکول ۹- هیدروکسی فنانون
۵۸ ۴-۴-۱ محاسبه انرژی پیوند هیدروژنی و طول پیوند
۵۸ ۴-۴-۲ مقایسه ی قدرت پیوند هیدروژنی از روی طول پیوند O...H

- ۴-۴-۴ - مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی با استفاده از طول پیوند O...O..... ۶۰
- ۴-۴-۳ - مقایسه قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی از روی زاویه پیوندی..... ۶۱
- ۴-۴-۵ - محاسبه انرژی پیوند هیدروژنی : ۶۲
- ۴-۴-۶ - محاسبه فرکانس های ارتعاشی ۶۵
- تجزیه و تحلیل فرکانس های محاسباتی:..... ۶۵
- ۴-۴-۷: بررسی تابع پتانسیل انتقال پروتون و محاسبه فرکانس تونل زنی:..... ۶۶
- ۴-۴-۷-۱ - پدیده تونل زنی ۶۶
- ۴-۴-۷-۲ - تابع پتانسیل ترکیب ۹- هیدروکسی فنانون..... ۶۸
- فصل پنجم: محاسبات
- فصل ششم: نتیجه گیری
- نتیجه گیری ۱۰۴
- آینده نگری: ۱۰۶
- منابع : ۱۰۷

فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
۱ - ۱ جدول مقایسه انواع بر همکنشهای متقابل	۶
۲-۱ جدول شیوه های ارتعاش مربوط به پیوند هیدروژنی	۱۹
۱-۲ جدول مقایسه روشهای محاسباتی مختلف	۳۷
۱-۳ جدول اثر درجه حرارت را بر روی استیل استون (AA) و $^2\text{H}_2\text{AA}$	۴۵
۲-۳ جدول اثر استخلاف α بر روی درصد تاتومر در ترکیب استیل استون (MeCOCHXCOMe)	۴۶
۳-۳ جدول اثر استخلاف β بر روی تاتومرانول در $R'COCH_2COR'$	۴۷
۴-۳ جدول جابه جایی شیمیایی پرتون سیس انول (OHO) δ بر حسب ppm در Me_3Si	۴۹
۱-۴ جدول فرکانس های ارتعاشی برای ساختار ۹-هیدروکسی فنانون در دوگروه نقطه ای C_s, C_{2v}	۵۵
۲-۴ جدول طول پیوندهای مهم برای مولکول ۹-هیدروکسی فنانون و استخلاف گروه های $Br, OCH_3, COCH_3, NO_2$	۵۸
۳-۴ جدول زاویه ی OHO در مولکول های مورد مطالعه	۵۹
۴-۴ مقادیر ثابت جیلی	۶۲
۵-۴ جدول اطلاعات مربوط به انرژی پیوند هیدروژنی	۶۳
۶-۴ جدول فرکانس های کششی و خمشی OH برای مولکول های مورد مطالعه	۶۵
۱-۵ جدول مقادیر $k_s, k_{ss}, k_{sb}, k_b, \gamma_o, \nu_o$ در Cutoff های متفاوت محاسبه شده در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** برای مولکول ۹-هیدروکسی فنانون	۷۸
۲-۵ جدول مقادیر $k_s, k_{ss}, k_{sb}, k_b, \gamma_o, \nu_o$ در Cutoff های متفاوت محاسبه شده در سطح محاسباتی MP2/6-31++G** برای مولکول ۹-هیدروکسی فنانون	۷۹
۳-۵ مقادیر $k_s, k_{ss}, k_{sb}, k_b, \gamma_o, \nu_o$ در Cutoff های متفاوت محاسبه شده در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** برای مولکول ۵-نیترو ۹-هیدروکسی فنانون	۸۰
۴-۵ مقادیر $k_s, k_{ss}, k_{sb}, k_b, \gamma_o, \nu_o$ در Cutoff های متفاوت محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G** برای مولکول ۵-متوکسی ۹-هیدروکسی فنانون	۸۱
۵-۵ مقادیر $k_s, k_{ss}, k_{sb}, k_b, \gamma_o, \nu_o$ در Cutoff های متفاوت محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G** برای مولکول ۵-استیل ۹-هیدروکسی فنانون	۸۲
۶-۵ مقادیر $k_s, k_{ss}, k_{sb}, k_b, \gamma_o, \nu_o$ در Cutoff های متفاوت محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-311++G** برای مولکول ۵-برمو ۹-هیدروکسی فنانون	۸۳

- ۷-۵: جدول مقادیر فرکانس تونل زنی و فرکانس های خمشی و کششی مولکول ۹- هیدروکسی فنانون در برشهای انرژی های متفاوت محاسبه شده در سطح نظری $B3LYP/6-311++G^{**}$ ۸۴
- ۸-۵: جدول مقادیر فرکانس تونل زنی و فرکانس های خمشی و کششی مولکول ۹- هیدروکسی فنانون در برشهای مختلف انرژی متفاوت محاسبه شده در سطح نظری $B3LYP/6-311++G^{**}$ ۸۵
- ۹-۵: جدول مقادیر فرکانس تونل زنی و فرکانس های خمشی و کششی مولکول ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $MP2 / 6-31++G^{**}$ ۸۷
- ۱۰-۵: جدول مقادیر فرکانس تونل زنی و فرکانس های خمشی و کششی مولکول ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $MP2 / 6-31++G^{**}$ برای حالت دئوتره ۸۸
- ۱۱-۵: جدول مقادیر فرکانس تونل زنی و فرکانس های خمشی و کششی مولکول ۵- نیترو ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ ۸۹
- ۱۲-۵: جدول مقادیر فرکانس تونل زنی و فرکانس های خمشی و کششی مولکول ۵- نیترو ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ برای حالت دئوتره ۹۰
- ۱۳-۵: جدول مقادیر فرکانس تونل زنی و فرکانس های خمشی و کششی مولکول ۵- استیل ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ ۹۱
- ۱۴-۵: جدول مقادیر فرکانس تونل زنی و فرکانس های خمشی و کششی مولکول ۵- استیل ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ برای حالت دئوتره ۹۲
- ۱۵-۵: جدول مقادیر فرکانس تونل زنی و فرکانس های خمشی و کششی مولکول ۵- برمو ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ ۹۳
- ۱۶-۵: جدول مقادیر فرکانس تونل زنی و فرکانس های خمشی و کششی مولکول ۵- برمو ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ برای حالت دئوتره ۹۴
- ۱۷-۵: جدول مقادیر فرکانس تونل زنی و فرکانس های خمشی و کششی مولکول ۵- متوکسی ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ ۹۵
- ۱۸-۵: جدول مقادیر فرکانس تونل زنی و فرکانس های خمشی و کششی مولکول ۵- متوکسی ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ برای حالت دئوتره ۹۶
- ۱۹-۵: مقادیر ارتفاع سد پتانسیل و انرژی ته چاه پتانسیل برای مولکول ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ ۹۷
- ۲۰-۵: جدول مقادیر ارتفاع سد پتانسیل و انرژی ته چاه پتانسیل برای مولکول ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $MP2 / 6-31++G^{**}$ ۹۸
- ۲۱-۵: جدول مقادیر ارتفاع سد پتانسیل و انرژی ته چاه پتانسیل برای مولکول ۵-نیترو ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ ۹۹
- ۲۲-۵: جدول مقادیر ارتفاع سد پتانسیل و انرژی ته چاه پتانسیل برای مولکول ۵-استیل ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ ۱۰۰
- ۲۳-۵: جدول مقادیر ارتفاع سد پتانسیل و انرژی ته چاه پتانسیل برای مولکول ۵-برمو ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ ۱۰۱
- ۲۴-۵: جدول مقادیر ارتفاع سد پتانسیل و انرژی ته چاه پتانسیل برای مولکول ۵- متوکسی ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور $B3LYP / 6-311++G^{**}$ ۱۰۲

فهرست نمودارها

عنوان	صفحه
۲-۴ نمودار: فرکانس های رامن بر حسب فشار.....	۵۴
۱-۵ نمودار پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ۹- هیدروکسی فنانون با استخلاف های مختلف (EHB در برابر $RO...O$)	۷۳
۲-۵ نمودار پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ۹- هیدروکسی فنانون با استخلاف های مختلف ($vO - H$ در برابر $RO...O$).....	۷۴
۳-۵ نمودار پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ۹- هیدروکسی فنانون با استخلاف های مختلف (δOH در برابر $RO - H$).....	۷۵
۴-۵ نمودار پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ۹- هیدروکسی فنانون با استخلاف های مختلف ($vO - H$ در برابر $RO...H$).....	۷۶
۵-۵ نمودار پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ۹- هیدروکسی فنانون با استخلاف های مختلف ($vO - H$ در برابر فرکانس تونل زنی).....	۷۷

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۵	۱-۱ شکل منحنی انرژی پتانسیل در برابر فاصله بین هسته ای
۲۶	۱-۲ شکل افزایش طول پیوند O-H در نتیجه تشکیل پیوند هیدروژنی
۲۷	۱-۳ شکل پیوند هیدروژنی در انولها و لی پیت ها
۲۸	۱-۴ شکل جابجایی فرکانس در گروه C=O و همچنین پیوند C=C
۲۸	۱-۵ شکل مزدوج شدن و کاهش فرکانس C=O
۲۸	۱-۶ شکل اثر مزومری مثبت و کاهش فرکانس توسط OMe
۲۹	۱-۷ شکل از مزومری منفی و افزایش فرکانس توسط $p-NO_2$
۲۹	۱-۸ شکل رقابت اثر مزومری اثر القایی در کتون ها و آسید کلرید و استرها
۳۰	۱-۹ شکل اثر میدان و استرهای ارتوکلرو بنزویک اسید
۴۳	۳-۱ شکل تاتومری در بتا دی کتونها
۵۳	۴-۱ : شکل ساختار ۹- هیدروکسی فنانون
۵۷	۴-۲ شکل حالت های ارتعاشی
۵۹	۴-۳ : شکل شماره گذاری صحیح اتم ها در مولکول ۹ هیدروکسی فنانون
۵۹	۴-۴ : شکل شماره گذاری صحیح اتم ها در مولکول ۵-نیترو ۹- هیدروکسی فنانون
۶۰	۴-۵ : شکل شماره گذاری صحیح اتم ها در مولکول ۵-متوکسی ۹- هیدروکسی فنانون
۶۰	۴-۶ : شماره گذاری صحیح اتم ها در مولکول ۵- برمو ۹- هیدروکسی فنانون
۶۰	۴-۷ : شکل شماره گذاری صحیح اتم ها در مولکول ۵- استیل ۹- هیدروکسی فنانون
۶۳	۴-۸- شکل حالت سپس مولکول مورد مطالعه
۶۳	۴-۹- شکل حالت ترانس مولکول مورد مطالعه
۶۴	۴-۱۰- شکل حالت سپس برای استخلاف برم
۶۴	۴-۱۱- شکل حالت ترانس برای استخلاف برم
۶۴	۴-۱۲- شکل حالت سپس برای استخلاف نیترو
۶۴	۴-۱۳- شکل حالت ترانس برای استخلاف نیترو
۶۴	۴-۱۴- شکل حالت سپس برای استخلاف متوکسی
۶۴	۴-۱۵- شکل حالت ترانس برای استخلاف متوکسی
۶۵	۴-۱۶- شکل حالت سپس برای استخلاف استیل

- ۶۵ ۱۷-۴- شکل حالت ترانس برای استخلاف استیل
- ۶۶ ۱۸-۴- انرژی پتانسیل ذره در جعبه ی یک بعدی
- ۶۷ ۱۹-۴- شکل منحنی انرژی پتانسیل برای ارتعاش آمونیاک
- ۶۸ ۲۰-۴- شکل پیوند هیدروژنی در ترکیب ۹- هیدروکسی فنانون
- ۷۰ ۲۱-۴- شکل اسکن ترکیب ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور B3LYP
- ۷۰ ۲۲-۴- شکل اسکن ترکیب ۹- هیدروکسی فنانون با خط دستور MP2
- ۷۰ ۲۳-۴- شکل اسکن ترکیب ۵-نیتر و ۹- هیدروکسی فنانون
- ۷۰ ۲۴-۴- شکل اسکن ترکیب ۵- استیل ۹- هیدروکسی فنانون
- ۷۱ ۲۵-۴- شکل اسکن ترکیب ۵- برمو ۹- هیدروکسی فنانون
- ۷۱ ۲۶-۴- شکل اسکن ترکیب ۵- متوکسی ۹- هیدروکسی فنانون
- ۷۶ ۲۷-۴- شکل مقادیر بارمنفی اکسیژن و بار مثبت هیدروژن

چکیده

پیوندهای هیدروژنی یکی از مهمترین برهم کنش متقابل بین یک اتم هیدروژن با محیطی که دانسیته الکترونی زیادی دارد به وجود می آید. پیوندهای هیدروژنی در بیوشیمی و علوم زیستی نقش بسیار مهمی دارد.

می توان گفت تمام روشهای شیمی فیزیکی و تفرق و طیف سنجی می توانند در مطالعه و شناخت پیوند هیدروژنی مفید است.

در این تحقیق پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیب ۹ - هیدروکسی فنانون توسط روش نظری ab-initio با تابع پایه 6-311++G**، با برنامه نرم افزاری گوسین 98w در سطح B3LYP/6-311++G** و

MP2/6-31++G** به دست آمده است و سپس اثر استخلاف NO₂، COCH₃، OCH₃ و Br در موقعیت ۵ و تأثیر آن بر روی حلقه کلیدی، طول پیوند، زاویه پیوندی، فرکانس های ارتعاشی و خمشی و فرکانس تونل زنی مورد بررسی قرار گرفت.

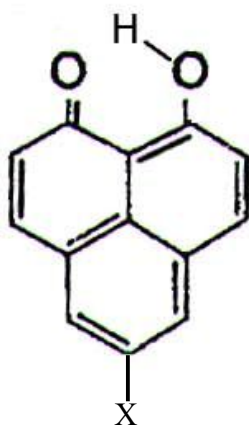
می توان گفت که با قراردادن گروه NO₂، COCH₃، Br در موقعیت ۵ طول پیوند O...O و همچنین زاویه پیوندی OHO افزایش یافته و باعث کاهش قدرت پیوند هیدروژنی می شود. و همچنین قراردادن گروه OCH₃ در موقعیت ۵ طول پیوند O...O و زاویه پیوندی OHO را کاهش داده و باعث افزایش قدرت پیوند هیدروژنی می شود.

کلید واژه به زبان انگلیسی:

Hydrogen Bonding Energy – B3lyp – Raman – Symmetric Streching – Asymmetric Stretching

کلید واژه به زبان فارسی:

ارتعاش کششی نامتقارن - ارتعاش کششی متقارن - رامن - یکی از سطوح نرم افزار گوسین - انرژی پیوند هیدروژنی



۹-هیدروکسی فنانون

فصل اول

کلیات پیوند هیدروژنی

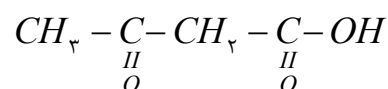
مقدمه:

پیوند هیدروژنی در اثر بر همکنش بین یک اتم هیدروژن که دارای کمبود الکترون است با محیطی دارای چگالی الکترونی زیاد به وجود می آید. در حقیقت پیوند هیدروژنی از جاذبه ضعیفی ناشی می شود که بین اتم هیدروژن متصل به گونه A و گروهی مثل B با چگالی الکترونی زیادی ایجاد می شود، این پیوند چون از پیوند کووالانسی ضعیفتر است آن را معمولاً به صورت نقطه چین نشان می دهند.

۱- پیوند هیدروژنی اثری همه جانبه در شیمی حالت های گاز، مایع و جامد دارد و پیامدهای آن خیلی پیش از تعریف و نامگذاری آن، مشاهده شده بود. در همه پژوهشهای انجام گرفته در فاصله اواخر قرن نوزدهم تا اوایل قرن بیستم، حضور پیوندهای هیدروژنی نیز دیده می شود. شیمیدانهای آلمانی همچون ورنر^۱، پفیر^۲ و هانتزش^۳ از عبارات های «ظرفیت نزدیک» و «کمپلکس نمک های داخلی» استفاده می کردند تا پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و برون مولکولی را توصیف کنند.

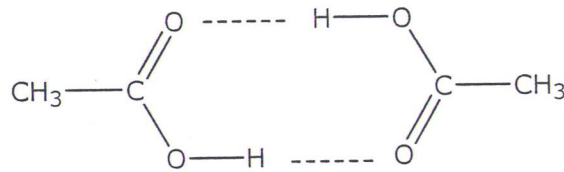
در ابتدا این تصور وجود داشت که پیوند مزبور نتیجه تشکیل دو پیوند کووالانسی توسط اتم هیدروژن است و ساختار یون فلوئورید هیدروژن $[HF_2]^-$ را به صورت $[:F : H : F :]^-$ ذکر می کردند. پیوند هیدروژنی در سال ۱۹۰۲ اولین بار توسط ورنر، با بررسی ساختار آمونیوم هیدروکسید NH_4OH کشف شد.

در سال ۱۹۱۰ پیوند هیدروژنی درون مولکولی توسط هانتزش جهت تشریح رفتار استواستیک اسید به کار رفت.



و بالاخره پفیر در سال ۱۹۰۴ ساختار زیر را جهت تشریح رفتار اسید استیک در تشکیل دوپار ارائه داد.

- 1 . Werner
- 2 . Perfifer
- 3 . Hantzs



در سال ۱۹۲۰ کلمه پیوند هیدروژنی اولین بار توسط لاتیمر^۱ و رودبوش^۲ دو شیمیدان آمریکایی ارائه شد و این دو مفهوم پیوند هیدروژنی را در توصیف مایعات بسیار مجتمع نظیر آب و هیدروژن فلئورید با مقادیر ثابت دی الکتریک فوق العاده بالا و توصیف یونش کم هیدروکسید آمونیوم و نیز تشکیل مولکولهای دو تایی استیک اسید به کار بردند. با مطالعات طیف سنجی و ساختار بلورین نیز تجزیه و تحلیل اطلاعات شیمی فیزیکی تعداد مولکولهای شناخته شده که دارای این نوع پیوند هیدروژنی هستند به میزان قابل توجهی افزایش یافته است.

با پیشرفت نظری کوانتم مکانیک کوانتومی ظرفیت، معلوم شد که اتم هیدروژن که فقط دارای یک اربیتال پایدار است نمی تواند بیشتر از یک پیوند کووالانسی خالص تشکیل دهد باید به جهت نیروهای یونی قوی باشد که نتیجه این نیرو به پیوند هیدروژنی ختم می شود.

۲- پیوند هیدروژنی در علوم زیستی و بیوشیمی نقش مهمی دارد. به عنوان مثال در اسیدهای آمینه و پروتئین ها که واحد اصلی سازنده ی آنزیمها، DNA، و RNA هستند. پیوند هیدروژنی جزو نیروهای ثانویه بوده که در واقع جاذبه ضعیف بین مولکول A - H (دارای پیوند کووالانسی) با اتم یا مولکول B است.

- برای اولین بار با بررسی مولکول آب وجود پیوند هیدروژنی اثبات شد. آب مانند متان دارای پیوند کووالانسی است اما متان به شکل گازی و آب به شکل مایع در طبیعت وجود دارد. همچنین نقطه جوش آب ۱۰۰°C و نقطه جوش متان ۱۶۱/۴ °C - است. بنابراین پیشنهاد گردید که مولکول آب بایستی مجتمع باشد. و دلیل تجمع آن هم پیوند هیدروژنی است.

- اگر مولکول A - H با اتم مولکول B پیوند هیدروژنی تشکیل دهد. حتماً A - H گروه دهنده پروتون و B گروه گیرنده پروتون است. که اربیتال S پروتون در A - H به طور مؤثری با اربیتال P و یا π گروه همپوشانی گیرنده

می کند. اتمهای A و B الکترونگاتیو بوده و اتم B حداقل دارای یک زوج الکترون آزاد است.

بسیاری از تفاوت‌های بین دو ماده از یک ترکیب را می توان با توجه به پیوند هیدروژنی توجیه کرد. به عنوان مثال تغییرات ژنتیکی که در اثر تغییر و تحول تنها یک پیوند هیدروژنی در بازهای مزدوج

¹ . Latimer
2- Rodbush

سازنده ی دی اکسی ریبو نوکلئیک اسید به وجود می آیند و یا اختلاف بین شدت شیرینی قندهای مختلف به علت اختلاف بین طبیعت پیوند هیدروژنی در مولکولهای آنها است که همه اینها بیانگر نقش اساسی این پیوند در طبیعت است.

۱-۱ پیوندها

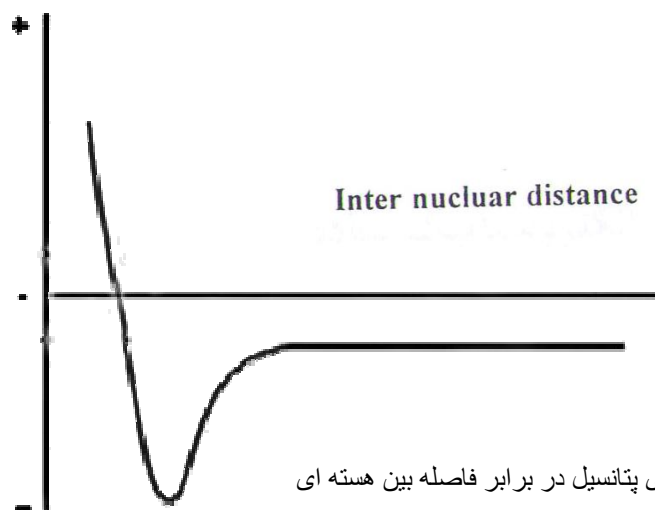
به طور کلی نیروهای حاکم بر پیوندهای شیمیایی که ماهیت الکترواستاتیکی دارند به دو دسته تقسیم می شود.

۱- نیروهای اولیه ۲- نیروهای ثانویه

۱- نیروهای اولیه: این نوع نیروها اتمها را در مولکول و یونهای با بار مخالف را در نمکها کنار هم نگه می دارند و انرژی تفکیکی آنها حدود ۶۰۰-۲۰۰ kJ است. این نوع نیروها مربوط به درون ترکیب است.

۲- نیروهای ثانویه: این نوع نیروها باعث قرار گرفتن مولکولها در کنار هم می شوند، که نسبت به نیروهای اولیه ضعیف تر بوده و انرژی تفکیک آنها به حدود ۵۰-۱۰۰ kJ است و معمولاً فاقد جهت گیری است این دو نیرو از نوع نیروهای جاذبه بوده اما بایستی بدانیم که علاوه بر نیروهای جاذبه نیروهای دافعه هم وجود دارند. که با توجه به منحنی انرژی پتانسیل بر اساس فاصله بین دو ذره می توان هم نیروهای جاذبه و هم دافعه را اثبات کرد. در نتیجه با کاهش فاصله، جاذبه بین دو ذره افزایش می یابد. این روند تا جایی که نیروهای جاذبه به حداکثر رسیده و بعد از تشکیل پیوند نیروهای جاذبه با دافعه برابر می گردد و از آن فاصله کمتر نیروهای دافعه نیز ظاهر می شوند.

Potential energy



شکل (۱-۱). منحنی انرژی پتانسیل در برابر فاصله بین هسته ای

به طور کلی بر همکنش های موجود در یک ماده به چندین دسته تقسیم می شوند که در خود آن نیز میزان انرژی جاذبه و همچنین رابطه وابستگی این نوع بر همکنش ها با فاصله آمده است.

جدول (۱ - ۱). مقایسه انواع بر همکنشهای متقابل

انرژی جاذبه	وابستگی فاصله	بر همکنش متقابل
۰	$1/r$	بار - بار
۱ - ۵	$1/r^2$	بار - دو قطبی
۱ - ۵	$1/r^3$	دو قطبی - دو قطبی
۰/۰۰۲	$1/r^4$	دو قطبی - دو قطبی القا شده
۰/۰۰۲	$1/r^5$	بار - دو قطبی القا شده
۴/۰	$1/r^6$	دو قطبی القا شده - دو قطبی القا شده

۱-۲ پیوند هیدروژنی (نظریه و مکانیسم):

بر اساس نظریه پیوند ظرفیتی^۱ به خاطر داریم که یک اتم هیدروژن فقط قادر است که یک پیوند شیمیایی تشکیل دهد با وجود این اتم هیدروژن ظاهراً دو ظرفیتی عمل نموده و یک پیوند اضافی که همان پیوند هیدروژنی است را تشکیل می دهد.

در توضیح پیوند هیدروژنی دو مکانیسم وجود دارد:

مکانیسم (۱) مکانیسم الکتروستاتیک ساده: که جوابگوی اکثریت پیوندهای هیدروژنی که تشکیل می شوند بوده و قادر است آن را به خوبی تشریح کند.

مکانیسم (۲) بر مبنای نظریه کوانتومی پایه گذاری شده است.

- پیوند هیدروژنی نمونه ای از نیروی دو قطبی است که به علت کوچک بودن اتم هیدروژن میدان الکتریکی قوی در اطراف هسته آن وجود دارد. در سایر مولکولهای قطبی میدان الکتریکی تا این اندازه قوی در اطراف هسته آن وجود ندارد، در نتیجه وجود این چنین میدان قوی، نیروی جاذبه ای که خیلی بزرگ است ایجاد می کند.

پاولینگ [۴] معتقد بود که فقط هیدروژن قادر است یک پیوند کووالانسی تشکیل دهد و پیوند ثانویه ای ایجاد می کند که همان پیوند هیدروژنی است که در اثر بر همکنش یونی بین هیدروژن با بار جزئی مثبت و جفت الکترون آزاد روی مولکول مجاور به وجود می آید.

¹ - Valence Bond

- با مراجعه به جدول الکترونگاتیوی انتظار داریم که Cl, N, O, F پیوندهای قوی تری در مقایسه با دیگران تشکیل دهند، تجربه نشان داد که فلئور پیوند هیدروژنی را به وجود می آورد. اکسیژن پیوندی ضعیف تر از فلئور و نیتروژن ضعیفتر از آن دو را تشکیل می دهد.

اما کلر با وجود اینکه الکترونگاتیویته ای برابر با نیتروژن دارد، اما قدرت تشکیل پیوند هیدروژنی آن بسیار کم است که می توان این مسئله را به اختلاف در اندازه آن ها نسبت داد. کلر نسبت به نیتروژن بزرگتر بوده در نتیجه اندرکنش های الکتروستاتیکی آن ضعیف تر از نیتروژن است.

[۳] علاوه بر این، نوعی خاص از پیوند هیدروژنی دیده شده است که بین الکترون های موجود در اربیتال (به عنوان گیرنده پروتون) و یک دهنده پروتون تشکیل می گردد. پیوند هیدروژنی شامل بر هم کنش بین یک اتم هیدروژنی با بار جزئی مثبت و الکترون های موجود در پیوندهای دو گانه و حلقه های آروماتیک می شود گاهی اوقات پیوند تشکیل شده به حدی ضعیف است که یک شیمیدان نمی تواند آن را تحت عنوان پیوند هیدروژنی مورد مطالعه قرار دهد. این چنین مواردی در سیستم هایی مثل $C-H \cdots O$ می توان ملاحظه کرد. [۵] بهترین روش برای جلوگیری از ابهام موجود، تعریف حد انرژی است.

یعنی در یک پیوند هیدروژنی باید انرژی تشکیل کمپلکس از انرژی پراکندگی لاندون^۱ بیشتر باشد.

- پارامتر دیگری که به عنوان معیاری جهت تشکیل پیوند هیدروژنی به کار می رود، فاصله بین دو اتم الکترونگاتیو است.

در پیوند هیدروژنی به فرم عمومی $A-H \cdots B$ فاصله A و B باید از مجموع شعاع های واندروالسی آنها کوچکتر باشد.

در بلورهای مولکولی دلایل تجربی برای داشتن پیوندهای نزدیک بودن یک اتم هیدروژن در یک مولکول به یک اتم الکترونگاتیو (مثل X) در مولکول دیگر است، به طوری که این ناحیه از مجموع شعاعهای واندروالسی X و هیدروژن کوچکتر باشد. (۵) به عنوان مثال این فاصله $X \cdots X$ در یخ حدود 1.75 \AA است در حالیکه از مجموع شعاعهای واندروالسی 2.60 \AA خیلی کوچکتر است.

مکانیسم دوم بر اساس نظریه کوانتومی بنا نهاده شده است. بر طبق این مکانیسم می توان انرژی پیوند را به عدم استقرار الکترون ربط داد.

محاسبات کوانتوم مکانیکی دقیق روی سیستم های پیوند هیدروژنی مشکل است. اما با روشهای تقریبی می توان محاسبات مفیدی را در مورد سیستمهای مدل انجام داد. این روشها اهمیت غیر مستقر بودن الکترون را در پیوندهای هیدروژنی $O-H \cdots O$ کوتاه اثبات می کند.

¹ - Landon Dispersion Energy