

لا اله الا الله

دانشگاه شیراز
دانشکده علوم

به نام خدا

بررسی و تشخیص پیوند هیدروژنی در بازهای دوتایی اسیدهای نوکلئیک

به وسیله ی:

فاطمه فدایی نوبندگانی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی

از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته ی:

شیمی (شیمی فیزیک)

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر افشان مهاجری استاد یار بخش شیمی (استاد راهنما و رئیس کمیته)

دکتر علی حیدر پاکبازی استاد بخش شیمی

دکتر جلیل مقدسی دانشیار بخش شیمی

مهرماه ۱۳۸۶

مجلس اطلاعات مرکز علمی
شیراز

۱۳۸۷ / ۱۵ / ۲۸

۱۵۲۷۹۹

تقدیم به :

پدر بزرگوارم،

مادر فداکارم،

همسر مهربانم،

برادرهای عزیزم،

خواهر مهربانم

و

آنان که با تمام وجود دوستشان دارم

۱۳۸۷ / ۱۵ / ۲۸

سپاسگزاری

و در خلوت دلت به جست و جوی صاحبخانه ای . خانه دل را به هر کس سپرده ای پشیمانی و اینک می خواهی به صاحب اصلیش تحویل دهی. کلید خانه را گرفته ای و در به در به دنبال او می گردی که در خلوت دلت بانگ بر می دارد. من اینجایم! و خلوت دلت را می بینی که از اوست و از همه به تو نزدیکتر است.

الهی، کدام زبان به ستایش تو رسد، کدام خرد صفت تو برتابد، کدام شکر با نعمت های تو برابر آید و کدام بنده بگزار عبادت تو رسد.

اکنون که به یاری پروردگار این پایان نامه را با موفقیت به پایان رسانده ام جا دارد از تمامی عزیزانی که در انجام آن مرا یاری نمودند اند قدردانی کنم.

از استاد راهنمای عزیزم **سرکار خانم دکتر مهاجری** که با ایجاد محیطی آکنده از صمیمیت و مهربانی شیرینی درس خواندن و علم آموختن را برای من دوچندان کردند و به پاس تمام راهنمایی ها و همراهی های بی دریغشان صمیمانه قدردانی می نمایم. امید که روزی گوشه ای از زحمات ایشان را جبران نمایم. از استاد ارجمند **جناب آقای دکتر پاکباز** استاد مشاور مهربان و دلسوزم و سبب تمامی همکاری های صمیمانه شان سپاسگزاری می نمایم. همچنین از **جناب آقای دکتر مقدسی** استاد مشاور مهربان و دلسوزم نهایت تشکر را دارم. از استاد **خوبم جناب آقای دکتر نبوی زاده** که قبول زحمت فرمودند و نمایندگی تحصیلات تکمیلی مرا به عهده گرفتند تشکر می نمایم. یک قدردانی ویژه دارم از **خانواده مهربان و همسر عزیزم** که تمام موفقیت هایم را مدیون زحمات همیشگی شان هستم. از **سرکار خانم اعظم قاسمی** به پاس محبت ها و همکاری های فراوانش در تمامی مراحل انجام این پایان نامه نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم. از تمام **دوستان** بسیار عزیز و مهربانم در دوره **کارشناسی و کارشناسی ارشد** به سبب تمام دوستی ها و مهربانی هایشان قدردانی می کنم. تشکر ویژه ای دارم از **جناب آقای دکتر قطعی** که زحمات زیادی برای ایشان داشته ام و همکاری فراوانی با من نمودند. از تمام **کارکنان محترم بخش شیمی** تشکر می کنم و آرزوی موفقیت و سربلندی برایشان دارم. جا دارد که از تمامی **اساتید گرانقدر بخش شیمی** که در دوره کارشناسی ارشد درس های فراوانی از محضرشان آموخته ام تشکر و قدردانی نمایم.

چکیده

بررسی و تشخیص قدرت پیوند هیدروژنی در جفت های دو تایی نوکلئیک اسید

به وسیله ی :

فاطمه فدایی نوبندگانی

در این تحقیق ماهیت پیوند هیدروژنی بین پنج نوع نوکلئیک اسید گوناگون شامل آدنین سیتوزین - تیمین - گوانین و اوراسیل به صورت تئوری مورد بررسی قرار گرفت. بررسی و تشخیص پیوند هیدروژنی را برای پانزده کمپلکس حاصل از این پنج نوکلئیک اسید از پنج دیدگاه متفاوت (انرژی- هندسه مولکول - اتم ها در مولکول ها - آنالیز اوربیتال پیوند طبیعی- روش های طیف سنجی) انجام شد. از بین روش های مختلفی که برای توصیف پیوند هیدروژنی استفاده شد، تعدادی از روش ها ارتباط بهتری با قدرت پیوند هیدروژنی برقرار می کردند به عنوان مثال دانسیته در BCP و نفوذ بین اتمی و انرژی انتقال بار بهتر توصیف کننده قدرت پیوند هیدروژنی هستند و سایر پارامتر ها مانند انرژی ناپایداری اتم هیدروژن و تغییر فرکانس $X - H$ و پارامترهای NBO به صورت ضعیف تری پیوند هیدروژنی را توصیف می کردند. در تیمین اکسیژن شماره ۴ بیشتر در تشکیل کمپلکس شرکت دارد. در حالی که در اوراسیل اکسیژن شماره ۲ مؤثرتر است در بقیه کمپلکس ها هر دو اکسیژن نقش بسزایی دارند.

صفحه	فهرست مطالب	عنوان
۱		فصل اول : مقدمه
۱		۱-۱- پیشینه تاریخی
۲		۲-۱- پیوندهای هیدروژنی قوی و ضعیف
۴		۳-۱- شواهد تجربی پیوندهای هیدروژنی
۵		۱-۳-۱- طیف سنجی مادون قرمز IR
۵		۲-۳-۱- فرکانس کششی پیوند $A-H$
۶		۳-۳-۱- شدت فرکانس کششی پیوند $A-H$
۶		۴-۳-۱- پهنای فرکانس کششی پیوند $A-H$
۶		۴-۱- طیف‌سنجی NMR
۶		۵-۱- نقش مهم پیوند هیدروژنی در ساختارهای بیولوژیکی
۷		۶-۱- طبیعت و خصوصیات پیوند هیدروژنی
۷		۷-۱- محاسبات تئوری
۱۰		فصل دوم: مروری بر مقالات
۱۰		۱-۲- مروری بر مقالات
۱۳		فصل سوم: مقدمات و مبانی نظری
۱۳		۱-۳- روش های از اساس
۱۳		۲-۳- معادله شرودینگر
۱۵		۳-۳- روش های اوربیتال مولکولی
۱۵		۴-۳- تئوری هارتری فاک
۱۷		۵-۳- نظریه تابعیت چگالی الکترونی (DFT)
۲۰		۶-۳- سری پایه
۲۱		۱-۶-۳- سری پایه STO-nG
۲۱		۲-۶-۳- سری پایه k-nlmG
۲۱		۳-۷-۳- اتم ها در مولکول ها
۲۳		۳-۸- اوربیتال پیوند طبیعی
۲۴		۳-۹- رزونانس چهار قطبی هسته
۲۵		۳-۱۰- خطای بر هم نهی توابع پایه
۲۶		۳-۱۱- روش های محاسباتی
۲۷		فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری
۲۷		۴-۱- دیدگاه انرژی و هندسه مولکول
۲۸		۴-۲- پارامترهای اتم ها در مولکول ها
۳۰		۴-۳- آنالیز اوربیتال پیوندی طبیعی
۳۱		۴-۴- روشهای طیف سنجی
۳۲		۴-۵- نتیجه گیری
۶۶		منابع

صفحه	فهرست جدول ها	عنوان
۳		جدول ۱: خصوصیات پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی.
۴		جدول ۲: ارتعاش های پیوند هیدروژنی $A-H \cdots B$.
۵۵		جدول (۳): طول پیوند، فرکانس و خصلت %s جمعیت σ^* دانسیته و لاپلاسیان دانسیته کترونی پیوند N-H و انرژی اتم هیدروژن برای نوکلئیک اسید های مجزا از طریق B3LYP/6- 31+G*.
۵۶		جدول (۴): انرژی های بر همکنش در جفت های دو تایی و مولکول های مجزا.
۵۷		جدول (۵): طول پیوند هیدروژنی D و فاصله اتم تا BCPl ($d_Y d_H$).
۵۸		جدول (۶): دانسیته الکترون $\rho(r)$ و لاپلاسیان $\nabla^2\rho$ و انرژی سینتیک الکترونی $G(r)$ و انرژی پتانسیل الکترونی $V(r)$ و انرژی اتم هیدروژن (E_H).
۶۰		جدول (۷): آنالیز NBO برای جفت های دو تایی.
۶۱		جدول (۸): آنالیز NBO در پیوند هیدروژنی و فرکانس و طول پیوند X-H و زاویه X-H--- Y.
۶۲		جدول (۹): محاسبات جا به جا یی شیمیایی برای ^{14}N و ^{17}O برای نوکلئیک اسید های مجزا و کمپلکس ها.
۶۳		جدول (۱۰): محاسبات NMR و جا به جا یی شیمیایی برای ^{14}N و ^{17}O برای نوکلئیک اسید های مجزا و کمپلکس ها.

عنوان	فهرست شکل ها	صفحه
شکل شماره ۱- پتانسیل پیوند هیدروژنی قوی بدست آمده توسط محاسبات RHF/6- $31 G^{**}$ که در آن فاصله $F \Lambda F$ در حدود 3.00 \AA و اتم H در طول محور $F \Lambda F$ حرکت می کند.	۳	
شکل شماره ۲- پتانسیل پیوند هیدروژنی قوی بدست آمده توسط محاسبات RHF/6- $31 G^{**}$ که در آن فاصله $F \Lambda F$ در حدود 3.00 \AA و اتم H در طول محور $F \Lambda F$ حرکت می کند.	۴	
شکل شماره ۳- طیف R پیوند هیدروژنی A—H---B	۵	
شکل شماره ۴- ساختار های واندروالسی Danielsson's و Coulson	۸	
شکل شماره ۵- ساختار های واندروالسی Tsubomure	۸	
شکل شماره ۶- ساختار های بهینه شده پیوند هیدروژنی در بازهای دو تایی	۳۵	

صفحه	فهرست نمودارها	عنوان
۴۰	N-----H	نمودار(7): ارتباط بین دانسیته در BCP طول
۴۱	O-----H	نمودار (۸): ارتباط بین دانسیته در BCP , طول
۴۲	N-----H	نمودار (۹): ارتباط بین انرژی سینتیک (G(r) , V(r)) در BCP و فاصله
۴۳	O-----H	نمودار (۱۰): ارتباط بین انرژی سینتیک (G(r) , V(r)) در BCP و فاصله
۴۴	N---H	نمودار (۱۱): ارتباط بین دانسیته در BCP در پیوند N---H و نفوذ بین اتمی
۴۵	O---H	نمودار (۱۲): ارتباط بین دانسیته در BCP در پیوند O---H و نفوذ بین اتمی
۴۶	N---H	نمودار (۱۳): ارتباط بین انرژی انتقال بار ودانسیته در BCP رای پیوند های N---H
۴۷	O---H	نمودار (۱۴): ارتباط بین انرژی انتقال بار ودانسیته در BCP برای پیوند های O---H
۴۸		نمودار (۱۵): ارتباط بین Δn_{σ^*} و انرژی انتقال بار
۴۹	N-----H	نمودار (۱۶): ارتباط بین Δv_{N-H} و فاصله
۵۰	O-----H	نمودار (۱۷): ارتباط بین Δv_{N-H} و فاصله
۵۱	¹⁷ O	نمودار (۱۸): ارتباط بین ثابت جفت شدن چهار تایی ¹⁷ O جا به جایی شیمیایی
۵۲	¹⁴ N	نمودار (۱۹): ارتباط بین ثابت جفت شدن چهار تایی ¹⁴ N و جا به جایی شیمیایی
۵۳	¹⁷ O	نمودار (۲۰): ارتباط بین ثابت جفت شدن چهار تایی ¹⁷ O و پارامتر های نامتقارنی
۵۴	¹⁴ N	نمودار (۲۱): ارتباط بین ثابت جفت شدن چهار تایی ¹⁴ N پارامتر های نامتقارنی

فصل اول

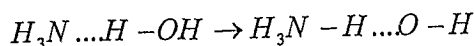
مقدمه

مقدمه

پیوند هیدروژنی نیرویی بین مولکولی است که بین دو بار الکتریکی جزئی با علامت مخالف بوجود می‌آید. پیوند هیدروژنی نوعی نیروی بین مولکولی نسبتاً ضعیف در مقایسه با نیروهای یونی و کووالانسی است. یک طرف این پیوند شامل اتم هیدروژن و طرف دیگر به اتم الکترون‌گاتیو قوی مثل اکسیژن یا فلورین متصل است. این اتم الکترون‌گاتیو ابرالکترونی را از اطراف هسته H جذب می‌کند و دارای بار جزئی مثبت می‌شود. به خاطر اندازه کوچک H نسبت به اتم‌های دیگر، بار حاصل هر چند جزئی است اما دانسیته بار زیادی را معرفی می‌کند. پیوند هیدروژنی زمانی که دانسیته بار مثبت قوی به طرف جفت تنهای روی اتم الکترون‌گاتیو می‌رود بوجود می‌آید. این پیوند هر چند از برهم کنش بارهای جزئی بوجود می‌آید اما یک سری خصوصیات پیوندهای کووالانسی را داراست که این خصلت با زیاد شدن قدرت الکترون‌گاتیوی اتم الکترون‌گاتیو افزایش می‌یابد. [۱]

۱-۱- تاریخچه

پیوند هیدروژنی اولین بار توسط *Latimer* و *Rodebush* [۲] در سال ۱۹۲۰ معرفی شد اما مفهوم پیوند هیدروژنی به اوایل قرن نوزدهم بر می‌گردد. این مفهوم توسط واکنش زیر به وسیله *Werner* در سال ۱۹۰۲ ارائه شد [۳]



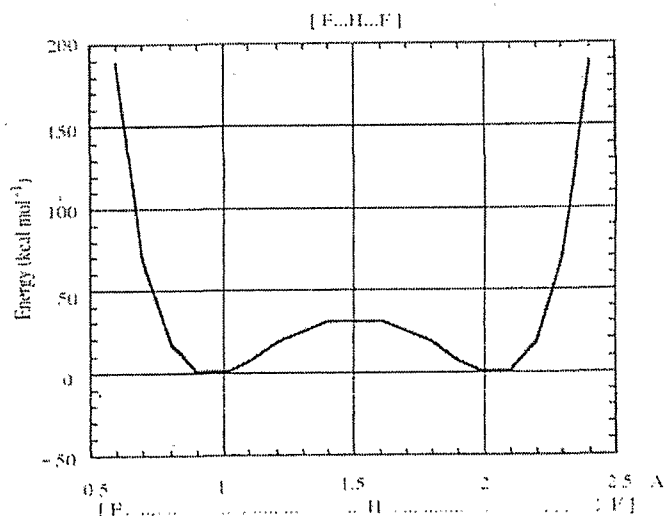
از آن زمان پدیده‌های شیمیایی زیادی مشاهده شدند که باعث توجه بیشتر محققان روی پیوندهای هیدروژنی شد. [۴-۶]

۲-۱- پیوندهای هیدروژنی قوی و ضعیف

هرچند پیوند هیدروژنی نسبت به خیلی از پیوندهای معمول ضعیف تر است اما قدرتش با تغییر نوع اتم $A-H$ و B تغییر می‌کند که $A-H$ یک پیوند کووالانسی و B یک اتم الکترونگاتیو است و پیوند هیدروژنی به صورت $A-H...B$ تشکیل می‌گردد. مشخص شده که هرچه خصلت الکترونگاتیوی اتم به عنوان یک دهنده زیاده‌تر باشد پیوند هیدروژنی از لحاظ قدرت به حد پیوندهای کووالانسی نزدیک تر می‌شود. در حالی که اگر اتم الکترونگاتیو قوی نباشد پیوند هیدروژنی از لحاظ قدرت حدوداً الکترواستاتیکی است. [۷]

پیوندهای هیدروژنی قوی و ضعیف و نرمال خواص متفاوتی دارند که در جدول شماره ۱ آمده است. پیوندهای هیدروژنی از لحاظ قدرت به سه دسته طبقه‌بندی می‌شوند:

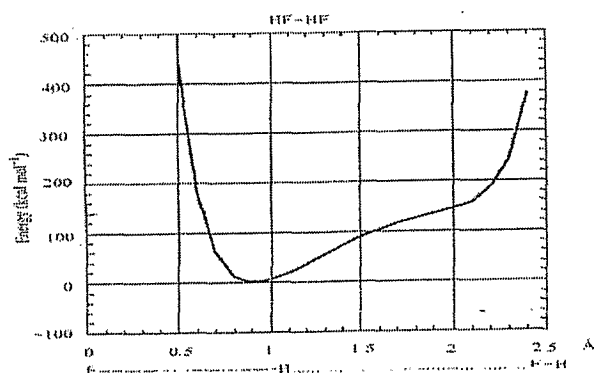
انرژی بالاتر از $10 \frac{kcal}{mol}$ به عنوان پیوند قوی - انرژی در حد $3 \frac{kcal}{mol}$ متوسط و انرژی کمتر از $3 \frac{kcal}{mol}$ به عنوان پیوند ضعیف معرفی می‌شود.



شکل ۱: پتانسیل پیوند هیدروژنی قوی بدست آمده توسط محاسبات $RHF/6-31 G^{**}$ که در آن فاصله $F \cdots H$ در حدود 3.00 \AA و اتم H در طول محور $F \cdots H \cdots F$ تغییر می‌کند.

جدول ۱: خصوصیات پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی

Properties	Very strong bonds	Normal Or weak bonds
Types of bond	$F-H \wedge F^-$ $O-H \wedge O^-$ $O(+)-H \wedge O$	$A-H \wedge B$, where A is a highly electronegative atom and B is any σ or π electron donor
Bond length	Narrow range $H \wedge B$ 1.2 to 1.5 Å $H \wedge B \approx A-H$	Broad range $H \wedge B$ 1.5 to 3.0 Å $H \wedge B > A-H$
Bond angle	Strongly directional $\langle A-H \wedge B \approx 180^\circ$	Weakly directional $\langle A-H \wedge B \approx 160 \pm 20^\circ$
Bond energy	$>10 \text{ kcal mol}^{-1}$	$<5 \text{ kcal mol}^{-1}$



شکل ۲: پتانسیل پیوند هیدروژنی قوی بدست آمده توسط محاسبات $RHF/6-31 G^{**}$ که در آن فاصله $F \wedge F$ در حدود 3.00 Å و اتم H در طول محور $F \wedge F$ تغییر می کند.

۱-۳- شواهد تجربی پیوندهای هیدروژنی

پیوند هیدروژنی نقش مهمی در سیستم های حیاتی بازی می کند. پیوند های هیدروژنی را می توان به طور آزمایشگاهی به وسیله روش های طیفسنجی و روش های غیر طیفسنجی مطالعه و بررسی کرد. [۸]

این پدیده‌ها به طور خلاصه به صورت زیر است:

الف) نقاط ذوب و جوش

ب) آنتالپی مخلوط شدن

ج) گشتاور دوقطبی مغناطیسی

د) ثابت یونیزه شدن اسیدها

هـ) کاهش حلالیت

ز) طیف سنجی ارتعاشی

خ) طیف سنجی NMR و ...

به دلیل استفاده زیاد از تکنیک طیف‌سنجی در اینجا ما نیز روش‌هایی مانند IR را بررسی

می‌کنیم.

۱-۳-۱- طیف سنجی مادون قرمز IR

به طور تاریخی طیف سنجی IR مهم‌ترین تکنیک طیف سنجی در شناخت پیوندها

هیدروژنی است زیرا حالت‌های ارتعاشی حساسیت زیادی به حضور پیوند هیدروژنی دارند.

حالت‌های ارتعاشی مهم در پیوند هیدروژنی در جدول ۲ آورده شده است. تغییر عمده‌ای

که در ضمن تشکیل پیوند هیدروژنی رخ می‌دهد به صورت ۱) کاهش فرکانس کششی (ν_s)

پیوند $A-H$ و ۲) افزایش فرکانس خمشی (ν_b) پیوند $A-H$ است و همچنین پهنای

پیوند و شدت فرکانس کششی (ν_s) زیاد می‌شود. (شکل ۳)

جدول ۲: ارتعاش‌های پیوند هیدروژنی $A-H \cdots B$

Region (cm^{-1})	Mode	Symbol	Description
3500~2500	$A-H \cdots B$	ν_s	$A-H$ stretch
1700~1000	$A-H \cdots B$	ν_b	$A-H$ in-plane bend
900~300	$A-H \cdots B$	ν_t	$A-H$ out-of-plane bend
250~100	$A-H \cdots B$	ν_σ	$H \cdots B$ stretch
Below 200	$A-H \cdots B$	ν_β, ν_γ	$H \cdots B$ in-plane and out-of-plane bend

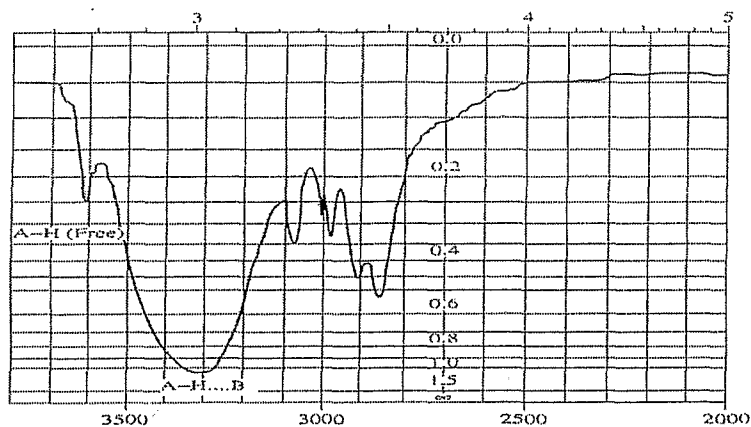


Figure 3 Typical IR spectrum of hydrogen bonded $A-H \cdots B$

۱-۳-۲- فرکانس کششی پیوند $A-H$

حرکت به سمت فرکانس‌های پایین‌تر در پیوند $A-H$ یک خصوصیت ابتدائی پیوند هیدروژنی محسوب می‌شود.

حرکت به سمت فرکانس پایین‌تر در نتیجه افزایش ناهماهنگی در پتانسیل کششی $A-H$ و جفت شدن ناهماهنگ ν_s, ν_b بوجود می‌آید. [۸]

۱-۳-۳- شدت فرکانس کششی پیوند $A-H$

افزایش نسبی در شدت فرکانس پیوند کششی $A-H$ خصلت دیگر پیوند هیدروژنی است. به عنوان مثال در پیوند هیدروژنی ضعیف تغییرات شدت حساس‌تر از تغییرات فرکانس است. [۹-۱۰] شدت با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی افزایش می‌یابد. شدت فرکانس پیوند کششی (ν_s) به بهترین شکل با تغییر در قطبیت پیوند $A-H$ و توزیع بار در اطراف پیوند هیدروژنی مربوط می‌شود. که این در تئوری پیوند هیدروژنی خیلی مهم است.

۱-۳-۴- پهنای فرکانس کششی پیوند $A-H$

پهنای فرکانس کششی پیوند $A-H$ سومین خصوصیت مهم در پیوند هیدروژنی است. بجز در مواردی که پیوند هیدروژنی توسط تکنیکهای مختلف مجزا می شود پهنای می تواند به قدرت پیوند هیدروژنی مربوط شود.

پهنای معمولاً در نصف بلندی طیف مربوط به پیوند که می تواند بالاتر از 1000cm^{-1} باشد اندازه گیری می شود. (در سیستم هایی که شامل یک پیوند یگانه است). [۱۱]

افزایش پهنای در پیوند $A-H$ به عوامل زیر مربوط می شود:

- ۱) جفت شدن U_s با U_b که پیوندهای متفاوت $U_s \pm U_b$ را می دهد.
- ۲) تغییرات در ناهمبستگی
- ۳) رزونانس فرمی U_s با فرکانس های فرعی یا ترکیبی.
- ۴) همپوشانی پیوندها مربوط به حضور چند پیوند هیدروژنی گوناگون. [۱۲ و ۸]

۱-۴- طیف سنجی NMR

تأثیر پیوند هیدروژنی روی سیگنال طیف NMR برای اولین بار برای رزونانس پروتون در اتانول مورد توجه بود. یک شیفت به میدان مغناطیسی بالاتر با افزایش دما یا رقیق کردن اتانول با تتراکلرید کربن مشاهده شد. [۱۳ و ۱۴]

این شیفت شیمیایی در رزونانس به شکست پیوند هیدروژنی در اتانول با حرارت یا رقیق کردن مربوط می شود. حرکت به میدان های بالاتر به دلیل پیوند هیدروژنی که توسط *Pople* [۱۵] ارائه شده، مربوط است با در نظر گرفتن تأثیر نسبی:

- ۱) جریانهای مغناطیسی غیر ایزوتوپی در B
- ۲) قطبی شدن پیوند $A-H$ توسط B

۱-۵- نقش مهم پیوند هیدروژنی در ساختارهای بیولوژیکی

اهمیت پیوندهای هیدروژنی در ساختارهای بیولوژیکی سالها قبل از مشخص شدن ساختار کریستالوگرافی پروتئین ها و اسیدهای نوکلئیک گزارش شده است. هر چند پیوند هیدروژنی یک

برهم‌کنش ضعیف است اما آنها مهم‌ترین نیروها برای مشخص کردن ساختار سه بعدی پروتئین‌ها می‌باشد.

پیچ خوردگی α و ورقه β دو پلی پپتید پیشنهاد شده است که توسط پیوند هیدروژنی بوجود می‌آید و پایدارترین شکل موجود در ساختار پروتئین‌هاست. در این ماکرو مولکول‌ها پیوند بین بخش‌های یکسان که به شکل خاص تا خورده‌اند بوجود می‌آید و در تشخیص نقش فیزیولوژی یا بیوشیمی آنها و ساختار دوتایی DNA مؤثر است.

۱-۶- طبیعت و خصوصیات پیوند هیدروژنی

هرچند مطالعات تجربی زیادی روی پیوندهای هیدروژنی برای سیستم‌های گوناگون انجام شده است اما هنوز مشکلات زیادی وجود دارد که از تفسیر درست نتایج جلوگیری می‌کند. بنابراین تصور می‌شود تئوری نقش مهمی در مطالعه پیوند هیدروژنی بازی می‌کند. یک تئوری موفق برای پیوند هیدروژنی قادر است اطلاعات کمی مفیدی و خصوصیات مهمی از پیوندهای هیدروژنی موجود در کمپلکس‌ها را فراهم کند. این خصوصیات عبارتند از:

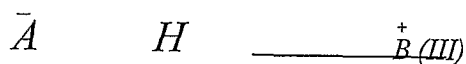
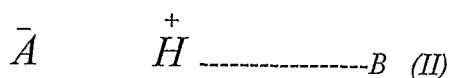
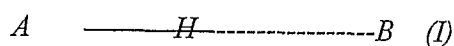
- ۱) تمایل به نفوذ شعاع‌های واندر والسی ضمن تشکیل پیوند هیدروژنی
- ۲) افزایش طول پیوند $A-H$
- ۳) کاهش فرکانس کششی پیوند $A-H$
- ۴) افزایش شدت و پهنای پیوند $A-H$
- ۵) افزایش قطبیت و گشتاور دوقطبی
- ۶) افزایش خصلت خطی در $A-H \dots B$ و ...

۱-۷- محاسبات تئوری

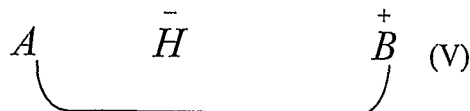
تا قبل از سال ۱۹۵۷ مطالعات تئوری پیوند هیدروژنی با مدل‌های کلاسیکی الکترواستاتیکی یا روش‌های تقریبی مکانیک کوانتومی انجام می‌شد که این اطلاعات توسط دست یا کامپیوترهای کوچک به دست می‌آمدند.

مدل‌های کلاسیکی اولین مدل‌های پیشنهاد شده برای پیوند هیدروژنی بودند اما محاسبات الکترواستاتیکی در توصیف کامل پیوند هیدروژنی ناموفق بود، زیرا در آن عوامل مؤثری مثل

قطبیت، غیرمستقر شدن الکترون‌ها، تبادل الکترون‌ها و ... را بین مولکول‌ها نادیده می‌گرفت. برای اینکه این رفتارها مورد توجه قرار گیرند مکانیک کوانتوم مورد نیاز است. *Danielsson* و *Coulson* [۱۶] سه ساختار کووالانسی را در محاسباتشان در نظر گرفتند و نتیجه گرفتند که هر چه طول پیوند هیدروژنی افزایش یابد خصلت کووالانسی کمتر می‌شود. [۱۷]



شکل ۴: ساختارهای واندروالسی *Danielsson's* و *Coulson*



شکل ۵: ساختارهای واندروالسی *Tsubomure*

تئوری اثبات کرد که پیوند هیدروژنی تا قبل از سال ۱۹۷۵ نتوانست درست توصیف شود. *Coulson* [۱۸] به طور خلاصه بیان کرد که سه عامل مهم و یک عامل کم اهمیت در توزیع انرژی کل پیوند هیدروژنی وجود دارد. که سه عامل عمده عبارتند از (۱) انرژی الکترواستاتیک (۲) انرژی غیرمستقر شدن (۳) انرژی دافعه که هر کدام سهم یکسان دارند و عامل کم ارزش انرژی مربوط به پخش است. سه سطح محاسباتی برای توصیف پیوند هیدروژنی می‌توان در نظر گرفت.

(۱) محاسبات اوربیتال مولکولی از اساس

این روش از تئوری میدان خود سازگار با اوربیتال‌های مولکولی تک الکترونی استفاده می‌کند. که اساس این روش، وردشی است که در آن از هیچ داده تجربی استفاده نمی‌شود.

(۲) روش نیمه تجربی

اساس این روش اصول مکانیک کوانتومی است که تا حدی از نتایج تجربی استفاده می‌شود.

(۳) میدان نیروی اولیه

اساس این روش مکانیک کلاسیکی نیوتن است که از مفاهیم مکانیک کوانتومی استفاده می‌کند. این روش نیز از داده‌های تجربی استفاده می‌کند.

فصل دوم

مروری بر مقالات