

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : پیوند هیدروژنی
۱-۱-۱	مقدمه
۱-۲-۱	تعریف پیوند هیدروژنی
۱-۳-۱	روش های مطالعه پیوند هیدروژنی
۱-۳-۱-۱	روش های ترمودینامیکی
۱-۳-۱-۲	روش های طیف سنجی
۱-۳-۱-۲-۱	طیف سنجی ارتعاشی
۱-۳-۱-۲-۲	طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای NMR
۱-۳-۱-۲-۳	طیف سنجی ماوراء بنفش
۱-۳-۱-۳	روش های محاسبات مکانیک کوانتوم
۱-۴-۱	طبقه بندی پیوند هیدروژنی
۱-۴-۱-۱	پیوند هیدروژنی بین ملکولی
۱-۴-۱-۲	پیوند هیدروژنی درون ملکولی
۱-۴-۱-۳	پیوندهای هیدروژنی کیلیتی (رزونانس یاری شده)
۱-۴-۱-۴	پیوندهای هیدروژنی مرسوم و غیر مرسوم
۱-۵-۱	ملاک های تجربی برای وجود پیوند هیدروژنی
	فصل دوم : شیمی محاسباتی
۱-۲-۱	مقدمه
۱-۲-۲	طبقه بندی روش های مختلف کوانتومی
۱-۲-۲-۱	روش های آغازین

عنوان

صفحه

- ۹-۲-۱-۱ روش هارتری - فاک ۹
- ۳-۲ انواع مجموعه های پایه ۱۰
- ۱-۳-۲ مجموعه پایه کمینه ۱۱
- ۲-۳-۲ مجموعه پایه شکافت ظرفیت ۱۱
- ۳-۳-۲ مجموعه پایه قطبشی ۱۱
- ۴-۳-۲ مجموعه پایه نفوذی ۱۲
- ۴-۲ روش های نیمه تجربی ۱۲
- ۵-۲ روش Mp_n ۱۳
- ۶-۲ نظریه تابعی چگالی (DFT) ۱۵
- ۷-۲ تئوری اتم ها در مولکول ها (AIM) ۱۸
- ۱-۷-۲ مقدمه ۱۸
- ۲-۷-۲ نمایش دانسیته الکترون ۱۸
- ۳-۷-۲ توپولوژی دانسیته الکترون ۲۰
- ۱-۳-۷-۲ میدان برگردارگرادبان ۲۱
- ۲-۳-۷-۲ نقاط بحرانی ۲۲
- ۴-۷-۲ اتم چیست ؟ ۲۳
- ۵-۷-۲ پیوند چیست ؟ ۲۴
- ۶-۷-۲ AIM و پیوند هیدروژنی ۲۶
- ۷-۷-۲ AIM و رزونانس ۲۶
- ۸-۲ نظریه اوربیتال های پیوندی طبیعی (NBO) ۲۷
- ۱-۸-۲ اوربیتال های طبیعی (NO) ۲۷

۲۷	۲-۸-۲ اوربیتال های اتمی طبیعی (NAO).....
۲۸	۳-۸-۲ اوربیتال های هیبریدی طبیعی (NHO).....
۲۸	۴-۸-۲ اوربیتال های پیوندی طبیعی (NBO).....
۲۹	۵-۸-۲ اوربیتال های مولکولی مستقر شده طبیعی (NMLO).....
۲۹	۶-۸-۲ محاسبه انرژی اختلال مرتبه دوم توسط NBO.....
۲۹	۷-۸-۲ اطلاعات حاصل از محاسبه NBO.....

فصل سوم : بحث و تشریح نتایج در فاز گاز

۳۱	۱-۳ مقدمه.....
۳۲	۲-۳ روش محاسبات.....
	۳-۳ بررسی ساختار مولکولی و صورت بندی های مختلف ترکیب ۳- آمینو - ۵ تیوکسو - پنت - ۲ - انال.....
۳۲	۱-۳-۳ گروه کتو- آمین - تیو (KAT).....
۳۴	۱-۳-۳-۱ بررسی صورت بندی های دارای پیوند هیدروژنی در گروه KAT.....
۴۲	۲-۳-۳-۱ بررسی صورت بندی های بدون پیوند هیدروژنی در گروه KAT.....
۴۲	۲-۳-۳ گروه انول - ایمین - تیو (EIT).....
۴۹	۱-۲-۳-۳ بررسی صورت بندی های دارای پیوند هیدروژنی در گروه EIT.....
۵۶	۲-۲-۳-۳ بررسی صورت بندی های فاقد پیوند هیدروژنی در گروه EIT.....
۵۷	۳-۳-۳ گروه کتو - ایمین - تیو (KIT).....
۶۲	۱-۳-۳-۳ صورت بندی های دارای پیوند هیدروژنی در گروه KIT.....
۶۶	۴-۳ تجزیه و تحلیل AIM.....
۶۶	۱-۴-۳ گروه کتو - آمین - تیو.....

۶۷ EIT های بندى در صورت بندى هاى ۱-۱-۴-۳ و رزونانس در صورت بندى هاى EIT
۶۸ ۲-۴-۳ گروه انول - ايمین - تيو
۷۰ EIT های بندى در صورت بندى هاى ۱-۲-۴-۳ و رزونانس در صورت بندى هاى EIT
۷۱ ۳-۴-۳ گروه کتو - ايمین - تيو
۷۱ ۱-۳-۴-۳ و رزونانس در صورت بندى هاى KIT
۷۲ ۵-۳ تجزيه و تحليل NBO
۷۲ ۱-۵-۳ گروه KAT
۷۵ EIT گروه ۲-۵-۳
۷۹ KIT گروه ۳-۵-۳

فصل چهارم : بحث و تشریح نتایج در فاز محلول

۸۱ ۱-۴ مقدمه
۸۱ ۲-۴ بررسی پايدارى صورت بندى هاى ۳-آمینو-۵-تیوکسو - پنت ۲-انال در فاز محلول
۸۲ ۱-۲-۴ گروه کتو - آمین - تيو
۸۲ ۱-۱-۲-۴ بررسی صورت بندى هاى KAT در حلال آب
۸۵ ۲-۱-۲-۴ بررسی صورت بندى هاى KAT در حلال تتراکلریدکربن
۸۸ ۲-۲-۴ گروه انول - ايمین - تيو
۸۸ ۱-۲-۲-۴ بررسی صورت بندى هاى EIT در حلال آب
۹۲ ۲-۲-۲-۴ بررسی صورت بندى هاى EIT در حلال تتراکلریدکربن
۹۶ ۳-۲-۴ گروه کتو - ايمین - تيو
۹۶ ۱-۳-۲-۴ بررسی صورت بندى هاى KIT در حلال آب
۹۸ ۲-۳-۲-۴ بررسی صورت بندى هاى KIT در حلال تتراکلریدکربن

عنوان

صفحه

۳-۴ تجزیه و تحلیل AIM	۹۹
۱-۳-۴ گروه کتو - آمین - تیو	۹۹
۱-۱-۳-۴ بررسی گروه KAT در حلال آب	۹۹
۲-۱-۳-۴ بررسی گروه KAT در حلال تتراکلریدکربن	۱۰۱
۲-۳-۴ گروه انول - ایمین - تیو	۱۰۳
۱-۲-۳-۴ بررسی گروه EIT در حلال آب	۱۰۳
۲-۲-۳-۴ بررسی گروه EIT در حلال تتراکلریدکربن	۱۰۵
۳-۳-۴ گروه کتو - ایمین - تیو	۱۰۷
۱-۳-۳-۴ بررسی گروه KIT در حلال آب	۱۰۷
۲-۳-۳-۴ بررسی گروه KIT در حلال تتراکلریدکربن	۱۰۸
۴-۴ تجزیه و تحلیل NBO	۱۱۰
۱-۴-۴ گروه کتو - آمین - تیو	۱۱۰
۱-۱-۴-۴ بررسی گروه KAT در حلال آب	۱۱۰
۲-۱-۴-۴ بررسی گروه KAT در حلال تتراکلریدکربن	۱۱۲
۲-۴-۴ گروه انول - ایمین - تیو	۱۱۳
۱-۲-۴-۴ بررسی گروه EIT در حلال آب	۱۱۳
۲-۲-۴-۴ بررسی گروه EIT در حلال تتراکلریدکربن	۱۱۵
۳-۴-۴ گروه کتو - ایمین - تیو	۱۱۷
۱-۳-۴-۴ بررسی گروه KIT در حلال آب	۱۱۷
۲-۳-۴-۴ بررسی گروه KIT در حال تتراکلریدکربن	۱۱۸
۵-۴ محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی و ثابت سرعت برای یک واکنش انتقال پروتون	۱۲۰

عنوان

صفحه

۱۲۰ ۴-۵-۱ روش انجام محاسبات
۱۲۱ ۴-۵-۲ نتایج محاسبات
۲۰۰ فهرست اختصارات
۲۰۱ مراجع

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۵	شکل (۱-۱) برخی از مولکول ها شامل پیوند هیدروژنی درون مولکولی
۷	شکل (۲-۱) مثال هایی از پیوندهای هیدروژنی درون مولکول و بین مولکولی نامرسوم
۱۹	شکل (۱-۲) طرح برجسته ای از دانسیته در صفحه مولکول SCl_2
۱۹	شکل (۲-۲) طرح برجسته ای از دانسیته در صفحه مولکول CO
۲۰	شکل (۳-۲) نقشه خطوط تراز از دانسیته در صفحه مولکول SCl_2
۲۰	شکل (۴-۲) نقشه خطوط تراز از دانسیته در صفحه مولکول CO
۲۱	شکل (۵-۲) میدان بردارگرادیان دانسیته الکترون در صفحه مولکول اتیلن
۲۴	شکل (۶-۲) انواع مسیرهای گرادیان برای مولکول اتیلن
۲۴	شکل (۷-۲) نمایش سه بعدی از اتم گوگرد در مولکول SCl_2
۲۵	شکل (۸-۲) گراف های مولکولی برای برخی از مولکول ها
۳۱	شکل (۱-۳) تعادلات تاتومری در ۳ آمینو - ۵ - تیوکسو - پنت - ۲ - انال
۳۶	شکل (۲-۳) صورت بندی های کتو - آمین - تیو
۴۰	شکل (۳-۳) چرخه جهت محاسبه انرژی پیوند هیدروژنی $N-H...O$ در صورت بندی $KAT-1$
۴۰	شکل (۴-۳) چرخه جهت محاسبه انرژی پیوند هیدروژنی $N-H...S$ در صورت بندی $KAT-1$
۴۱	شکل (۵-۳) چرخه ترمودینامیکی جهت محاسبه انرژی پیوند $N-H...O$ در $KAT-3$
۴۱	شکل (۶-۳) چرخه ترمودینامیکی جهت محاسبه انرژی پیوند $N-H...S$ در $KAT-2$
۴۵	شکل (۷-۳) صورت بندی های انول - ایمین - تیو
۵۱	شکل (۸-۳) چرخه ترمودینامیکی جهت محاسبه انرژی $O-H...N$ در $EIT-3$
۵۱	شکل (۹-۳) چرخه ترمودینامیکی جهت محاسبه انرژی $O-H...N$ در $EIT-7$
۵۳	شکل (۱۰-۳) چرخه جهت محاسبه انرژی $N-H...O$ در $EIT-2$

عنوان

صفحه

- شکل (۱۱-۳) چرخه جهت محاسبه انرژی N-H...O در ۶ - EIT ۵۳
- شکل (۱۲-۳) چرخه جهت محاسبه انرژی N-H...S در ۳ - EIT ۵۵
- شکل (۱۳-۳) چرخه جهت محاسبه انرژی N-H...S در ۱ - EIT ۵۵
- شکل (۱۴-۳) چرخه جهت محاسبه انرژی N-H...S در ۹ - EIT ۵۶
- شکل (۱۵-۳) صورت بندی های کتو - ایمن - تیو ۶۰
- شکل (۱۶-۳) چرخه جهت محاسبه انرژی N-H...O در ۲ - KIT ۶۴
- شکل (۱۷-۳) چرخه جهت محاسبه انرژی N-H...O در ۶ - KIT ۶۴
- شکل (۱۸-۳) چرخه جهت محاسبه انرژی N-H...S در ۱ - KIT ۶۵
- شکل (۱۹-۳) چرخه جهت محاسبه انرژی N-H...S در ۳ - KIT ۶۵
- شکل (۱-۴) واکنش انتقال پروتون ۱۲۰
- شکل (۲-۴) ساختار بهینه شده واکنشگر ، حالت گذار، محصول ۱۲۲
- شکل (۳-۴) نمودار تغییرات انرژی بر حسب مختصات واکنش ۱۲۳

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴	جدول (۱-۱) انرژی پایداری تصحیح شده برای دیمر آب در سطوح مختلف تئوری
۲۳	جدول (۱-۲) خلاصه ۴ نوع نقطه بحرانی
۱۲۵	جدول (۱-۳) انرژی های نسبی برای صورت بندی های ۳-آمینو-۵-تیوکیو-پنت ۲-انال در سطح B3LYP با تابع پایه G ++ ۳۱۱ - ۶
۱۲۸	جدول (۲-۳) انرژی های نسبی برای صورت بندی های ۳-آمینو ۵-تیوکسو پنت ۲-انال در سطح MP2 با تابع پایه G ++ ۳۱۱ - ۶
۱۳۱	جدول (۳-۳) پارامتر های ساختاری بهینه شده (طول پیوند) برای صورت بندی های KAT در سطح B3LYP
۱۳۱	جدول (۴-۳) پارامتر های ساختاری بهینه شده (طول پیوند) برای صورت بندی های KAT در سطح MP2
۱۳۲	جدول (۵-۳) پارامتر های ساختاری بهینه شده (طول پیوند) برای صورت بندی های EIT در سطح B3LYP
۱۳۴	جدول (۶-۳) پارامتر های ساختاری بهینه شده (طول پیوند) برای صورت بندی های EIT در سطح MP2
۱۳۶	جدول (۷-۳) پارامتر های ساختاری بهینه شده (طول پیوند) برای صورت بندی های KIT در سطح B3LYP
۱۳۷	جدول (۸-۳) پارامتر های ساختاری بهینه شده (طول پیوند) برای صورت بندی های KIT در سطح MP2
۱۳۸	جدول (۹-۳) پارامتر های توپولوژیکی $(\rho, \nabla^2 \rho)$ برای صورت بندی های KAT
۱۳۹	جدول (۱۰-۳) مقادیر الیپتیسیته \mathcal{E} برای پیوندهای موجود در صورت بندی های KAT
۱۴۰	جدول (۱۱-۳) پارامتر های توپولوژیکی $(\rho, \nabla^2 \rho)$ برای صورت بندی های EIT
۱۴۴	جدول (۱۲-۳) مقادیر الیپتیسیته \mathcal{E} برای پیوندهای موجود در صورت بندی های EIT

عنوان

صفحه

- جدول (۳-۱۳) پارامترهای توپولوژیکی $(\rho, \nabla^2 \rho)$ برای صورت بندی های KIT ۱۴۶
- جدول (۳-۱۴) مقادیر الیتپسیتی ϵ برای پیوندهای موجود در صورت بندی های KIT ۱۴۸
- جدول (۳-۱۵) عدد اشغال و انرژی برای برخی از اوربیتال ها در صورت بندی های KAT ۱۴۹
- جدول (۳-۱۶) انرژی های اختلال مرتبه دوم $(E^{(2)})$ برای برخی برهمکنش های مهم اوربیتالی در صورت بندی های KAT ۱۵۰
- جدول (۳-۱۷) عدد اشغال و انرژی برای برخی از اوربیتال ها در صورت بندی های EIT ۱۵۱
- جدول (۳-۱۸) انرژی های اختلال مرتبه دوم $(E^{(2)})$ برای برخی برهمکنش های مهم اوربیتالی در صورت بندی های EIT ۱۵۵
- جدول (۳-۱۹) عدد اشغال و انرژی برای برخی از اوربیتال ها در صورت بندی های KIT ۱۵۷
- جدول (۳-۲۰) انرژی های اختلال مرتبه دوم $(E^{(2)})$ برای برخی برهمکنش های مهم اوربیتالی در صورت بندی های KIT ۱۵۹
- جدول (۴-۱) انرژی های نسبی برای صورت بندی های ۳-آمینو -۵-تیوکسو - پنت - ۲-انال در فاز آب .. ۱۶۰
- جدول (۴-۲) انرژی های نسبی برای صورت بندی های ۳-آمینو -۵-تیوکسو - پنت - ۲-انال در فاز تتراکلریدکربن ۱۶۲
- جدول (۴-۳) پارامترهای ساختاری بهینه شده (طول پیوند) برای صورت بندی های KAT در فاز آب ۱۶۴
- جدول (۴-۴) پارامترهای ساختاری بهینه شده (طول پیوند) برای صورت بندی های KAT در فاز تتراکلریدکربن ۱۶۴
- جدول (۴-۵) پارامترهای ساختاری بهینه شده (طول پیوند) برای صورت بندی های EIT در فاز آب ۱۶۵
- جدول (۴-۶) پارامترهای ساختاری بهینه شده (طول پیوند) برای صورت بندی های EIT در فاز تتراکلریدکربن ۱۶۶
- جدول (۴-۷) پارامترهای ساختاری بهینه شده (طول پیوند) برای صورت بندی های KIT در فاز آب ۱۶۸

جدول (۴-۸) پارامترهای ساختاری بهینه شده (طول پیوند) برای صورت بندی های KIT در فاز	
تتراکلریدکربن	۱۶۸
جدول (۴-۹) پارامترهای توپولوژیکی $(\nabla^2 \rho, \rho)$ برای صورت بندی های KAT در فاز آب	۱۶۹
جدول (۴-۱۰) پارامترهای توپولوژیکی $(\nabla^2 \rho, \rho)$ برای صورت بندی های KAT در فاز تتراکلریدکربن	۱۷۰
جدول (۴-۱۱) مقادیر \mathcal{E} برای پیوندهای موجود در صورت بندی های KAT در فاز آب	۱۷۱
جدول (۴-۱۲) مقادیر \mathcal{E} برای پیوندهای موجود در صورت بندی های KAT در فاز تتراکلریدکربن	۱۷۱
جدول (۴-۱۳) پارامترهای توپولوژیکی $(\nabla^2 \rho, \rho)$ برای صورت سری های EIT در فاز آب	۱۷۲
جدول (۴-۱۴) پارامترهای توپولوژیکی $(\nabla^2 \rho, \rho)$ برای صورت بندی های EIT در فاز تتراکلریدکربن	۱۷۵
جدول (۴-۱۵) مقادیر \mathcal{E} برای برخی پیوندها در صورت بندی های EIT در فاز آب	۱۷۸
جدول (۴-۱۶) مقادیر \mathcal{E} برای برخی پیوندها در صورت بندی های EIT در فاز تتراکلریدکربن	۱۸۰
جدول (۴-۱۷) پارامترهای توپولوژیکی $(\nabla^2 \rho, \rho)$ برای صورت بندی های KIT در فاز آب	۱۸۲
جدول (۴-۱۸) پارامترهای توپولوژیکی $(\nabla^2 \rho, \rho)$ برای صورت بندی های KIT در فاز تتراکلریدکربن	۱۸۳
جدول (۴-۱۹) مقادیر \mathcal{E} برای برخی پیوندها در صورت بندی های KIT در فاز آب	۱۸۴
جدول (۴-۲۰) مقادیر \mathcal{E} برای برخی پیوندها در صورت بندی های KIT در فاز تتراکلریدکربن	۱۸۴
جدول (۴-۲۱) عدد اشغال و انرژی برای برخی از اوربیتال ها در صورت بندی های KAT در فاز آب	۱۸۵
جدول (۴-۲۲) عدد اشغال و انرژی برای برخی از اوربیتال ها در صورت بندی های KAT در فاز	
تتراکلریدکربن	۱۸۵
جدول (۴-۲۳) انرژی اختلال مرتبه دوم $(E^{(2)})$ برای برخی بر همکنش های مهم اوربیتالی در صورت بندی	
های KAT در فاز آب	۱۸۶
جدول (۴-۲۴) انرژی های اختلال مرتبه دوم $(E^{(2)})$ برای برخی بر همکنش های مهم اوربیتالی در صورت	
بندی های KAT در فاز تتراکلریدکربن	۱۸۶

- جدول (۴-۲۵) عدد اشغال و انرژی برای برخی از اوربیتال ها در صورت بندهای EIT در فاز آب ۱۸۷
- جدول (۴-۲۶) عدد اشغال و انرژی برای برخی از اوربیتال ها در صورت بندهای EIT در فاز تتراکلرید کربن ۱۹۰
- جدول (۴-۲۷) انرژی های اختلال مرتبه دوم ($E^{(2)}$) برای برخی بر همکنش های مهم اوربیتالی در صورت بندی های EIT در فاز آب ۱۹۳
- جدول (۴-۲۸) انرژی های اختلال مرتبه دوم ($E^{(2)}$) برای برخی بر همکنش های مهم اوربیتالی در صورت بندی های EIT در فاز تتراکلرید کربن ۱۹۵
- جدول (۴-۲۹) عدد اشغال و انرژی برای برخی از اوربیتال ها در صورت بندی های KIT در فاز آب ۱۹۷
- جدول (۴-۳۰) عدد اشغال و انرژی برای برخی از اوربیتال ها در صورت بندی های KIT در فاز تتراکلرید کربن ۱۹۸
- جدول (۴-۳۱) انرژی های اختلال مرتبه دوم ($E^{(2)}$) برای برخی بر همکنش های مهم اوربیتالی در صورت بندی های KIT در فاز آب ۱۹۹
- جدول (۴-۳۲) انرژی های اختلال مرتبه دوم ($E^{(2)}$) برای برخی بر همکنش های مهم اوربیتالی در صورت بندی های KIT در فاز تتراکلرید کربن ۱۹۹
- جدول (۴-۳۳) پارامترهای ترمودینامیکی و انرژی با تصحیح انرژی ارتعاشی نقطه صفر برای واکنشگر ، محصول و حالت گذار در واکنش انتقال پروتون ۱۲۱
- جدول (۴-۳۴) پارامترهای ساختاری بهینه شده برای واکنشگر ، محصول و حالت گذار در واکنش انتقال پروتون ۱۲۱

فصل اول

پیوند هیدروژنی

۱-۱ مقدمه

پیوند هیدروژنی به طور گسترده در فیزیک، شیمی و بیولوژی مطالعه شده است و اهمیت آن در زمینه‌های مختلفی از زندگی آشکار شده است [۱]. عبارت «پیوند هیدروژنی»^۱ شامل طیف گسترده‌ای از برهمکنش‌ها است که در فاز گاز، مایع و جامد یافت می‌شود. به منظور تحقیق در مورد این برهمکنش‌ها، چندین روش تئوری و تجربی استفاده شده است [۴-۱].

پیوند هیدروژنی جاذبه قوی‌تری از نیروهای واندروالسی بین مولکول‌های غیر قطبی است. انرژی برهمکنش‌های هیدروژنی حدواسط برهمکنش‌های واندروالسی و پیوندهای کووالانسی می‌باشد. در نهایت می‌توان گفت که پیوند هیدروژنی دارای ماهیت الکتروستاتیکی است [۳ و ۲].

۱-۲ تعریف پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی یک برهمکنش غیرکووالانسی بین یک پروتون دهنده^۲، X-H و یک پروتون پذیرنده^۳ Y، می‌باشد، که به صورت X-H...Y نشان داده می‌شود. بر طبق تعریف مرسوم، اتم هیدروژن به اتم‌های الکترونگاتیو مثل O، N، F و S متصل می‌شود و Y نیز یک ناحیه الکترونگاتیو یا ناحیه‌ای با الکترون اضافی است [۶-۱]. اتم الکترونگاتیو X، الکترون‌ها را از سوی ابر الکترونی اتم هیدروژن جذب می‌کند و در نتیجه هیدروژن که بطور جزئی مثبت می‌ماند، زوج الکترون آزاد Y را جذب می‌کند.

شدت برهمکنش‌های هیدروژنی قوی در محدوده $40-15 \frac{kcal}{mol}$ قرار می‌گیرد [۴-۱]. برای پیوندهای

هیدروژنی متوسط و ضعیف شدت پیوند هیدروژنی به ترتیب از $15-4 \frac{kcal}{mol}$ به $4-1 \frac{kcal}{mol}$ تغییر می‌کند.

^۱Hydrogen bonding

^۲Proton donor

^۳Proton acceptor

۳-۱ روش‌های مطالعه پیوند هیدروژنی

چندین روش برای مطالعه پیوند هیدروژنی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش‌های زیر

اشاره کرد.

۱- روش‌های ترمودینامیکی

۲- روش‌های طیف‌سنجی

۳- روش‌های محاسبات مکانیک کوانتوم

۱-۳-۱ روش‌های ترمودینامیکی

در این روش قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از اندازه‌گیری آنتالپی و انرژی تفکیک پیوند مورد

بررسی قرار می‌گیرد [۷].

۱-۳-۲ روش‌های طیف‌سنجی

برای مطالعه پیوند هیدروژنی از روش‌های طیف‌سنجی مختلفی از جمله طیف‌سنجی ارتعاشی،

رزونانس مغناطیسی هسته^۱ و فوق بنفش استفاده می‌شود.

۱-۳-۱-۲ طیف‌سنجی ارتعاشی

طیف‌های ارتعاشی به صورت طیف‌های زیر قرمز و رامان مشاهده می‌شوند. طیف‌های زیر قرمز به

جهش بین دو تراز ارتعاشی مولکول مربوط می‌باشد و معمولاً به صورت جذب در ناحیه زیر قرمز مشاهده

می‌گردد. در صورتی که طیف‌های رامان مربوط به قطبش پذیری الکترونی مولکول است.

بهترین روش برای مطالعه پیوند هیدروژنی، طیف‌سنجی IR است. به طور کلی طیف‌سنجی زیر قرمز

با شیوه‌های ارتعاشی مولکول سروکار دارد و از آنجایی که بعضی از شیوه‌های ارتعاشی به حرکت پروتون

وابسته‌اند، بنابراین به دلیل حساسیت شیوه‌های ارتعاشی به پیوند هیدروژنی این روش در مطالعه پیوند

هیدروژنی از اهمیت خاصی برخوردار است [۸].

^۱Nuclear magnetic resonance

به علت اینکه نوسان پروتون تغییر کوچکی در قطبش پذیری مولکول ایجاد می کند، بنابراین طیف سنجی رامان نسبت به تشکیل پیوند هیدروژنی از حساسیت کمتری برخوردار است.

۱-۳-۲-۲ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای NMR

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای بعد از طیف سنجی زیر قرمز، مهم ترین روش طیف سنجی برای یک شیمییدان می باشد. مقالات متعددی درباره روش و کاربرد طیف سنجی NMR در بررسی پیوند هیدروژنی منتشر شده است [۹-۱۱].

رزونانس مغناطیسی هسته اطلاعاتی را در مورد هر نوع هیدروژن موجود در مولکول در اختیار ما می - گذارد. اهمیت روش پروتون NMR از آنجا روشن می شود که در یک مولکول همه پروتون ها در یک فرکانس رزونانس نمی کنند؛ هر پروتون بسته به چگالی الکترونی اطراف آن از طرف میدان مغناطیسی اعمال شده محافظت می شود. هر چقدر که چگالی الکترونی اطراف یک هسته بیشتر باشد، میدان تولید شده توسط الکترون ها بیشتر خواهد بود و بنابراین آن هسته در میدانهای قوی تر (جابجایی شیمیایی پایین تر) ظاهر می شود. از آنجایی که پروتونی که در پیوند هیدروژنی شرکت می کند، متصل به یک اتم الکترون گاتیو است بنابراین چگالی بار اطراف آن کاهش می یابد و به سمت میدان های مغناطیسی پایین تر (جابجایی شیمیایی بالاتر) پیش می رود. هر چه پیوند هیدروژنی قوی تری داشته باشیم، پروتون مد نظر در میدان های ضعیف تر ظاهر می شود.

۱-۳-۲-۳ طیف سنجی ماوراء بنفش

پیوندهای هیدروژنی اصولاً روی انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ تأثیر می گذارند. در بسیاری از ترکیبات که انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ از خود نشان می دهند، حالت پایه مولکول نسبتاً غیر قطبی و حالت برانگیخته اغلب اوقات قطبی تر از حالت پایه می باشد. در نتیجه در اثر تشکیل پیوند هیدروژنی، حالت برانگیخته به مراتب بیشتر از حالت پایه پایدار می شود و انتقالات به سمت طول موج بلند تر یا انرژی کم - تر جابجا می شود.

در ترکیباتی که انتقالات $\pi^* \rightarrow n$ از خود نشان می‌دهند، از آنجایی که حالت پایه قطبی‌تر از حالت بر-انگیخته است، توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی با جفت الکترونها غیرپیوندی در حالت پایه مولکول بیش از آن چیزی است که در حالت برانگیخته اتفاق می‌افتد. در نتیجه هر چقدر پیوند هیدروژنی قوی‌تر باشد، ماکزیمم جذب (λ_{max}) به سمت طول موج کوتاه‌تر (انرژی بیشتر) جابجا می‌شود [۱۲].

۳-۳-۱ روش‌های محاسبات مکانیک کوانتوم

روش‌های کوانتومی مختلفی برای تجزیه و تحلیل برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی استفاده شده است. محققین برای مطالعه پیوند هیدروژنی از روش‌های مختلفی مثل سری آغازین و نظریه تابعی چگال استفاده نموده‌اند. به عنوان مثال روش‌های مختلفی برای پیشگویی ساختار و انرژی برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی در آب استفاده شده است [۲۶-۱۳ و ۴-۱].

شدت پیوند هیدروژن در دایمر آب، در سطوح محاسباتی مختلف در جدول (۱-۱) نشان داده شده است.

روش‌ها			
تابع پایه	HF	MP2	DFT(B3LYP)
6-31G*	۴/۷۵	۴/۱۲	۴/۷۵
6-31G**	۴/۵۶	۴/۶۹	۵/۱
6-31+G**	۴/۴۴	۴/۸۱	۵/۲۴
6-31++G**	۴/۴۲	۴/۷۹	۵/۲۲
6-311++G**	۴/۲۷	۴/۴۸	۵/۵۷

جدول ۱-۱: انرژی پایداری تصحیح شده $\left(\frac{kcal}{mol}\right)$ برای دایمر آب محاسبه شده در سطوح مختلف تئوری [۲۷].

۴-۱ طبقه بندی پیوند هیدروژنی

۱- پیوند هیدروژنی بین مولکولی

۲- پیوند هیدروژنی درون مولکولی

۳- پیوند هیدروژنی کیلیتی

۴- پیوند هیدروژنی مرسوم^۱ و غیر مرسوم^۲

^۱conventional
^۲unconventional

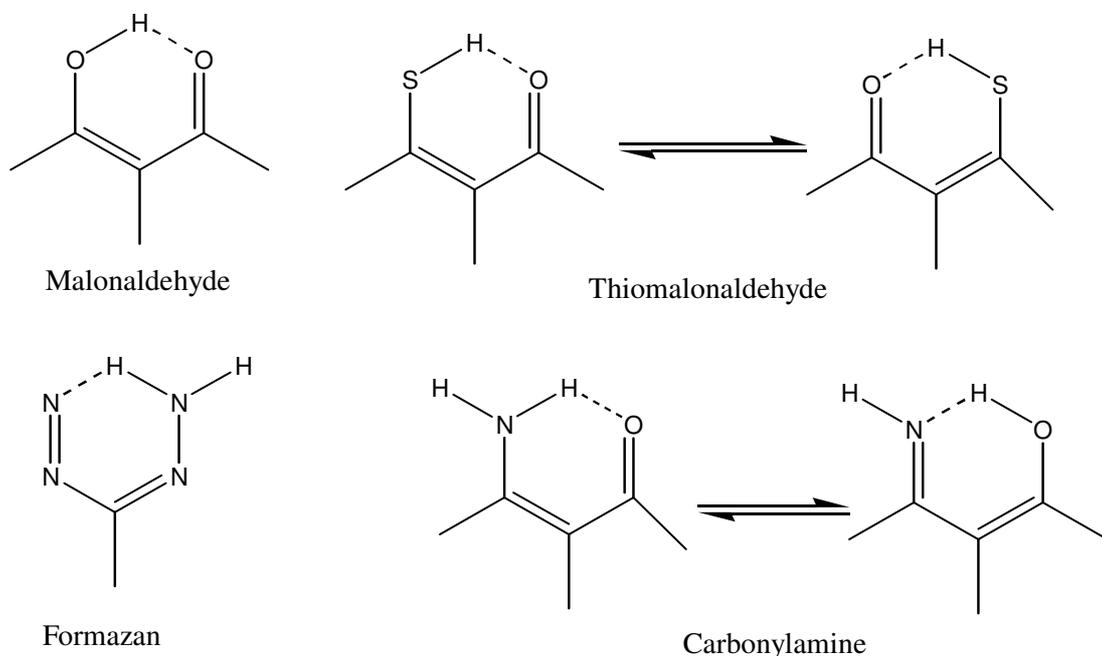
۱-۴-۱ پیوند هیدروژنی بین مولکولی

اگر دهنده و پذیرنده هیدروژن متعلق به دو مولکول مجزا باشند، پیوند هیدروژنی از نوع بین مولکولی است. واضح است که پیوند هیدروژنی بین مولکولی عموماً یک پیوند خطی یا نزدیک به خطی است. اثر نوعی ناشی از پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی، افزایش نقاط جوش الکلها نسبت به ترکیبات دیگری که وزن مولکولی مشابهی دارند، می‌باشد. شدت بالای پیوند هیدروژنی بین مولکولی شامل گروه OH نسبت به آنهایی که شامل گروه SH هستند، مسئولی برای نقطه جوش بالای آب نسبت به هیدروژن سولفید است.

۲-۴-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی

پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نوعی از پیوندهای هیدروژنی است که دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژن هر دو متعلق به یک مولکول هستند. واضح است که پیوند هیدروژنی درون مولکولی لزوماً یک پیوند خمیده است.

در شکل ۱-۱ برخی از مولکولها با پیوند هیدروژنی درون مولکولی نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ برخی از مولکولها شامل پیوند هیدروژنی درون مولکولی [۲۸].

۱-۴-۳ پیوندهای هیدروژنی کیفیت^۱ (رزونانس یاری شده^۲)

این نوع از پیوندهای هیدروژنی به طور سیستماتیک توسط جیلی^۳ و همکارانش تجزیه و تحلیل شده است [۲۹]. بر طبق نظریه جیلی الکترونهای π غیر مستقر، مسئول تغییر در هندسه اسکلتی هستند که فضای بین پروتون دهنده و پروتون پذیرنده را تشکیل می دهد.

به عنوان مثال مالونالدئید (β - هیدروکسی پروپنال) کوچکترین مولکولی است که یک پیوند هیدروژنی قوی را تشکیل می دهد. در این ترکیب دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژنی، از طریق یک چهارچوب مزدوج به هم متصل می شوند که در نتیجه آن، جریان باری از سمت هیدروژن به سمت اتم اکسیژن به وجود می آید به گونه ای که شدت پیوند هیدروژنی افزوده می شود.

۱-۴-۴ پیوندهای هیدروژنی مرسوم و غیر مرسوم

از یک دیدگاه دیگر می توان پیوندهای هیدروژنی را به دودسته پیوندهای هیدروژنی کلاسیکی (مرسوم) و پیوندهای هیدروژنی غیر مرسوم تقسیم کرد [۳۰]. برچسب غیر مرسوم یا نامناسب از طبیعت گروه های دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژنی که متفاوت از پل های هیدروژنی کلاسیکی هستند ناشی می شود. مثال هایی از این نوع پیوندها در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.

بر این اساس چند دسته از پل های هیدروژنی نامرسوم از هم متمایز می شوند:

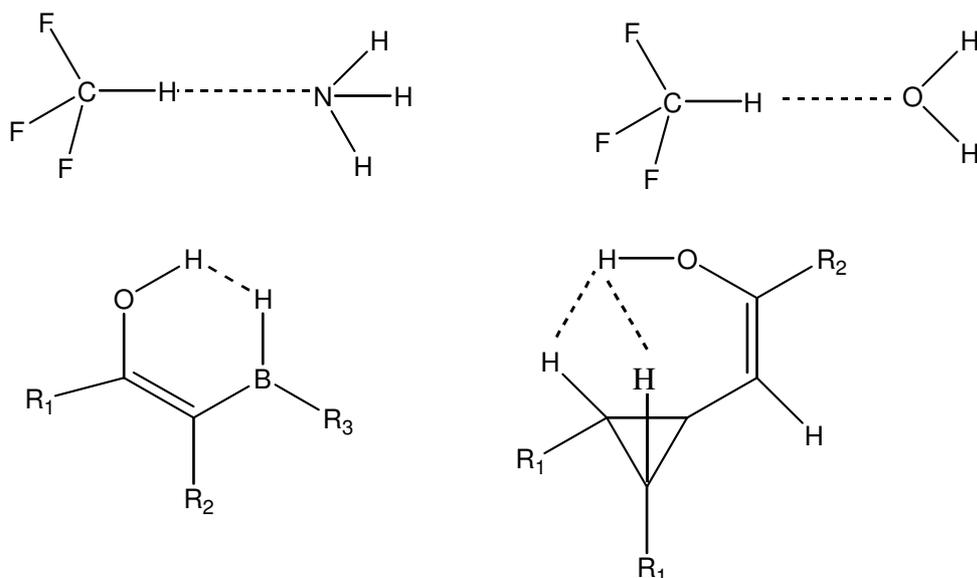
آنهایی که شامل دهنده نامرسوم هستند (مثل گروه C-H) [۳۱-۳۳]، آنهایی که شامل پذیرنده نامرسوم هستند مثل اتم کربن یا سیستم π [۳۴-۳۶]، آنهایی که هم دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژنی نامرسوم هستند [۳۷-۳۹]، پیوندهای دی هیدروژن^۴ دسته دیگری از پل های هیدروژنی نامرسوم هستند که بین یک گروه $X-H$ (پروتیک) و یک گروه $H-Y$ تشکیل می شود؛ برهمکنش بین دو اتم هیدروژن اتفاق می افتد، یکی از آنها الکترونها را جذب می کند و دیگری الکترونها را فراهم می کند [۴۰-۴۳].

^۱Chelating

^۲Resonance Assisted Hydrogen Bond

^۳Gilli

^۴Dihydrogen bonds



شکل ۱-۲ مثال‌های از پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی نامرسوم [۳۰].

۵-۱ ملاک‌های تجربی برای وجود پیوند هیدروژنی

از مشاهده نکات تجربی، وجود پل‌های هیدروژنی می‌تواند به آسانی درک شود. برخی از معیارها برای

وجود پیوند هیدروژنی عبارتند از:

۱- طول پیوند X-H از طول معمول پیوندهای X-H بلند تر می‌شود. در مقابل فواصل $X \cdots Y$ و $H \cdots Y$ از مجموع شعاع‌های واندروالسی اتم‌های X، Y و H کوتاه تر می‌شود.

۲- زاویه $X - H \cdots Y$ تقریباً در محدوده ۱۵۰-۱۴۰ است، برای حلقه‌های ۳ تایی و برای حلقه‌های ۵ تایی در محدوده ۱۳۰-۱۱۵ است.

۳- در حضور پل‌های هیدروژنی مرسوم فرکانس ارتعاش کششی X-H در مقایسه با فرکانس X-H در ترکیب آزاد به سمت فرکانس‌های پایین تر جابجا می‌شود (جابجایی قرمز)^۱. ماهیت این تغییر به طور صریح به شدت پیوند هیدروژنی مربوط می‌شود. در مقابل در حضور پیوند هیدروژنی غیر مرسوم، کوتاهی طول پیوند X-H و افزایش فرکانس ارتعاشی مشاهده شده است.

^۱Red shift