

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

ارائه شده جهت دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی شیمی محض گرایش معدنی

تهیه و شناسایی ساختار بلوری و مولکولی کمپلکس‌های حاوی لیگاندهای انتقال پروتون جدید

متشکل از ۴-هیدروکسی پیریدین-۲،۶-دی کربوکسیلیک اسید و پیریدین-۲،۶-دی

کربوکسیلیک اسید به همراه لیگاندهای کمکی ۴-آمینو دی متیل پیریدین، ۲-آمینو-۴-متیل

پیریدین و ۲-آمینو-۴،۶-دی متیل پیریمیدین با برخی از یون‌های فلزی واسطه ردیف اول

جدول تناوبی

اساتید راهنما:

دکتر حسین اشتیاق حسینی

دکتر مسعود میرزائی

نگارنده:

مهدی سعیدی

بهمن ماه ۱۳۹۱



دفتر مدیریت تحصیلات تکمیلی

* فرم ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد *

تاریخ:
شماره:

نام و نام خانوادگی دانشجو: مهدی سعیدی تاریخ شروع تحصیل: مهر ماه ۱۳۸۹ تعداد واحد جبرانی:
 رشته و گرایش تحصیل: شیمی معدنی تاریخ دفاع: ۹۱/۱۱/۱۱ نام و نام خانوادگی استاد راهنما: دکتر اشتیاق حسینی - دکتر میرزایی
 عنوان پایان نامه: تهیه و شناسایی ساختار بلوری و مولکولی کمپلکس های حاوی لیگاندهای انتقال پروتون جدید منشکل از ۴-هیدروکسی پیریدین - ۶،۲-دی
 کربوکسیلیک اسید و پیریدین - ۶،۲-دی کربوکسیلیک اسید به همراه لیگاندهای کمکی ۴-آمینو دی متیل پیریدین، ۲-آمینو - ۴-متیل پیریدین ...

معیارهای ارزشیابی		حد اکثر نمره	نمره کسب شده	ملاحظات
کیفیت نگارش	انسجام در تنظیم و تدوین مطالب، حسن نگارش و رعایت دستورالعمل	۳	۳	
	کیفیت تصاویر، اشکال و منحنی های استفاده شده			
کیفیت علمی	بررسی تاریخچه موضوع و بیان سابقه پژوهش در موضوع	۱۲	۱۲	
	اینگار و نوآوری			
	ارزش علمی و یا کاربردی			
	استفاده از منابع و مواخذ به لحاظ کمی و کیفی (به روز بودن)			
	کیفیت نظرات و پیشنهادات برای ادامه تحقیق			
کیفیت ارائه	تسلط به موضوع و توانایی در پاسخگویی به سوالات در جلسه دفاع نحوه ارائه (رعایت زمان - تفهیم موضوع، کیفیت ترانس پرزی و ...)	۳	۳	
مقاله	مقاله مستخرج از پایان نامه که بر اساس دستور العمل تهیه و به تایید استاد راهنما رسیده و به همراه پایان نامه تحویل گردیده است.	۱	۱	
اتمام به موقع	اتمام به موقع دوره و تحویل گزارشات	۱	۱	
نمره پایان نامه		۲۰	۱۹	

اعضای هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتب علمی	نام دانشگاه	امضاء
استاد راهنما	دکتر حسین اشتیاق حسینی	استاد	فردوسی مشهد	
استاد راهنما	دکتر مسعود میرزایی	استادیار	فردوسی مشهد	
عضو دفاع (استاد مدعو)	دکتر مهرداد پورایوبی	استادیار	فردوسی مشهد	
عضو دفاع و نماینده تحصیلات تکمیلی گروه	دکتر رضا تکجو	استادیار	فردوسی مشهد	

جلسه دفاع در تاریخ ۹۱/۱۱/۱۱ برگزار گردید و نمره نامبرده (نوزده) ۱۹... حروف / عدد می باشد که با توجه به ماده ۲۰ آیین نامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد ناپوسته مصوب ۷۳/۱۰/۲۵ به آن درجه ... تعلق می گیرد.

نام و نام خانوادگی مدیر گروه: دکتر حسین عشقی
 • سهم اعضای هیئت داوران در ارزشیابی یکسان است.
 • محاسبه میانگین و اعمال بک نمره مربوط به بخش اتمام به موقع با توجه به تاریخ شروع و پایان تحصیل توسط نماینده تحصیلات تکمیلی گروه انجام می گیرد.

(لطفاً به توضیحات مندرج در پشت برگه توجه فرمائید)

تعهد نامه

اینجانب مهدی سعیدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد- رشته شیمی - گرایش معدنی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد نویسنده‌ی پایان نامه با عنوان تهیه و شناسایی ساختار بلوری و مولکولی کمپلکس‌های حاوی لیگاندهای انتقال پروتون جدید متشکل از ۴-هیدروکسی پیریدین-۶،۲-دی کربوکسیلیک اسید و پیریدین-۶،۲-دی کربوکسیلیک اسید به همراه لیگاندهای کمکی ۴-آمینو دی متیل پیریدین، ۲-آمینو-۴-متیل پیریدین و ۲-آمینو-۶،۴-دی متیل پیریدین با برخی از یون‌های فلزی واسطه ردیف اول جدول تناوبی

اساتید راهنما: جناب آقایان دکتر حسین اشتیاق حسینی و دکتر مسعود میرزائی شهرابی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می‌باشد و مقالات مستخرج با نام ((دانشگاه فردوسی مشهد)) و یا ((Ferdowsi University of Mashhad)) به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

بنام آنکه جان را فکرت آموخت
چراغ دل ز نور جان برافروخت
ز فضلش هر دو عالم گشت روشن
ز فیض خاک عالم گشت گلشن
توانایی که در یک طرفه العین
ز کاف و نون پدید آورد کونین
چو قاف قدرش دم بر قلم زد
هزاران نقش بر لوح عدم زد

"شیخ محمود شبستری"

پروردگار متعال را سپاس می گویم، سپاسی از ژرفای وجود به شمار قطره های باران از ازل تا ابد، از برای هر آنچه بواسطی رحمت بی-
کرائش به من ارزانی داشت و آنچه بواسطی حکمتش بر من نپسندید. بار الهما، قدرتی بخش که زودتر نخواهم آنچه را تو دیرتر می پسندی و دیرتر
نخواهم آنچه را که تو زودتر می خواهی، که هر آنچه تو نخواهی به یقین خیر همان است.

نوشتار حاضر اگر چه در خور و شایسته ی وجودشان نیست،

ابا به رسم ادب و به یاد عهد قدیم

تقدیم می شود به محضر:

حضرت صاحب الزمان مهدی عجل الله تعالی فرجه الشریف

و به سکرانه ی هم جواری، تقدیم می شود به:

بارگاه ملکوتی ولی نعمتان امام مهربان

حضرت علی بن موسی الرضا علیه السلام

تقدیم به

دستان پر مہر پدر و قلب مہربان مادر

کہ مہر شان از جنس مہر پروردگار، بی دریغ است و بی انتہا

تقدیم به

برادران و خواہر عزیزتر از جانم بہ پاس ہمراہی ہا و محبت ہای بی دریغشان

قدردانی و سپاس از

استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین اشتیاق حسینی به پاس راهنمایی ها و حضور معتمدشان

صمیمانه و بی نهایت سپاس گزارم از استاد عزیزم

جناب آقای دکتر مسعود میرزائی به پاس همراهی ها و ارشادات دلسوزانه شان در تمام مراحل انجام این پایان نامه

به نیکی یاد خواهم کرد از اساتید گرانقدرم جناب آقایان دکتر پورایوبی، دکتر سلجوقی، دکتر سلیمی و دکتر تکبجو

از صمیم قلب سپاس گزارم از

همکارانم در این دوره سرکار خانم ها کرابلی و ضرغامی که از ابتدا تا انتهای این دوره صمیمانه و بی دریغ یاریم نمودند.

از سایر دوستان، همکاران و همکلاسی های بزرگوارم در آزمایشگاه های شیمی معدنی که با ایجاد محیطی آرام و دوستانه موجبات پیشرفت هر چه بیش تر امور را فراهم آوردند به خصوص سرکار خانم ها کریمی، یوسفی، لطیفیان و حسن پور کمال شکر را دارم و از درگاه ایزدمنان برای تمام عزیزان موفقیت روز افزون و عاقبت بخیری را آرزو مندم.

چکیده

نقش تعیین کننده‌ی پیوند هیدروژنی به عنوان برهم‌کنش جهت‌دار در مهندسی بلور و رابطه‌ی عمیق آن با فرآیند انتقال پروتون، عامل اساسی در تشکیل ترکیب‌های سنتز شده در این پایان نامه است. در این پروژه با کمک مکانیسم انتقال پروتون و استفاده از لیگاندهای اسیدی ۴-هیدروکسی پیریدین-۲،۶-دی‌کربوکسیلیک اسید و پیریدین-۲،۶-دی‌کربوکسیلیک اسید و لیگاندهای کمکی ۴-آمینو دی متیل پیریدین، ۲-آمینو-۴-متیل پیریدین و ۲-آمینو-۴،۶-دی‌متیل پیریمیدین شش ترکیب کوئوردیناسیونی جدید تهیه و با روش‌های فیزیکی-شیمیایی گوناگون مانند تجزیه‌ی عنصری، طیف سنجی زیرقرمز، تجزیه‌ی وزنی حرارتی و آنالیز پراش پرتوی X شناسایی و تعیین ساختار شدند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که از میان برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی تأثیر گذار در پایداری ساختار ترکیب‌های بلوری سنتز شده، پیوندهای هیدروژنی نقش ویژه‌ای ایفا می‌کنند. در کنار آن، برهم‌کنش‌های انباشتگی $\pi-\pi$ و جاذبه‌های الکترواستاتیک بین گونه‌های کاتیونی و کمپلکس‌های آنیونی نیز در این پایداری مؤثر هستند. هم‌چنین اثر نسبت استوکیومتری پیش ماده‌ها بر ساختار فرآورده‌ها به طور ویژه بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: پیوند هیدروژنی، انتقال پروتون، پیوند هیدروژنی تقویت شده با بار، پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس، پیوند هیدروژنی تقویت شده با قطبش

فهرست مطالب

فصل اول: پیوند هیدروژنی

صفحه	عنوان
۲	۱-۱ پیش گفتار
۳	۲-۱ تعریف پیوند هیدروژنی
۵	۳-۱ تاریخچه
۶	۴-۱ انواع پیوند هیدروژنی
۶	۱-۴-۱ اتم‌های شرکت کننده در پیوند هیدروژنی
۸	۲-۴-۱ مولکول(های) درگیر در پیوند هیدروژنی
۸	۳-۴-۱ تعداد مراکز شرکت کننده در پیوند هیدروژنی
۹	۴-۴-۱ انرژی پیوند هیدروژنی
۱۰	۵-۱ ماهیت پیوند هیدروژنی
۱۲	۶-۱ پیوندهای هیدروژنی قوی و بسیار قوی
۱۶	۷-۱ عدم جمع پذیری در پیوندهای هیدروژنی
۱۶	۱-۷-۱ مشارکت پیوند سیگما (پیوند هیدروژنی تقویت شده با قطبش)
۱۷	۲-۷-۱ مشارکت پیوند پای (پیوند هیدروژنی تقویت شده با رزونانس)
۲۱	۳-۷-۱ اثر ضد مشارکتی
۲۲	۸-۱ جمع بندی مبحث قدرت در پیوند هیدروژنی

فصل دوم: بخش آزمایشگاهی

۲۴	۱-۲ پیش ماده‌ها و دستگاه‌ها
۲۴	۱-۱-۲ پیش ماده‌ها
۲۴	۲-۱-۲ دستگاه‌ها
۲۵	۲-۲ ترکیب‌های کوئوردیناسیونی حاوی لیگاندهای انتقال پروتون سنتز شده در این پروژه
۲۵	۱-۲-۲ روش تهیه ترکیب ۱ $\{(H4a-dmpy)_2[Cr(hypydc)_2]_2 \cdot 6H_2O\}$
۲۵	۲-۲-۲ روش تهیه ترکیب ۲ $(2a-4,6-dmpym)[Cr(hypydc)_2] \cdot 3H_2O$

- ۲۶ (H2a-4mpy)₂ [FeCl₃(pydc)]·H₂O ۳ روش تهیه ترکیب ۳-۲-۲
- ۲۶ (H4a-py)[Cr(pydc)₂]·2H₂O ۴ روش تهیه ترکیب ۴-۲-۲
- ۲۶ (H8hq)[Cr(pydc)₂]·3H₂O ۵ روش تهیه ترکیب ۵-۲-۲
- ۲۷ (Hpipz)[Cr(pydc)₂] ۶ روش تهیه ترکیب ۶-۲-۲

فصل سوم: نتیجه‌ها و بحث

- ۳۰ ۱-۳ اهداف این پروژه
- ۳۳ ۲-۳ شناسایی ترکیب (۱) {(H4a-dmpy)₂[Cr(hypydc)₂]2·6H₂O
- ۳۳ ۱-۲-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۱
- ۳۴ ۲-۲-۳ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۱
- ۳۴ ۳-۲-۳ بررسی ساختار بلورین ترکیب ۱
- ۳۷ ۴-۲-۳ تجزیه وزنی حرارتی ترکیب ۱
- ۳۸ ۳-۳ شناسایی ترکیب (۲) (2a-4,6-dmpym)[Cr(hypydc)₂]·3H₂O(2a-4,6-dmpym)
- ۳۸ ۱-۳-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۲
- ۳۹ ۲-۳-۳ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۲
- ۳۹ ۳-۳-۳ بررسی ساختار بلورین ترکیب ۲
- ۴۳ ۴-۳ شناسایی ترکیب (۳) (H2a-4mpy)₂[FeCl₃(pydc)]·H₂O
- ۴۳ ۱-۴-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۳
- ۴۳ ۲-۴-۳ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۳
- ۴۴ ۳-۴-۳ بررسی ساختار بلورین ترکیب ۳
- ۴۶ ۴-۴-۳ تجزیه وزنی حرارتی ترکیب ۳
- ۴۷ ۵-۳ شناسایی ترکیب (۴) (H4a-py)[Cr(pydc)₂]·2H₂O

۴۷	۳-۵-۱ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۴
۴۸	۳-۵-۲ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۴
۴۸	۳-۶-۱ شناسایی ترکیب (۵) $(8hqH)[Cr(pydc)_2] \cdot 3H_2O$
۴۸	۳-۶-۱ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۵
۴۹	۳-۶-۲ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۵
۵۰	۳-۷-۱ شناسایی ترکیب (۶) $(Hpipz)[Cr(pydc)_2]$
۵۰	۳-۷-۱ داده‌های تجزیه‌ی عنصری ترکیب ۶
۵۱	۳-۷-۲ بررسی طیف زیر قرمز ترکیب ۶
۵۲	۳-۸ نتیجه‌گیری
۵۵	۳-۹ پیشنهادها
۵۶	منابع
۵۹	پیوست

فصل اول

۱-۱ پیش گفتار

امروزه دیگر اهمیت پیوند هیدروژنی^۱ بر کسی پوشیده نیست. از میان انواع برهم کنش‌های مولکولی^۲، پیوند هیدروژنی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است و بدون شک حیاتی ترین و جالب‌ترین آن‌ها بشمار می‌رود. این برهم کنش جهت‌دار^۳، ساختار و ویژگی‌های بسیاری از مولکول‌های شرکت کننده در پیوند را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲]. پیوند هیدروژنی در علوم طبیعی به ویژه از جنبه‌های زیست شناختی هم چون شناخت مولکولی^۴ به عنوان زیرساختی برای آفرینش حیات [۶-۳]، تشکیل ساختارهای مرتبه‌ی بالاتر از پپتیدها و نوکلئیک اسیدها [۷] و فرآیندهای بیوشیمیایی^۵ به ویژه کاتالیز آنزیمی^۶ از اهمیت بالایی برخوردار است [۹، ۸]. پیوند هیدروژنی در سیستم‌های زیست شناختی^۷ نقشی مضاعف ایفا می‌کند: از یک سو به عنوان یک برهم کنش جهت دار، منجر به تشکیل ساختارهای اَبرمولکولی^۸ به نسبت پایدار شده و از سوی دیگر با ویژگی‌های پویای پروتون، بستری فعال برای آغاز واکنش‌های شیمیایی فراهم آورده است. این پیوند هم چنین پدید آورنده‌ی بسیاری از ویژگی‌های منحصر به فرد مایعات مربوط، به ویژه آب به عنوان متداول ترین آن‌ها و به احتمال فراوان بستر اولیه‌ی حیات و سرشار از پیوندهای هیدروژنی حتی در حالت جامد است [۱۰، ۱۱]. بیان علت توجه ویژه به پیوند هیدروژنی در مهندسی بلور دشوار نیست، زیرا این پیوند در بسیاری از شبکه‌های بلورین^۹ بدست آمده از ترکیب‌های آلی به عنوان مهم ترین پارامتر تعیین کننده، الگوهای انباشتگی را کنترل می‌نماید [۱۲]. پیوند هیدروژنی دارای جایگاهی ویژه در واکنش‌های انتقال پروتون^{۱۰} است [۱۳-۱۵]. آمیختگی این دو مفهوم به حدی است که می‌توان پیوند هیدروژنی را یک واکنش انتقال پروتون ابتدایی در نظر گرفت [۱۶].

-
1. Hydrogen bond
 2. Molecular interactions
 3. Directional
 4. Molecular recognition
 5. Biochemical processes
 6. Enzyme catalyzed
 7. Biological systems
 8. Supramolecular structures
 9. Crystalline lattice
 10. Proton transfer reactions

۲-۱ تعریف پیوند هیدروژنی

ارائه‌ی تعریف برای هر مفهوم علمی از آن روی دارای اهمیت بسزایی است که سبب محدود شدن حوزه‌های گسترده شده و گامی اساسی در جهت درک و شناخت بهتر آن پدیده است. پیوند هیدروژنی نیز از این قاعده مستثنی نیست، برهم کنشی که البته از نگاه کارشناسان این حوزه مفهومی بسیار پیچیده است که ارائه‌ی تعریفی جامع و منسجم از آن همواره به عنوان چالشی بزرگ پیش روی آنان بوده است [۱۷]. تاریخ نشان داده است که از میان انبوه تعریف‌های ارائه شده از پیوند هیدروژنی تنها تعریف‌های بسیار جامع و انعطاف پذیر از این واژه می‌توانند پاسخ گوی پیچیدگی و گوناگونی مشاهده شده برای این پدیده و در برگیرنده‌ی قوی‌ترین تا ضعیف‌ترین گونه‌های این خانواده و نیز برهم کنش‌های درون و بین مولکولی^۱ باشند. مصداق بارز این تعریف‌ها که توانسته است تا به امروز اعتبار خود را حفظ نماید، در سال ۱۹۶۰ میلادی توسط پیمنتل و مک کلان^۲ این گونه پیشنهاد شد: "یک برهم کنش بین گروه عاملی $X - H$ و یک اتم یا گروهی از اتم‌ها، A ، در همان مولکول و یا مولکولی دیگر، پیوند هیدروژنی نامیده می‌شود، اگر (۱) شواهدی از تشکیل پیوند وجود داشته باشد و (۲) مشاهدات تأیید نماید که این پیوند شامل اتم H می‌شود که از پیش با X پیوند داشته است [۱۸]."

مفهومی از پیوند هیدروژنی که بر پایه‌ی نظریه‌ی پاولینگ^۳ در مورد الکترونگاتیوی‌های نسبی اتم استوار است، بیان می‌دارد که پیوند هیدروژنی زمانی تشکیل می‌شود که در پیوند $X - H$ الکترونگاتیوی X نسبت به H آن قدر باشد که بتواند با جذب الکترون‌ها، پروتون را به طور نسبی نپوشیده^۴ کند. پذیرنده‌ی پروتون (A) نیز باید دارای زوج الکترون‌های تنها و یا الکترون‌های π قطبش پذیر باشد [۱۹].

1. Intra- and intermolecular interactions
2. Pimentel and McClellan
3. Pauling
4. Deshield

در سال ۱۹۹۱ جفری^۱ و سانگر^۲ پیوند هیدروژنی را برهم کنش جاذبه‌ای دانستند که در آن، جفت کووالانسی پروتون دهنده $X-H$ (که X الکترونگاتیوتر از H است) از طریق اتم H به طور غیر کووالانسی به نزدیک‌ترین اتم الکترونگاتیو پذیرنده در همسایگی متصل است [۲۰].

طبق تعریف IUPAC در سال ۱۹۹۹، این پیوند شکلی از اتصال بین یک اتم الکترونگاتیو و اتم هیدروژنی است که با یک اتم به نسبت الکترونگاتیو دیگر پیوند دارد. [۲۱].

نکته‌ی قابل توجه این است که با وجود تعریف‌های فراوان ارائه شده از پیوند هیدروژنی و اهمیت و کاربرد روزافزون آن، بسیاری از نویسندگان تا سال ۲۰۱۱ نبود تعریفی یکسان و مورد پذیرش همگانی در رشته‌های متفاوت علوم را احساس می‌کردند. تا اینکه در این سال کارگروهی از IUPAC که از سال ۲۰۰۴ با هدف ارائه‌ی چنین تعریفی تشکیل شده بود، تعریف نهایی خود را در مقاله‌ای این گونه پیشنهاد کرد: "پیوند هیدروژنی برهم کنشی است از نوع جاذبه، بین یک اتم H از یک مولکول یا بخشی از یک مولکول، $X-H$ ، که در آن X الکترونگاتیوتر از H است، و یک اتم یا گروهی از اتم‌ها در همان مولکول یا یک مولکول دیگر به طوری که شواهدی از تشکیل پیوند وجود داشته باشد." این تعریف در راستای تعریف مک کلان و پیمنتل است. با این تفاوت که در این جا X باید الکترونگاتیوتر از H باشد. در این تعریف شرط وجود شواهدی برای تشکیل پیوند آمده است، بنابراین یک سری معیارها برای شناخت این شواهد به تعریف پیوست شده است. از آن جمله می‌توان به معیارهای هندسی که معرف تمایل هندسی سه اتم $X-H\cdots A$ به آرایش خطی است، نیروهای هندسی و شواهد طیف سنجی اشاره کرد. در مورد طیف سنجی، جابجایی قرمز^۳ در فرکانس ارتعاشی $X-H$ مشاهده شده در طیف زیر قرمز و نیوشیده شدن هیدروژن در $X-H$ که در طیف رزونانس مغناطیس هسته^۴ قابل تشخیص است، مؤید تشکیل پیوند هیدروژنی هستند [۱۷].

افزون بر تعریف‌های شیمیایی عمومی، تعریف‌های تخصصی بسیاری از پیوند هیدروژنی بر پایه‌ی مجموعه ویژگی‌های قابل بررسی با یک تکنیک خاص صورت گرفته است. برای مثال این پیوندها براساس هندسه‌ی

1. Jeffrey
2. Saenger
3. Red shift
4. NMR

برهم کنش در ساختارهای بلورین (فاصله‌های کوتاه و زاویه‌های به نسبت خطی)، آثار ویژه در طیف سنجی زیر قرمز (جابجایی قرمز و غیره) و یا ویژگی‌های معینی از چگالی الکترون^۱ (وجود نقاط بحرانی پیوند^۲ بین هیدروژن و پذیرنده^۳) تعریف شده اند. این تعریف‌ها که به طور کامل به یک تکنیک خاص مربوط می‌شوند، در همان حوزه بسیار مفید هستند. در حالی که کاربرد آن‌ها در خارج از حوزه‌ی مربوط سبب سردرگمی‌هایی در ادبیات پیوند هیدروژنی شده است.

۱-۳ تاریخچه

هم اکنون که افزون بر یک قرن از ورود مفهوم پیوند هیدروژنی به ادبیات علمی دنیا می‌گذرد، درک اهمیت این برهم کنش همگام با پیشرفت علوم متفاوت به طور روز افزون رو به افزایش است. دهه‌های پایانی قرن نوزدهم و نخستین قرن بیستم بود که شماری از نویسندگان به گزارش مشاهده‌های خود از برهم کنش‌هایی بین اتم‌های قطبی^۴ و اتم هیدروژن پرداختند. این نتیجه‌ها که حاصل واکنش‌های متنوع بودند به طور محدود و نه چندان دقیق شرح داده می‌شدند [۲۴-۲۲]. پاسخ به این پرسش که مفهوم پیوند هیدروژنی در چه تاریخی برای نخستین بار پیشنهاد شد، دشوار است. اما بدون شک، معرفی این برهم کنش به عرصه‌ی علوم را باید تا حد زیادی مدیون کتاب معروف "ماهیت پیوند شیمیایی" نوشته‌ی پاولینگ به سال ۱۹۳۹ دانست [۱۹]. پاولینگ در همین کتاب مفهوم پیوند هیدروژنی را به هاگینز^۵ و به طور جداگانه به لاتیمر و رودبوش^۶ نسبت داده است. در واقع از لحاظ واژگان، هاگینز نخستین کسی بود که در سال

-
1. Electron density
 2. Bond critical points
 3. Acceptor
 4. Polar atoms
 5. Huggins
 6. Latimer and Rodebush

۱۹۱۹ در نوشته‌هایش از اصطلاح پل هیدروژنی^۱ برای توصیف این پیوند استفاده کرد [۲۶]. به اعتقاد پاولینگ اصطلاح "پیوند هیدروژنی" برای نخستین بار توسط لاتیمر و رودبوش در سال ۱۹۲۰ بکار رفت [۲۷]. استفاده از واژگانی متفاوت برای توصیف پدیده‌ای یکسان تا پیش از این تاریخ و حتی چند سال پس از آن مؤید این باور است. برای مثال ورنر^۲ در سال ۱۹۰۲ از واژه‌های آلمانی به معنی ظرفیت فرعی یا دومین^۳ برای توصیف پیوند هیدروژنی استفاده کرد [۲۸]. واژه‌ی اجتماع ضعیف^۴ در سال ۱۹۱۲ توسط مور و وینمیل^۵ برای توجیه قدرت بازی کم تر تری متیل آمونیوم هیدروکسید نسبت به تترامتیل آمونیوم هیدروکسید بکار رفت [۲۹]. فیفر^۶ در سال ۱۹۱۳ پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ۱-هیدروکسی آنتراکوئینون را با اصطلاح کمپلکس درونی پل-نمک^۷ توصیف کرد [۳۰]. هم چنین در ابتدای قرن بیستم پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی را به ترتیب به عنوان اتصال‌ها^۸ و کی‌لیت شدن^۹ می‌شناختند.

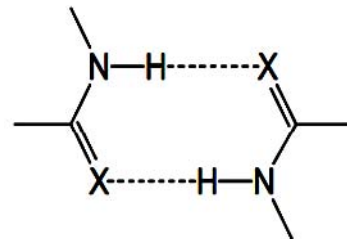
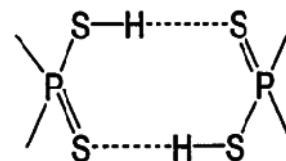
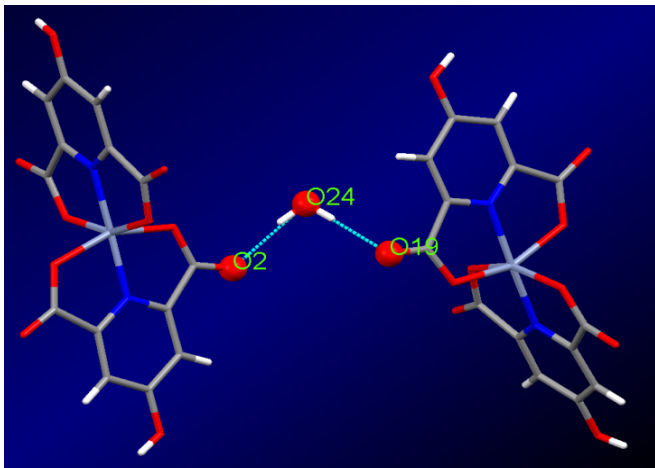
۴-۱ انواع پیوند هیدروژنی

می‌توان پیوندهای هیدروژنی را از دیدگاه‌های متفاوت تقسیم بندی کرد که در این جا به مهم‌ترین آن‌ها می‌پردازیم.

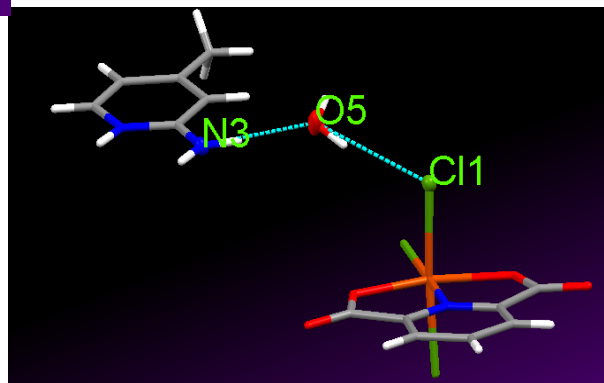
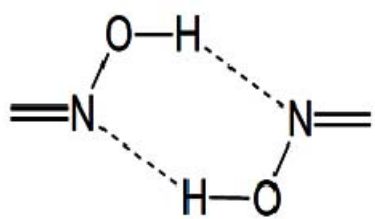
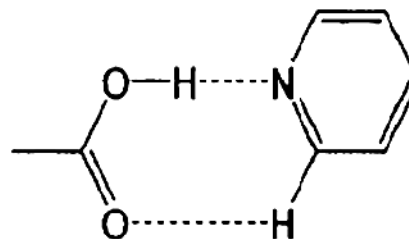
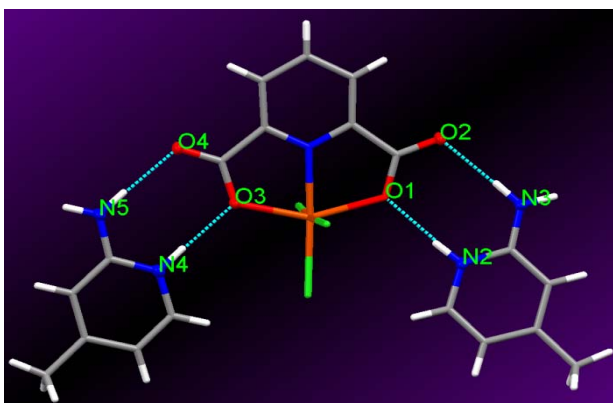
۴-۱-۱ اتم‌های شرکت کننده در پیوند هیدروژنی

از این منظر پیوندهای هیدروژنی به دو دسته‌ی هم هسته‌ای^{۱۰} و دگر هسته‌ای^{۱۱} تقسیم بندی می‌شوند. به این ترتیب که اگر پروتون در پل هیدروژنی بین دو اتم یکسان قرار گیرد، پیوند هیدروژنی حاصل را هم هسته‌ای و در غیر این صورت دگرهسته‌ای می‌نامند (شکل‌های ۱-۱ و ۲-۱).

-
1. Hydrogen bridge
 2. Werner
 3. Nebenvalenz (minor valence or secondary valence)
 4. Weak union
 5. Moore and Winmill
 6. Pfeiffer
 7. Innere Komplexsalzbildung
 8. Associations
 9. Chelations
 10. Homonuclear
 11. Heteronuclear



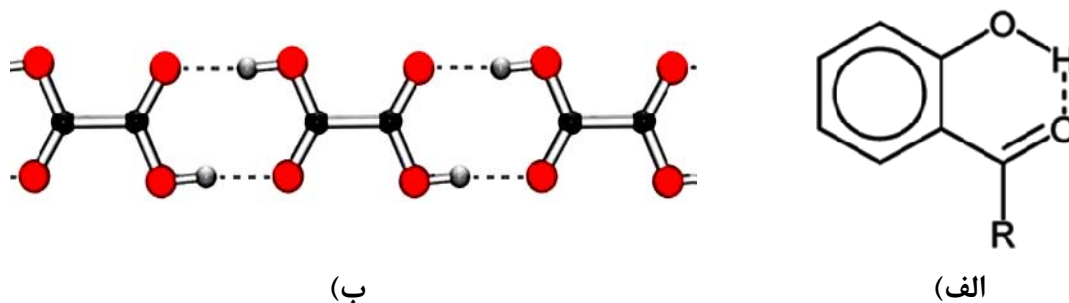
شکل ۱-۱: نمونه‌هایی از پیوندهای هیدروژنی هم هسته‌ای



شکل ۱-۲: نمونه‌هایی از پیوندهای هیدروژنی دگر هسته‌ای

۱-۴-۲ مولکول(های) درگیر در پیوند هیدروژنی

اگر پیوند بین دو اتم یا دو بخش از یک مولکول تشکیل شود، پیوند هیدروژنی درون مولکولی (شکل ۱-۳-۳- الف) و اگر گونه‌های دهنده و پذیرنده از دو مولکول متفاوت باشند، پیوند هیدروژنی بین مولکولی نامیده می‌شود (شکل ۱-۳-۳- ب). شایان ذکر است که از دیدگاه مهندسی بلور نیز سینتون‌های^۱ ایجاد شده به وسیله‌ی پیوندهای هیدروژنی بسته به اینکه واحدهای دهنده و پذیرنده از یک یا دو نوع مولکول باشند به ترتیب در دو دسته‌ی هموسینتون و هتروسینتون جای می‌گیرند [۳۱].



شکل ۱-۳-۳: مثالی از پیوندهای هیدروژنی الف) درون مولکولی و ب) بین مولکولی

۱-۴-۳ تعداد مراکز شرکت کننده در پیوند هیدروژنی

تقسیم بندی پیوندهای هیدروژنی به دو دسته‌ی کلی یک مرکزی و چند مرکزی^۲ به تعداد مرکزهای شرکت کننده در پیوند بستگی دارد. در جدول‌های ۱-۱ و ۲-۱ به ترتیب انواع و مثال‌هایی برای این پیوندها ارائه شده است [۳۲].

1. Synthons
2. Multicenter

جدول ۱-۱: طبقه بندی پیوندهای هیدروژنی بر اساس تعداد مرکزهای شرکت کننده در پیوند [۳۲]

A-H...B H-bond	more detailed characterization
one-center proton donor and one-center acceptor	Pauling type H-bond (3c-4e) nonelectronegative A (3c-4e) nonelectronegative B nonelectronegative A and B A-H...H-B (dihydrogen bond)
multicenter A or/and B	multicenter proton acceptor multicenter proton donor and proton acceptor multicenter proton donor

جدول ۲-۱: مثال‌هایی از انواع پیوندهای هیدروژنی بر اساس تعداد مراکز شرکت کننده در پیوند

more detailed characterization	examples
Pauling type H-bond (3c-4e)	O-H...O, N-H...O, N-H...N
nonelectronegative A (3c-4e)	C-H...O, C-H...N, C-H...S
nonelectronegative B	O-H...C, N-H...C
nonelectronegative A and B	C-H...C
A-H...H-B (dihydrogen bond)	N-H...H-Re, C-H...H-C, O-H...H-Be
multicenter proton acceptor	X-H... π , X-H... σ
multicenter proton donor and proton acceptor	π -H... π , π -H... σ , σ -H... σ
multicenter proton donor	π -H...O

۴-۴-۱ انرژی پیوند هیدروژنی

شاید اساسی‌ترین طبقه بندی در مورد پیوندهای هیدروژنی بر اساس انرژی صورت گرفته باشد. اگرچه هیچ مرز طبیعی در این زمینه وجود ندارد و مرزبندی‌های صورت گرفته به طور کامل قراردادی هستند. جدول ۱-۳ نشان دهنده دسته بندی‌ای است که توسط جفری پیشنهاد شد و تا حد زیادی مورد قبول واقع شده است. وی پیوندهای هیدروژنی را در سه گروه قوی، متوسط و ضعیف جای داد. به این ترتیب که پیوندهای