

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 :

مطالعه نظری پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیب 5و8-دی آمینونفتالن-  
1و4-دی اون

استاد راهنما :

دکتر سید فرامرز طیاری

استاد مشاور :

دکتر بهزاد چهکندی

نگارش :

رضا بهرامی

پاییز 1392



**ISLAMIC AZAD UNIVERSITY  
SHAHRUOD BRANCH**

**Faculty of Science-Department of Chemistry  
(M.Sc) Thesis  
On Physical Chemistry  
Subject:**

**A theoretical study on the intermolecular  
hydrogen bonding of 5,8-diaminonaphthalene-  
1,4-dione**

**Thesis Advisor:  
Sayyed Faramarz Tayyari Ph.D**

**Consulting Advisor:  
Behzad Chahkandi Ph.D**

**By:  
Reza Bahrami  
Autumn 2013**

سپاسگزاری

از استاد راهنمای گرامی و بزرگوارم:

**جناب آقای دکتر فرامرز طیاری**

سپاسگزارم.

تقديم به

پدرم و مادرم که همیشه يار و ياور من بوده اند

## فهرست مطالب

عنوان

صفحه

1..... چکیده

### فصل اول : پیوند هیدروژنی

4..... 1-1- مقدمه

5..... 1-2- تاریخچه کشف

7..... 1-3- پیوند هیدروژنی

8..... 1-4- مکانیسم پیوند

11..... 1-5- شناسایی پیوند

11..... 1-5-1- طیف سنجی مادون قرمز

14..... 1-5-2- کاربرد طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته در مطالعات پیوند هیدروژنی

15..... 1-6- انواع پیوند هیدروژنی

15..... 1-6-1- پیوند هیدروژنی درون و برون مولکولی

17..... 1-6-2- میزان استحکام پیوند هیدروژنی

19..... 1-6-3- تابع پتانسیل پیوند

21..... 1-7- پیوند هیدروژنی، تابعی از اثر ایزوتوپی

### فصل دوم: مطالعات تئوری و تجربی

23..... 1-2- آمینو نفتالن

25..... 2-2- ساختار آمینو نفتالن

26..... 2-3- سنتز آمینو نفتالن ها

28..... 2-4- واکنش های آمینو نفتالن ها

### فصل سوم: روشهای محاسبات کوانتومی

32..... 1-3- مقدمه

- 33..... 2-3 - روش هارتری-فاک
- 34..... 3-3 - مجموعه های پایه ای
- 34..... 1-3-3- اوربیتال اسلیتری (STO)
- 35..... 2-3-3- روش بسط یک مرکز (OCE)
- 36..... 3-3-3- توابع پایه نوع گوسی
- 36..... 1-3-3-3 اوربیتال های نوع گوسی (GTO)
- 36..... 2-3-3-3 اوربیتال های نوع فشرده (CGTO)
- 37..... 4-3- طبقه بندی کلی مجموعه های پایه
- 37..... 1-4-3- مجموعه های پایه کمینه
- 38..... 2-4-3- مجموعه های پایه توسعه یافته
- 38..... 1-2-4-3 - مجموعه های پایه چند تایی-زتا
- 39..... 2-2-4-3 - مجموعه های پایه ظرفیت -شکافته
- 39..... 3-2-4-3- مجموعه های پایه قطبیده
- 40..... 4-2-4-3- مجموعه های پایه نفوذی
- 41..... 5-3- همبستگی الکترونی
- 42..... 1-5-3 - روش های ورای میدان خود سازگار (Post-SCF)
- 42..... 1-1-5-3 - روش برهمکنش پیکربندی با برانگیختگی یگانه (CIS)
- 43..... 2-1-5-3- روش برهمکنش پیکربندی درجه دو با جانشینی یگانه و دو گانه (QCISD)
- 44..... 3-1-5-3- نظریه اختلال moller -plesset
- 46..... 2-5-3 - مجموعه های همبستگی سازگار (CC)
- 46..... 1-2-5-3: شناخت مجموعه های همبستگی سازگار
- 47..... 2-2-5-3: مجموعه های سازگار همبستگی برای اتم ها
- 48..... 6-3- نظریه تابع چگالی (DFT)
- 51..... 7-3- ترمودینامیک
- 51..... 1-7-3- دسته بندی ترمودینامیک

52	2-7-3 نیروهای ترمودینامیک
52	1-2-7-3 انرژی درونی
53	2-2-7-3 آنتالپی
53	2-2-7-3 الف: تغییرات آنتالپی
54	2-2-7-3 ب: آنتالپی های مهم در شیمی
55	2-2-7-3 پ: تعیین گرمای واکنش های شیمیایی
58	2-2-7-3 ت: عوامل موثر بر آنتالپی
58	3-2-7-3 انرژی آزاد گیبس
59	4-2-7-3 انرژی آزاد هلمولتز
59	3-8- تکنیک ها و نرم افزارهای به کار رفته

#### فصل چهارم : نتایج محاسبات

78	1-4- بحث و نتیجه گیری
----	-----------------------

#### نتیجه گیری

79	نتیجه گیری کلی
82	پیشنهادات
83	فهرست منابع
89	چکیده انگلیسی



## فهرست شکل ها

عنوان

صفحه

- شکل 1-1 عوامل سازنده‌ی پیوند هیدروژنی.....6
- شکل 2-1 سیستم پیوند هیدروژنی ساده.....8
- شکل 3-1 پیوند هیدروژنی بین مولکولی.....9
- شکل 1-4 پیوند هیدروژنی بین دو تک رشته‌ی درشت مولکول، عامل تشکیل DNA.....16
- شکل 5-1 پیوند هیدروژنی در t-RNA.....16
- شکل 6-1 تاثیر رزونانس در پیوند هیدروژنی.....19
- شکل 7-1 منحنی‌های چهارگانه‌ی تابع پتانسیل برای پیوندهای هیدروژنی.....20
- شکل 1-2 مشتقات جامد آمینونفتال.....23
- شکل 2-2 گیاه تنباکو، سرشار از مشتقات طبیعی آمینونفتال ها.....24
- شکل 3-2 انواع مشتقات پایه‌ی مونو و دی-آمینونفتال.....25
- شکل 4-2 تهیه‌ی آمینونفتال‌ها از طریق واکنش نفتول‌ها در آمونیاک.....26
- شکل 5-2 روشی برای سنتز مشتقات آمینونفتال در مقیاس آزمایشگاهی.....27
- شکل 6-2 سنتز مشتقات آمینونفتال از طریق اکسایش نیترونفتال‌ها.....27
- شکل 7-2 اکسایش آمینونفتال در حرارت، محلول آبی و هوای آزاد.....28
- شکل 8-2 تبدیل آمینونفتال به ترکیبات دی‌آزو.....28
- شکل 9-2 سنتز لیگاند برای کمپلکس‌های آروماتیک از مشتقات آمینونفتال.....29
- شکل 10-2 کمپلکس‌های آروماتیک آهن و کبالت با استفاده از مشتقات آمینونفتال.....29
- شکل 11-2 سنتز لیگاند برای کمپلکس‌های آروماتیک از مشتقات آمینونفتال.....30
- شکل 1-4 ایزومر  $AK_a$  و  $AK_b$ .....63
- شکل 2-4 ایزومر های دی آمینو نفتال.....64

## فهرست جدول ها

### عنوان

### صفحه

جدول 1-1 فاصله اتم های X و Y طول پیوند کوالانسی و هیبروژنی $H^{\delta+}Y^{\delta-}$ ( $A^{\circ}$ ).....	10
جدول 1-2 نمونه‌ی دسته بندی پیوند هیبروژنی بر اساس استحکام پیوند $X-H^{\delta+}X^{\delta-}$ .....	18
جدول 2-3: انواع انرژی درونی.....	52
جدول 1-4- جدول پارامترهای ساختاری، و انرژی پتانسیل ایزومرهای پایدار آمینوکتون.....	62
جدول 2-4- طول پیوندها، زوایای مهم، و انرژی پتانسیل (5-8 دی آمینوافتالن 1 و 4 دی-اون).....	66
جدول 3-4- طول پیوندها، زوایای مهم، و انرژی پتانسیل (4-8 دی آمینوافتالن 1 و 5 دی-اون).....	68
جدول 4-4- اختلاف انرژی پتانسیل و پارامترهای ترمودینامیکی تبدیل ایزومرهای مختلف به ایزومر $AK_a$ .....	72
جدول 4-5- اندازه‌ی طول پیوندها، و اندازه‌ی زوایای مهم هر کدام از ساختارهای مورد بررسی.....	74
ادامه جدول 4-5.....	75
ادامه جدول 4-5.....	76
ادامه جدول 4-5.....	77

چکیده

پیوند هیدروژنی یکی از مهمترین بر همکنش های متقابلی است که برخی از خصوصیات ماده را تعیین می کند و تقریباً تمام روش های شیمی فیزیکی و طیف سنجی و تفرق می توانند در شناخت و مطالعه پیوند هیدروژنی مفید باشند این پیوند ها ضعیف تر از پیوند های یونی و کووالانسی بوده اما قوی تر از پیوند های واندروالسی هستند.

در جهان مادی پیرامون ما رفتار هریک از اجزاء و در نهایت رفتار کل جهان توسط نیروهای بین ذرات کنترل می شود جهان پیوسته در حال تحول است و انرژی ها مدام در حال تبدیل به یکدیگرند لذا این نیروها باید آنقدر قوی باشند تا پایداری نسبی سیستم ها را فراهم کنند اما نه آنقدر قوی که مانع انجام واکنش ها و به وجود آمدن تغییرات شوند.

در این روش تحقیق پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیب 5و8- دی آمینو نفتالن- 1و4- دی اون توسط روش نظری *ab initio* با تابع پایه *\*\*3-11G* و برنامه نرم افزار گوسین 09w در سطح *\*\*3-11G/6-311G* به دست آمده و سپس اثر استخلاف H با گروه های O و N گروه های کشنده و دهنده الکترون و تاثیر آنها بر روی حلقه و در نتیجه پیوند هیدروژنی مولکول بررسی شده است. اثر این گروه ها بر روی طول پیوند ها و زوایای پیوندی درون مولکولی و همچنین انرژی ها و مقایسه آنها با مقادیر تئوری و تجربی به دست آمده می توان این نتیجه را گرفت که ساختار ایزومر C2V (8و5 دی آمینو نفتالن 1و4 دی اون) پایدارتر از ساختار D2h (4و8 دی آمینو نفتالن 1و5 دی اون) است. محاسبات نظری برای انرژی ها نشان می دهد که وجود دیگر ساختارهای ممکن در نمونه غیر محتمل است.

**کلید واژه :** پیوند هیدروژنی، مقادیر ترمودینامیکی، نظریه تابعیت چگالی

# فصل اول

## پيوند

## هيدروژني

## مقدمه

چیدمان پیوند هیدروژنی<sup>1</sup>، شامل قرار گرفتن یک اتم هیدروژن بین دو اتم التکرون خواه که در آن، اتم هیدروژن با یکی از اتم‌ها دارای پیوند کوالانسی و با اتم دیگر دارای پیوند یا جاذبه هیدروژنی است. معمولاً پیوند هیدروژنی از نظر استحکام، ضعیف‌تر از پیوند کوالانسی و قوی‌تر جاذبه‌ی واندروالسی است. وجود پیوند هیدروژنی در بعضی از مواد مانند آب، موجب انحراف گرمای تبخیر، دمای ذوب و جوش، و نیز انتخاب پذیری در میزان انحلال حل شونده‌ها در آن، نسبت به مواد با ثابت دی‌الکتریک مشابه می‌شود. بدین ترتیب که ماده‌های جامدی که پس از حل شدن، بتوانند با مولکول‌های آب، آمونیاک، الکل و مایعاتی از این دست، پیوند هیدروژنی برقرار کنند، میزان انحلال پذیری آن‌ها به طور غیر عادی افزایش می‌یابد.

به طور کلی می‌توان پیوندهای هیدروژنی را به نوع درون مولکولی و بین مولکولی تقسیم بندی کرد. پیوندهای درون مولکولی موجب افزایش پایداری مولکول و کاهش نیروهای بین مولکولی و در نتیجه کاهش دمای جوش و گرمای تبخیر ماده می‌شوند. در مقابل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی، به طور مستقیم باعث افزایش پیوستگی مولکول‌ها و افزایش دمای جوش و گرمای تبخیر یک ترکیب می‌گردند. انواع مولکول‌های طبیعی سازنده‌ی حیات از گونه‌های بسیار کوچک و مونومرها گرفته تا درشت مولکول‌هایی مانند انواعی از پروتئین‌ها و مولکول‌های وراثتی که در متابولیسم و یا تکثیر سلولی دخالت دارند، دارای انواعی از پیوندهای هیدروژنی با آرایش‌های گوناگون است. برخی از پیوندهای هیدروژنی موجب ایجاد پیچ‌خوردگی‌های شدید در درشت مولکول‌ها می‌شوند.

نظر به اینکه افزایش یا کاهش قدرت و استحکام این نوع پیوند، به شدت وابسته به میزان الکترون‌خواهی دو اتم الکترون‌گاتیوی است که هیدروژن را در بین خود به دام انداخته‌اند، می‌توان جاذبه یا پیوند هیدروژنی را به عنوان نوعی از برهم‌کنش‌های الکترونی قطبی در نظر گرفت. هنگامی که اتم دارای پیوند کوالانسی با هیدروژن دارای الکترون‌گاتیوی بیشتر، و اتم جذب کننده‌ی هیدروژن دارای التکرون‌خواهی کمتری باشد، پیوند هیدروژنی در مستحکم‌ترین حالت‌های ممکن قرار می‌گیرد.

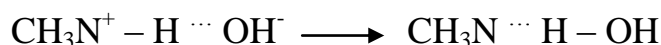
---

<sup>1</sup> Hydrogen Bonding

نظر به آنچه عنوان شد، در این پروژه سعی بر آن داریم تا به بررسی خواص پیوند هیدروژنی در ایزومرهای مختلف یکی از مواد دارای فعالیت بیولوژی بپردازیم.

## 1-2 تاریخچه ی کشف

نخستین گزارش در مورد پیوند هیدروژنی در سال 1902 توسط ورنر<sup>2</sup>، شیمیدان آلمانی به جامعه ی علمی شیمی ارائه شد [1]. پژوهش دیگری نیز در ساختار استواستیک اسید استر که به صورت يك نمك کمپلکس درون ملکولی تشکیل می شود، در سال 1910 توسط پژوهشگری به نام هانتش انجام شد [2]. پس از آن نیز گزارش هایی در رابطه با پیوند هیدروژنی در سال 1912 به صورت نتایج تحقیقات دو پژوهشگر به نام-های موور و وینمیل منتشر گردید [3]. این دو دانشمند، از توجیه پیوند هیدروژنی برای توجیه کوچکتر بودن قدرت بازی تری متیل آمونیوم هیدروکسید نسبت به تترامتیل آمونیوم هیدروکسید بهره جستند.



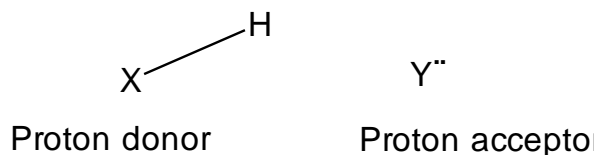
فیفر، در سال 1914 ساختار دایمر کربوکسیلیک اسید و پیوند هیدروژنی که موجب تولید دایمر در آن می گردد را شناسایی نمود [4].

در ادامه ی مطالعات، هوگکینز در سال 1919 از نظریه هشتایی لوئیس به منظور توجیه ساختار برخی از کمپلکس های معدنی بهره گرفت [5]. اما اولین مقاله ی قطعی درباره پیوند هیدروژنی در سال 1920 توسط لاتمیر و رودبوش منتشر شد. در این مقاله چنین بیان شد که اگر هسته هیدروژن بین دو هشتایی قرار بگیرد، يك پیوند ضعیف تشکیل خواهد شد. مدل زنجیری و شبکه ی کریستالی نیز به وسیله همین دو پژوهشگر ارائه گردید [6].

علاوه بر پژوهش های ذکر شده در بالا، مدتی به طول انجام تا نقش زوج الکترون تنها، در موقعیت بازی، در تشکیل پیوند هیدروژنی آشکار شود. سر انجام در سال 1931، لینوس پائولینگ در کتابی که با عنوان "طبیعت پیوندهای شیمیایی" منتشر کرد، به خوبی این موضوعات را به هم مرتبط نموده و گامی اساسی در شناخت طبیعت پیوندهای هیدروژنی برداشت [7]. با یاری گرفتن از پژوهش های این دانشمندان

<sup>2</sup> Werner

دریافتیم از روی جابه‌جایی الکترون‌ها در جهش  $n \rightarrow \pi^*$  نیز قادر خواهیم بود که به وجود الکترون‌های ناپیوندی که تحت تأثیر پیوند هیدروژنی قرار گرفته‌اند نیز پی ببریم. می‌توانیم به وجود چنین زوج الکترون‌های تنها که تحت تأثیر پیوند هیدروژنی واقع شده‌اند، از روی جابه‌جایی جهش پی ببریم. آزمایشات اشعه X، تمایل پروتون‌ها به جای‌گزینی روی محور اوربیتال جفت الکترون تنها را ثابت می‌کند. بنابراین گروه X-H که دهنده پروتون است، پذیرنده الکترون نیز نامیده می‌شود (شکل 1-1).



شکل 1-1 عوامل سازنده‌ی پیوند هیدروژنی

قدرت برهم‌کنش بین دهنده‌ی پروتون X و پذیرنده‌ی پروتون Y، تابعی از ممان دو قطبی الکتریکی است. قوی‌ترین پیوند هیدروژنی بین اتم‌های الکترون‌خواه ردیف دوم جدول تناوبی شامل C, N, O, F به عنوان X و Y تشکیل می‌شود. فاصله بین اتم‌های دهنده و پذیرنده‌ی پروتون، در این مورد تقریباً کوتاه‌تر از 3 آنگستروم است [8].

ادامه‌ی پیشرفت‌ها به منظور شناخت هرچه بیشتر پیوندهای هیدروژنی در دو دهه‌ی (1960 و 1970) در سه سمینار بین‌المللی به وقوع پذیرفت. یکی از نخستین گردهمایی‌ها به رهبری حاجی<sup>3</sup> در کشور یوگوسلاوی برگزار شد که توجه پژوهشگران شیمی را بیش از پیش به این مهم، معطوف نمود [9].

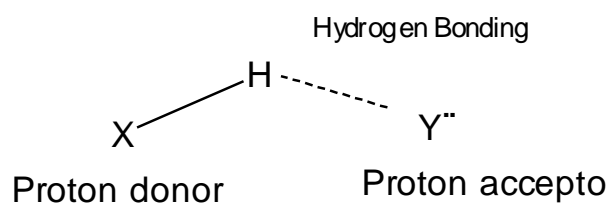
در جریان همایشی که در کشور آلمان برپا شد، طبیعت پیوند هیدروژنی و روش‌های شناسایی آن مورد بحث قرار داده شد. همچنین چگونگی نوارهای جذبی مادون قرمز، ارتعاشات کششی پروتون و طول پیوند هیدروژنی نیز مورد توجه قرار گرفت [10].

در گردهمایی سال 1993 در فرانسه، استفاده از وسایل تجاری موجود برای شناسایی پیوندهای هیدروژنی بسیار ضعیف نیز یکی از موضوعات مورد بحث بود. نیز چگونگی استفاده از رایانه برای انجام محاسبات با دقت بالا برای عموم پژوهشگران شرح داده شد [11].

<sup>3</sup> Hadži

### 3-1 پیوند هیدروژنی

هنگامی که یک اتم هیدروژن H، تحت تاثیر جاذبه‌ی بیش از یک اتم الکتروفیل قرار گیرد، یکی از پیوندها پیوند هیدروژنی نامیده می‌شود. اگر پروتون تحت جاذبه مستقیم دو اتم X و Y قرار بگیرد و طول و قدرت دو پیوند متفاوت باشد، پیوند قوی تر را به صورت X-H نوشته و آن را پیوند XH کوالانسی هیدروژن می‌نامند. و پیوند ضعیف‌تر را به صورت H $\cdots$ Y نوشته و آن را پیوند هیدروژنی می‌نامند (شکل 1-2).



شکل 1-2 سیستم پیوند هیدروژنی ساده

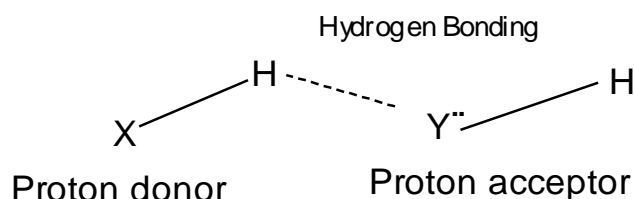
قدرت پیوند هیدروژنی H $\cdots$ Y با انرژی تفکیک کمپلکس X-H $\cdots$ Y برابر است. از دیدگاه شیمی ترکیبات کمپلکس، پیوند هیدروژنی تشکیل شده، بسته تقارن انرژی سطح برای پیوند هیدروژنی، متقارن یا نامتقارن نامیده می‌شود. در نوع دیگر طبقه بندی، پیوند هیدروژنی به دو نوع درون مولکولی [12] و برون مولکولی تقسیم می‌شود [13]. برای نمونه ارتو-آمینوفنول‌ها و هیدروکینون‌ها [14]، آمینواسیدها [15] و برخی از پروتئین‌ها [16]، دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی و به طور متقابل، برخی مولکول‌ها مانند آب، آمونیاک، الکل‌های ساده و بعضی از کمپلکس‌های معدنی، دارای پیوند هیدروژنی بین مولکولی هستند [17].

### 4-1 مکانیسم پیوند

فرض کنیم X اتمی با مقادیر الکترونخواهی بالا باشد به گونه‌ای که با اتم هیدروژن پیوند کوالانسی قطبی به برقرار کند و هیدروژن متصل به آن، به میزان قابل ملاحظه ای خصلت یک پروتون را پیدا کند. آنگاه،



جفت الکترون غیر پیوندی و قابل واگذاری روی اتم Y (می توان با اتم X هم نوع باشد)، این امکان را پیدا می‌کند که اتم هیدروژن را جذب کرده و مانند پل بین خود و اتم الکترون‌گاتیو X قرار دهد (شکل 3-1).



شکل 3-1 پیوند هیدروژنی بین مولکولی

گرچه نیروی جاذبه ای که بین مولکول به وجود می‌آید، از نیروی پیوند کووالانسی کمتر است، اما این پیوند از جاذبه‌ی نیروهای واندروالسی بین مولکول‌های غیرقطبی یا قطبی معمولی قوی‌تر است [18].

مطالعات بیانگر این مهم است که هر چقدر الکترون‌گاتیوی اتم‌های X و Y بیشتر باشد، تشکیل پیوند هیدروژنی  $X - H \cdots Y$  با سهولت بیشتری انجام می‌شود و استحکام بیشتری خواهد یافت. از بررسی‌های انجام شده به ویژه در حالت جامد چنین بر می‌آید که پیوند هیدروژنی در راستای معینی تشکیل می‌شود به طوری که اتم Y در راستای اوربیتال هیبریدی ناپیوندی اتم X به آن نزدیک می‌گردد که دلیل به حداقل رساندن نیروی دافعه الکترونی بین دو مولکول است. عوامل مختلفی در تشکیل پیوند هیدروژنی تاثیر گذارند که شامل جاذبه و دافعه‌ی الکترونی، رزونانس، و نیروی لاندن باشند [19].

نیروی لاندن تا حدی نقش خنثی کردن دافعه الکترونی حاصل از نزدیک شدن الکترون‌های لایه خارجی اتم‌ها و در نتیجه نزدیک شدن اتم‌های تشکیل دهنده پیوند هیدروژنی و افزایش انرژی آن دارد. نظر به برهمکش خنثی کننده‌ی اثر همپوشانی و اثر رزونانس الکترونی، می‌توان چنین استنباط نمود که پیوند هیدروژنی به طور کلی ماهیت الکترواستاتیکی دارد.

دو مورد از عوامل موثر در تشکیل و میزان استحکام پیوند هیدروژنی، جهت و زاویه اتم‌های شرکت کننده در این پیوند هستند. در یک پیوند هیدروژنی استاندارد، زاویه‌ی XHY در حدود 180 درجه است. در پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی زاویه XHY نباید از 165 درجه کمتر باشد. البته در صورتی که X و Y

قسمتی از يك مولکول واحد باشند، شیمی فضایی اهمیت بیشتری می یابد. چون جهت گیری نقاطی از  $X - H$  را به سمت  $Y$ ، با مشکل مواجه می کند. علاوه بر زاویه تشکیل پیوند، فاصله بین مولکولی نیز بسیار مهم است [20]. واضح است که طول پیوند هیدروژنی، همیشه از طول پیوند کووالانسی برای اتم الکترونگاتیو از همان نوع، بیشتر است. شعاع اندروالسی  $O$  و  $H$ ، به ترتیب  $1/4$  و  $1$  آنگستروم است. در نتیجه زمانی که برهمکنش صفر باشد، فاصله بین دو اتم  $H \cdots O$ ،  $2/4$  آنگستروم خواهد بود. بر اساس فرضیه آنها، اندازه طول پیوند  $H \cdots O$  در شرایط معمول، کمتر از  $2/2$   $A^\circ$  است. بایستی خاطر نشان نمود که علاوه بر اهمیت اندازه طول پیوند  $X \cdots H$ ، اندازه ی فاصله  $X \cdots Y$  نیز با اهمیت است. برای نمونه داده های تجربی فواصل سیستم  $X - H \cdots Y$  مربوط به بعضی از گونه ها، در جدول 1-1 آورده شده اند [21]. طبق جدول 1-1، با افزایش الکترونگاتیوی اتم های  $X$  و  $Y$ ، پیوند هیدروژنی قوی تر تشکیل می شود.

جدول 1-1 فاصله اتم های  $X$  و  $Y$ ، طول پیوند کووالانسی و طول پیوند هیدروژنی  $H \cdots Y$  (بر حسب  $A^\circ$ )

طول پیوند $H \cdots Y$	طول پیوند $X-H$	$X-H \cdots Y$	$X-H \cdots Y$
1.2	1.2	2.4	$F-H \cdots F$
1.7	1.0	2.7	$O-H \cdots O$
1.7	1.0	2.7	$O-H \cdots F$
1.9	0.9	2.8	$O-H \cdots N$
2.2	0.9	3.1	$O-H \cdots Cl$
1.9	0.9	2.8	$N-H \cdots F$
2.4	0.9	3.3	$N-H \cdots Cl$
2.2	0.9	3.1	$N-H \cdots N$
2.4	1	3.0	$N-H \cdots S$

2.3	1.2	3.2	C-H...O
-----	-----	-----	---------

## 5-1 شناسایی پیوند

تا کنون روش‌های متعددی جهت شناسایی و بررسی انواع پیوندهای هیدروژنی با درجه استحکام متفاوت ارائه شده است که در ادامه به چند نمونه از اشاره می‌نماییم.

به طور عمده روش‌های طیف سنجی که برای مطالعه پیوند هیدروژنی به کار می‌رود شامل موارد زیرند:

1- طیف سنجی مادون قرمز<sup>4</sup>

2- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته برای پروتون (H-NMR)

3- طیف سنجی فرا بنفش

## 1-5-1 طیف سنجی مادون قرمز

هرکدام از پیوندهای بین اتمی در مولکول‌ها، و یا گونه‌های شبه مولکولی مانند رادیکال‌ها، کربوکاتیون‌ها و ... دارای بسامدهای کششی و خمشی ویژه‌ای هستند که می‌توانند انرژی‌های هماهنگ با حرکت‌ها و نوسان‌های خاص خود را از منبع تابش جذب نمایند [22].

به طور کلی طیف سنجی ارتعاشی را می‌توان به دو شاخه اصلی زیر قرمز و رامان تقسیم کرد. هر دو روش با وجود تفاوت در مکانیسم عمل، از نتایج مشابهی برخوردار هستند. لازم به ذکر است که این دو روش در بررسی‌های تجربی مکمل یکدیگر بوده، لذا شایسته است که در تفسیر طیف ارتعاشی از هر دو

<sup>4</sup> Inferred

روش بهره جست. متغیرهای متفاوتی در تعیین مقدار دقیق بسامد نوسان‌های مولکولی مؤثرند بنابراین نمی‌توان اثر يك عامل را از عوامل دیگر جدا کرد. به طور کلی این متغیرها شامل موارد زیرند:

1- جفت‌شدن ارتعاشی

2- پیوند هیدروژنی

3- برهمکنش‌های الکترونی

4- زاویه‌های پیوند

5- اثرات میدانی

نظر به محوریت موضوع پیوند هیدروژنی در این پروژه، سعی شده است تا از بین متغیرهای ذکر شده در بالا، بیشتر به پیوند هیدروژنی بپردازیم. می‌توان گفت، پیوند هیدروژنی به ویژه در ترکیباتی که دارای گروه‌های عاملی O-H و N-H هستند، اثرات قابل مشاهده‌ای در طیف مادون قرمز ایجاد می‌کنند [22]. موقعیت فرکانس کششی پیوند O-H سال‌ها به عنوان معیاری از قدرت پیوند هیدروژنی مورد استفاده قرار گرفته است. بر این اساس، هر چه پیوند هیدروژنی قوی‌تر باشد، پیوند O-H طول‌تر بوده و فرکانس ارتعاشی آن کمتر و در نتیجه نوار جذبی آن نیز پهن‌تر و شدیدتر می‌شود. مثلاً، برای پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در فاز بخار، محلول‌های رقیق و نیز هنگامی که عواملی مانند ممانعت فضایی از تشکیل پیوند هیدروژنی جلوگیری می‌کند، معمولاً پیک تیز مونومر گروه عاملی OH آزاد در ناحیه  $3450\text{ cm}^{-1}$ – $3570$  ظاهر می‌شود.

پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی، پیک تیزی را در محدوده  $3450\text{ cm}^{-1}$ – $3570$  نشان می‌دهند. در این مورد، محدوده‌ی دقیق ظهور پیک، معیاری جهت تشخیص قدرت پیوند هیدروژنی است. به طور معمول، پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی تحت تأثیر تغییر غلظت قرار نمی‌گیرند، بنابراین پیک جذبی آن‌ها با افزایش یا کاهش غلظت تغییر نمی‌کند. این در حالی است که پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی، برخلاف درون مولکولی‌ها دچار گسست شد و موجب کاهش در جذب O-H اتصالی و افزایش شدت پیک OH های فاقد پیوند هیدروژنی می‌گردند.