

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

**پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد**

عنوان :

**بررسی پیوند هیدروژنی بین فنول و بازهای آلی  
به روش مکانیک کوانتوم**

استاد:

دکتر سید ابوالفضل سیدسجادی

دکتر سید مجید هاشمیان زاده

دانشجو:

روح اله وثاقتی احمد

اردیبهشت ۸۵

تقدیم به

## پدر و مادر عزیزم

که همواره در تمام مراحل زندگی به ویژه تحصیل مشوق و راهنمای من بودند .

## تقدیر و تشکر

بر خود لازم می دانم از زحمات بی شائبه استاد علم و اخلاق دکتر سید مجید هاشمیان زاده کمال سپاس و امتنان خویش را ابراز کنم. بدون شک بدون مساعدت ها و راهنمایی های ارزشمند ایشان طی این مسیر بسیار سخت و دشوار بود.

همچنین از زحمات دوستان بسیار عزیزم آقای دکتر ربیعی و مهندس فتح آبادی و مهندس طاطار به خاطر همکاری صمیمانه ایشان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

## چکیده

امروزه مکانیک کوانتوم به خاطر پیشرفت در نرم افزار و سخت افزار کامپیوتری از حالت نظری به کاربردی تبدیل شده است. این شاخه نسبتاً جدید شیمی و فیزیک قادر به پیش بینی اکثر کمیت‌های ترموشیمی می‌باشد. همچنین با ترکیب محاسبات کوانتومی و شبیه سازی امکان بررسی خواص شیمی - فیزیکی توده‌های مولکولی امکان‌پذیر می‌باشد. اخیراً بررسی‌های جالبی روی برخی سیستمها به صورت نظری صورت گرفته است. متأسفانه به دلیل محدودیت در منابع کامپیوتری در دسترس، هنوز شرایطی به وجود نیامده که بتوان این بررسی‌ها را برای هر سیستم دلخواه انجام داد و پژوهشها فقط محدود به مولکولهای کوچک است. در این کار پژوهشی یکی از برهمکنش‌های مهم در شیمی یعنی پیوند هیدروژنی بررسی شده است. به خاطر پرهیز از محاسبات زیاد، سیستم‌ها در فاز گازی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته اند. سیستم مورد انتخاب سیستم اسید ثابت فنل - باز می باشد. بازها شامل مشتقات اتری، مشتقات پیریدینی و مشتقات کربونیلی می‌باشد. هنگام تشکیل این پیوند فرکانسهای پیوندهای درگیر در پیوند هیدروژنی به اعداد موج بالا و پایین، بسته به نوع این فرکانسها جا به جا می‌شود. به عنوان مثال فرکانس کششی OH فنل در پیوند هیدروژنی به اعداد موج کمتر و فرکانس خمشی آن به اعداد موج بالاتر جا به جا می‌شود. طبق نظریه باگر- بویر این جا به جایی، با کمیت‌های ترمودینامیکی ارتباط خطی خواهد داشت. به همین منظور بوسیله انتخاب دو سطح نظری یعنی HF و DFT در وحله اول مولکولها بهینه شدند و در مرحله بعد، محاسبات فرکانس انجام شد تا میزان جا به جایی فرکانسها تعیین شود. سپس ارتباط این جا به جایی فرکانس، با مقادیر ترمودینامیکی از قبیل آنتالپی و پروتون خواهی، به صورت نظری بررسی شده و با مقادیر تجربی در فاز حلال تترا کلرید کربن مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد بازهایی که دارای دو جایگاه فعال، برای شرکت در پیوند هیدروژنی دارند انحراف قابل توجهی از ارتباط خطی در منحنی‌های ارتباط از خود نشان می‌دهند. دلیل این انحراف، پخش بار نزدیک آنهاست که باعث کاهش قدرت پیوند می‌شود. همچنین پژوهش‌های ما نشان می‌دهد که بررسی‌های تئوری، قادر به پیشگویی ارتباط‌های باگر- بویر نیز هست.

## فصل اول : مقدمه

- ۱-۱- کلیات ..... ۱
- ۱-۱-۱- نیروهای بین مولکولی ..... ۱
- ۱-۱-۲- ویژگی های پیوند هیدروژنی ..... ۵
- ۲-۱- قدرت پیوند هیدروژنی ..... ۷
- ۱-۲-۱- پیوندهای هیدروژنی قوی ..... ۷
- ۳-۱- بررسی پیوند هیدروژنی در مولکول های زیستی ..... ۱۴
- ۴-۱- پیوند هیدروژنی در مولکول های معمولی ..... ۱۸
- ۱-۴-۱- نوع پیوند ..... ۱۸
- ۲-۴-۱- پیش بینی ساختار ..... ۱۹
- ۳-۴-۱- تحلیل جمعیتی و جابجایی دانسیته ..... ۲۱
- ۴-۴-۱- انرژی پیوند هیدروژنی ..... ۲۴

## فصل دوم : جنبه ارتعاشی پیوند هیدروژنی

- ۱-۲- مقدمه ..... ۳۲
- ۲-۲- ارتباط مکانیک کوانتومی به ارتعاشات پیوند هیدروژنی ..... ۳۲
- ۳-۲- حل معادلات موج ..... ۳۵
- ۴-۲- ویژگی های ارتعاشی تجربی پیوند هیدروژنی ..... ۳۶
- ۱-۴-۲- مقدمه ..... ۳۶
- ۲-۴-۲- درجه آزادی ارتعاشی و تقارن در کمپلکس پیوند هیدروژنی ..... ۳۷
- ۵-۲- طیف سنجی پیوند هیدروژنی ..... ۴۰
- ۱-۵-۲- طیف سنجی IR ..... ۴۰
- ۲-۵-۲- طیف سنجی ریزموج در فاز گازی ..... ۴۴
- ۳-۵-۲- طیف سنجی NMR ..... ۴۴
- ۴-۵-۲- روش پراکندگی نوترونهای غیر الاستیک ..... ۴۵
- ۵-۵-۲- روش چهار قطبی هسته ای دوترونی جفت شده ..... ۴۵
- ۶-۵-۲- روش های پراش نوترون و X-ray ..... ۴۷
- ۸-۲- اثرات تجمعی در تشکیل پیوند هیدروژنی ..... ۴۹
- ۱-۸-۲- مقدمه ..... ۴۹
- ۲-۸-۲- اثرات تجمعی کاتیونی ..... ۵۱
- ۳-۸-۲- دیدگاه کوانتومی منحنی های ارتباط ..... ۵۵

- ۶۱ ..... ۲-۸-۴- ارتباط بین واکنشهای انتقال پروتون و واکنشهای تشکیل پیوند هیدروژنی
- ۶۲ ..... ۲-۹-۹- محاسبات شیمیایی
- ۶۲ ..... ۲-۹-۱- مقدمه
- ۶۴ ..... ۲-۹-۲- اندازه گیری های ترموشیمیایی
- ۶۵ ..... ۲-۹-۳- تخمین انرژی پیوند هیدروژنی از پروتون خواهی

### فصل سوم : محاسبات و تحلیل نتایج

- ۶۸ ..... ۳-۱-۱- مقدمه
- ۶۸ ..... ۳-۱-۱- محاسبه پروتون افینیتته
- ۷۵ ..... ۳-۱-۲- نتایج محاسبات پروتون خواهی
- ۷۷ ..... ۳-۲-۱- محاسبه آنتالپی تشکیل
- ۸۱ ..... ۳-۳-۱- بررسی فرکانس ارتعاشی
- ۸۱ ..... ۳-۳-۱- محاسبه جابه جایی فرکانس و شدت آن در IR
- ۸۳ ..... ۳-۳-۲- منحنی های ارتباط
- ۹۵ ..... ۳-۴-۱- بررسی سختی و نرمی در پیوند هیدروژنی

# فصل اول

## مقدمه



## ۱-۱- کلیات

به دلیل اهمیت زیست محیطی، بیوشیمیایی و ژنتیک نقش پیوند هیدروژنی در طبیعت بر کسی پوشیده نیست. ارتباط این پیوند عملاً در اتصال زنجیره‌های پروتئینی در سلول‌ها و همچنین در دادن خصوصیات برجسته در زمینه بیوشیمیایی به آب درک شده است [۱]. این پیوند با خصوصیات منحصر بفردش باعث تحقیقات فراوان تئوری و تجربی و انتشار کتاب‌های متعددی در سال‌های اخیر شده است [۲]. بهترین روش‌های تجربی برای مطالعه این نوع پیوند، روش‌های طیف سنجی هستند که NIR (نزدیک-IR) و IR در زمره مطمئن‌ترین آنهاست [۳]. اما در این پروژه تحقیقاتی این پیوند به صورت تئوری و به روش شیمی کوانتومی محاسباتی مورد تجزیه و آنالیز قرار گرفته است. چون با تشکیل پیوند هیدروژنی فرکانس‌های پیوندها به خصوص پیوندهای درگیر در پیوند هیدروژنی دستخوش تغییرات می‌شود، جابجایی‌های فرکانس OH در IR و ارتباط این جابجایی‌های محاسبه شده با پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل  $\Delta H$  و  $p(A)$  مورد بررسی قرار گرفته است. در فصل اول تئوری مربوط به خصوصیات پیوند هیدروژنی، در فصل دوم ارتعاشات مولکولی و در فصل سوم روش‌های محاسبات و بحث و نتیجه گیری خواهد بود.

## ۱-۱-۱- نیروهای بین مولکولی

علاوه بر برهمکنش‌های نسبتاً قوی که منجر به پیوندهای کووالانسی قوی می‌شود، برخی برهمکنش‌های ضعیف وجود دارند که باعث تغییر در خواص فیزیکی - شیمیایی مواد می‌شوند. قدرت این برهمکنش‌ها که قویتر از نیروهای پخش لاندن هستند فقط چند کیلو کالری بر مول است. این بحث به طور کلی در سه بخش مختصر قابل بررسی است [۴].

الف- برهمکنش‌های موجود بین کمپلکس‌های دهنده - گیرنده<sup>۱</sup> (داتیو)

ب- نیروهای واندروالس

ج- پیوند هیدروژنی

---

<sup>۱</sup> Donor-Acceptor Complex

## الف - کمپلکس‌های دهنده - گیرنده

این جمله برای توصیف تجمع یک مولکول الکترون دهنده با یک مولکول پذیرنده الکترون به کار می‌رود. جزء دهنده آن مولکولی است که دارای جفت الکترون ناپیوندی است. به عبارت دیگر بازهای لوئیس می‌توانند در این دسته باشند و جزء گیرنده، مولکولی است که دارای اربیتال خالی برای گرفتن این جفت الکترون است. بنابراین اسیدهای لوئیس را می‌توان در این مجموعه قرار داد. قوی‌ترین این نوع برهمکنش‌ها زمانی است که جفت الکترون از یک مولکول تامین شود که منجر به پیوندی شبیه پیوند کووالانسی می‌شود. بسیاری از این کمپلکس‌ها از گیرنده‌هایی مثل هالیدهای سه‌تایی از فلزات با مولکول‌های آلی و آمونیوم‌ها یا مولکول‌های حاوی اتم‌های اکسیژن، نیتروژن و فلورین به وجود می‌آید که در جدول ۱-۱ آورده شده است [۴].

جدول ۱-۱ برخی از کمپلکس‌های دهنده-گیرنده با پیوند قوی

Compound	Bond energy Kcal/mo	Compound	Bond energy Kcal/mol
BF <sub>3</sub> .Pyridine	۵۱	AlBr <sub>3</sub> . NH <sub>3</sub>	۳۸
BF <sub>3</sub> . NH <sub>3</sub>	۴۲	AlI <sub>3</sub> . NH <sub>3</sub>	۳۰
AlCl <sub>3</sub> . NH <sub>3</sub>	۴۰	BF <sub>3</sub> .Ether	۱۴

خواص کوانتوم مکانیکی معمولی این نوع از کمپلکس‌ها اولین بار توسط مولینن ارائه شد و پایداری و خواص طیفی آنها به طور موفقیت آمیزی، توسط او توضیح داده شد. اگر تابع موج برای مولکول‌های دهنده و گیرنده تنها، به ترتیب  $|A\rangle$  و  $|D\rangle$  باشد تابع موج کلی سیستم به صورت  $|A\rangle|D\rangle$  می‌شود. به خاطر ویژگی دهنده‌گی و گیرنده‌گی مولکول‌ها باید تابع موج کلی سیستم را نیز به صورت  $|D^+A^- \rangle$  که تابع نامتقارن  $|D^+\rangle$  و  $|A^-\rangle$  است، در نظر گرفته شود. چون یک انتقال الکترون از A به D وجود دارد. بنابراین تابع موج کلی سیستم به صورت معادله (۱-۱) می‌شود :

$$|Complex \rangle = a|DA \rangle + b|D^+ A^- \rangle \quad (1-1)$$

که ضرایب a و b را می توان از روی دترمینان سکولار [۵] به راحتی بدست آورد. برای تشکیل دترمینان سکولار باید این معادلات در نظر گرفته شوند :

$$|Complex \rangle_{ground} = a_1|DA \rangle + b_1|D^+ A^- \rangle \quad (2-1)$$

$$|Complex \rangle_{ground} = b_2|DA \rangle - a_2|D^+ A^- \rangle$$

اصل وردشی پیش بینی می کند که انرژی  $|Complex \rangle_{ground}$  کمتر از انرژی تک تک جملات  $|DA \rangle$  یا  $|D^+ A^- \rangle$  خواهد شد. در کمپلکس های ضعیف سهم  $|DA \rangle$  کمتر از  $|D^+ A^- \rangle$  می شود، بنابراین:

$$a \gg b \quad a_1 \approx a_2 \quad b_1 \approx b_2$$

دلیل آن این است که مقدار  $\langle DA | H | D^+ A^- \rangle$  بسیار کوچک است [۵].

## ب- نیروهای واندروالس

سه نوع از برهمکنش های نسبتاً ضعیف بین ذرات به نیروهای واندروالس معروف هستند.

۱- نیروهای کیسوم<sup>۱</sup> که از نوع جاذبه بین مولکولی بوده و منجر به ممان های دوقطبی می شوند.

۲- نیروی دبای که از نوع جاذبه بین مولکول هاست و نهایتاً منجر به ممان های دوقطبی و القایی در مولکول های همسایه می شود.

۳- نیروی لاندن<sup>۲</sup> که ناشی از افت و خیز دوقطبی های مولکول های مختلف است.

برهمکنش های کیسوم از میانگین برهمکنش های بین دو ذره در فاصله r با ممان دوقطبی  $\mu$  به صورت زیر بدست می آید.

$$E_k = \frac{-2\mu^4}{3r^6 KT} \quad (3-1)$$

نیروهای کیسوم کاملاً کوچک هستند. این نیروها نسبت عکس با دما دارند و معمولاً از نوع برهمکنش

جاذبه بوده و در دماهای بالا به سمت صفر میل می کنند. چون در این شرایط، دوقطبی ها به صورت تصادفی

<sup>۱</sup> Keesom  
<sup>۲</sup> London

جهت‌گیری می‌کنند. یک مولکول با ممان دوقطبی دائم  $\mu$  یک دی پلی را روی مولکول مجاور القا می‌کند، به طوری که نیروی بین آنها مثبت خواهد شد. انرژی این نیرو به صورت زیر بدست می‌آید:

$$E_D = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \quad (4-1)$$

که  $\alpha$  ثابت قطبش پذیری<sup>۱</sup> مولکولی است که از طرف مولکول دیگر، تحت اثر القا قرار دارد. به طور کلی انرژی دبای مستقل از دماست و معمولاً کوچک است. نیروی پخش<sup>۲</sup> یا لاندن یک برهمکنش کوانتوم مکانیکی است و ناشی از افت و خیز ابر الکترونی در اثر حرکات منظم الکترون‌هاست. این برهمکنش بر خلاف سایر برهمکنش‌ها از دیدگاه فیزیک کلاسیک قابل بررسی نیست. اگر دو مولکول یکسان باشد داریم:

$$E_L = -\frac{3I\alpha^2}{4r^6} \quad (5-1)$$

که  $I$ ، انرژی یونیزاسیون است. اگر دو اتم یکسان نباشند در این صورت:

$$E_L = -\frac{3\alpha_1\alpha_2I_1I_2}{2r^6(I_1+I_2)} \quad (6-1)$$

این انرژی نیز از نوع جاذبه است. در جدول ۱-۲ سهم نیروهای مختلف برای مولکول‌های مختلف آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، در غیاب پیوند هیدروژنی نیروهای لاندن از سایر نیروهای واندروالس بسیار مهم‌تر می‌شوند. به خاطر عامل  $r^6$ ، این نیروها فقط در فاصله شعاع‌های ذرات، خود را نشان می‌دهند.

جدول ۱-۲ سهم نیروهای مختلف واندروالس در انرژی شبکه برخی مولکول‌های ساده

Molecule	Dipole moment, D	Keesom Kcal/mole	Debye Kcal/mole	London Kcal/mole	Total Kcal/mole
Ar	۰	۰.۰۰۰	۰.۰۰۰	۲.۰۳	۲.۰۳
CO	۰.۱۲	۰.۰۰۰۱	۰.۰۰۲	۲.۰۹	۲.۰۹
HI	۰.۳۸	۰.۰۰۶	۰.۰۲۷	۶.۱۸	۶.۲۱
HBr	۰.۷۸	۰.۱۶۴	۰.۱۲۰	۵.۲۴	۵.۵۲
HCl	۱.۰۳	۰.۷۹	۰.۲۴	۴.۰۲	۵.۰۵
NH <sub>۳</sub>	۱.۵	۳.۱۸*	۰.۳۷	۳.۵۲	۷.۰۷
H <sub>۲</sub> O	۱.۸۴	۸.۶۹*	۰.۴۶	۲.۱۵	۱۱.۳۰

\* د رگیر در پیوند هیدروژنی

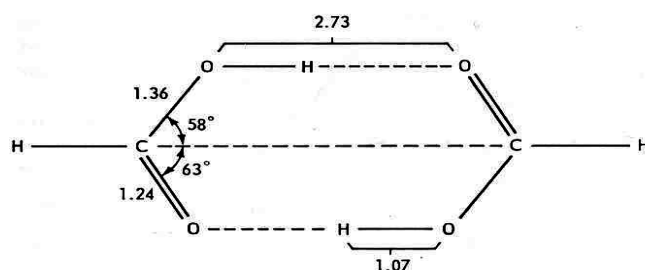
<sup>۱</sup> Polarizability  
<sup>۲</sup> Dispersion

## ج- پیوند هیدروژنی

پژوهشگران از دیرباز فهمیده‌اند که یک برهمکنش نسبتاً قوی بین هیدروژن متصل به یک اتم الکترونگاتیو X و یک اتم الکترونگاتیو دیگر مثل Y وجود دارد. این برهمکنش ممکن است بین دو مولکول یا در درون یک مولکول اتفاق بیفتد که بترتیب به آن پیوند هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی گفته می‌شود و به صورت  $X-H^{\delta+} \cdots Y^{\delta-}$  نمایش می‌دهند. اولین مشاهده از پیوند هیدروژنی، رفتار تجمعی<sup>۱</sup> در مایعات بود. همه ترکیبات حاوی گروه‌های OH، NH، FH و HCN این رفتار را از خود نشان می‌دهند که در نهایت، منجر به خصوصیات استثنایی مثل افزایش نقطه جوش و نقطه ذوب، گرمای تبخیر و ضریب دی الکتریک می‌شود. در این کار پژوهشی توجه بر روی این پیوند متمرکز شده است.

### ۱-۱-۲- ویژگی‌های پیوند هیدروژنی

این پیوند همچنین ویژگی‌های جالب دیگری نیز دارد. به عنوان مثال آرایش فیزیکی اتم‌های حاوی پیوند هیدروژنی به چند صورت است. دو نوع اصلی آن خطی به صورت  $X-H \cdots Y$  و خمیده است. پیوند هیدروژنی خمیده وقتی اتفاق می‌افتد که ساختار مولکول‌ها به گونه‌ای است که هیدروژن نمی‌تواند در یک خط مستقیم با Y برهمکنش داشته باشد. این پیوند در حالت کلی از فرم خطی ضعیف‌تر است. نوع سوم از پیوند هیدروژنی یک پیوند هیدروژنی کاملاً متقارن است که در  $HF_2^-$  وجود دارد. نکته جالب این است که بسیاری از پیوندهای هیدروژنی نامتقارن هستند یا به عبارتی X و Y همسان نیستند. به عنوان نمونه می‌توان ساختار دimer اسید فورمیک را مثال زد که در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ ساختار دimer اسید فرمیک

قویترین پیوند هیدروژنی متقارن در  $HF_2^-$  دیده می‌شود که از ترکیب خطی یک اوربیتال از هر اتم

<sup>۱</sup> Associative

فلوئور با اوربیتال 1s اتم هیدروژن منجر به یک اوربیتال مولکولی پیوندی، یک اوربیتال مولکولی غیر پیوندی و یک اوربیتال مولکولی ضدپیوندی می‌شود. حال چهار الکترون باید در این سه اوربیتال جایگزین شوند که در اوربیتال پیوندی و غیرپیوندی قرار می‌گیرند و یک ساختار لایه بسته<sup>۱</sup> تشکیل خواهد شد و انرژی پیوند هیدروژنی از اختلاف بین انرژی این پیوند نامستقر با پیوند مستقر در ساختار  $F^- + HF$  بدست می‌آید. در حالت کلی در پیوندهای هیدروژنی نامتقارن، این توصیف به طور کامل صحیح نیست و بیان برهمکنش‌های کوانتومی به این صورت مطلوب نیست، زیرا انرژی کل با انرژی پیوندهای نامستقر جمع می‌شود و مقدار آن کوچک می‌شود. از طرفی، شکل بسیار نامتقارن دی پل پیوند X-H و تجمع بار مثبت روی هیدروژن باعث کشیدگی هیدروژن به سمت اتم دارنده جفت الکترون تنها می‌شود. در نتیجه ما شاهد یک برهمکنش الکترواستاتیکی بزرگ غیرعادی و برهمکنش‌های بزرگ نوع لاندن - واندروالس غیرعادی خواهیم بود. سهم این نیروها برای پیوند هیدروژنی موجود در یخ، در جدول ۳-۱ آورده شده است [۴]. (مقدار تجربی برابر ۵/۸۵ کیلو کالری بر مول است. )

جدول ۳-۱ سهم انرژیهای مختلف در یخ بر حسب کیلوکالری بر مول [۴]

Electrostatic interaction	۶
London interaction	۲. ۷
Exchange(Pauli) interaction	-۸. ۴
Delocalization energy	۸

وقتی الکترونگاتیوی X و Y کاهش یابد، انرژی‌های الکترواستاتیکی و انرژی اوربیتال‌های نامستقر<sup>۲</sup> کاهش می‌یابند و در عوض نیروهای دافعه بزرگتر می‌شوند. آن برای فهم ماهیت پیوند هیدروژنی و تخمین قدرت آن رابطه ساده‌ای پیشنهاد کرد. این رابطه مستلزم در نظر گرفتن سه متغیر بود: [۶]

<sup>۱</sup> Close Shell  
<sup>۲</sup> Delocalize

۱- ممان دوقطبی پیوند که تخمینی از بار مثبت هیدروژن است ( $\mu_{HA}$ )

۲- انرژی یونیزاسیون مولکول الکترون دهنده ( $\Delta I$ )

۳- فاصله پیوند (R)

و انرژی پیوند را به صورت زیر تعریف کرد:

$$E = k\mu_{HA}(\Delta I) / R$$

و قدرت پیوند هیدروژنی را به صورت زیر تقسیم بندی کرد :

الف - پیوند هیدروژنی ضعیف، اگر  $3 \frac{Kcal}{mol}$  < انرژی پیوند

ب - پیوند هیدروژنی متوسط، اگر  $10 \frac{Kcal}{mol}$  < انرژی پیوند  $3 \frac{Kcal}{mol}$

ج - پیوند هیدروژنی قوی، اگر  $10 \frac{Kcal}{mol}$  > انرژی پیوند

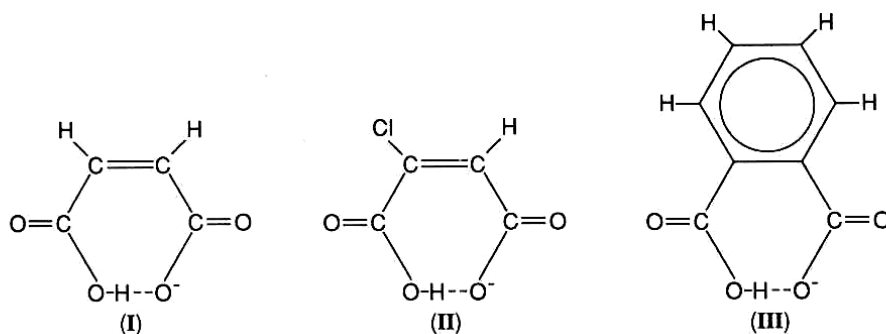
این موضوع در بخش بعدی بیشتر تشریح و مورد بررسی قرار می گیرد.

## ۱-۲- قدرت پیوند هیدروژنی

### ۱-۲-۱- پیوندهای هیدروژنی قوی

پژوهشها درباره پیوند هیدروژنی قوی، زودتر از طیف سنجی IR و X-Ray و پخش نوترون شروع شد و عامل این تحقیقات، نقش پیوند هیدروژنی قوی در کاتالیزورهای آنزیمی بود. انرژی پیوند هیدروژنی قوی حتی بالاتر از  $12 \frac{Kcal}{mol}$  است و گاهی حتی برابر با انرژی پیوندهای کووالانسی می باشد. این دسته از پیوند هیدروژنی دارای سد انرژی پتانسیل پایین هستند. به طوری که موقعیت پروتون بسیار تغییرپذیر بوده و این موقعیت نسبت به شرایط دمایی مولکول بسیار حساس است. پیوندهای هیدروژنی قوی دارای جابجایی فرکانس کششی بزرگ بوده و در NMR به سمت میدانهای بسیار پایین میل می کنند. این پیوند زمانی تشکیل می شود که پروتون بین دو باز بسیار قوی یا بین دو یون قرار گیرد. مانند  $[F-H-F]^-$ ،  $O-H...O^-$ ،  $O^+...H-O$  و... که به آنها گاهی پیوند هیدروژنی یونی یا پیوند هیدروژنی با بار مثبت یا

منفی گویند. همچنین این پیوند وقتی می‌تواند تشکیل شود که آرایش پیکربندی<sup>۱</sup> مولکول طوری باشد که فاصله اتم‌های دهنده و گیرنده از مجموع شعاع واندروالس خود کمتر باشد. در این صورت جاذبه‌ها به صورت موثر نمود پیدا می‌کنند. پیوند هیدروژنی قوی از نوع  $O-H...O^-$  به طور معمول در درون یک مولکول اتفاق می‌افتد. مثلاً در اسیدهای کربکسیلیک و نمک‌های هیدروژن اکسی آنیون این پیوند وجود دارد. طول  $O...H$  در این مولکول‌ها حدوداً ۱/۲ تا ۱/۶ آنگستروم است که قابل مقایسه با پیوندهای کووالانسی است. این طول پیوند کوتاه، در طیف سنجی به صورت جابجایی فرکانس زیاد که قبلاً توسط نوواک<sup>۲</sup> توضیح داده شده بود خود را نشان می‌دهد [۸ و ۷]. زاویه این نوع از پیوندها نیز حدود ۱۸۰ درجه است. یعنی هیدروژن در راستای خط مستقیم دو اتم الکترونگاتیو قرار می‌گیرد. شکل ۱-۲ این موضوع را به نحو بهتری بیان می‌کند.



شکل ۱-۲ نمایش پیوند هیدروژنی در راستای خط مستقیم [۱۰]

### ۱-۲-۲- پیوند هیدروژنی متوسط

این نوع پیوند هیدروژنی بین دهنده طبیعی مثل  $A-H$  با یک اتم دارای جفت الکترون در حالت طبیعی مثل  $B$  تشکیل می‌شود. قویترین پیوند در این گروه بین  $P-OH...O=P$  و ضعیف‌ترین آنها در  $S-H...S=C$  تشکیل می‌شود [۱۰]. تشکیل پیوند هیدروژنی بین اتم‌های اکسیژن یا نیتروژن در مولکولهای

<sup>۱</sup> Configuration  
<sup>۲</sup> Novak



زیستی کوچک بسیار مهم است. جداول ترمودینامیکی این پیوندها توسط پی منتال و مک کولن (۱۹۶۰) و جوستن (۱۹۷۴) بدست آمده است. جدول پی منتال و مک کولن [۷] و نوواک شامل خواص ترمودینامیکی و طیف سنجی ۲۰۰۰ پیوند هیدروژنی اسید- باز و مقادیر  $k_{25c^0}$  و  $\Delta G$  و  $\Delta H$  و جابجایی X-H است. اگرچه خطایی حدود ۰/۵ کیلوکالری بر مول وجود دارد [۸]. مثلاً اندازه گیری‌های فاز گازی روی دیمر اسید کربکسیلیک‌ها از اسید فرمیک تا هپتانویک اسید مقادیری از ۸/۶ تا ۶/۴ کیلو کالری بر مول می‌دهد که خطایی حدود ۱ تا ۰/۱ کیلوکالری بر مول دارد. برای اتانول به عنوان دهنده پروتون در فاز گازی مقادیر  $\Delta H$  از ۳/۴ تا ۶/۲ کیلوکالری بر مول گزارش شده است که این اختلاف‌ها ناشی از روش‌های مختلف اندازه گیری است. طیف سنجی چرخشی با رزونانس بالا در ناحیه طول موج ریز ( میکروویو<sup>۱</sup> )، بهترین اطلاعات را از کمپلکس‌های دوتایی پیوند هیدروژنی دار در فاز گازی بدست می‌دهد. این اطلاعات شامل فاصله بین مرکز جرم‌ها، ممان‌های دوقطبی، نیروهای پیوندی اتصالی<sup>۲</sup> و کششی و انرژی تفکیک<sup>۳</sup> است. در سال ۱۹۸۷ لگون<sup>۴</sup> و میلن<sup>۵</sup> ارتباط مهمی را بین نسبت ثابت‌های نیروی کششی پیوند هیدروژنی، مشاهده کردند. این نسبت‌ها تقریباً بین جفت مولکول‌های دهنده و گیرنده ثابت هستند [۱۰]. به عنوان مثال از جدول ۱-۴ داریم:

$$\frac{k_g(FH \dots B)}{k_g(CIH \dots B)} \approx 2 \quad (7-1)$$

$$\frac{k_g(FH \dots B)}{k_g(NCH \dots B)} \approx 2.5 \quad (8-1)$$

---

<sup>۱</sup> Micro Wave  
<sup>۲</sup> Binding  
<sup>۳</sup> Dissosiation  
<sup>۴</sup> Legon  
<sup>۵</sup> Millen

جدول ۱-۴ ثابتهای نیروهای کششی بین مولکولی (Kg. N/m) برای کمپلکس A-H...B در فاز گازی [۱۰]

B	A-H				
	HF	HCl	HCN	HBr	CHCH
H <sub>2</sub> O	۲۴/۹	۱۲/۵	۱۱/۱	(۱۰/۵)	۶/۵
CH <sub>3</sub> CN	۲۰/۱	۱۰/۷	۹/۸	(۸/۹)	۴/۷
HCN	۱۸/۲	۹/۱	۸/۱	۷/۳	(۴/۴)
H <sub>2</sub> S	۱۲	۶/۸	۴/۷	۵/۹	(۲/۹)
PH <sub>3</sub>	۱۰/۹	۵/۹	۴/۳	۵	(۲/۶)
CO	۸/۵	۳/۹	۳/۳	۳	(۲/۰)
N <sub>2</sub>	۵/۵	۲/۵	۲/۳	-	-

روابط ۷ و ۸ پیشنهاد می‌کند که ثابت‌های نیرو از رابطه زیر بدست می‌آیند:

$$k_g = C.N.E \quad (9-1)$$

که E انرژی الکترون خواهی مولکول دهنده و N انرژی الکترون خواهی گیرنده با ثابت C هستند. به عنوان مثال اگر برای HF، E=۱۰ و برای H<sub>2</sub>O، N=۱۰ باشد، در این صورت مقدار  $C = ۰.۲۵ \text{ Nm}^{-1}$  می‌شود. این رابطه منجر به تعیین این دو فاکتور برای مولکول‌های مختلف می‌شود که در جدول ۱-۵ برای یک سری از مواد آورده شده است و می‌تواند معیاری برای قدرت پیوند هیدروژنی نیز باشد.

جدول ۱-۵ هسته دوستی (N) و الکترون دوستی (E) برای برخی دیمرها در فاز گازی [۱۰]

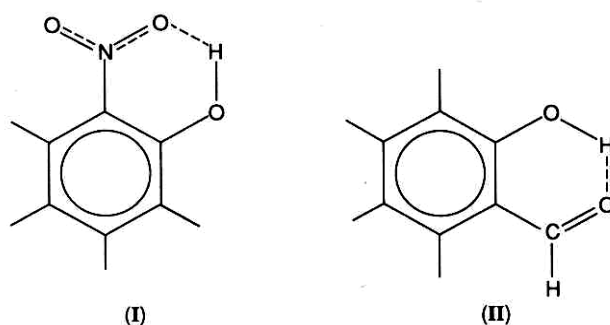
Molecule	N	E
H <sub>2</sub> O	۱۰	۵
HF	۴/۸	۱۰
HCl	۳/۱	۵
HCN	۷/۳	۴/۲۵
HCCH	۵/۱	۲/۴

اگر  $E_A.N_B > E_B.N_A$  باشد، در این صورت پیوند A-H...B قویتر از B-H...A می‌شود. بنابراین برای جفت مولکول H<sub>2</sub>O و HF پیوند هیدروژنی قوی به صورت زیر است.



البته اینجا لازم است که مطالبی راجع به پیوند هیدروژنی درون مولکولی نیز گفته شود. این نوع پیوند

اولین بار توسط سیدگوئیگ - کالو<sup>۱</sup> در سال ۱۹۲۴ مشاهده شد [۹]. آنها با بررسی خواص فیزیکی ترکیبات اورتو و پارا و متای مشتقات هیدروکسی بنزن و آمینو بنزن مشاهده کردند که در خواص فیزیکی و طیف سنجی این ترکیبات اختلافاتی وجود دارد. اگر ساختار به صورتی باشد که در نهایت منجر به شکل حلقه ۶ تایی شود در این صورت پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌تواند بین گروه‌های دهنده و گیرنده در درون همان مولکول ایجاد شود (شکل ۳-۱).



شکل ۳-۱ نمایش پیوند هیدروژنی درون مولکولی [۹]

وقتی فاصله A-H...B خیلی کوچک، یعنی  $O \dots O (2.5 \text{ \AA})$  و  $N \dots N (2.6 \text{ \AA})$  باشد، پیوند هیدروژنی قوی است. اگر این فاصله بین ۲/۵ تا ۳/۲ آنگستروم باشد در این صورت پیوند هیدروژنی معمولی تشکیل شده است. این نوع پیوند، یعنی پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌تواند در هر سه فاز رخ بدهد. اما در محلول با حلال قطبی و کریستال‌ها، پیوند هیدروژنی درون مولکولی با پیوند هیدروژنی بین مولکولی رقابت می‌کند و معمولاً کمتر اتفاق می‌افتد.

### ۳-۲-۱- پیوند هیدروژنی ضعیف

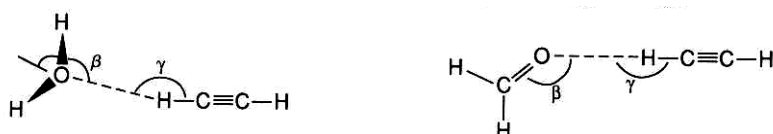
نوع دیگر از پیوند هیدروژنی، پیوند هیدروژنی ضعیف است. طیف سنجی میکروویو و روش‌های محاسبات

<sup>۱</sup> Callow - Sidgwick

آغازین<sup>۱</sup>، در مطالعه پیوند هیدروژنی ضعیف در فاز گازی، مکمل یکدیگرند. انرژی کمپلکس دوتایی حاوی پیوند هیدروژنی ضعیف در برابر برهمکنش‌های واندروالس قابل مقایسه‌اند. تمایز این پیوندها، وابسته به جهت پیوند دهنده A-H است. مثال‌های موردی شامل HF، HCL و HBR با  $N_2$ ، CO، OCS و  $CO_2$  در فاز گازی است که انرژی اتصال حدود  $3 \frac{Kcal}{mol}$  دارند. محاسبات تئوری برای تعداد مختلفی از مواد با پیکربندیهای مختلف و انرژی‌های مختلف انجام شده است (جدول ۱-۶).

جدول ۱-۶ انرژی و ساختار پیوند هیدروژنی محاسبه شده با روش  $Mp2/D95++(d,p)$  (فواصل برحسب آنگستروم) [۱۰]

Dimer	C_H	H...O	C...O	$\beta$	$\gamma$	E,Kcal/mol
NCH...OH <sub>2</sub>	۱.۰۷۶	۲.۰۵۱	۳.۱۲۶	۱۸۰	۱۸۰	-۳.۷۹
HCCH...OH <sub>2</sub>	۱.۰۷۴	۲.۱۹۱	۳.۲۶۴	۱۸۰	۱۷۹	-۲.۱۹
NCH...OCH <sub>2</sub>	-	۲.۱۰۶	۳.۱۷۶	۱۲۸	۱۷۴	-۲.۷۴
HCCH...OCH <sub>2</sub>	-	۲.۲۵۱	۳.۲۲۹	۱۰۱	۱۵۱	-۱.۱۵



آلرنارد - سلیر<sup>۲</sup> (۱۹۶۳) تصریح کردند که حتی متان با آب هم می‌تواند پیوند هیدروژنی تشکیل دهد. بررسی‌های اخیر کوانتومی اربیتال مولکولی نشان می‌دهد که برهمکنش ضعیف می‌تواند وجود داشته باشد. آنها در سال ۱۹۹۳ هفت پیکربندی مختلف از  $CH_4...H_2O$  را انتخاب کردند و فهمیدند که انرژی اتصالی در توالی شکل ۱-۴ دامنه‌ای از ۰.۸ در پیکربندی Face-H تا  $0.2 \frac{Kcal}{mol}$  در پیکربندی Face-C است [۱۰].

<sup>۱</sup> Ab initio

<sup>۲</sup> Allernard -Siller