

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱- مقدمه

در سالهای اخیر، مطالعات بر روی برهم کنش‌های بین مولکولی آلی مورد توجه قرار گرفته است [۱] و این موضوع به این دلیل است که، در همهٔ روشهایی که به شناسایی متقابل مولکولها مربوط می‌شوند برهم کنش بین مولکولی اهمیت دارد. ساختارهای کریستالی جامدات آلی نتیجه تعادل بین انواع مختلف نیروهای بین مولکولی هستند. البته پدیده‌هایی نظیر پیوند هیدروژنی [۲] و کمپلکسهای مولکولی [۳-۴] برای مدت طولانی شناخته شده‌اند، اما ایده‌های مربوط به شناسایی مولکولی تنها در سالهای اخیر بکارگرفته شده است. واضح است که درک برهم کنش بین مولکولی و کاربردشان در طراحی مواد جدید، شیمی آلی را وارد قلمرو علم مواد و بیولوژی می‌کند.

مهندسی کریستال طراحی و سنتز ساختار مولکولی حالت جامد با خواص دلخواه است که بر فهم برهم کنش‌های بین مولکولی پایه‌گذاری شده است. کلمه مهندسی کریستال اولین بار در سال ۱۹۷۱ به وسیله اشمیت^۱ در مطالعه واکنش‌های فوتودیمریزاسیون سینامیک اسیدهای در حالت کریستالی استفاده شد [۵]. تعریف جدیدی که برای مهندسی کریستال وجود دارد به وسیله گاتام رادها کریشنا دسی راجو^۲ در سال ۱۹۸۹ ارائه شد، که در حقیقت، فهم برهم کنش‌های بین مولکولی و بکارگیری آنها در طراحی جامدات جدید با خواص فیزیکی و شیمیایی دلخواه است. از آنجائیکه بسیاری از خواص مواد به آرایش مولکولها در حالت جامد بستگی دارد واضح است که با کنترل آرایشهای مولکولی می‌توان خواص شیمیایی و فیزیکی این مواد را کنترل کرد و این امر به خوبی اهمیت مهندسی کریستال را نشان می‌دهد.

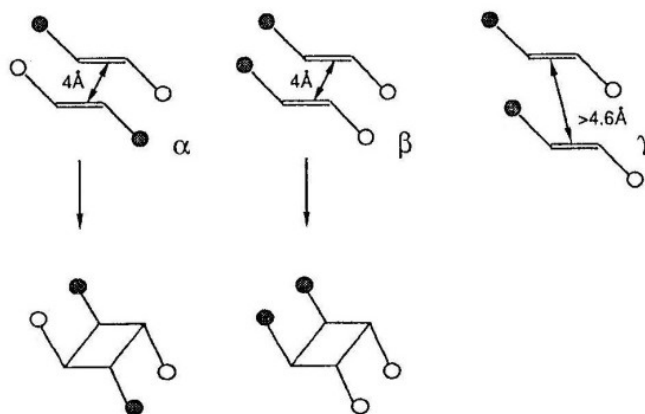
۱-۱- مهندسی کریستال

تعریف جدیدی که برای مهندسی کریستال به وسیله دسی راجو در سال ۱۹۸۹ ارائه شد به این صورت است که مهندسی کریستال فهم برهم کنش‌های بین مولکولی در ساختار فشرده کریستال و کاربرد چنین فهمی در طراحی جامدات جدید با خواص فیزیکی و شیمیایی دلخواه است [۶].

بخاطر پیشرفته‌ها و کاربردهایی که کریستالوگرافی در شیمی معدنی داشت، تا سال ۱۹۳۹ کتابهای متعددی نظیر "طبیعت پیوند شیمیایی و ساختار مولکولها و کریستالها" در حوزه شیمی معدنی منتشر شده بود [۷]. در حالیکه چنین ارتباطی بین شیمی آلی و کریستالوگرافی وجود نداشت. به همین دلیل متون محدودی در مورد جامدات آلی و کریستالهای مولکولی تا سال ۱۹۷۳ انتشار یافت [۸].

^۱Schmidt
^۲Gautam R. Desiraju

ارتباط بین ساختار یک مولکول و فعالیت شیمیایی حالت جامد آن به وسیله اشمیت و همکارانش در انستیتو ویزمن^۱ مورد بررسی قرار گرفت [۹]. اشمیت در برخورد با واکنشهای توپوشیمیایی سینامیک اسیدهای کریستالی کلمه مهندسی کریستال را پیشنهاد کرد [۵]. آنها متوجه شدند که برای یک سری از اولفین‌ها، شبکه کریستالی کنترل ویژه‌ای روی آغاز و پیشرفت واکنش در حالت جامد فراهم می‌کند. اگر ژئومتری مولکولها در کریستال واکنش دهنده، مناسب واکنش شیمیایی باشد واکنش اتفاق می‌افتد و گرنه واکنشی رخ نمی‌دهد. اشمیت کریستالهای ترانس سینامیک اسیدها را که دارای ساختارهای α ، β یا γ هستند بررسی کرد (شمای ۱-۱). زمانی که فرم های β ، α در حالت جامد تحت تابش قرار بگیرند به صورت $2+2$ دیمریزه می‌شوند و سیلکو بوتان را تولید می‌نمایند. در این شرایط کریستالهای فرم γ واکنش نمی‌دهند. در هر دو فرم β ، α پیوندهای دوگانه در کریستال بهم نزدیک هستند و فاصله آنها کمتر از $4/2$ انگستروم است. اما در کریستال فرم γ پیوندهای دوگانه به اندازه $4/9$ انگستروم فاصله دارند لذا برای واکنش حلقه افزائی $2+2$ خیلی دور هستند.

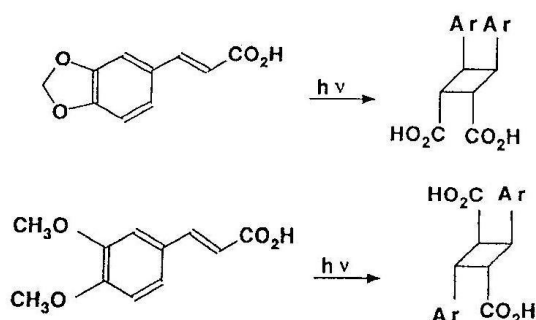


شمای ۱-۱: واکنش دیمریزاسیون فوتوشیمیایی کریستالهای ترانس سینامیک اسیدهای α ، β و γ

همانطور که قبلاً ذکر شد، مهندسی کریستال اولین بار در ساختارهای خانواده سینامیک اسید بررسی شد. قرارداد استخلاف متیلن دی اکسی در ساختار سینامیک اسید، منجر به تشکیل کریستال با ساختار β

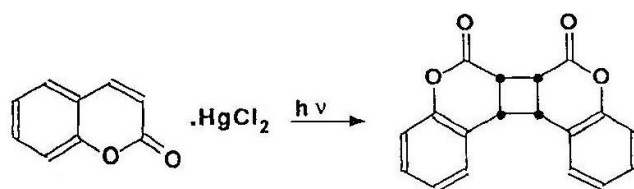
^۱Weizmann

می‌شود، ترکیب دارای دو استخلاف متوکسی که دارای ازدحام فضائی بیشتری هست ترجیحا ساختار α تشکیل می‌گردد [۱۰]. از اینرو تابش فوتوشیمیایی این کریستالها دو محصول با تقارن متفاوت را ایجاد می‌نماید که در شمای ۱-۲ به خوبی نشان داده شده است.



شمای ۱-۲: واکنش دیمریزاسیون فوتوشیمیایی کریستالهای آلوکوسی سینامیک اسیدها

یکی از تازه‌ترین مثالهای مهندسی کریستال، کریستالیزه کردن یک اولفین با HgCl_2 است که طی آن کمپلکسهای کریستالی از اولفین و جیوه کلرید به نسبت ۱:۱ بدست می‌آید که تحت تاثیر ساختار فشرده جیوه کلرید، پیوندهای دوگانه اولفینی به فاصله حدود ۴/۲ انگستروم از همدیگر قرار می‌گیرند. به همین خاطر این ساختار کریستالی به راحتی تحت تابش نور متحمل واکنش دimer شدن فوتوشیمیایی ۲+۲ می‌گردد. برای مثال کومارین با این روش، با راندمان بالایی دیمریزه شده است (شمای ۱-۳) [۱۱].

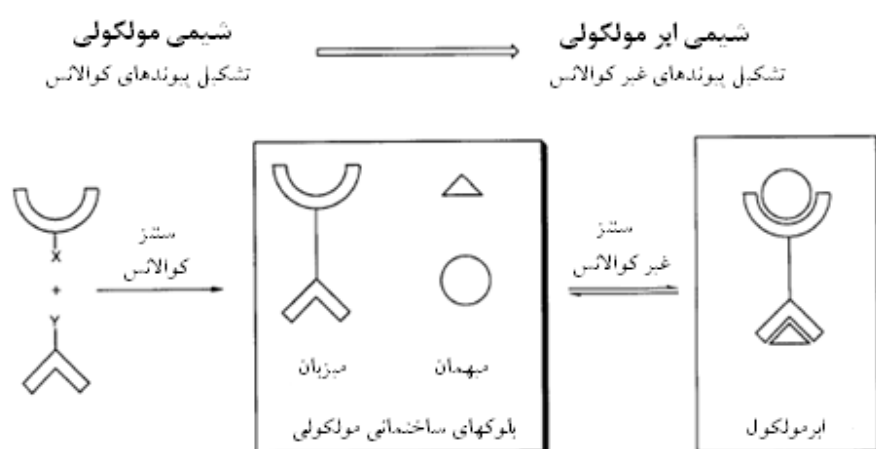


شمای ۱-۳: واکنش دimer شدن فوتوشیمیایی کمپلکس کریستالی کومارین و جیوه کلرید

مشخص شده است که بیشتر واکنشهای آلی در حالت جامد توپوشیمیایی هستند و فهم و درک ساختار فشرده کریستال در بدست آوردن هر نوع کنترل روی این واکنشها و پیش بینی آنها با اهمیت است.

۲-۱- شیمی ابرمولکولی^۱

شیمی ابرمولکولی، شیمی ماوراء مولکول است. یک ابرمولکول گونه‌ای است که به وسیله برهم کنش‌های بین دو یا چند مولکول یا یون در کنار هم نگه داشته می‌شوند (شمای ۱-۴) [۱۲]. این برهم کنش‌های بین مولکولی شامل برهم کنش‌های الکتروستاتیک، پیوند هیدروژنی و برهم کنش‌های $\pi-\pi$ و واندروالس هستند.

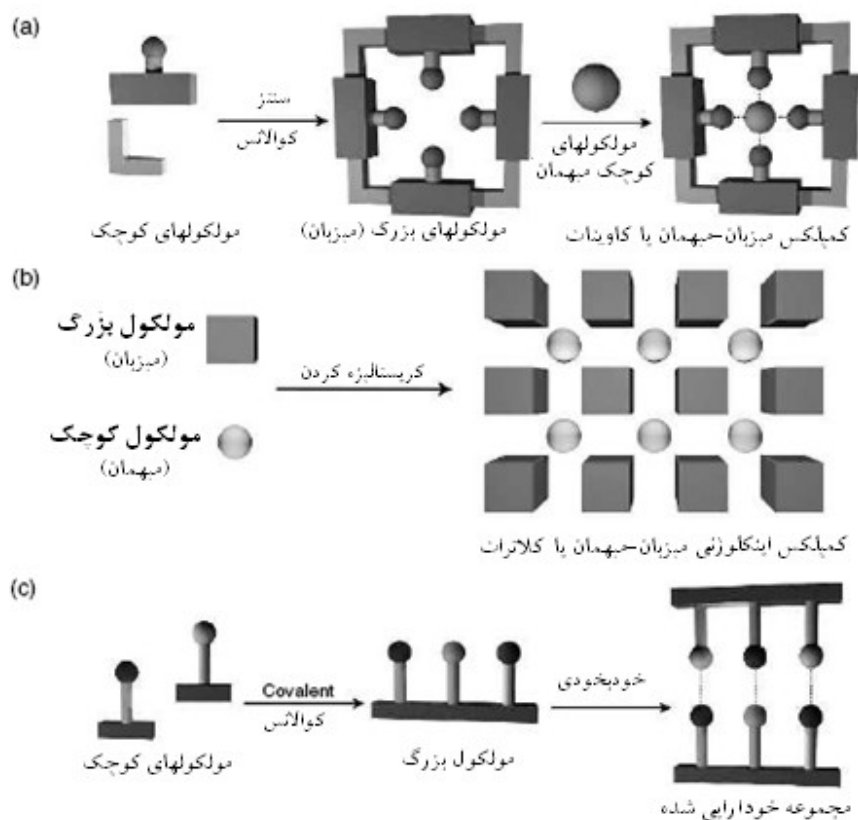


شمای ۱-۴: طرح شماتیک شیمی ابرمولکولی

شیمی ابرمولکولی مطالعه سیستم‌هایی است که شامل مجموعه‌های مولکولها یا یونها که با هم به وسیله برهم کنش غیر کووالانس نگه داشته می‌شوند. برای مثال می‌توان به کلاترات هیدرات کلر اشاره نمود که مولکولهای کلر در شبکه جامد آب قرار گرفته‌اند. شیمی ابرمولکولی می‌تواند به دو حوزه تقسیم شود: شیمی

^۱Supramolecular

مهمان-میزبان^۱ و خودآرایی^۲ (شمای ۱-۵) [۱۳]. تفاوت بین این دو حوزه در اندازه مولکولها و شکل آنهاست. اگر یک مولکول بطور قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از مولکول دیگر باشد و بتواند اطراف مولکول کوچک را احاطه کند در این حالت مولکول بزرگتر به عنوان میزبان و مولکول کوچکتر به عنوان مهمان در نظر گرفته می‌شود. زمانی که تفاوت قابل ملاحظه‌ای در نوع و اندازه گونه‌ها وجود نداشته باشد و یکی از گونه‌ها نتواند به عنوان میزبان برای دیگری در نظر گرفته شود، در این حالت اتصال غیر کووالانس دو یا چند مولکولی یا یون، خودآرایی نامیده می‌شود. این فرایند معمولاً خودبخودی است اما می‌تواند تحت تاثیر اثرات حلال پوشی و یا در مورد جامدات هسته‌زایی و کریستالیزاسیون قرار گیرد.



شمای ۱-۵: سیستمهای ابرمولکولی a: کاورناتها، b: کلاتراتها، c: مجموعه‌های خودآرایی شده

در طبیعت سیستم‌های ابرمولکولی زیادی وجود دارد برای مثال دی اکسی ریبونوکلیک اسید (DNA) از دو رشته ساخته شده است که از طریق پیوند هیدروژنی و برهم کنش‌های $\pi-\pi$ آروماتیک، ساختارهای دوتایی را تشکیل می‌دهند. برای طراحی بسیاری از گونه‌های ابرمولکولی و پیشرفت آنها توسط شیمی‌دانها از سیستم‌های زیستی الهام گرفته می‌شود.

ترکیبات مهمان-میزبان به دو گروه اصلی تقسیم‌بندی می‌گردند:

(۱) کمپلکس مولکولی (کاویتات^۱)، که مهمان در داخل حفره مولکولی میزبان قرار می‌گیرد.

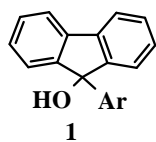
(۲) شبکه اینکلوزنی کریستالی (کلاترات^۲)، که مولکول‌های مهمان داخل فضاهای بین مولکولی مولکولهای میزبان قرار می‌گیرند [۱۴a].

اصطلاح کلاترات در سال ۱۹۴۸ توسط پاول^۳ [۱۴b] معرفی گردید. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، چند مولکول میزبان در حالت کریستالی تشکیل حفره، کانال یا لایه‌های بین مولکولی می‌دهند که مولکولهای مهمان با جهت‌گیری معین در آن جای می‌گیرند. طراحی مولکولهایی که قادر باشند درحالت جامد مولکولهای دیگر را به عنوان مهمان پذیرا باشند در سال‌های اخیر مورد توجه زیاد قرار گرفته است، چون این مولکولها پتانسیل زیادی برای استفاده در حل مسائل تجزیه‌ای و همچنین در علم مواد، بخصوص در تکنولوژی سنسورها دارا می‌باشند. پتانسیل کاربردی آنها انگیزه مهمی برای طراحی و تهیه مولکولهای میزبان جدید می‌باشد [۱۴c]. از آنجائیکه پیش‌بینی این مسئله که یک ماده در حالت کریستالی قادر به ایجاد حفره مناسب جهت به دام انداختن مولکولهای مهمان هست مشکل می‌باشد، اکثر کلاترات‌ها تا به حال به‌طور تصادفی تهیه گردیده‌اند [۱۴a]. نتایج تجربی حاصل از تحقیقات طی سال‌های طولانی نشان داده که مولکولهای میزبان در اکثر موارد بایستی دارای

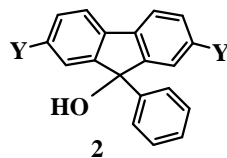
^۱Cavitate
^۲Clathrate
^۳Powell

ساختاری سخت و حجیم باشند تا قادر به ایجاد حفره مناسب در حالت کریستالی باشند [۱۴d]. علاوه بر این وارد نمودن یک گروه کئوردینه کننده، نظیر پذیرنده و دهنده پیوند هیدروژنی که فرآیند شناسائی مولکولی را تسریع می‌نماید، برای این امر بسیار مفید می‌باشد [۱۴e]. در میان انواع ساختارهای جدید میزبان، مولکولهای دارای گروه هیدروکسی به طور ویژه ساختارهای تری آریل متانول و یا تری آریل متانول‌هایی که دو گروه آریل آنها به هم متصل شده‌اند، کلاترات‌های متعددی را تشکیل می‌دهند.

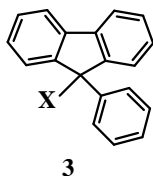
۹- آریل فلورنولها، دسته‌ای از ترکیبات هستند که توسط وبر^۱ به عنوان میزبان‌های اینکلوزنی مناسب و مطلوب شناخته شده‌اند. علت مناسب بودن این ترکیبات را می‌توان به این علت دانست که مشتقات مختلفی از این ترکیب با روش‌های معمول به آسانی قابل سنتز است و بیشتر آنها با مولکول‌های غیر باردار از حلال‌های پروتیک قطبی تا حلال‌های آپروتیک غیرقطبی کریستال‌های اینکلوزنی می‌دهند. به تجربه ثابت شده است تری آریل متانول‌های پلدار نسبت به تری آریل متانول‌های غیر پلدار رفتار اینکلوزنی بهتری از خود نشان می‌دهند. تشکیل کریستال‌های اینکلوزنی به شکل و اندازه استخلافات، گروه‌های پلدار و گروه‌های عاملی بستگی دارد. توانایی تشکیل کریستال‌های اینکلوزنی برای ترکیبات مختلف از این خانواده در مورد حلال‌های مختلف گیرنده پروتون (ترکیبات آپروتیک قطبی و هتروسیکل‌ها) و حلال‌های دهنده پروتون (الکلها، پی‌پیریدین و مورفولین) در شمای ۱-۶ آورده شده است [۱۴f].



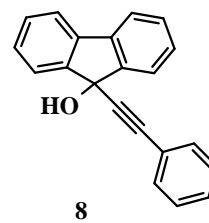
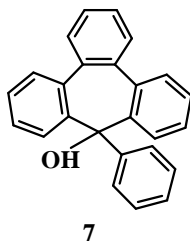
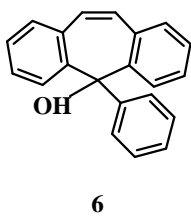
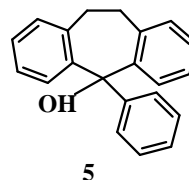
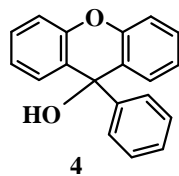
a; Ar = Ph
 b; Ar = 4-MeC₆H₄
 c; Ar = 2-biphenyl
 d; Ar = 9-anthryl



a; Y = Bu^t
 b; Y = Br



a; X = H
 b; X = OMe
 c; X = COOH
 d; X = Cl



شماره ۱-۶: ساختار تعدادی از ۹-آریل فلورنولها با پتانسیل تشکیل کلاترات

رفتار کلاتراتی این ترکیبات توسط وبر مورد بررسی قرار گرفته است که خلاصه‌ای از نتایج بدست آمده در

جدول ۱-۱ آورده شده است.

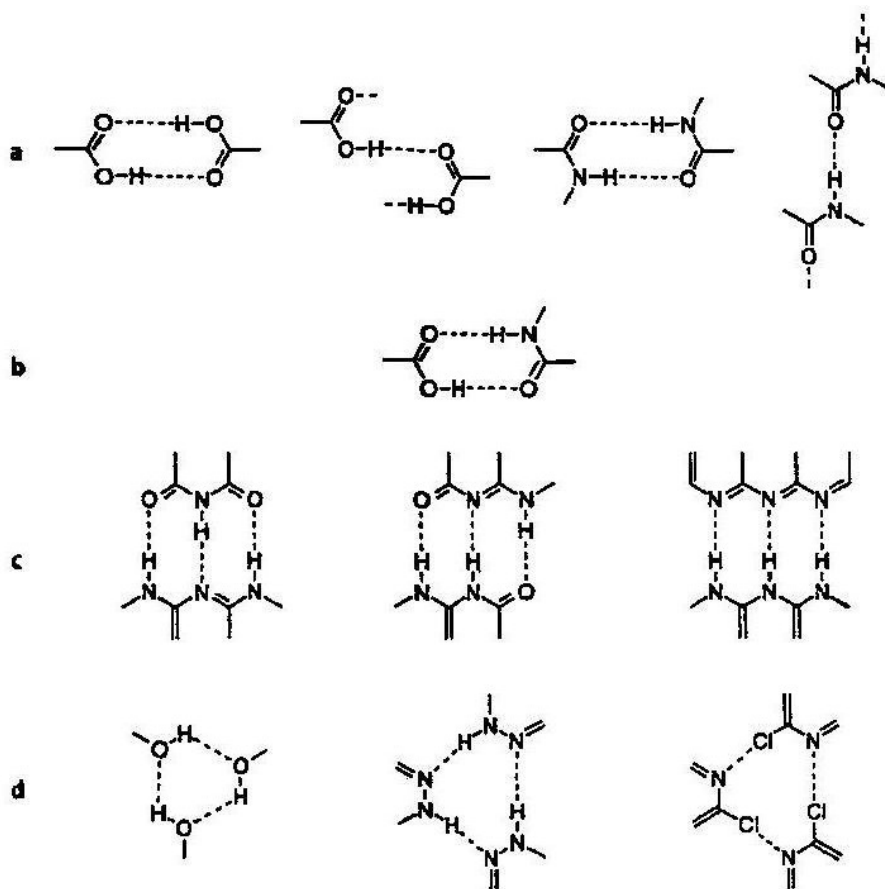
جدول ۱-۱: بررسی رفتار کلاتراتی ترکیبات ۱-۸ شمای ۱-۶ در حلالهای مختلف.

مهمان	میزبان											
	۱ a	۱ b	۱ c	۱ d	۲ a	۲ b	۳ c	۴	۵	۶	۷	۸
MeOH	-	۲:۱	-	-	۳:۱	۱:۱	۱:۱	-	-	-	-	۱:۱
EtOH	-	-	-	-	-	۱:۱	۱:۱	-	-	-	-	۱:۱
Pr ⁱ OH	-	-	-	-	-	۲:۱	۲:۱	-	-	-	-	۱:۱
Bu ⁱ OH	-	-	-	-	-	-	-	۳:۲	-	۲:۱	-	۲:۳
Me ₂ CO	-	-	-	-	-	۱:۱	۱:۱	-	۱:۱	۱:۱	۲:۱	-
MeCN	-	-	-	-	۳:۱	۱:۱	۱:۱	-	۲:۱	-	۱:۱	-
											۲:۱	
MeNO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۳:۱	-
DMF	۱:۱	-	-	۲:۱	۲:۱	۱:۱	۱:۱	۱:۱	۱:۱	۱:۱	۱:۱	-
DMSO	۱:۱	-	-	۲:۱	۱:۱	۱:۱	۱:۱	۱:۱	۱:۱	۲:۳	۱:۱	-
					۲:۳							
THF	-	۱:۱	-	۲:۱	۴:۱	۱:۱	۱:۱	-	۳:۱	۴:۳	۱:۱	-
					۱:۲							
Dioxane	۴:۳	۱:۱	۲:۱	۲:۱	۴:۱	۲:۱	۱:۳	۱:۲	۲:۱	۲:۱	۱:۱	-
Morpholine	۱:۱	۱:۱	۴:۳	-	۲:۳	۱:۲	۱:۲	۲:۳	۱:۱	۱:۱	۲:۱	۱:۱
								۱:۱				
Piperidine	۱:۱	۱:۱	۱:۱	-	۲:۳	۱:۱	۱:۱	۱:۱	۱:۱	۱:۱	۲:۱	۱:۱
Pyridine	-	۱:۱	-	-	۱:۱	۲:۱	-	۱:۱	۱:۱	۱:۱	۱:۱	-
								۲:۱				
Cyclohexane	۳:۱	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzene	۸:۳	-	-	-	-	-	-	-	-	۲:۱	۲:۱	-

۱-۲-۱- سینتونهای^۱ ابرمولکولی

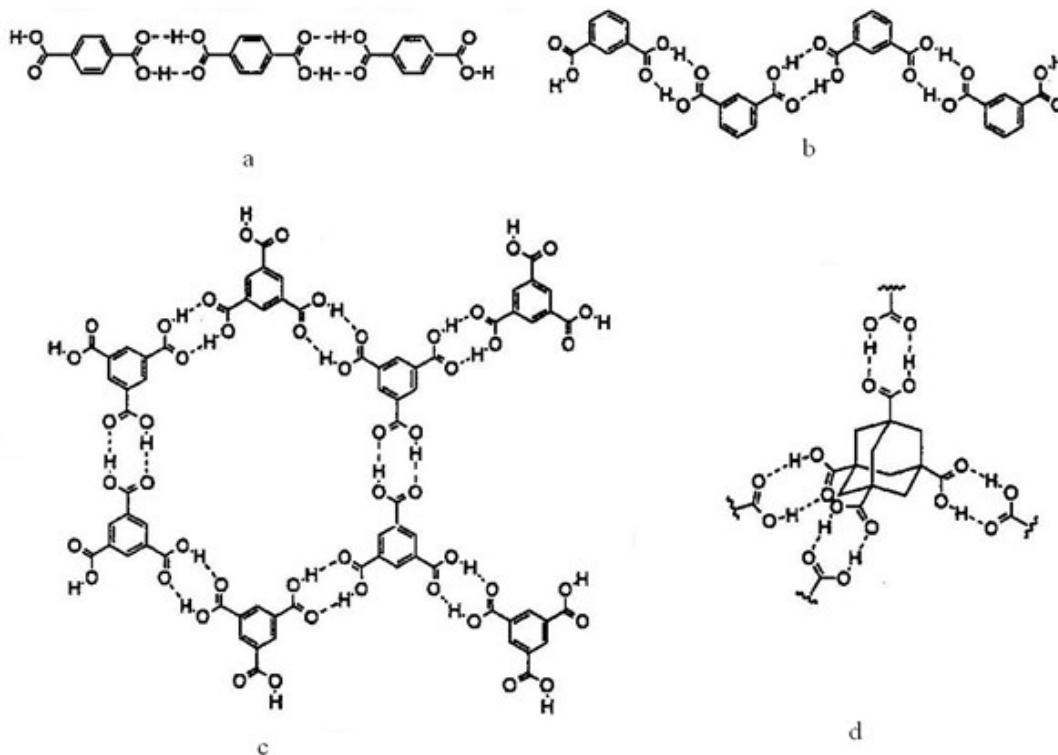
سنتز ترکیبات پیچیده به وسیله شیمی‌دانهای آلی در چند دهه است که صورت می‌گیرد. در سال ۱۹۶۷ کوری^۲ سینتونها را به عنوان واحد ساختاری مولکولها تعریف کرد که می‌توانند به وسیله اعمال سنتزی شناخته شده یا قابل درک تشکیل شوند. واحدهای ساختاری کلیدی در مولکولهای بزرگ سینتونها هستند که معمولا کوچکتر و با پیچیدگی کمتر از مولکولهای بزرگ می‌باشند. ولی هنوز شامل بیشتر اتصالات واقعی و اطلاعات استرئوشیمی مورد نیاز برای سنتز مواد می‌باشند. تجزیه یک مولکول بزرگ پیچیده به سینتونهای ساده‌تر از طریق یک سری گسستن‌های منطقی و معقول بنام آنالیز سنتز برگشتی انجام می‌شود [۱۵].

سینتونهای ابرمولکولی واحدهای ساختاری ابرمولکولها هستند که می‌توانند به وسیله برهم کنش‌های بین مولکولی قابل درک تشکیل شوند. سینتونهای ابرمولکولی همان نقش اصلی که سینتونهای معمولی در سنتزهای مولکولی دارند را در سنتزهای ابرمولکولی انجام می‌دهند. شمای ۱-۷ تعداد مهمی از سینتونهای ابرمولکولی را نشان می‌دهد.



شماى ۱-۷: مثالهاىى از سىتتونهاى ابرمولكولى

مزىت استفاده از روش سىتتون اىن است كه بطور قابل ملاحظه‌اى باعث ساده شدن فهم ساختارهاى كرىستالى مى‌شود. براى مثال سىتتون دىمر كربوكسىلىك اسىد در ساختار بنزوئىك اسىد، اىزوترفتالىك اسىد، ترىزىك اسىد و آدامانتان-۱،۳،۵،۷-تترا كربوكسىلىك اسىد در آرایشهاى يك، دو و سه بعدى وجود دارد (شماى ۱-۸) [۱۶].



شمای ۸-۱: مثالهایی از نوارهای یک بعدی a و b، صفحات دو بعدی c و ساختارهای سه بعدی d که به وسیله دimer

کربوکسیلیک اسید با هم نگه داشته می شوند

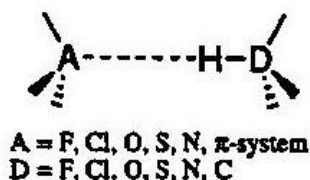
۱-۲-۲- برهم کنش های بین مولکولی

برهم کنش های بین مولکولی از نوع برهم کنش های غیر کووالانسی هستند و نیروهایی که گونه های ابرمولکولی را در کنار هم نگه می دارند را نشان می دهند [۱۷]. برهم کنش های غیر کووالانس بطور قابل ملاحظه ای ضعیفتر از برهم کنش های کووالانس هستند. برهم کنش های غیر کووالانس از ۲ کیلو ژول بر مول برای برهم کنش های لاندن تا ۳۰۰ کیلوژول برمول برای برهم کنش های یونی-یونی تغییر می کند.

کلمه غیر کووالانس یک گروه وسیعی از جاذبه و دافعه‌ها را شامل می‌شود که از مهمترین آنها می‌توان برهم کنش‌های یونی دو قطبی، برهم کنش‌های π ، و اندروالسی، پیوند هیدروژنی و برهم کنش‌های هالوژن-هالوژن را نام برد. جزئیات بیشتر در مورد این برهم کنش‌های بین مولکولی در بخش‌های بعدی آورده شده است.

۱-۲-۲-۱- پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی بدون شک بیشتر از برهم کنش‌های بین مولکولی دیگر مورد مطالعه قرار گرفته است و این به دلیل حضور آن در جامدات آلی و مولکولهای بیولوژیکی است. تلاش‌های زیادی برای تعریف پیوند هیدروژنی [۱۸] و بررسی خواص آن شده است [۱۹]. محققانی نظیر اتر^۱ [۲۰]، اشمیت [۲۱]، جفری^۲، سنگر^۳ [۲۲]، تیلور^۴ و کنارد^۵ [۲۳] مطالعات وسیعی روی ساختار حالت جامد ترکیبات آلی برای تحقیق روی الگوها، جهت‌گیری و قدرت پیوند هیدروژنی انجام داده‌اند. هنگامی که یک دهنده (D) اتم هیدروژن اسیدی به یک گیرنده (A) نزدیک می‌گردد پیوند هیدروژنی تشکیل می‌شود (شمای ۱-۹) [۲۴].



شمای ۱-۹: پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده بین یک اتم هیدروژن اسیدی (D...H) و یک گیرنده (A)

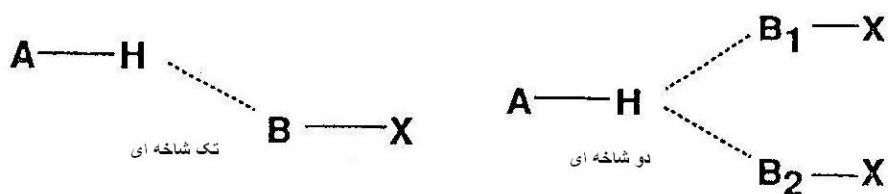
^۱Etter
^۲Jeffrey
^۳Saenger
^۴Taylor
^۵Kennard

قدرت پیوندهای هیدروژنی می‌تواند از ۱ کیلو کالری بر مول برای برهم کنش‌های C-H...O [۲۵] تا ۴۰ کیلو کالری بر مول برای $[F-H-F]^-$ متغیر باشد [۲۶]. ژئومتری پیوند هیدروژنی به وسیله مطالعات آماری [۲۳] و آنالیز پراکندگی اشعه ایکس [۱۹] مورد مطالعه قرار گرفته است.

۱-۱-۲-۲-۱- ژئومتری پیوند هیدروژنی

برای ژئومتری پیوند هیدروژنی دو ساختار پیشنهاد شده است: پیوند هیدروژنی تک شاخه‌ای و دو

شاخه‌ای، که پیوند هیدروژنی تک شاخه‌ای می‌تواند خطی و یا غیرخطی باشد (شمای ۱-۱۰) [۲۷].



شمای ۱-۱۰: ژئومتری‌های مختلف پیوند هیدروژنی

مشخصات ژئومتری پیوند هیدروژنی A-H...B-X، طول A...B و H...B و زوایای AHB و HBX در سیستم AHBX می‌باشند. طول پیوند هیدروژنی برای پیوندهای N-H...O ۲-۱/۸ انگستروم و برای

پیوندهای O-H...O ۱/۶-۱/۸ انگستروم است [۲۸]. آلینجر^۱ فواصل تا حدود ۲/۱۵ انگسترم را برای O...H به

عنوان برهم کنش‌های پیوند هیدروژنی در نظر گرفت [۲۹]. پیوندهای هیدروژنی بلندتر یعنی پیوندهای

هیدروژنی سه مرکزی دو شاخه به وسیله دان هو^۲ پیشنهاد شد [۳۰]. در این نوع پیوند هیدروژنی دو اتم پذیرنده

در یک فاصله از اتم هیدروژن هستند که حدود ۰/۳ انگستروم از مجموع شعاعهای واندروالس اتمها کمتر است.

^۱Allinger
^۲Donohue

از آنجائیکه ساختار پلی پتیدها و پروتئینها شامل پیوندهای هیدروژنی است از این کریستالها در بعضی مطالعات مربوط به ژئومتری پیوند هیدروژنی استفاده شده است. راماکریشنان^۱ و پراساد^۲ [۳۱] ساختار ۸۴ آمینواسید را برای تعیین فاصله N...O استفاده کردند و این فاصله را ۲/۸ تا ۳ انگستروم بدست آوردند. آنها دریافتند که پیوند N-H تمایل شدیدی برای تشکیل پیوند هیدروژنی خطی با اتم اکسیژن به عنوان گروه پذیرنده دارد. اگر جهت گیری پیوند N-H نزدیک به جهت جفت الکترون اکسیژن کربونیل باشد (زاویه $\angle \text{H}\dots\text{O}=\text{C}$ 120^0 باشد) با اکسیژن گروه کربونیل دو پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهد. اما اگر جهت گیری N-H بین اربیتالهای جفت الکترون اکسیژن باشد اکسیژن تنها یک پیوند هیدروژنی را قبول می‌کند. مطالعه مشابهی به وسیله میترا^۳ و راماکریشنان برای پیوندهایی هیدروژنی O-H...O انجام شد [۳۲]. در بررسی ۳۵۶ پیوند هیدروژنی گزارش شده در ساختار آمینواسیدها و پتیدها به این نتیجه رسیدند که محتملترین دامنه برای پیوندهای O-H...O=C ۲/۷-۲/۸ انگستروم است و پیوندها بطور واضح غیرخطی هستند. پیوند O-H در جهت جفت الکترون اکسیژن گروه کربونیل قرار دارد. آنها دریافتند برای پیوند هیدروژنی O-H...O ارجحیت برای غیرخطی بودن وجود دارد. همچنین برای آن ارجحیت ویژه‌ای برای پیوندهای هیدروژنی که در جهت جفت الکترونهای sp^3 اکسیژن باشند (پیوند هیدروژنی دو شاخه) وجود ندارد.

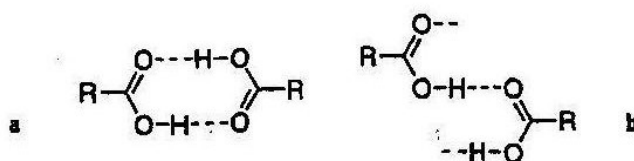
استفاده از پراکندگی نوترون در مطالعه پیوند هیدروژنی دارای اهمیت است. بدلیل قدرت پراکندگی ضعیف اتم هیدروژن در پراکندگی اشعه ایکس، خطای بزرگتری در اندازه‌گیری طول و زوایای پیوندهایی که شامل اتم هیدروژن هستند وجود دارد. ولی با استفاده از پراکندگی نوترون طول پیوندهای N-H و O-H به خوبی C-C یا C-N محاسبه می‌شود.

^۱Ramakrishnan
^۲Prasad
^۳Mitra

تیلور در بررسیهایی که روی ۱۳۵۷ پیوند هیدروژنی درون مولکولی N-H...O که با استفاده از پراکندگی نوترون [۳۳] گزارش شده بودند، انجام داد، زاویه N-H...O را $161/2^0$ بدست آورد که تقریباً نزدیک به زوایای گزارش شده برای پیوند O-H...O ($163/1^0$) و پیوند C-H...O ($152/7^0$) است. جهت گیری پیوند هیدروژنی با ارجحیت جهت گیری N-H یا O-H به طرف جفت الکترون اتم گیرنده اکسیژن بستگی به این مطلب دارد که آیا اکسیژن هیبریداسیونش sp^2 است یا sp^3 . بطور مشابه تیلور و کنار متوجه شدند، که برای پیوندهای هیدروژنی N-H...O ارجحیت ویژه‌ای برای پیوند هیدروژنی در جهت جفت الکترون اکسیژن وجود ندارد. اما برای گیرنده‌های کربونیل یک ارجحیت خیلی قوی برای پیوند هیدروژنی در جهت جفت الکترون اکسیژن با زاویه N-H...O=C نزدیک به 120^0 وجود دارد.

۱-۲-۱-۲-۲-۱- الگوهای پیوند هیدروژنی

یکی از اولین مطالعات الگوهای پیوند هیدروژنی در حالت جامد به وسیله اتر انجام شده است. مطالعاتش نشان داد که گروههای عاملی روی الگوهای پیوند هیدروژنی تاثیر می‌گذارند. شاید بهترین الگوی شناخته شده پیوند هیدروژنی اسیدهای کربوکسیلیک هستند. اسیدهای کربوکسیلیک بر اساس تقارن الگوهای پیوند هیدروژنی O-H...O به دو دسته تقسیم می‌شوند: دیمرها و کاتمرها (شمای ۱-۱۱).



شمای ۱-۱۱: الگوهای پیوند هیدروژنی اسیدهای کربوکسیلیک: a دیمر، b کاتمر

دیمرها دارای یک مرکز تقارن هستند. کاتمرها زنجیره‌های یک بعدی هستند که از تشکیل پیوندهای هیدروژنی دو یا چند اسید همسایه ایجاد می‌شوند. تشکیل الگوهای پیوند هیدروژنی به اندازه و موقعیت گروه R در

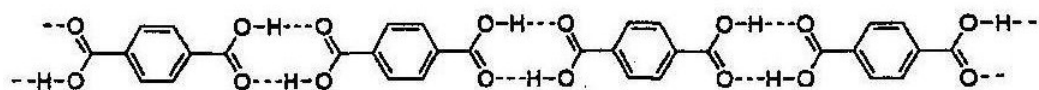
RCOOH بستگی دارد. اسیدهای شامل گروههای استخلافی کوچک نظیر، اسید فرمیک و اسید استیک کاتمرها

را تشکیل می دهند. در حالیکه اسیدهای کربوکسیلیک آروماتیک نظیر بنزوئیک اسید دیمرها را می سازند [۱۶].

دی کربوکسیلیک اسیدها با دو گروه کربوکسیل در موقعیت پارا مثل ترفتالیک اسید از طریق تشکیل

دیمر، نوارهای یک بعدی [۳۴] تشکیل می دهند (شمای ۱-۱۲). این ساختار به خاطر ژئومتری آنها و گروههای

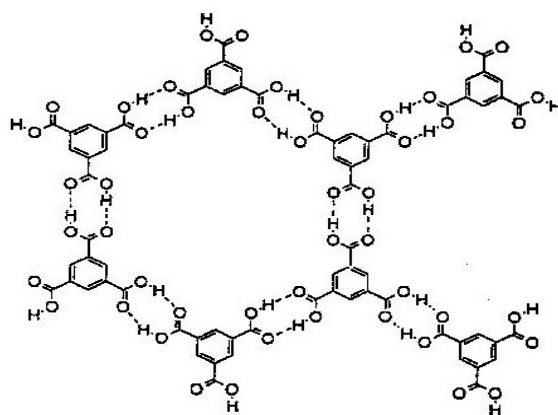
عاملی کربوکسیل ترفتالیک اسید قابل پیش بینی است.



شمای ۱-۱۲: نوار پیوند هیدروژنی تشکیل شده به وسیله ترفتالیک اسید

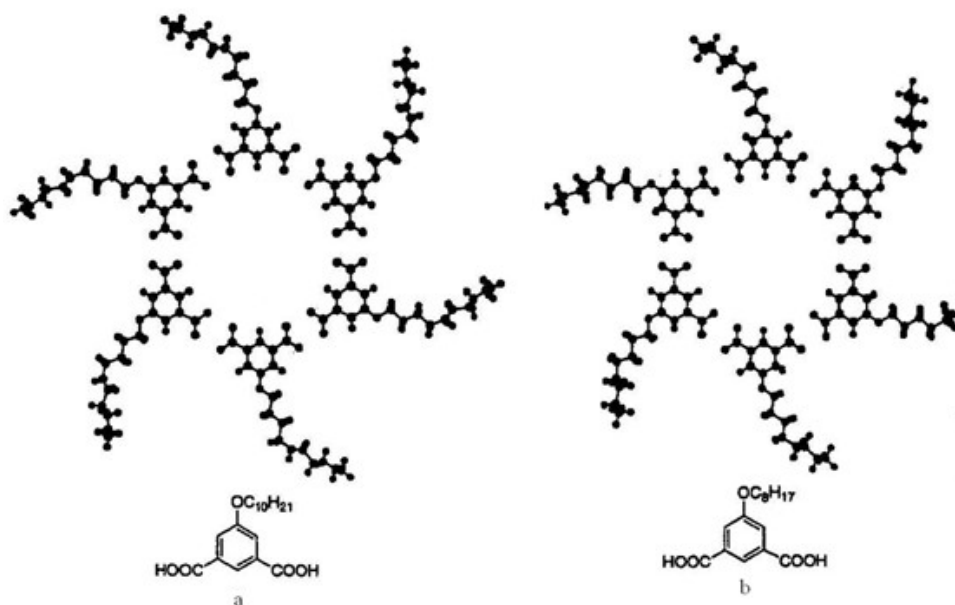
تری مزیک اسید با سه گروه کربوکسیل، صفحه پیوند هیدروژنی دو بعدی را ایجاد می نماید (شمای ۱-۱۳)

[۳۵] و آدامانتان ۱،۳،۵،۷-تترا کربوکسیلیک اسید یک شبکه الماسی را تشکیل می دهد [۳۶].



شمای ۱-۱۳: صفحه پیوند هیدروژنی دو بعدی تشکیل شده به وسیله تری مزیک اسید

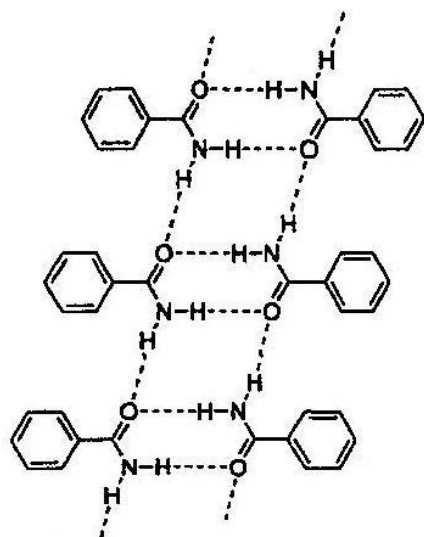
هامیلتون^۱ با اصلاح کردن مناسب ایزوفتالیک اسید، ایجاد آرایش حلقوی شش تایی (هگزامر) را القا نمود. این کار را با قرار دادن یک استخلاف بزرگ در کربن شماره ۵ ایزوفتالیک اسید انجام داد (شمای ۱-۱۴) [۳۷].



شمای ۱-۱۴: مجموعه‌های حلقوی شش تایی به وسیله ۵-آلکوکسی ایزوفتالیک اسیدهای a و b

یکی دیگر از گروههایی که می‌تواند پیوند هیدروژنی دهد آمیدها هستند، آمیدهای نوع اول و دوم [۲۱]، پیریدونها [۳۸] و ۲-آمینو پیریمیدین [۳۹] حلقه‌های هشت عضوی دیمرهای پیوند هیدروژنی را از طریق برهم کنش گروههای N-H و C=O تشکیل می‌دهند. همچنین آمیدها می‌توانند زنجیره‌های خطی را از طریق پیوند هیدروژنی مولکولهای مجاور تشکیل دهند. برای مثال بنزآمید در حالت جامد تشکیل دیمرها و کاتمرها را می‌دهد (شمای ۱-۱۵) [۴۰].

^۱Hamilton



شمای ۱-۱۵: تشکیل دیمرها و کاتمرها از طریق پیوند هیدروژنی در بنزآمید

وایت‌سایدس^۱ متوجه شد که ساختار حالت جامد تشکیل شده به وسیله ترکیبات **A** و **B** (شمای ۱-۱۶) به برهم کنش‌های فضایی بستگی دارد. هنگامی که استخلاف روی حلقه فنیل در زیر واحد ملامین، کوچک باشد مثل CH_3 , F , Cl , Br و I نوارها تشکیل می‌شوند (شمای ۱-۱۶a). در مورد متیل و اتیل استرها ترکیبات به صورت روبان^۲ مجتمع می‌شوند (شمای ۱-۱۶b). اما هنگامی که استخلافها، گروه ترشیو بوتیل باشند هگزامر حلقوی تشکیل می‌شود (شمای ۱-۱۶c) [۴۱].

^۱ Whitesides
^۲ Ribbon