

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

کلیه دستاوردهای ناشی از تحقیق فوق متعلق به
دانشگاه الزهراء (س) است.



دانشگاه الزهراء (س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی فیزیک

عنوان

محاسبه قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی و بررسی

طیف ارتعاشی نفتازارین با استخلاف هالوژن

استاد راهنما

دکتر منصوره زاهدی تبریزی

استاد مشاور

دکتر سید محمد رضا جلیلیان

دانشجو

راضیه فراهتی

مهر ۱۳۸۹

تشنک ترین صدای زندگی من، صدای تپش قلب

شماست.

برای دنیا سایدیک نفر باشید،

ولی برای من تمام دنیا ساید.

تقدیم به مادر، پدر و خواهر عزیزم

خدایا حمد و سپاس مخصوص تو است و همه علم ها از آن تو

با حمد و سپاس بیکران به درگاه ذات اقدس الهی و با سلام و صلوات بی پایان بر پیامبر اکرم (ص) و ائمه معصومین (ع).

در اینجا بر خود فرض می دانم که نهایت تشکر و قدردانی خود را از راهنمایی ها و زحمات بی دریغ استاد گرانقدر، سرکار خانم دکتر منصوره زاهدی که به عنوان استاد راهنما، صمیمانه و صبورانه مرا در انجام این رساله یاری نمودند، ابراز دارم. از استاد مشاور جناب آقای دکتر جلیلیان و اساتید داور، سرکار خانم دکتر غیاثی و جناب آقای دکتر قریب، که زحمت داوری این پایان نامه را پذیرفتند تشکر و سپاسگزاری می نمایم.

در خاتمه وظیفه خود می دانم که مراتب سپاس و قدردانی خود را به مادر و پدر عزیزم که دلسوزانه با گذشت و صبوری، لحظه ای مرا تنها نگذاشتند و در پیمودن این راه همواره یاریم نموده اند، تقدیم دارم.

چکیده

انرژی پیوند هیدروژنی (تفاوت انرژی بین فرم سیس انول و ترانس انول)، بهینه سازی ساختار مولکولی، ^1H NMR، برای مولکول نفتازارین (NZ)، و استخلافات کلر دار نفتازارین در سطح نظری B3LYP/6-31G** محاسبه شده است. محاسبات فرکانس ارتعاشی کلیه مولکول ها، برای نمونه های غیر دوتره و دوتره، با روش DFT، در سطح نظری B3LYP و با سری پایه 6-31G** انجام پذیرفته است. برای نتیجه گیری در مورد قدرت پیوند هیدروژنی، از مقایسه این پارامتر ها با پارامترهای متناظر در مولکول نفتازارین استفاده شده است. جابجایی شیمیایی پروتون، برای تمام مولکول ها در سطح نظری B3LYP/6-31G** و به کمک روش GIAO محاسبه شده است. اختلاف جابجایی شیمیایی پروتون هیدروکسیلیک در کلیه مولکول ها، در یک توافق عالی با نتایج بررسی ساختار هندسی مولکول می باشد. نتایج حاصل با نفتازارین مقایسه شد و براساس اطلاعات به دست آمده (ساختار هندسی، جابجایی شیمیایی و طیف ارتعاشی) قدرت پیوند هیدروژنی با استخلاف کلر در مجاورت گروه هیدروکسی حلقه، افزایش یافته است و قدرت پیوند هیدروژنی با استخلاف کلر در مجاورت گروه کربونیل حلقه، کاهش یافته است.

فهرست مطالب

فصل اول: پیوندهای هیدروژنی

۱	۱-۱ مقدمه
۱	۲-۱ تاریخچه و تعریف پیوند هیدروژنی
۲	۳-۱ تاثیر پیوند هیدروژنی بر خواص ترکیبات
۲	۱-۳-۱ نقطه جوش و پیوند هیدروژنی
۳	۲-۳-۱ پیوند هیدروژنی و انحلال پذیری ترکیبات مختلف
۳	۳-۳-۱ سایر خواص غیر عادی مربوط به پیوند هیدروژنی
۴	۴-۳-۱ پیوند هیدروژنی و بلور یخ
۴	۴-۱ نقش پیوند هیدروژنی در سیستمهای زنده
۵	۵-۱ کشش سطحی
۵	۶-۱ طبقه‌بندی پیوندهای هیدروژنی براساس انرژی
۶	۱-۶-۱ پیوندهای هیدروژنی قوی
۷	۲-۶-۱ پیوندهای هیدروژنی متوسط
۷	۳-۶-۱ پیوندهای هیدروژنی ضعیف
۷	۷-۱ طبقه‌بندی دیگری از پیوندهای هیدروژنی
۸	۱-۷-۱ پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی
۸	۲-۷-۱ پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی
۱۱	۳-۷-۱ پیوندهای هیدروژنی کیلیتی
۱۱	۸-۱ پیوندهای هیدروژنی نامتعارف
۱۳	۹-۱ روش‌های مطالعه پیوند هیدروژنی
۱۳	۱-۹-۱ روشهای طیف سنجی
۱۳	۱-۱-۹-۱ طیف سنجی جذب الکترون
۱۴	۲-۱-۹-۱ طیف سنجی کهموج (مایکروویو)
۱۵	۳-۱-۹-۱ طیف سنجی NMR
۱۶	۴-۱-۹-۱ طیف سنجی ارتعاشی
۱۶	۱-۴-۱-۹-۱ طیف سنجی رامان
۱۷	۲-۴-۱-۹-۱ طیف سنجی IR
۱۹	۲-۹-۱ روش‌های ترمودینامیکی
۱۹	۳-۹-۱ روش‌های پراش
۲۱	۴-۹-۱ روش‌های نظری و محاسباتی
۲۲	۱۰-۱ توابع انرژی پتانسیل در پیوند هیدروژنی
۲۳	۱-۱۰-۱ تابع پتانسیل تک کمینه‌ای نامتقارن
۲۴	۲-۱۰-۱ تابع پتانسیل دو کمینه‌ای نامتقارن
۲۴	۳-۱۰-۱ تابع پتانسیل دو کمینه‌ای متقارن
۲۵	۴-۱۰-۱ تابع پتانسیل تک کمینه‌ای متقارن
۲۶	۱۱-۱ اثر ایزوتوپی در پیوندهای هیدروژنی

۲۶	۱۲-۱ اثرات ایزوتوپی مثبت و منفی
	فصل دوم: روشهای محاسباتی
۲۸	۱-۲ مقدمه
۲۸	۱-۱-۲ مکانیک مولکولی
۲۹	۲-۱-۲ مکانیک کوانتومی
۳۰	۲-۲ روشهای محاسباتی مکانیک کوانتومی
۳۱	۱-۲-۲ روش میدان خودسازگار هارتری
۳۳	۲-۲-۲ روش میدان خودسازگار هارتری-فاک
۳۶	۳-۲-۲ روشهای هارتری-فاک محدود شده (RHF) و محدود نشده (UHF)
۳۶	۴-۲-۲ همبستگی الکترونی
۳۸	۵-۲-۲ روشهای ورای هارتری-فاک
۳۸	۶-۲-۲ نظریه اختلال مولر - پلست
۳۹	۷-۲-۲ نظریه تابعی چگالی (DFT)
۴۱	۳-۲ مجموعه پایه
۴۱	۱-۳-۲ اوربیتالهای نوع اسلیتر
۴۲	۲-۳-۲ اوربیتالهای نوع گاوسی
۴۴	۳-۳-۲ طبقه‌بندی مجموعه پایه
۴۵	۱-۳-۳-۲ مجموعه پایه قطبیده
۴۶	۲-۳-۳-۲ توابع نفوذی
۴۶	۳-۳-۳-۲ مجموعه‌های پایه به سبک پایل
۴۹	۴-۲ برنامه‌ها
۵۰	۵-۲ دور نمای آینده
	فصل سوم: نفتازارین
۵۱	۱-۳ مقدمه
۵۱	۲-۳ کینون
۵۳	۳-۳ کاربردهای کینون‌ها
۵۴	۱-۳-۳ استفاده از کینون‌ها در تولید پراکسید هیدروژن
۵۴	۲-۳-۳ نقش کینون‌ها در بیوشیمی
۵۵	۳-۳-۳ کاربرد کینون‌ها در تهیه رنگ
۵۵	۴-۳-۳ کاربرد کینون‌ها به عنوان واکنشگرها در شیمی آلی
۵۵	۴-۳ نامگذاری کینون‌ها
۵۶	۵-۳ نفتازارین
۵۷	۶-۳ بتا دی کربونیل‌ها
۵۹	۷-۳ تعادل تاتومری در β -دی کربونیل‌ها
۶۴	۸-۳ پیوند هیدروژنی درون مولکولی در β -دی کربونیل‌ها
۶۵	۹-۳ بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$ برای β -دی کربونیل‌ها
۶۶	۱۰-۳ انتقال پروتون در β -دی کتون‌ها

۶۷	۱۱-۳ درصد انول در حالت تعادل
	فصل چهارم: تحلیل و تفسیر نتایج محاسبات
۶۸	۱-۴ مقدمه
۶۸	۲-۴ پیشینه پژوهش درباه نفتازارین
۷۱	۳-۴ کلیاتی درباره روش های به کار رفته در این پروژه
۷۱	۱-۳-۴ بررسی ساختار مولکولی
۷۱	۲-۳-۴ طیف سنجی $^1\text{HNMR}$
۷۲	۳-۳-۴ طیف سنجی IR
۷۲	۴-۳-۴ بررسی انرژی پیوند هیدروژنی
۷۵	۴-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول Mono Cl NZ(a)
۷۵	۱-۴-۴ بررسی ساختار مولکولی Mono Cl NZ(a)
۷۷	۲-۴-۴ بررسی $^1\text{HNMR}$ مولکول Mono Cl NZ(a)
۷۷	۳-۴-۴ بررسی طیف ارتعاشی Mono Cl NZ(a)
۷۹	۴-۴-۴ بررسی انرژی پیوند هیدروژنی Mono Cl NZ(a)
۷۹	۵-۴-۴ نتیجه گیری
۷۹	۵-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول Mono Cl NZ(b)
۸۰	۱-۵-۴ بررسی ساختار مولکولی Mono Cl NZ(b)
۸۲	۲-۵-۴ بررسی $^1\text{HNMR}$ مولکول Mono Cl NZ(b)
۸۲	۳-۵-۴ بررسی طیف ارتعاشی Mono Cl NZ(b)
۸۳	۴-۵-۴ بررسی انرژی پیوند هیدروژنی Mono Cl NZ(b)
۸۳	۵-۵-۴ نتیجه گیری
۸۳	۶-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول Di Cl NZ (a)
۸۴	۱-۶-۴ بررسی ساختار مولکولی Di Cl NZ (a)
۸۶	۲-۶-۴ بررسی $^1\text{HNMR}$ مولکول Di Cl NZ (a)
۸۶	۳-۶-۴ بررسی طیف ارتعاشی Di Cl NZ (a)
۸۷	۴-۶-۴ بررسی انرژی پیوند هیدروژنی در Di Cl NZ(a)
۸۷	۵-۶-۴ نتیجه گیری
۸۸	۷-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول Di Cl NZ(b)
۸۸	۱-۷-۴ بررسی ساختار مولکولی Di Cl NZ(b)
۹۰	۲-۷-۴ بررسی $^1\text{HNMR}$ مولکول Di Cl NZ(b)
۹۰	۳-۷-۴ بررسی طیف ارتعاشی Di Cl NZ(b)
۹۱	۴-۷-۴ بررسی انرژی پیوند هیدروژنی Di Cl NZ(b)
۹۱	۵-۸-۴ نتیجه گیری
۹۲	۸-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول Di Cl NZ(c)
۹۲	۱-۸-۴ بررسی ساختار مولکولی Di Cl NZ(c)
۹۴	۲-۸-۴ بررسی $^1\text{HNMR}$ مولکول Di Cl NZ(c)
۹۴	۳-۸-۴ بررسی طیف ارتعاشی Di Cl NZ(c)

۹۵	۴-۸-۴ بررسی انرژی پیوند هیدروژنی <i>Di Cl NZ(c)</i>
۹۵	۴-۸-۵ نتیجه گیری
۹۶	۹-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول <i>Di Cl NZ(d)</i>
۹۶	۴-۹-۱ بررسی ساختار مولکولی <i>Di Cl NZ(d)</i>
۹۸	۴-۹-۲ بررسی $^1\text{HNMR}$ مولکول <i>Di Cl NZ(d)</i>
۹۸	۴-۹-۳ بررسی طیف ارتعاشی <i>Di Cl NZ(d)</i>
۹۹	۴-۹-۴ بررسی انرژی پیوند هیدروژنی <i>Di Cl NZ(d)</i>
۱۰۰	۴-۹-۵ نتیجه گیری
۱۰۱	۱۰-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول <i>Tri Cl NZ(a)</i>
۱۰۱	۴-۱۰-۱ بررسی ساختار مولکولی <i>Tri Cl NZ(a)</i>
۱۰۳	۴-۱۰-۲ بررسی $^1\text{HNMR}$ مولکول <i>Tri Cl NZ(a)</i>
۱۰۴	۴-۱۰-۳ بررسی طیف ارتعاشی <i>Tri Cl NZ(a)</i>
۱۰۵	۴-۱۰-۴ بررسی انرژی پیوند هیدروژنی <i>Tri Cl NZ(a)</i>
۱۰۵	۴-۱۰-۵ نتیجه گیری
۱۰۶	۱۱-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول <i>Tri Cl NZ(b)</i>
۱۰۶	۴-۱۱-۱ بررسی ساختار مولکولی <i>Tri Cl NZ(b)</i>
۱۰۸	۴-۱۱-۲ بررسی $^1\text{HNMR}$ مولکول <i>Tri Cl NZ(b)</i>
۱۰۸	۴-۱۱-۳ بررسی طیف ارتعاشی <i>Tri Cl NZ(b)</i>
۱۰۹	۴-۱۱-۴ بررسی انرژی پیوند هیدروژنی <i>Tri Cl NZ(b)</i>
۱۱۰	۴-۱۱-۵ نتیجه گیری
۱۱۰	۱۲-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول <i>Tetra Cl NZ</i>
۱۱۰	۴-۱۲-۱ بررسی ساختار مولکولی <i>Tetra Cl NZ</i>
۱۱۲	۴-۱۲-۲ بررسی $^1\text{HNMR}$ مولکول <i>Tetra Cl NZ</i>
۱۱۲	۴-۱۲-۳ بررسی طیف ارتعاشی <i>Tetra Cl NZ</i>
۱۱۳	۴-۱۲-۴ بررسی انرژی پیوند هیدروژنی <i>Tetra Cl NZ</i>
۱۱۴	۴-۱۲-۵ نتیجه گیری
۱۱۴	۴-۱۳ نتیجه گیری کلی از محاسبات
۱۱۶	منابع

فهرست جداول

۷۰	جدول ۴-۱. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای مولکول <i>NZ</i>
۷۶	جدول ۴-۲. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای مولکول <i>Mono Cl NZ(a)</i>
۸۱	جدول ۴-۳. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای مولکول <i>Mono Cl NZ(b)</i>
۸۵	جدول ۴-۴. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای مولکول <i>Di Cl NZ(a)</i>
۸۹	جدول ۴-۵. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای مولکول <i>Di Cl NZ(b)</i>
۹۳	جدول ۴-۶. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای مولکول <i>Di Cl NZ(c)</i>
۹۷	جدول ۴-۷. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای مولکول <i>Di Cl NZ(d)</i>

۱۰۲	جدول ۴-۱۸. پارامتر های ساختاری محاسبه شده برای مولکول Tri Cl NZ(a)
۱۰۷	جدول ۴-۹. پارامتر های ساختاری محاسبه شده برای مولکول Tri Cl NZ(b)
۱۱۱	جدول ۴-۱۰. پارامتر های ساختاری محاسبه شده برای مولکول Tetra Cl NZ

فهرست شکل ها

۴	شکل ۱-۱. بلور یخ
۵	شکل ۱-۲. یک پروتئین با مار پیچ α -
۱۰	شکل ۱-۳. پیوند هیدروژنی یاری شده توسط رزونانس در β -دی کتون ها
۲۳	شکل ۱-۴. منحنی انرژی های پتانسیل A-H...B در گیر در پیوند هیدروژنی و A-H آزاد
۲۴	شکل ۱-۵. تابع پتانسیل دو کمینه ای نامتقارن
۲۵	شکل ۱-۶. تابع پتانسیل دو کمینه ای متقارن
۲۵	شکل ۱-۷. تابع پتانسیل تک کمینه ای متقارن
۵۲	شکل ۱-۳. انواع مختلف کینون ها
۵۳	شکل ۲-۳. انواعی از کینون ها
۵۶	شکل ۳-۳. ۵،۸-دی هیدروکسی ۱،۴-نفتوکینون (نفتازارین)
۵۹	شکل ۳-۴. تعادل تاتومری انول - کتو در بتا دی کتون ها
۶۱	شکل ۳-۵. انواع تاتومر های نفتازارین در محلول کلرو فرم
	شکل ۳-۶. تاتومر اصلی نفتازارین استخلاف شده با $R = OH, OCH_3, OCOCH_3, CH_2CH_3$ ، در محلول کلروفرم
۶۲	شکل ۳-۷. تاتومر اصلی نفتازارین استخلاف شده با گروه استیل، در محلول کلرو فرم
۶۲	شکل ۳-۸. تاتومر اصلی نفتازارین استخلاف شده با دو گروه یکسان R، در محلول کلرو فرم
۶۳	شکل ۳-۹. تاتومر اصلی نفتازارین استخلاف شده با دو گروه مختلف، متوکسی و استوکسی در محلول کلروفرم
۶۳	شکل ۳-۱۰. تاتومر اصلی نفتازارین استخلاف شده با دو گروه مختلف، هیدروکسی و استوکسی، در محلول کلروفرم
۶۴	شکل ۳-۱۱. تاتومر اصلی نفتازارین استخلاف شده با دو گروه مختلف در محلول کلروفرم
۶۴	$R = OCOCH_3, CH_2CH_3$
۶۷	شکل ۳-۱۲. سه شکل تاتومری ۲و۴-پنتا دی ان
۷۰	شکل ۴-۱. مولکول NZ
۷۳	شکل ۴-۲. نامگذاری استخلافات نفتازارین
۷۶	شکل ۴-۳. مولکول Mono Cl NZ(a)
۸۱	شکل ۴-۴. مولکول Mono Cl NZ(b)
۸۵	شکل ۴-۵. مولکول Di Cl NZ(a)
۸۹	شکل ۴-۶. مولکول Di Cl NZ(b)
۹۳	شکل ۴-۷. مولکول Di Cl NZ(c)
۹۷	شکل ۴-۸. مولکول Di Cl NZ(d)

١٠٢

١٠٧

١١١

شكل ٩-٤. مولكول Tri Cl NZ(a)

شكل ١٠-٤. مولكول Tri Cl NZ(b)

شكل ١١-٤. مولكول Tetra Cl NZ

فصل اول:

پیوندهای هیدروژنی

۱-۱ مقدمه

بیش از ۸۵ سال از زمانی که مفهوم پیوند هیدروژنی در سال های حدود ۱۹۲۰ شناخته شد، می گذرد. در طی این سال ها کتاب و مقالات بسیاری در مورد اهمیت این نوع پیوندها در تمام شاخه های شیمی و بیوشیمی نوشته شده است. بدون شک دلیل نگارش تعداد زیاد این کتاب ها، نقش اساسی و تأثیرگذار این نوع پیوندها در تعادلات تاتومری، ساختار مولکول های بزرگ و پیچیده، واکنش های شیمیایی، فرایندهای حیاتی و تشکیل مولکول ها و ... می باشد.

۱-۲ تاریخچه و تعریف پیوند هیدروژنی

مفهوم پیوند هیدروژنی به کندی در طول قرن بیستم پدیدار شد. به دنبال لیپرت^۱ و جفری^۲ کسانی که شرح های تاریخی دقیق را نوشته اند، به نظر می رسد ورنر^۳ اولین کسی باشد که برهم کنشی را شرح می دهد که اکنون پیوند هیدروژنی نام دارد. در سال ۱۹۰۲، او پیشنهاد کرد که آمونیوم هیدرات NH_4OH بهتر است که به صورت $H-O-H...NH_3$ نوشته شود، این برهم کنش را یک پیوند تقریباً کووالانس نامید. در سال ۱۹۲۰، لاتیمر^۴ و رودبوش^۵ فرض کردند که اگر یک اتم هیدروژن بین دو هشتایی الکترونی قرار بگیرد پیوند ضعیفی ظاهر می شود. در واقع همین دوره زمانی بود که پیوند هیدروژنی به عنوان مسئول خصوصیات غیر عادی آب مایع تشخیص داده شد. خود مفهوم و نامگذاری «پیوند هیدروژنی» در سال های بعد از ۱۹۳۰ توسعه پیدا کرد و «طبیعت پیوند شیمیایی» پائولینگ^۶ کتابی بود که پیوند هیدروژنی را به شیمی دانها معرفی کرد. تا قبل از سال ۱۹۳۶، طیف سنجی IR به عنوان یک روش بسیار موثر برای

-
1. lippert
 2. Jeffery
 3. Werner
 4. Latimer
 5. Rudebush
 6. Pauling

شناسایی و مشاهده پیوندهای هیدروژنی ظاهر شد. این روش امروزه دقیق‌ترین و حساس‌ترین ابزار مشاهده پیوندهای هیدروژنی است.

دانش پیوند هیدروژنی در سالهای بعد از ۱۹۵۰ پیشرفت کرد، وقتی که اشعه X و کمی بعد از آن تفرق نوترون خاصیتی را تصدیق کردند که امروزه به عنوان پیوند هیدروژنی شناخته می‌شود. این پیوندها در ایجاد ساختارهای مولکولی منظم در شیمی و بیولوژی، نقش اساسی دارند.

تا قبل از دهه ۱۹۹۰، وجود پیوندهای هیدروژنی با حضور مولکول‌های آب در همه جا و نقش اساسی آن در واکنش‌های زنده در سطح مولکولی در محیط اطراف پیش بینی می‌شد. اخیراً کمیته بین‌المللی شیمی محض و کاربردی، آیوپاک^۱ پیوند هیدروژنی را به این صورت تعریف نموده است: این پیوند نوعی جاذبه است که بین یک اتم الکترونگاتیو و یک اتم هیدروژن که به یک اتم الکترونگاتیو دیگر متصل است، برقرار می‌گردد [۱-۱۵].

۳-۱ تاثیر پیوند هیدروژنی بر خواص ترکیبات

۱-۳-۱ نقطه جوش و پیوند هیدروژنی

ترکیباتی که پیوند هیدروژنی دارند، خواص غیر عادی از خود نشان می‌دهند. تغییرات نقاط جوش در مجموعه ترکیبات CH_4 و SiH_4 ، GeH_4 ، SnH_4 مطابق روال پیش بینی شده برای ترکیبات است و نیروهای بین مولکولی آنها منحصر به نیروهای لاندن است. نقطه جوش در این مجموعه با افزایش اندازه مولکولی، زیاد می‌شود. ترکیبات هیدروژنی عناصر گروه چهار اصلی، مولکولهای ناقطبی هستند. اتم مرکزی هر مولکول فاقد زوج الکترون غیر مشترک است. در

1. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

گروههای پنج، شش و هفت اصلی نیروهای دو قطبی - دو قطبی به نیروهای لاندن در چسباندن مولکولها به یکدیگر کمک می کند. ولی نقطه جوش نخستین عنصر هر مجموعه (NH_3 ، H_2O ، HF) بطور غیر عادی بالاتر از نقاط جوش سایر اعضای آن مجموعه است. پیوند هیدروژنی در هر یک از این سه ترکیب، جدا شدن مولکولها را از مایع مشکلتر می کند. تاثیر پیوند هیدروژنی بر نقطه جوش آب بیش از هیدروژن فلئورید است. اگر چه قدرت پیوند $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ کمتر از قدرت پیوند $\text{F}-\text{H}\dots\text{F}$ است، ولی تاثیر فوق مشاهده می شود. بطور متوسط، تعداد پیوندهای هیدروژنی به ازای هر مولکول در H_2O دو برابر آن در HF است. اتم اکسیژن در هر مولکول آب، با دو اتم هیدروژن پیوند دارد و دارای دو زوج الکترون آزاد غیر مشترک است. اتم فلئور در مولکول هیدروژن فلئورید، سه زوج الکترون آزاد دارد که می توانند با اتمهای هیدروژن پیوند تشکیل دهند ولی فقط دارای یک اتم هیدروژن است که می تواند با آن پیوند هیدروژنی تشکیل دهد.

۱-۳-۲ پیوند هیدروژنی و انحلال پذیری ترکیبات مختلف

با توجه به پیوند هیدروژنی می توان انحلال پذیری غیر منتظره برخی ترکیبات حاوی اکسیژن، نیتروژن و فلئور را در برخی حلالهای هیدروژن دار بویژه آب، توجیه کرد. مثلا آمونیاک (NH_3) و متانول (CH_3OH) با تشکیل پیوندهای هیدروژنی در آب حل می شوند. علاوه بر این، برخی آنیون های اکسیژن دار، مانند یون سولفات، با تشکیل پیوند هیدروژنی در آب حل می شوند.

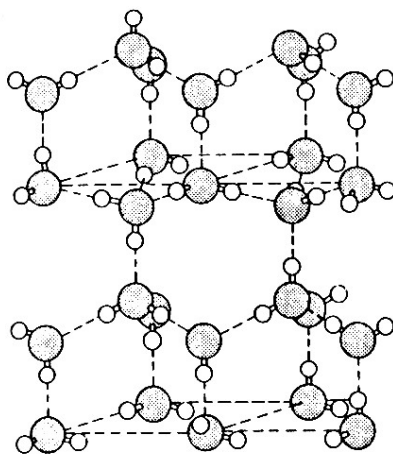
۱-۳-۳ سایر خواص غیر عادی مربوط به پیوند هیدروژنی

ترکیباتی که مولکولهای آنها از طریق پیوند هیدروژنی به همدیگر پیوسته اند، علاوه بر دارا

بودن نقاط جوش بالا، بطور غیرعادی در دمای بالا ذوب می‌شوند و آنتالپی تبخیر، آنتالپی ذوب و گرانی آنها زیاد است [۱۶].

۴-۳-۱ پیوند هیدروژنی و بلور یخ

پیوند هیدروژنی در آب به مقدار خیلی زیاد بر روی سایر خواص آن نیز تاثیر می‌گذارد. آرایش چهار وجهی اتمهای هیدروژن و زوج الکترونهاى غیر مشترک اکسیژن در آب، سبب می‌شوند که پیوندهای هیدروژنی بلور یخ دارای چنین آرایشی باشد (شکل ۱-۱). به همین علت چگالی یخ نسبتاً کم است. در نقطه انجماد آب، مولکول‌ها به هم نزدیک‌ترند و به همین علت و بطور غیر متعارف چگالی آب بیشتر از چگالی یخ است. باید توجه داشت که مولکولهای H_2O در حالت مایع توسط پیوندهای هیدروژنی به هم پیوسته‌اند ولی میزان این پیوستگی و استحکام آن در حالت مایع کمتر از جامد (یخ) است.

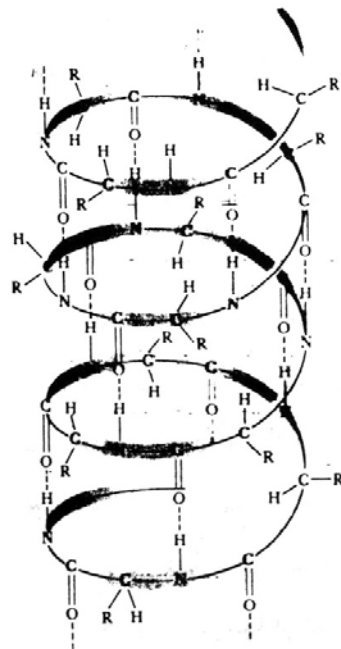


شکل ۱-۱. بلور یخ [۱۷]

۴-۱ نقش پیوند هیدروژنی در سیستمهای زنده

پیوند هیدروژنی در تعیین ساختار و خواص مولکولهای سیستمهای زنده نقش اساسی دارد. اجزای مارپیچ آلفا در ساختار پروتئینها و اجزای مارپیچ دوگانه در ساختمان DNA توسط پیوند

هیدروژنی به هم می‌پیوندند. تشکیل و گسسته شدن پیوندهای هیدروژنی در سنتز پروتئین‌ها دارای اهمیت اساسی است (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱. یک پروتئین با مار پیچ α -

۵-۱ کشش سطحی

حتما تاکنون ایستادن حشرات را در سطح آب رودخانه‌ها دیده‌اید. علت این امر، پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب سطح رودخانه و ایجاد کشش سطحی و در نتیجه ایجاد یک لایه به هم پیوسته و تور مانند در سطح آب است که وزن پاهای نازک حشرات را می‌تواند تحمل کند.

۶-۱ طبقه‌بندی پیوندهای هیدروژنی براساس انرژی

تاکنون طبقه‌بندی‌های مختلفی برای پیوندهای هیدروژنی ارائه شده است اما رایج ترین آنها، طبقه‌بندی براساس انرژی پیوند هیدروژنی است [۱۸]. انرژی پیوندهای هیدروژنی از حدود

برای پیوندهای قوی، $15-40 \text{ kcal/mol}$ برای پیوندهای با قدرت متوسط و $1-4 \text{ kcal/mol}$ برای پیوندهای ضعیف می‌باشد. این انرژی‌ها مدرکی برای محدوده وسیع‌تر برهم‌کنش‌های بین اتمی است که برای پیوندهای یونی یا کووالانسی یا نیروهای واندروالسی مشاهده شده است. پیوندهای هیدروژنی ضعیف و متوسط بر هم‌کنش‌های ملایمی هستند که دارای ثابت‌های نیروی خمشی و کششی کمتر از پیوندهای کووالانس هستند.

۱-۶-۱ پیوندهای هیدروژنی قوی

در پیوند‌های هیدروژنی قوی، مولکولی که پروتون را برای تشکیل پیوند هیدروژنی در اختیار می‌گذارد (مولکول پروتون دهنده) باید چنان قطبیتی داشته باشد که بار $\delta+$ اتم هیدروژن نسبتاً زیاد باشد.

پیوندهای هیدروژنی قوی با گروه‌های دهنده‌ای که کمبود الکترون دارند مثل O-H^+ و N-H^+ و یا گروه‌های پذیرنده‌ای که دانسیته الکترونی اضافی دارند مثل F^- ، O-H^- ، O-C^- و O-P^- تشکیل می‌شوند. انتظار داریم کمبود الکترون‌های گروه دهنده، پروتون را بیشتر ناپوشیده کند و بنابراین بار مثبت افزایش پیدا کند. در حالیکه دانسیته الکترونی اضافی روی گروه پذیرنده بار منفی و برهم‌کنش آن با پروتون ناپوشیده را افزایش می‌دهد. از این رو گاهی اوقات از این پیوندها به عنوان «پیوندهای هیدروژنی یونی» نام برده می‌شود.

اتم مولکول پروتون گیرنده که زوج الکترون لازم برای تشکیل پیوند هیدروژنی را در اختیار می‌گذارد، باید نسبتاً کوچک باشد. پیوند هیدروژنی واقعاً موثر یا قوی فقط در ترکیبات فلئور، اکسیژن و نیتروژن تشکیل می‌شوند. ترکیبات کلر پیوند هیدروژنی ضعیف تشکیل می‌دهند. الکترونگاتیوی کلر تقریباً با نیتروژن برابر است. ولی چون اتم کلر بزرگتر از اتم نیتروژن است، پراکندگی ابر الکترونی در اتم کلر بیش از اتم نیتروژن می‌باشد.

پیوندهای هیدروژنی قوی همچنین وقتی اتفاق می‌افتند که ساختار مولکول طوری باشد که گروه‌های دهنده و پذیرنده خنثی را بیش از اتصالات نرمال به هم نزدیک کند که آنها را می‌توانیم پیوندهای هیدروژنی اجباری^۱ بنامیم [۱۹].

در پیوندهای هیدروژنی قوی زاویه بین گروه‌های Y و XH نبایستی از 165° کمتر باشد، در زاویه‌های کمتر از 140° قدرت پیوند به حداقل می‌رسد.

۱-۶-۲ پیوندهای هیدروژنی متوسط

این پیوندها معمولاً توسط گروه‌های دهنده و پذیرنده خنثی O-H و N-H و N(H)-H و C=O ، O و N تشکیل می‌شوند که اتم‌های دهنده نسبت به هیدروژن الکترون‌گاتیوتر هستند و اتم‌های پذیرنده دارای جفت الکترون تنهای غیر اشتراکی هستند. این پیوندها عادی‌ترین نوع پیوندهای هیدروژنی در طبیعت و شیمی هستند، آنها را به عنوان «پیوندهای هیدروژنی معمولی» می‌شناسیم.

۱-۶-۳ پیوندهای هیدروژنی ضعیف

زمانی که اتم هیدروژن به صورت کووالانس به اتم الکترون‌گاتیوتر نسبت به هیدروژن متصل است، مثل C-H و Si-H و یا وقتی گروه پذیرنده جفت الکترون تنها ندارد ولی الکترون‌های π دارد مثل $\text{C}\equiv\text{C}$ و یا یک حلقه آروماتیک، پیوندهای هیدروژنی ضعیف تشکیل می‌شوند [۲۰].

۱-۷ طبقه‌بندی دیگری از پیوندهای هیدروژنی

هیلمن و فریمن^۲ الگویی را برای دسته‌بندی پیوندهای هیدروژنی در سه گروه ارائه کردند:

۱ - پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی

1. Forced hydrogen bonding
2. Heilmann and Fregman