



دانشگاه سیستان و بلوچستان
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی نظری پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی
NH...Se و SeH...N در برخی سیستم های
RAHB

استاد راهنما:

دکتر علیرضا نوروزی

استاد مشاور:

دکتر حمیدرضا شاطریان

تحقیق و نگارش:

صفیه سرحدی نیا

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

شهریور ۱۳۹۱

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان بررسی نظری پیوند هیدروژنی درون مولکولی $NH...Se$ و $SeH...N$ در برخی سیستم های RAHB قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی فیزیک توسط دانشجو صفیه سرحدی نیا با راهنمایی استاد پایان نامه دکتر علیرضا نوروزی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

(صفیه سرحدی نیا)

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

تاریخ	امضاء	نام و نام خانوادگی
		استاد راهنما: دکتر علیرضا نوروزی
		استاد مشاور: دکتر حمیدرضا شاطریان
		داور ۱: دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی
		داور ۲: دکتر علی ابراهیمی
		نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر محمد انصاری فرد



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب صفیه سرحدی نیا تعهد می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است. کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.

صفیه سرحدی نیا

امضاء

تقدیم بہ:

پدرم کہ صبرش بہچو کوه استوار است، سخانش بہچو کیمیا ناب است و
وجودش بہچو خورد شد کہ با بخش

مادرم کہ دلش بہچو چشمہ زلال است، دلواپسی ہائیش بہچو مرہم دمان است و
مہربانی اش بہچو افق بی کران

تقدیم بہ ہمسفر زندگی ام بہ خاطر قلب پاک و روح پر مہرش
کسی کہ شعلہ عشق بہ علم راد و وجودم فروزان نگہ داشت و در شرایطی آرام و دور از ہما ہو بہ سمت قلم علم و دانش سو قلم داد
و وجودم را با توفیق ہاو تلاش ہای خود گرمی بخشید و بصیرتم را تقویت کرد.

تقدیم بہ برادر و خواہرانم کہ حر یک ستارہ ہایی از عشق و محبتند.

ساکزاری

سپاس مخصوص اوست

مخصوص همان یکتای بی همتا، او که یادش به تمام سخطات زندگی ام معنای بخشد و پناه تمام بی پناهی هایم است.
بر خود لازم می دانم که در ابتدا شکر و قدردانی ویژه‌ی خود را تقدیم به استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر علیرضا نوروزی نمایم
که راهبانی های ارزشمندشان، همواره راه کشایم بود.

به علاوه مراتب شکر و قدردانی خود را از استاد مشاور ارجمندم جناب آقای دکتر حمیدرضا شاطریان ابراز می دارم.
همچنین از اساتید گرامی جناب آقای دکتر حبیبی و دکتر ابراهیمی که کار داوری این پایان نامه را به عهده داشتند، ساکزاری
می نمایم.

هر چند ساکزاری از تمام کسانی که در طول مدت تحصیل و نگارش پایان نامه، به کام و همراه من بوده اند امکان پذیر نیست، اما
شایسته است از دوست عزیزم خانم فاطمه اکبری به خاطر همکاری هایش و همچنین دیکر عزیزان، حمیده پورسرگل، فاطمه
آرزومند نسیرین ملانی، ندا دوستانی و همچنین هم آزمایشگاهی هایم آقایان دکتر پیمان محمدزاده جهانی و دکتر حسین حجی آبادی
صمیمانه شکر و قدردانی کنم.

در نهایت از خداوند مهربان برای همه عزیزان، سلامتی و توفیق روز افزون در تمام مراحل زندگی را آرزو مندم.

چکیده:

در این پروژه ساختار تمامی هم‌صورت‌های ممکن مولکول β -سلنو آمینو آکروئین با روش‌های HF، MP2 و B3LYP و با توابع پایه $6-311++G(d,p)$ و $6-311++G(3df,3pd)$ بهینه شده‌اند، سپس محاسبه فرکانس در سطوح ذکر شده برای تمامی هم‌صورت‌ها انجام گرفته و انرژی ارتعاشی نقطه صفر (ZPVE) آن‌ها محاسبه، و تصحیح مربوط به آن در تعیین ترتیب پایداری هم‌صورت‌ها اعمال شده است.

نتایج محاسبات نظری نشان داد که β -سلنو آمینو آکروئین دارای ۲۸ هم‌صورت پایدار می‌باشد و زیر مجموعه سلنال آمین (SAA) به عنوان پایدارترین هم‌صورت‌ها نسبت به دو زیر مجموعه سلنول ایمین (SOI) و سلنال ایمین (SAI) است و در بین تمامی هم‌صورت‌های موجود SAA-1 به عنوان پایدارترین هم‌صورت به دست آمد. انرژی پیوند هیدروژنی در این مولکول را می‌توان با استفاده از روش هم‌صورت‌های وابسته (RRM) محاسبه کرد. سپس این نتایج با اطلاعات حاصل از آنالیز این سیستم توسط نظریه اتم‌ها در مولکول (AIM) و اوربیتال‌های پیوندی طبیعی (NBO) مقایسه شده است. همچنین نتایج آنالیز NBO نشان می‌دهند که علت ارجح بودن تاتومر SAA مربوط به عدم استقرار الکترون‌های π ، مخصوصاً انتقال بار $\pi_{C=C} \rightarrow \pi_{C=Se}^*$ و $Lp(N) \rightarrow \pi_{C=C}^*$ است.

کلمات کلیدی: β -سلنو آمینو آکروئین، پیوند هیدروژنی درون مولکولی، رزونانس، AIM، NBO.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: پیوند هیدروژنی
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- تاریخچه پیوند هیدروژنی
۶	۳-۱- نظریه های مربوط به پیوند هیدروژنی
۹	۴-۱- شواهد تجربی دال بر وجود پیوند هیدروژنی
۹	۵-۱- طبقه بندی پیوند هیدروژنی
۱۰	۱-۵-۱- طبقه بندی پیوند هیدروژنی بر اساس مولکول های درگیر در پیوند
۱۱	۲-۵-۱- طبقه بندی پیوند هیدروژنی بر اساس پارامترهای مرتبط با قدرت
۱۲	۳-۵-۱- طبقه بندی پیوند هیدروژنی بر حسب نوع تابع پتانسیل
۱۴	۶-۱- روش های محاسبه انرژی و قدرت پیوند هیدروژنی
۱۴	۱-۶-۱- روش های تجربی محاسبه انرژی و قدرت پیوند هیدروژنی
۱۷	۲-۶-۱- روش های نظری و محاسباتی برای اندازه گیری انرژی و قدرت پیوند هیدروژنی ..
۱۷	۱-۲-۶-۱- روش شوستر
۱۸	۲-۲-۶-۱- روش بومه
۱۸	۳-۲-۶-۱- روش هم صورت های وابسته (RRM)
۲۰	۷-۱- روش های مطالعه پیوند هیدروژنی
۲۰	۱-۷-۱- روش های ترمودینامیکی
۲۲	۲-۷-۱- روش های طیف سنجی
۲۲	۳-۷-۱- روش پراش
۲۴	۴-۷-۱- روش های محاسبات کوانتوم مکانیک
۲۴	۱-۴-۷-۱- کاربرد نظریه اتم در مولکول برای شناخت پیوندهای هیدروژنی
	فصل دوم: بررسی نظری پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی NH...Se و SeH...N در
۲۵	برخی سیستم های RAHB
۲۷	۱-۲- مقدمه
۲۷	۱-۱-۲- β - آمینو کربونیل های غیر اشباعی
۲۸	۲-۱-۲- سنتز β - آمینو کربونیل های غیر اشباعی
۳۰	۳-۱-۲- ایزومری فضایی در β - آمینو کربونیل های غیر اشباعی
۳۱	۴-۱-۲- تاتومری در β - آمینو کربونیل های غیر اشباعی
۳۱	۵-۱-۲- مطالعات طیف سنجی در β - آمینو کربونیل های غیر اشباعی
۳۴	۲-۲- مولکول β - سلنو آمینو آکروئین (β -SAMAC)
۳۶	۱-۲-۲- روش محاسبات

۳۷ ۲-۲-۲- بحث و بررسی نتایج
۴۳ ۳-۲-۲- خانواده سلنال آمین
۴۴ ۱-۳-۲-۲- تحلیل مقادیر انرژی و ترتیب پایداری هم صورت های سلنال آمین
۴۶ ۲-۳-۲-۲- بررسی پارامترهای ساختاری خانواده سلنال آمین
۴۷ ۴-۲-۲- خانواده سلنول ایمین
۵۰ ۱-۴-۲-۲- تحلیل نظم های انرژی در زیر مجموعه سلنول ایمین
۵۲ ۲-۴-۲-۲- بررسی پارامترهای ساختاری خانواده سلنول ایمین
۵۴ ۵-۲-۲- خانواده سلنال ایمین
۵۷ ۱-۵-۲-۲- بررسی پارامترهای ساختاری خانواده سلنال ایمین
۵۸ ۶-۲-۲- پیوند هیدروژنی درون مولکولی در مولکول β - سلنو آمینو آکرولئین
۵۹ ۱-۶-۲-۲- محاسبه و تحلیل مقادیر انرژی برای پیوند هیدروژنی
۶۳ ۲-۶-۲-۲- تخمین قدرت پیوند با استفاده از پارامترهای ساختاری
۶۵ ۳-۶-۲-۲- تخمین قدرت پیوند با استفاده از نظریه AIM
۶۹ ۴-۶-۲-۲- بررسی پیوند هیدروژنی با استفاده از تحلیل NBO
۷۱ ۷-۲-۲- عدم استقرار الکترون های π (رزونانس)
 ۱-۷-۲-۲- ارزیابی انرژی رزونانس در صورت بندی سلنال آمین مولکول β - سلنو آمینو
۷۲ آکرولئین
۷۵ ۲-۷-۲-۲- استفاده از پارامترهای ساختاری جهت برآورد اثرات عدم استقرار الکترونی
۷۸ ۳-۷-۲-۲- استفاده از AIM جهت برآورد میزان رزونانس
۸۸ ۴-۷-۲-۲- استفاده از نقطه بحرانی حلقه برای اندازه گیری میزان رزونانس
۸۹ ۵-۷-۲-۲- استفاده از NBO جهت برآورد عدم استقرار الکترونی
۹۲ ۳-۲- نتیجه گیری
۹۳ ۴-۲- پیشنهادات
۹۴ مراجع

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۶	جدول ۱-۱. معروف ترین گروه های دهنده و گیرنده پیوند هیدروژنی
۱۱	جدول ۲-۱. برخی از مشخصات پیوند هیدروژنی قوی، ضعیف و متوسط
۲۲	جدول ۳-۱. معروف ترین روش های طیف سنجی قابل استفاده در مطالعه پیوند هیدروژنی
۳۹	جدول ۱-۲. انرژی نسبی صورت بندی های β -آمینو آکروئین ومشتقات گوگرد و سلنیم آن در روش ها و سطوح مختلف (KJ/mol)
۴۳	جدول ۲-۲. میانگین انرژی هر دسته از صورت بندی های مولکول β - سلنو آمینو آکروئین (kJ/mol)
۴۳	جدول ۳-۲. ترتیب پایداری هم صورت های سلنال آمین تیال آمین و کتوآمین در سطوح مختلف
۴۵	جدول ۴-۲. گستره توزیع انرژی هم صورت های سلنال آمین در روش های مختلف (kJ/mol)
۴۶	جدول ۵-۲. پارامترهای ساختاری بهینه شده سلنال آمین، تیال آمین و کتوآمین
۴۸	جدول ۶-۲. ترتیب پایداری هم صورت های سلنول ایمین، تیول ایمین و انول ایمین در سطوح مختلف
۴۹	جدول ۷-۲. گستره توزیع انرژی هم صورت های سلنول ایمین در روش های مختلف (kJ/mol)
۵۰	جدول ۸-۲. ترتیب پایداری هم صورت های سلنول ایمین، تیول ایمین و انول ایمین پس از اعمال ZPVE
۵۳	جدول ۹-۲. پارامترهای ساختاری بهینه شده سلنول ایمین، تیول ایمین و انول ایمین
۵۵	جدول ۱۰-۲. ترتیب پایداری هم صورت های سلنال ایمین، تیال ایمین و کتوایمین در سطوح مختلف
۵۶	جدول ۱۱-۲. ترتیب پایداری هم صورت های سلنال ایمین، تیال ایمین و کتوایمین پس از اعمال ZPVE
۵۷	جدول ۱۲-۲. پارامترهای ساختاری بهینه شده سلنال ایمین، تیال ایمین و کتوایمین
۶۱	جدول ۱۳-۲. مقادیر انرژی پیوند مربوط به هم صورت های مستعد تشکیل پیوند هیدروژنی (kJ/mol)
۶۴	جدول ۱۴-۲. پارامترهای ساختاری بهینه شده مربوط به هم صورت های مستعد تشکیل پیوند هیدروژنی (آنگستروم و درجه)

۶۷	جدول ۲-۱۵. داده‌های نقاط بحرانی پیوند متعلق به هم‌صورت‌های مستعد تشکیل پیوند هیدروژنی
۶۸	جدول ۲-۱۶. خواص انتگرال‌گیری شده اتمی بر حسب واحد اتمی
۷۰	جدول ۲-۱۷. نتایج آنالیز NBO مربوط به هم‌صورت‌های مستعد تشکیل پیوند هیدروژنی در مولکول
۷۳	جدول ۲-۱۸. انرژی نسبی هم‌صورت‌های سلنال آمین، تیال آمین و کتوآمین با گروه NH_2 عمود بر صفحه ملکول (kJ/mol)
۷۴	جدول ۲-۱۹. گستره توزیع انرژی هم‌صورت‌های سلنال آمین با گروه NH_2 عمود بر صفحه ملکول در روش‌های مختلف (kJ/mol)
۷۵	جدول ۲-۲۰. انرژی‌های محاسبه شده و رزونانس هم‌صورت‌های SAA, TAA و KA بر حسب (kJ/mol)
۷۷	جدول ۲-۲۱. مقادیر q_2 هم‌صورت‌های سلنال آمین، تیال آمین و کتوآمین (آنگستروم)
۷۷	جدول ۲-۲۲. مقادیر q_2 هم‌صورت‌های سلنول ایمین، تیول ایمین و انول ایمین (آنگستروم)
۷۹	جدول ۲-۲۳. داده‌های نقاط بحرانی پیوند برای هم‌صورت‌های SAA, TAA و KI بر حسب واحد اتمی
۸۱	جدول ۲-۲۴. داده‌های نقاط بحرانی پیوند برای هم‌صورت‌های SOI, TOI و EI بر حسب واحد اتمی
۸۸	جدول ۲-۲۵. داده‌های مربوط به نقاط بحرانی پیوند بر حسب واحد اتمی
۸۹	جدول ۲-۲۶. انتقالات بار مربوط به هم‌صورت‌های سلنال آمین، تیال آمین و کتوآمین
۹۰	جدول ۲-۲۷. انتقالات بار مربوط به هم‌صورت‌های سلنول ایمین، تیول ایمین و انول ایمین

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۳	شکل ۱-۱. پیوند هیدروژنی در ساختار پروتئین ها
۵	شکل ۲-۱. عمومی ترین آرایش های پیوند هیدروژنی
۶	شکل ۳-۱. ساختار کمپلکس های دارای پیوند هیدروژنی
۷	شکل ۴-۱. ساختارهای پیوند والانس
۱۲	شکل ۵-۱. اثر میدان الکتریکی گروه B بر تابع انرژی پتانسیل پیوند A-H
۱۳	شکل ۶-۱. انواع اصلی منحنی های پتانسیلی حاکم بر پیوند هیدروژنی
۲۰	شکل ۷-۱. هم صورت های وابسته مالونالدیید و تبدیل آن ها به یکدیگر
۳۰	شکل ۱-۲. ایزومرهای فضایی در β -آمینو کتون های غیر اشباعی
۳۰	شکل ۲-۲. تعادل ایزومری
۳۱	شکل ۳-۲. تعادلات تاتومری در سیستم β -آمینو آکرولئین
۳۵	شکل ۴-۲. تعادلات تاتومری در سیستم β -سلنو آمینو آکرولئین
۳۸	شکل ۵-۲. هم صورت های مختلف خانواده سلنال آمین
۳۸	شکل ۶-۲. هم صورت های مختلف خانواده سلنول ایمین
۳۸	شکل ۷-۲. هم صورت های مختلف خانواده سلنال ایمین
۴۵	شکل ۸-۲. چاه انرژی پتانسیل و انرژی نقطه صفر
۵۸	شکل ۹-۲. نمایش روش شوستر
	شکل ۱۰-۲. مربع ترمودینامیکی مربوط به هم صورت های وابسته در یک سیستم
۶۰	دلخواه
	شکل ۱۱-۲. چرخه RRM جهت محاسبه انرژی پیوند هیدروژنی در هم صورت
۶۱	SAA-1
	شکل ۱۲-۲. گراف های ملکولی هم صورت های دارای پیوند هیدروژنی در مولکول
۶۶	SAMAC
۷۶	شکل ۱۳-۲. نمایش پارامترهای جیلی

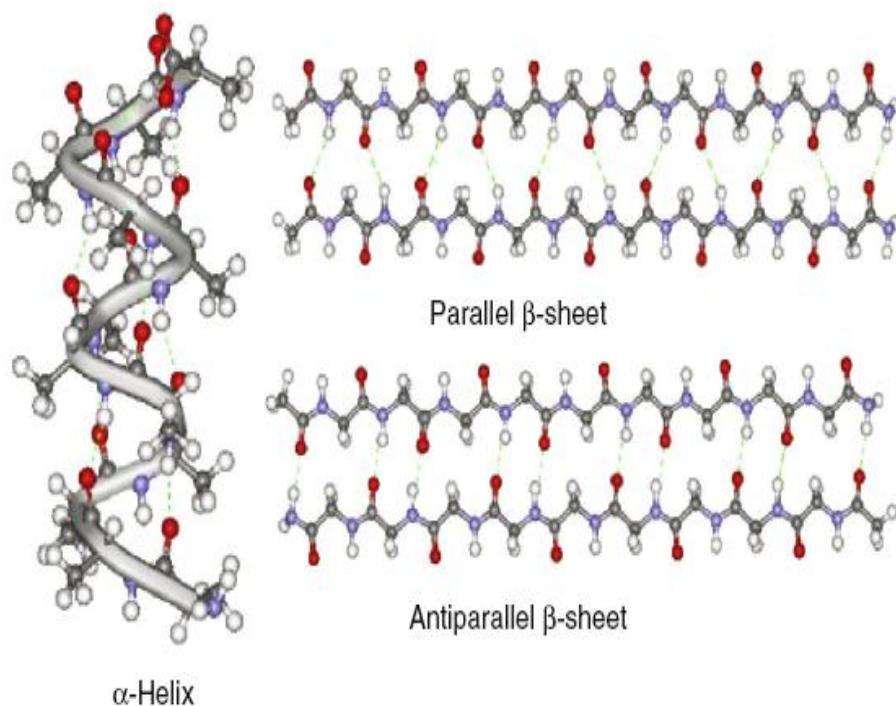
فصل اول

پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی به دلیل اهمیت فوق‌العاده‌ای که دارد امروزه عنوان بسیاری از کارهای پژوهشی را به خود اختصاص داده است. نقش مهم پیوند هیدروژنی در پدیده‌های شیمیایی و بیوشیمیایی و ساختار طبیعت، این پیوند را مهم و قابل تحقیق نموده است. زندگی بر روی کره زمین بدون آب غیر ممکن است و این مایع حیاتی نیز خواص جادویی خود از قبیل تغییرات غیر عادی حجم، ظرفیت گرمایی غیر عادی و سایر ویژگی‌های خود را مدیون وجود پیوند هیدروژنی در بین مولکول‌های خود می‌باشد.

اهمیت این پیوند در مطالعه سیستم‌هایی که شامل اتم‌های اکسیژن و یا نیتروژن هستند، بیشتر می‌باشد، زیرا چنین پیوندهایی در درشت مولکول‌های زیست‌حیاتی مانند پروتئین‌ها، DNA، RNA، پلی‌ساکاریدها و ... وجود دارند [۴-۱]. پیوند هیدروژنی در پروتئین‌ها در شکل (۱-۱) نمایش داده شده است [۵].

با توجه به نظریه کلاسیک در شیمی، هیدروژن دارای ظرفیت یک می‌باشد. اما با شناسایی ساختار برخی مولکول‌ها شیمی‌دانها به تدریج مجبور شدند که بپذیرند، گاهی اوقات هیدروژن می‌تواند دو ظرفیتی باشد. این موضوع اساس مفهوم پیوند هیدروژنی است. به عبارت دیگر هر گاه یک اتم هیدروژن، با دو اتم A و B پیوند داشته باشد ($A, B = O, F, N, \dots$) می‌توان بیان نمود که بین آن‌ها پیوند هیدروژنی تشکیل شده است. اگر دو پیوند A-H و B-H قدرت متفاوتی داشته باشند، پیوند قوی‌تر که معمولاً با A-H نمایش داده شده، پیوند طبیعی است و عمدتاً خصلت کووالانسی دارد، اما به پیوند ضعیف‌تر که با $B \cdots H$ نشان داده می‌شود پیوند هیدروژنی اطلاق می‌شود.



شکل ۱-۱. پیوند هیدروژنی در ساختار پروتئین‌ها

۲-۱- تاریخچه پیوند هیدروژنی

از نظر تاریخی این پیوند برای اولین بار توسط ورنر^۱ در سال ۱۹۰۲، به‌هنگام افزودن آمونیاک به آب و تولید آمونیوم هیدروکسید ارائه شد [۶].



پس از آن در سال ۱۹۱۲ مور^۲ از پیوند هیدروژنی جهت توضیح علت ضعیف بودن خصلت بازی بعضی از ترکیبات از قبیل آمونیاک و زیاد بودن خصلت بازی در ترکیباتی مثل تترا متیل آمونیوم هیدروکسید استفاده کرد. بسیاری از پدیده‌های شیمیایی که پس از آن مشاهده شد، محققین را به اصل وجود پیوندهای ثانوی یا ضعیف رهنمون کرد. این اصل شامل برهمکنش بین گروه‌های عاملی است که در آن اتم هیدروژن به صورت کووالانسی با اتم نیتروژن یا اکسیژن پیوند می‌دهد.

^۱. Werner

^۲. Moor

در سال ۱۹۱۴ فیفر^۱ [۷] ساختار دیمر کربوکسیلیک اسید را که در آن پیوند هیدروژنی وجود دارد را کشف کرد. در سال ۱۹۱۹ هیوگینز^۲ نظریه هشت تایی لوئیس را برای آنیون هیدروژن بی فلوئوراید، به کار برد و از نظریه پیوند هیدروژنی در تفاسیر خود کمک گرفت [۸].

لاتیمر و رودبوش^۳ در سال ۱۹۲۰ ضمن بررسی خواص آب بیان داشتند :

« جفت الکترون‌های روی اتم اکسیژن مولکول آب قادرند نیروی کافی را بر هیدروژن مولکول همسایه اعمال کنند. نتیجه این عمل، اتصال دو مولکول آب به یکدیگر است، به طوری که مایع حاصل، متشکل از توده بزرگی از مولکول‌ها است که در اثر تحریکات گرمایی اتصال این مولکول‌ها به یکدیگر به طور پیوسته در حال شکستن و تشکیل مجدد هستند ». این نکته در اولین مقاله علمی پیوند هیدروژنی در سال ۱۹۲۰ به چاپ رسید.

به نظر می‌رسد که بین سال‌های ۱۹۲۲ تا ۱۹۳۵ مفهوم پیوند هیدروژنی به دست فراموشی سپرده شده بود، زیرا هیچ نوشته‌ای در ارتباط با این موضوع در این دوره یافت نمی‌شود. در این دوره اکثر مطالعات آزمایشگاهی و نظری بر روی برهمکنش‌های بین اتمی مانند پیوندهای فلزی، یونی و کووالانسی متمرکز شده بود. از زمانی که نظریه پیوند هیدروژنی پذیرفته شد، تعداد منابع در چکیده‌های شیمی تحت عنوان پیوند هیدروژنی افزایش چشمگیری یافت که شامل کتاب‌های متعدد و مقالات مروری می‌باشد [۹-۱۱].

در سال ۱۹۳۹ برهمکنشی که لاتیمر و رودبوش از آن دفاع کرده بودند، پیوند نام گرفت. در سال ۱۹۴۰ پائولینگ با انتشار کتاب خود تحت عنوان « طبیعت پیوند شیمیایی »^۴ این پیوند را چنین توصیف نمود: « تحت شرایط معینی اتم هیدروژن بوسیله نیروی قوی به دو اتم به جای یک اتم متصل می‌شود، به طوری که به نظر می‌رسد پیوندی بین آن‌ها برقرار شده است به این پیوند، پیوند هیدروژنی اطلاق می‌شود ».

وی در اظهاراتش بیان داشت که اتم هیدروژن فقط با یک الکترون منفرد قادر به تشکیل بیش از یک پیوند کووالانسی نیست و اگر برهمکنشی به نام پیوند هیدروژنی وجود دارد بایستی از نیروهای الکترواستاتیک ناشی شده باشد.

نقش جفت الکترون‌های غیر پیوندی باز B به مرور زمان اهمیت بیشتری یافت. در سال ۱۹۵۰، کاشا^۵ دریافت (از روی

انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ قابل مشاهده است) که جفت الکترون‌های غیر پیوندی بر روی پیوند هیدروژنی تأثیر می‌گذارند [۱۲].

¹. Pfeffer

². Huggins

³. Latimer & Rodbush

⁴. the Nature of chemical Bond

⁵. Kasha

همچنین آزمایش‌های پراکندگی اشعه X و نوترون نشان دادند که پروتون‌ها معمولاً تمایل دارند نزدیک یا روی محور اوربیتال زوج الکترون آزاد قرار گیرند.

پیمنتل^۱ تعریف جامع‌تری را برای پیوند هیدروژنی در سال ۱۹۶۰ ارائه نمود [۱۳]. طبق تعریف او پیوند هیدروژنی بین عامل-های B و AH زمانی تشکیل می‌شود که:

الف - شواهدی بر وجود این پیوند وجود داشته باشد.

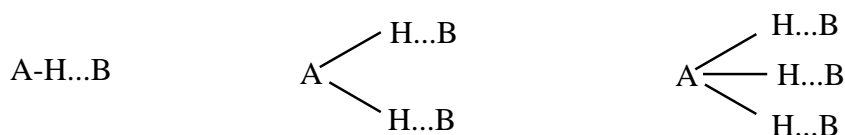
ب - نشانه‌ای یافت شود که اتصال جدید B و AH را به هم از طریق هیدروژن به اثبات رساند.

طبق تعریف پائولینگ پیوند هیدروژنی بین اتم‌های الکترونگاتیو تشکیل می‌شود، اما طبق تعریف پیمنتل اتم‌های با الکترونگاتیوی پائین‌تر نیز قادر به تشکیل این پیوند می‌باشند که نتایج تجربی و نظری تعریف پیمنتل را تأیید نموده‌اند.

سرانجام در سال ۱۹۹۱ زیگر و هویسکنز^۲ تعریفی جامع بر مبنای تحقیقات انجام شده ارائه دادند:

«برهم‌کنش‌های ویژه‌ای وجود دارند که باعث ایجاد پیوستگی‌های جهت‌دار و با برد کوتاه می‌شوند، این امر سبب تضعیف یکی از پیوندهای شیمیایی دو جزء پیوند یافته می‌گردد. پیوند هیدروژنی نوع خاصی از این برهم‌کنش‌هاست که پیوند ضعیف شده شامل اتم H و اتم الکترونگاتیو تیره بالاست» [۱۴].

اگرچه در همه‌ی این توصیفات، به این پیوند به‌صورت پیوندی که از نظر ترمودینامیکی ضعیف و اساساً طبیعت الکتروستاتیک دارد، نگاه می‌شود، اما در پیوندهای هیدروژنی قوی علاوه بر سهم الکتروستاتیکی بایستی سهم کووالانسی را نیز در نظر گرفت. پیوند هیدروژنی از تنوع چشمگیری برخوردار است و عمومی‌ترین آرایش‌های پیوند هیدروژنی به شکل زیر است:



شکل ۱-۲. عمومی‌ترین آرایش‌های پیوند هیدروژنی

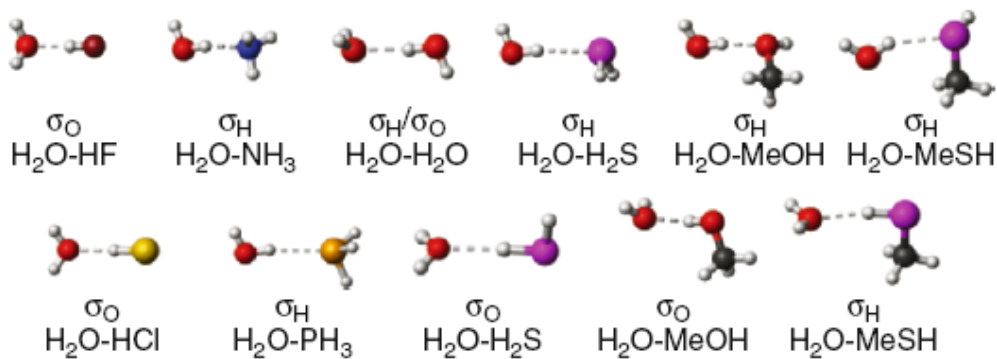
که در اینجا عموماً اتم‌های B و A به‌عنوان اتم‌های الکترونگاتیوتر از هیدروژن شناخته می‌شود. گروه AH دهنده و B پذیرنده پروتون خوانده می‌شوند. معروف‌ترین گروه‌های دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژنی در جدول (۱-۲) آورده شده‌اند. و همچنین ساختارهایی از کمپلکس‌های دارای پیوند هیدروژنی را در شکل (۳-۱) مشاهده می‌کنید [۵].

^۱. Pimentel

^۲. Zeegress & Huyskens

جدول ۱-۱. معروف‌ترین گروه‌های دهنده و گیرنده پیوند هیدروژنی

دهنده	گیرنده
N-H	$>C=O, O=P, O=C$
P-H	$> \ddot{N}H, OR_2, O-H$
O-H	$NR_3, -N=R$
S-H	$S=C, SR_2$
F-H	$-C \equiv C-$
Cl-H	$>C=C<$
Br-H	Benzn Ring



شکل ۱-۳. ساختار کمپلکس‌های دارای پیوند هیدروژنی

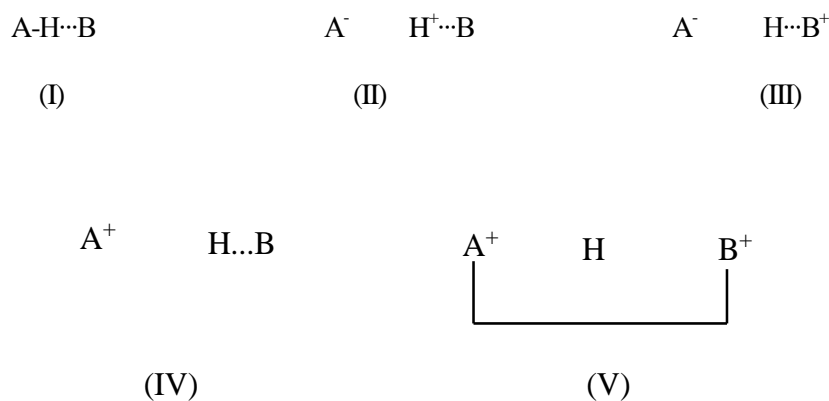
۱-۳- نظریه‌های مربوط به پیوندهای هیدروژنی

تا قبل از سال ۱۹۵۷ مطالعه نظری پیوند هیدروژنی توسط مدل‌های الکترواستاتیکی کلاسیک و نظریه‌های کوانتومی تقریبی انجام می‌شد. در آن سال‌ها، به دلیل عدم دسترسی به کامپیوترهای پیشرفته، اکثر این نتایج توسط نیروی انسانی و با کامپیوترهای کوچک به دست می‌آمد.

اولین مدل پیشنهادی پیوند هیدروژنی، مدل الکترواستاتیک بود. تصور می‌شد که پیوند هیدروژنی فقط بین عناصر الکترونگاتیو ایجاد می‌شود. به عنوان مثال در ساختار دیمر آب، بار قراردادی +q به هر اتم هیدروژن و بار قراردادی -۲q به هر اتم

اکسیژن اختصاص داده می‌شود. محاسبات این مدل توسط لنارد-جونز^۱ و پاپل^۲ انجام شد [۱۵]. با استفاده از این مدل، انرژی پیوند هیدروژنی در یک دیمر آب، $5/95 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ گزارش شده است که با مقادیر تجربی به‌خوبی سازگار است. از طرفی این مدل در پیش‌بینی دقیق طول پیوند هیدروژنی و بعضی از خواص پیوند هیدروژنی مانند افزایش قطبیت مولکول و افزایش فرکانس کششی A-H با شکست مواجه شد. از چنین افزایش‌هایی پیش‌بینی می‌شود که با تشکیل پیوند هیدروژنی، افت و خیزهای بار طی حرکت ارتعاشی پروتون بیشتر می‌شود.

مدل الکترواستاتیک، به دلیل در نظر نگرفتن عواملی نظیر قطبش، عدم استقرار و تبادل الکترون بین مولکول‌های شرکت کننده در پیوند هیدروژنی با شکست مواجه شد. برای در نظر گرفتن این اثرات، یک روش مکانیک کوانتومی مناسب لازم است. کالسون^۳ و دانیلسون^۴ در محاسبات‌شان سه ساختار پیوند والانس شکل (۱-۴) در نظر گرفتند و نشان دادند که پیوندهای هیدروژنی اساساً الکترواستاتیک هستند و سهم کووالانسی فقط چند درصد است [۱۵]. سوبومورا^۵ در محاسباتش، دو ساختار پیوند والانس اضافی در نظر گرفت و نتیجه‌گیری کرد که سهم کووالانسی در پیوند هیدروژنی حداقل به اندازه سهم الکترواستاتیک می‌باشد [۱۶].



شکل ۱-۴. ساختارهای پیوند والانس I، II و III توسط کالسون و دانیلسون و ساختارهای IV و V توسط سوبومورا

1. Lennard-Jones
 2. Pople
 3. Coulson
 4. Danielsson
 5. Tsubomura

در سال ۱۹۵۱ شیوه دیگری از محاسبات اوربیتال مولکولی برای مطالعه پیوند هیدروژنی توسط پیمنتل^۱ ارائه شد [۱۷]. پیمنتل یک اوربیتال مولکولی سه مرکزی، پیوندی و غیر پیوندی پیشنهاد کرد. از مشخصه‌های بارز این روش اوربیتال مولکولی این است که هم پیوند هیدروژنی معمولی، بین اتم‌های الکترون‌گاتیو، و هم پیوند هیدروژنی در هیدریدهای بور، که کمبود الکترون دارد، را توصیف می‌کند.

قبل از سال ۱۹۵۷ محاسبات نظری نشان داده بود که نمی‌توان پیوند هیدروژنی را توسط یک اثر منفرد بیان نمود. کالسون در مقالات مروری در سال ۱۹۵۷، بیان کرد که سه سهم عمده و یک سهم ناچیز در انرژی کل یک پیوند هیدروژنی مشارکت دارند. وی همچنین بیان نمود که بزرگی سه سهم عمده تقریباً یکسان است. این سهم‌ها عبارتند از:

۱- انرژی الکتروستاتیک

۲- انرژی عدم استقرار

۳- انرژی دافعه

۴- انرژی پاشندگی^۲ (سهم اندک) [۱۸]

بعد از سال ۱۹۵۷ کامپیوترهای بزرگ‌تر و سریع‌تری در دسترس قرار گرفتند. همچنین تکنیک‌های ارزیابی انتگرال‌های دافعه الکترونی، مورد نیاز در محاسبات مولکولی، به طرز چشمگیری بهبود یافتند.

با وجود چنین امکاناتی، محاسبات نظری بر روی سیستم‌هایی که دارای پیوندهای هیدروژنی پیچیده هستند با دقت بیشتری نسبت به سال‌های قبل از ۱۹۵۷ انجام پذیرفت. محاسبات نظری، به منظور توصیف سیستم‌هایی که دارای پیوند هیدروژنی هستند، به سه روش انجام می‌شود:

۱- محاسبات اوربیتال مولکولی از اساس

در این روش از نظریه میدان خودسازگار هارتری فوک (SCF) با اوربیتال‌های مولکولی تک الکترونی استفاده می‌شود. این روش بر پایه قضیه تغییر، به منظور یافتن ساختار بهینه برای کمپلکسی که از طریق پیوند هیدروژنی تشکیل می‌شود، استوار است. بنابراین از هیچ یک از داده‌های تجربی استفاده نمی‌شود. روش‌های دیگری مانند همبستگی الکترون و نظریه تابعی چگالی نیز امکان‌پذیر است.

۲- محاسبات اوربیتال مولکولی نیمه تجربی

این روش‌ها بر پایه اصول مکانیک کوانتومی بنا شده‌اند، اما به منظور ساده‌تر کردن محاسبات، تقریب‌ها و فرضیاتی به کار برده می‌شود. این فرضیات شامل برخی از پارامترهای تجربی است که بر پایه داده‌های آزمایشگاهی استوار است.

^۱. Pimentel

^۲. Dispersion

۳- محاسبات مکانیک مولکولی یا میدان نیروی تجربی^۱

این روش‌ها بر پایه مکانیک کلاسیک نیوتن استوار می‌باشند، اما از مفاهیم مکانیک کوانتومی برای فرمول‌بندی معادلات تجربی استفاده می‌شود. در هنگام عدم دسترسی به داده‌های تجربی، پارامترهای مورد استفاده بر پایه محاسبات نظری سطح بالا استوار می‌باشند.

۴-۱- شواهد تجربی دال بر وجود پیوند هیدروژنی

در زندگی روزمره، پدیده‌های متأثر از پیوند هیدروژنی به وفور یافت می‌شوند. این پدیده‌ها به‌طور تجربی توسط تکنیک‌های آزمایشگاهی قابل بررسی می‌باشند [۱۹]. برخی از این پدیده‌ها به قرار زیر است:

۱- نقاط ذوب و جوش غیرعادی

۲- آنتالپی اختلاط غیرعادی

۳- ممان دوقطبی غیرعادی

۴- ثابت یونش اسیدی غیرعادی

۵- گرانیروی‌های اضافی

۶- کاهش حالیت

۷- انحراف از قانون راول

البته به جز موارد فوق، شواهد تجربی دیگری دال بر تشکیل پیوند هیدروژنی وجود دارد که با استفاده از روش‌های طیف بینی، پراش و... قابل استخراج است.

۵-۱- طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی

طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی از دیدگاه‌های متفاوت و به اشکال گوناگونی صورت می‌گیرد، مهم‌ترین معیارهایی که می‌توانند

در طبقه‌بندی هیدروژنی مورد توجه قرار گیرند را می‌توان چنین خلاصه کرد:

الف - طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی بر اساس تعداد مولکول‌های درگیر در پیوند

ب - طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی بر اساس پارامترهای مرتبط با قدرت

ج - طبقه‌بندی پیوند هیدروژنی بر حسب نوع تابع پتانسیل

¹. Empirical force field