

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی

۲-هیدروکسی-پروپیوفنون و ۲-هیدروکسی-۵-نیتروبنزآلدهید

به عنوان نمونه‌هایی از سوئیچ‌های مولکولی

دانشجو:

فاطمه طاهریان

استاد راهنما:

دکتر زینب موسوی تکیه

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ماه ۱۳۹۲

تقدیم بہ:

پدر و مادر مہربانم:

کہ از نگاہشان صلابت، از رفتارشان محبت و از صبرشان ایستادگی آموختم.

ہمسر عزیزم:

کہ ہموارہ یار و مشوقم بودہ و کام ہایم را دہیمودن راہ تحصیل بہ ویژہ نگارش این پایان نامہ استواری بخشیدہ است.

برادرانم:

کہ ہموارہ تکیہ گاہ من بودہ و وجودشان مایہ دلگرمی من است.

## تقدیر و تشکر:

الهی مراد مکن تا دانش اندکم نه زردبانی باشد برای فزونی تکبر و غرور، نه حلقه ای برای اسارت و نه دست یاری برای تجارت، بلکه گامی باشد برای تجلیل از تو و متعالی ساختن زندگی خود و دیگران.

و حال که توفیق نخواست این پایان نامه را یافته ام بر خود واجب می دانم از تمامی عزیزانی که در طی انجام این پژوهش از راهبانی و یاری شان بهره مند گشته ام تشکر و قدردانی کنم و برای ایشان از درگاه پروردگار مهربان آرزوی سعادت و پیروزی بنمایم.

در ابتدا صمیمانه ترین تقدیرها را تقدیم به خانواده عزیز و مهربانم که بهواره حامی و مشوقم بوده اند و بی‌شودن روزهای سخت و آسان زندگی ام بدون دعای خیر و برکت و جودشان غیر ممکن بود.

از استاد راهبانی ارجمند سرکار خانم دکتر زینب موسوی تکیه که با سه صدر و صبوری مراراً بهمانی نموده و بار بارانه نظرات سازنده و رهنمودهای بی‌دریغشان در پیشبرد این پایان نامه سعی تمام مبذول داشتند، کمال تشکر را دارم.

از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر محمدباخرد که زحمت مشاوره این پروژه را بر عهده داشتند، کمال قدردانی را دارم.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر فرامرز طیار و سرکار خانم زهرا کلاستر که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند صمیمانه سپاسگزارم.

## تعهد نامه

اینجانب **فاطمه طاهریان** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **بررسی طیف ارتعاشی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۲-هیدروکسی-پروپیوفنون و ۲-هیدروکسی-۵-نیتروبنزآلدئید** به عنوان نمونه‌هایی از سوئیچ‌های مولکولی تحت راهنمایی دکتر زینب موسوی تکیه متعهد می‌شوم :

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

### تاریخ

### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر

## چکیده

در این تحقیق، ساختار مولکولی، فرکانس‌های ارتعاشی و جابه‌جایی شیمیایی  $^1\text{HNMR}$  ۲-هیدروکسی-۵-نیتروبنزآلدهید (2H5N) و ۲-هیدروکسی-پروپیونون (OHPP) با استفاده از محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) مورد بررسی قرار گرفت و سپس نتایج با مقادیر محاسبه شده در ۲-هیدروکسی بنزآلدهید (OHBA) مقایسه گردید. اثر گروه نیترو و متیل بر روی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی، با استفاده از تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO) مطالعه شد.

نسبت فرکانس‌های ارتعاشی  $\nu\text{OH}/\nu\text{OD}$  و  $\gamma\text{OH}/\gamma\text{OD}$  محاسبه شده برای ترکیب 2H5N به ترتیب، ۱/۳۷۲ و ۱/۳۶۳ و برای ترکیب OHPP به ترتیب، ۱/۳۷۱ و ۱/۳۶۰ است، که با نتایج ساختاری محاسبه شده و جابه‌جایی شیمیایی پروتون در توافق خوبی هستند. نتایج تجزیه و تحلیل NBO نشان داد که در ترکیب 2H5N، اثر الکترون‌کشندگی گروه نیترو، قدرت پیوند هیدروژنی را کاهش ولی اثر رزونانس قدرت این پیوند را افزایش می‌دهد، در ترکیب OHPP، قدرت این پیوند به دلیل اثر الکترون‌دهندگی گروه اتیل همراه با اثرات فضایی نسبت به OHBA افزایش می‌یابد.

**واژه‌های کلیدی:** ۲-هیدروکسی-۵-نیتروبنزآلدهید (2H5N)، ۲-هیدروکسی-پروپیونون (OHPP)،

پیوند هیدروژنی درون مولکولی، نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)، تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی (NBO).

مقالات مستخرج از این پایان نامه که در همایش ها ارائه شده است:

• هجدهمین سمینار شیمی آلی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، اسفندماه ۱۳۹۰

• پانزدهمین کنفرانس شیمی فیزیک، دانشگاه تهران، شهریورماه ۱۳۹۱

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲	۱-۱ پیوند هیدروژنی.....
۳	۲-۱ انرژی پیوند هیدروژنی .....
۳	۳-۱ طبقه بندی پیوندهای هیدروژنی .....
۴	۱-۳-۱ پیوند هیدروژنی برون مولکولی.....
۴	۲-۳-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی.....
۶	۳-۳-۱ پیوندهای هیدروژنی کی لیتی.....
۸	۴-۱ مقایسه پیوند هیدروژنی و برهم کنش واندروالسی .....
۱۰	۵-۱ توابع انرژی پتانسیل در پیوند هیدروژنی .....
۱۲	۶-۱ جایگزینی ایزوتوپی در پیوندهای هیدروژنی .....
۱۳	۱-۶-۱ اثر ایزوتوپی مثبت .....
۱۳	۲-۶-۱ اثر ایزوتوپی منفی.....
۱۳	۷-۱ پارامترهای ساختاری پیوند هیدروژنی.....
۱۶	۸-۱ روش های مطالعه ی پیوند هیدروژنی.....
۱۷	۱-۸-۱ طیف سنجی IR .....
۱۸	۲-۸-۱ طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) .....



## فصل دوم: روش‌های محاسباتی و اندازه‌گیری

۲۱	۱-۲ مقدمه.....
۲۲	۲-۲ طبقه بندی روش‌های محاسباتی.....
۲۳	۳-۲ روش‌های نیمه تجربی.....
۲۳	۴-۲ روش‌های آغازین.....
۲۴	۱-۴-۲ روش هارتری- فاک.....
۲۸	۲-۴-۲ روش هارتری- فاک محدود شده (RHF) و محدود نشده (UH).....
۲۸	۳-۴-۲ محدودیت‌ها، نکات قوت و اعتبار شیمی کوانتومی آغازی.....
۲۹	۵-۲ نظریه اختلال (MP).....
۳۱	۶-۲ نظریه تابعی چگالی (DFT).....
۳۲	۱-۶-۲ کاربردها، مزایا و معایب روش DFT.....
۳۴	۲-۶-۲ روش کهن- شام (KS).....
۳۷	۳-۶-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA).....
۳۸	۴-۶-۲ تقریب اصلاحی گرادبان (GGA).....
۳۹	۷-۲ توابع پایه.....
۳۹	۱-۷-۲ توابع نوع اسلیتری.....
۴۰	۲-۷-۲ توابع نوع گوسی یا گوسین.....
۴۱	۳-۷-۲ مجموعه‌های پایه‌ی شکافته- ظرفیتی.....
۴۲	۴-۷-۲ مجموعه‌های پایه‌ی قطبشی.....
۴۴	۵-۷-۲ مجموعه‌های پایه نفوذی.....
۴۵	۸-۲ برنامه گوسین.....
۴۵	۱-۸-۲ محاسبات بهینه سازی ساختار هندسی مولکول.....

۲-۸-۲ محاسبات فرکانس..... ۴۶

۹-۲ برنامه اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO)..... ۴۶

### فصل سوم: نتایج و بحث

۱-۳ ارتوهیدروکسی بنزآلدهیدها و مشتقات آن..... ۵۱

۱-۱-۳ کاربردها..... ۵۲

۲-۳ روش محاسبات، تکنیک ها و نرم افزارها..... ۵۳

۳-۳ بخش تجربی..... ۵۴

۴-۳ بررسی محاسبات نظری ترکیب 2H5N..... ۵۴

۱-۴-۳ پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی..... ۵۴

۲-۴-۳ تجزیه و تحلیل نتایج NBO..... ۵۹

۱-۲-۴-۳ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی..... ۵۹

۲-۲-۴-۳ مرتبه‌ی پیوند و برگ..... ۶۰

۳-۲-۴-۳ عدم استقرار الکترون..... ۶۱

۴-۲-۴-۳ اثرات دافعه فضایی..... ۶۳

۵-۳ بررسی محاسبات نظری ترکیب OHPP..... ۶۴

۱-۵-۳ پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی..... ۶۴

۲-۵-۳ تجزیه و تحلیل نتایج NBO..... ۶۷

۱-۲-۵-۳ تجزیه و تحلیل بارهای الکتریکی..... ۶۸

۲-۲-۵-۳ مرتبه‌ی پیوند و برگ..... ۶۸

۷۰.....	۳-۲-۵-۳ عدم استقرار الکترون.....
۷۱.....	۳-۲-۵-۴ اثرات دافعه فضایی.....
۷۲.....	۳-۶ بررسی شیوه‌های ارتعاشی حلقه‌ی فنیلی.....
۷۴.....	۳-۶-۱ ارتعاشات مماسی.....
۷۴.....	۳-۶-۱-۱ ارتعاشات کششی C-C.....
۷۶.....	۳-۶-۱-۲ ارتعاشات خمشی داخل صفحه‌ی C-H.....
۷۸.....	۳-۶-۲ ارتعاشات شعاعی.....
۷۹.....	۳-۶-۳ ارتعاشات خارج صفحه.....
۸۱.....	۳-۷ فرکانس های ارتعاشی مربوط به پیوند هیدروژنی 2H5N.....
۸۲.....	۳-۷-۱ ناحیه‌ی $1700-3600\text{ cm}^{-1}$ .....
۸۳.....	۳-۷-۲ ناحیه‌ی $1000-1700\text{ cm}^{-1}$ .....
۸۴.....	۳-۷-۳ ناحیه‌ی زیر $1000\text{ cm}^{-1}$ .....
۸۹.....	۳-۸ تجزیه و تحلیل فرکانس های ارتعاشی OHPP.....
۸۹.....	۳-۸-۱ ناحیه‌ی $1700-3600\text{ cm}^{-1}$ .....
۸۹.....	۳-۸-۲ ناحیه‌ی $1000-1700\text{ cm}^{-1}$ .....
۹۰.....	۳-۸-۳ ناحیه‌ی زیر $1000\text{ cm}^{-1}$ .....
۹۳.....	۳-۹ نتیجه‌گیری.....
۹۴.....	۳-۱۰ آینده‌نگری.....
۹۵.....	پیوست‌ها.....
۱۱۹.....	منابع.....

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۷.....	شکل (۱-۱): نمایش مفهوم پیوند هیدروژنی تقویت شده توسط رزونانس در بتادی‌کتون‌ها.
۸.....	شکل (۲-۱): نمایش پارامترهای جیلی برای یک پیوند هیدروژنی تقویت شده رزونانسی، RAHB.
۹.....	شکل (۳-۱): نمایش مقایسه پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش واندروالسی.
۱۱.....	شکل (۴-۱): منحنی انرژی پتانسیل برای گروه A-H آزاد (—) و گروه A-H درگیر در پیوند هیدروژنی (--) و ترازهای ارتعاشی آن‌ها.
۱۲.....	شکل (۵-۱): انواع توابع انرژی پتانسیل.
۱۵.....	شکل (۶-۱): ارتباط بین فواصل O-H و O...O در پیوندهای هیدروژنی.
۴۳.....	شکل (۱-۲): اضافه شدن یک اوربیتال اتمی نوع d به یک اوربیتال p برای قطبیده کردن آن.
۵۱.....	شکل (۳-۱): ساختار ترکیبات OHPP, 2H5N, OHBA.
۵۵.....	شکل (۲-۳): ساختار هندسی ترکیب 2H5N و انرژی‌های نسبی آن‌ها بر حسب $\text{kcal.mol}^{-1}$ در سطح B3LYP/6-311++G**.
۶۵.....	شکل (۳-۳): ساختار هندسی ترکیب OHPP و انرژی‌های نسبی آن‌ها بر حسب $\text{kcal.mol}^{-1}$ در سطح B3LYP/6-311++G**.
۷۳.....	شکل (۴-۳): شیوه‌های نرمال بنزن با نمادگذاری ویلسون، فرکانس‌های ارتعاشی در سطح B3LYP/6-31G** گزارش شده است.
۱۰۶.....	شکل (۵-۳): طیف تجربی زیرقرمز 2H5N و مشتق دوتره‌ی آن (..) در $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
۱۰۷.....	شکل (۶-۳): طیف تجربی زیر قرمز 2H5N در $\text{CCl}_4$ .
۱۰۸.....	شکل (۷-۳): طیف تجربی زیرقرمز 2H5N در فاز جامد.
۱۰۹.....	شکل (۸-۳): طیف تجربی رامان 2H5N در فاز جامد.
۱۱۰.....	شکل (۹-۳): طیف زیر قرمز محاسباتی 2H5N و دوتره‌ی آن (..) با روش B3LYP/6-311++G**.

- شکل (۳-۱۰): طیف رامان محاسباتی 2H5N و دوتره‌ی آن (...) با روش  $B3LYP/6-311++G^{**}$  ..... ۱۱۱
- شکل (۳-۱۱): طیف زیر قرمز محاسباتی 2H5N و دوتره‌ی آن (...) با روش  $B3LYP/6-311++G^{**}$  ..... ۱۱۲
- شکل (۳-۱۲): طیف رامان محاسباتی 2H5N و دوتره‌ی آن (...) با روش  $B3LYP/6-311++G^{**}$  ..... ۱۱۳
- شکل (۳-۱۳): طیف IR تفکیک شده‌ی ترکیب 2H5N در  $CCl_4$  در ناحیه‌ی  $2650-3500\text{ cm}^{-1}$  ..... ۱۱۴
- شکل (۳-۱۴): طیف IR تفکیک شده‌ی ترکیب 2H5N در  $CCl_4$  در ناحیه‌ی  $2650-3500\text{ cm}^{-1}$  ..... ۱۱۵
- شکل (۳-۱۵): طیف تجربی  $^1H$ NMR ترکیب 2H5N در  $CDCl_3$  ..... ۱۱۶
- شکل (۳-۱۶): طیف زیرقرمز محاسباتی OHPP و دوتره‌ی آن (...) با روش  $B3LYP/6-311++G^{**}$  ..... ۱۱۷
- شکل (۳-۱۷): طیف رامان محاسباتی OHPP و دوتره‌ی آن (...) با روش  $B3LYP/6-311++G^{**}$  ..... ۱۱۸

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
	جدول (۱-۳): برخی از پارامترهای ساختاری بهینه شده در کنفورمرهای مختلف 2H5N و مقایسه این نتایج با نتایج
۵۶.....	متناظر در OHBA
۵۸.....	جدول (۲-۳): برخی از پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی A-I، A-III و OHBA
	جدول (۳-۳): بار طبیعی انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
۶۰.....	برای A-I، A-III و OHBA
	جدول (۴-۳): مرتبه های پیوند ویرگ انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
۶۱.....	برای A-I، A-III و OHBA
	جدول (۵-۳): انرژی‌های اختلال مرتبه دوم انتخابی، $(E^{(2)})$ ، برحسب $\text{kcal.mol}^{-1}$ در سطح
۶۳.....	B3LYP/6-311++G** برای A-I، A-III و OHBA
	جدول (۶-۳): انرژی‌های دافعه فضایی انتخابی، $\Delta E(i,j)$ ، برحسب $\text{kcal.mol}^{-1}$ در سطح
۶۴.....	B3LYP/6-311++G** برای A-I، A-III و OHBA
	جدول (۷-۳): برخی از پارامترهای ساختاری بهینه شده‌ی ترکیب OHPP و مقایسه آن نتایج با نتایج متناظر
۶۶.....	در ترکیب OHBA
۶۷.....	جدول (۸-۳): برخی از پارامترها و خواص طیفی مربوط به قدرت پیوند هیدروژنی OHBA و OHPP
	جدول (۹-۳): بار طبیعی انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
۶۸.....	برای دو ترکیب OHBA و OHPP
	جدول (۱۰-۳): مرتبه های پیوند ویرگ انتخابی محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G**
۶۹.....	برای دو ترکیب OHBA و OHPP
	جدول (۱۱-۳): انرژی‌های اختلال مرتبه دوم انتخابی، $(E^{(2)})$ ، برحسب $\text{kcal.mol}^{-1}$ در سطح

۷۰.....OHBA و OHPP ترکیب B3LYP/6-311++G\*\*

جدول (۳-۱۲): انرژی‌های دافعه فضایی انتخابی،  $\Delta E(i,j)$ ، برحسب  $\text{kcal.mol}^{-1}$  در سطح B3LYP/6-

.....OHBA و OHPP ترکیب 311++G\*\*

۷۲

جدول (۳-۱۳): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری و تجربی 2H5N.....۸۵

جدول (۳-۱۴): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان تئوری و فرکانس‌های مادون قرمز

تجربی دوتره‌ی 2H5N.....۸۷

جدول (۳-۱۵): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری و تجربی OHPP.....۹۱

جدول (۳-۱۶): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری 2H5N.....۹۶

جدول (۳-۱۷): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری دوتره‌ی 2H5N.....۹۸

جدول (۳-۱۸): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری OHBA.....۱۰۰

جدول (۳-۱۹): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری OHPP.....۱۰۲

جدول (۳-۲۰): فرکانس‌ها و شدت‌های مادون قرمز و رامان نظری دوتره‌ی OHPP.....۱۰۴

فصل اول

مقدمه



## ۱-۱ پیوند هیدروژنی

مطابق با تعریف کمیته‌ی بین المللی شیمی محض و کاربردی، آیوپاک<sup>۱</sup>، پیوند هیدروژنی شکلی از تجمع بین اتم الکترونگاتیو یک مولکول و اتم هیدروژن متصل به اتم الکترونگاتیو در مولکول دیگر است و به عنوان برهم‌کنش قوی الکترواستاتیکی با اتم کوچک هیدروژن در نظر گرفته می‌شود [۱]. پیوند هیدروژنی از یک پیوند شیمیایی معمولی ضعیف‌تر است و در هر سه حالت ماده یعنی جامد، مایع یا گاز مشاهده می‌شود. معمولاً برای نمایش این پیوند از نماد  $X-H...Y$  استفاده می‌گردد که در آن  $X$  و  $Y$  اتم‌هایی الکترونگاتیوتر از هیدروژن هستند (مثل  $F, Cl, O, S$  و  $N$ ). همچنین گروه  $X-H$  به عنوان پذیرنده الکترون یا دهنده‌ی پیوند هیدروژنی و  $Y$  به عنوان دهنده‌ی الکترون یا پذیرنده‌ی پیوند هیدروژنی عمل می‌کنند.

اتم الکترونگاتیو  $X$  با جذب الکترون از ابر الکترونی اتم هیدروژن باعث القای بار جزئی مثبت روی اتم هیدروژن می‌گردد که نتیجه‌ی آن جذب جفت الکترون آزاد اتم  $Y$  می‌باشد. به همین دلیل است که گفته می‌شود پیوند هیدروژنی در نتیجه‌ی نیروهای جاذبه بین بارهای الکتریکی جزئی با بار مخالف هم ایجاد می‌گردد [۱]. رفتار دینامیکی (پویا) پیوندهای هیدروژنی یکی از خصوصیات بسیار مهم این سیستم‌ها است. ارتعاشات پروتون با دامنه‌ی بزرگ و به ویژه احتمال انتقال پروتون، خواص ویژه‌ای را برای ترکیبات حاوی پیوند هیدروژنی ایجاد می‌نماید و نقش بسیار مهمی را در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی و بیوشیمیایی ایفا می‌کند.

---

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

## ۱-۲ انرژی پیوند هیدروژنی

انرژی پیوند هیدروژنی در گستره‌ی پیوندهای کووالانسی تا نیروهای واندروالس قرار می‌گیرد [۵-۲]. پیوندهای هیدروژنی با انرژی حدود ۴۰-۱۵ kcal/mol به عنوان پیوندهیدروژنی قوی، با انرژی ۴-۱۵ kcal/mol به عنوان پیوند با قدرت متوسط و با انرژی ۴-۱ kcal/mol به عنوان پیوندهای ضعیف طبقه بندی می‌شود.

## ۱-۳ طبقه بندی پیوندهای هیدروژنی

هیلمن<sup>۱</sup> و فریمن<sup>۲</sup> الگویی را برای دسته بندی پیوندهای هیدروژنی در سه گروه ارائه کردند [۶]:

۱- پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی<sup>۳</sup>

۲- پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی<sup>۴</sup>

۳- پیوندهای هیدروژنی کی لیتی<sup>۵</sup>

که در ادامه هر یک به اختصار شرح داده خواهد شد.

---

1 - Heilmann

2 - Freyman

3- Intra Molecular Hydrogen Bond

4- Inter Molecular Hydrogen Bond

5 - Chelate

6- Homo

7- Hetero

### ۱-۳-۱ پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی

زمانی که دهنده و پذیرنده پروتون روی مولکول‌های مختلفی باشند به آن پیوند هیدروژنی برون مولکولی می‌گویند. این نوع پیوند به دو دسته‌ی جور هسته<sup>۱</sup> و ناجور هسته<sup>۲</sup> تقسیم می‌شود. پیوند هیدروژنی جور هسته به تجمع دو یا چند مولکول یکسان مرتبط است، در حالی که ناجور هسته مربوط به تشکیل پیوند بین گونه‌های متفاوت می‌باشد. این نوع پیوند هیدروژنی به محیط وابسته بوده و در غلظت‌های پایین در فاز گازی و در حلال‌های غیرقطبی ناپدید می‌شود.

### ۱-۳-۲ پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی

اگر ساختار مولکولی به شکلی باشد که گروه دهنده و پذیرنده پروتون در یک مولکول واحد یا قسمتی از یک مولکول باشند امکان تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود دارد. وسعت تشکیل هر نوع پیوند هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی به دما بستگی دارد اما اثر غلظت روی این دو متفاوت است. پیوند هیدروژنی درون مولکولی مستقل از تغییر غلظت بوده و با رقیق کردن توسط حلال‌های غیرقطبی نوارهای جذبی X-H تغییر چندانی نمی‌کند اما با تغییر قطبیت حلال‌ها محل جذب اندکی تغییر می‌کند. همچنین تغییر غلظت روی شدت جذب در این پیوندهای هیدروژنی بی‌تأثیر است. مشابه با پیوند هیدروژنی برون مولکولی، در این حالت نیز سیستم به صورت X-H...Y نشان داده می‌شود که در آن X یک اتم الکترون‌گاتیو و Y اتم یا گروهی از اتم‌ها با جفت الکترون آزاد یا الکترون‌های  $\pi$  می‌باشند.

برای تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی باید گروه‌های X-H و Y از نظر فضایی، آرایش مناسبی

داشته باشد و آن قدر به هم نزدیک شوند تا فاصله‌ی بین آن‌ها کمتر از مجموع شعاع واندروالسی اتم-

های X و Y شود. با تشکیل این پیوند، پیکربندی مولکول از حالت باز به بسته تبدیل می‌شود. معمولاً تعداد اعضای حلقه تشکیل شده ۵ و ۶ یا ۷ است.

همواره رابطه‌ی نزدیکی بین شکل هندسی ترجیح داده شده توسط پیوند هیدروژنی و پایدارترین

ساختار مولکولی مشاهده می‌شود. پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی غالباً غیرخطی بوده و زاویه‌ی

XHY عموماً در گستره‌ی  $100^{\circ}$ - $170^{\circ}$  قرار دارد. اگر گروه‌های عاملی تشکیل دهنده‌ی پیوند هیدروژنی

در دو پیوند هیدروژنی برون مولکولی و درون مولکولی یکسان باشند، پیوند هیدروژنی بین مولکولی به

خاطر خطی بودن، قوی‌تر است. گاهی برخی از عوامل مانند رزونانس موجود در حلقه در اثر تشکیل پیوند

ایجاد شده منجر به قوی‌تر شدن پیوند هیدروژنی درون مولکولی غیرخطی می‌شود.

بر هم‌کنش دو گروه قطبی XH و Y تشکیل یک پیوند هیدروژنی درون مولکولی می‌تواند ساختار

حلقوی تشکیل یافته را پایدار نموده و هم‌زمان قطبیت مولکول را کاهش دهد. کاهش قطبیت سبب

می‌شود تا مولکول نتواند در برهم‌کنش با مولکول‌های دیگر شرکت نماید. چربی دوستی بیشتر و آب

دوستی کمتر از مهم‌ترین خصلت‌های مولکول‌های حاوی پیوند هیدروژنی درون مولکولی نسبت به صورت

بندی‌های دارای گروه XH آزاد می‌باشد [۷ و ۸].

این نوع پیوند تأثیر مهمی روی خواص اسیدی و بازی ترکیبات به جا می‌گذارد. با درگیر شدن XH در

پیوند، خواص اسیدی آن به شدت کاهش می‌یابد. از طرفی خصلت بازی گیرنده‌ی پروتون Y نیز با قبول

پروتون درگیر در پیوند هیدروژنی، به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا می‌کند. با درگیری پروتون اسیدی

مستقر روی اتم اکسیژن یا نیتروژن در پیوند هیدروژنی سرعت انتقال پروتون بین مولکولی کاهش می‌یابد.