

بسمه تعالی



دانشگاه سیستان و بلوچستان
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی
گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی پیوند هیدروژنی بین مولکولی در بازهای آسیب دیده

استاد راهنما:

دکتر علی ابراهیمی

استاد مشاور:

دکتر علی اکبر میرزایی

تحقیق و نگارش:

عبدالحسین حقانی

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

شهریور ۸۹

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان بررسی پیوند هیدروژنی بین مولکولی در بازهای آسیب دیده قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی فیزیک توسط دانشجو عبدالحسین حقانی تحت راهنمایی دکتر علی ابراهیمی 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.

عبدالحسین حقانی

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۱۳۸۹/۶/۲۷ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

| تاریخ | امضاء | نام و نام خانوادگی |
|-------|-------|--|
| | | استاد راهنما: دکتر علی ابراهیمی |
| | | استاد مشاور: دکتر علی اکبر میرزایی |
| | | داور ۱: دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی |
| | | داور ۲: دکتر ملک طاهر مقصودلو |
| | | نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر نورالله حاضری |



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب، عبدالحسن حقانی، تأیید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه 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 می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: عبدالحسین حقانی

امضاء

تقدیم به روان جاودانه‌ی پدر و برادرم:

دو عزیزی که چون کشتی عمرم در مسیر تندبادهای زندگی عبور می‌کرد دستانشان لبریز فانوس می‌شد و نگاهشان آرامش دریا. آنانکه احرام تفکر و تأمل بر تنم پوشاندند تا در تکرار صفا و مروه زندگی به روزمرگی نرسم. تقدیم این اثر شاید ذره‌ای باشد برای پرکردن وسعت مهربانیهایشان.

تقدیم به مادرم:

فرشته مهربانی که بزرگی آرزوهایش برای فردایمان، حقارت سختی‌ها را برایمان آسان کرد.

و تقدیم به برادران و خواهرانم که همواره وامدار مهربانیهایشان بوده‌ام.

و تقدیم به شیرینی زندگیمان محمدرضا، هادی، مینا، سارا و مریم

سپاسگزاری

سپاس و ستایش آفریدگاری را سزاست که بر حسب کرور لحظات مرور لمحات سراسر عالم و نیازمندان ملک و ملکوت را خلقت وجود می‌بخشد. همو که گشاینده در توفیق است و نماینده‌ی ره تحقیق و نشان دهنده نور تدقیق، او که جان‌ها به راز او روشن و دلها به یاد او آبادان است و تن‌ها به سوی او خرامان و ذرات به کوی او شتابان.

اینک که گاه سپاس و قدردانی است بر خود می‌دانم از عزیزانی که همراه و همگام این سالها بوده‌اند نهایت تشکر و قدردانی را داشته باشم.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر ابراهیمی به عنوان استاد راهنما که اگر همراهی‌ها و همگامی‌هایشان نبود این کار به سرانجام نمی‌رسید. استادی که همواره وامدار بزرگواری‌هایشان هستم.

از جناب آقای دکتر میرزایی به عنوان استاد مشاورم که هیچ‌گاه الطاف خود را از من دریغ نفرمودند.

از جناب آقای دکتر مقصدلو و دکتر حبیبی که زحمت داوری این پایان‌نامه را متقبل شدند و از تمامی اساتید محترم گروه شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان که همواره از آنان در تمام مدت تحصیلم بهره بسیار برده‌ام، سپاس و قدردانی فراوان دارم.

از همراهی و همیاری دوستان هم‌آزمایشگاهیم آقایان مسعودی، کریمی، حسینی و خانم‌ها باقری، بزی، جهانتاب، بدیچی، عابدینی و شهرکی که همواره مددکارم بوده‌اند سپاس فراوان دارم.

تشکر و سپاس فراوان از دو دوست، برادر و همراه همیشگی‌ام عیسی رافعی و نصرالله حقانی.

از یاران، همراهان و دوستان روزهای خوش خوابگاه آقایان حجت قاسمپور، علیرضا عابدی، حامد علوی، میثم رشید، علی قاسمی، عبدالله میرزایی، محسن بلادی، علیرضا قلی‌پور، علیرضا اویسی، مجید سرکاری و همه آنها یک‌یکه یادشان در خاطر با روزهای خوش دانشجویی عجین است.

چکیده

اثر پروتونه شدن موقعیت N3 بر پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در زوج باز 8OG:C در هم‌صورت‌های آنتی-آنتی و سین-آنتی در دو فاز گاز و حلال بررسی شده است. انرژی و داده‌های ساختاری مربوط به این هم‌صورت‌ها در سطح نظری (B3LYP/6-311++G(d,p) محاسبه شده است. در اثر پروتونه شدن، انرژی‌های هم‌صورت‌های آنتی-آنتی و سین-آنتی به ترتیب ۷۳ و ۶۷ درصد افزایش می‌یابد. در اثر پروتونه شدن، پیوندهای هیدروژنی که به عنوان دهنده عمل می‌کنند تقویت و پیوندهایی که به عنوان پذیرنده عمل می‌کنند تضعیف می‌شوند. نتایج حاصل از آنالیز اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) و روش اتم‌ها در ملکول‌ها (AIM) در توافق خوبی با انرژی‌ها و داده‌های ساختاری بدست آمده هستند. همچنین اثر پروتونه شدن بر روی برخی داده‌های NMR مربوط به پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در هم‌صورت‌های سین-آنتی و آنتی-آنتی زوج باز 8OG:C بررسی شده‌اند.

کلمات کلیدی: پیوند هیدروژنی، بازهای آسیب دیده، اثر حلال، 8OG:C، NBO، AIM.

فهرست مطالب

| عنوان..... | صفحه..... |
|--|-----------|
| فصل ۱..... | ۱ |
| پیوند هیدروژنی..... | ۱ |
| ۱-۱ مقدمه..... | ۲ |
| ۲-۱ تاریخچه پیوند هیدروژنی..... | ۴ |
| ۳-۱ شواهد تجربی برای وجود پیوند هیدروژنی..... | ۶ |
| ۴-۱ دسته بندی پیوندهای هیدروژنی..... | ۷ |
| ۱-۴-۱ پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی..... | ۷ |
| ۲-۴-۱ قدرت پیوندهای هیدروژنی..... | ۱۰ |
| ۳-۴-۱ طبقه بندی پیوند هیدروژنی برحسب نوع تابع پتانسیل..... | ۱۲ |
| ۵-۱ روشهای محاسبه قدرت پیوند هیدروژنی..... | ۱۴ |
| ۱-۵-۱ روشهای تجربی محاسبه قدرت پیوند هیدروژنی..... | ۱۴ |
| ۲-۵-۱ روشهای نظری محاسبه قدرت پیوند هیدروژنی..... | ۱۶ |
| ۶-۱ شناسایی پیوندهای هیدروژنی..... | ۱۸ |
| ۱-۶-۱ نظریه AIM در تشخیص پیوندهای هیدروژنی..... | ۱۸ |
| ۲-۶-۱ خواص چگالی الکترونی برای کمپلکسهای دارای پیوند ضعیف..... | ۲۰ |
| ۳-۶-۱ خواص انتگرال گیری شده چگالی الکترونی و معیار پاپلیر..... | ۲۰ |
| ۷-۱ بررسی پیوند هیدروژنی در سیستمهای بیولوژیکی..... | ۲۱ |
| ۱-۷-۱ - اسیدهای نوکلئیک..... | ۲۱ |
| ۲-۷-۱ پروتئینها..... | ۲۵ |
| ۳-۷-۱ پلی ساکاریدها..... | ۲۷ |
| ۸-۱ مختصری درباره شیمی کوانتومی و روشهای محاسباتی..... | ۲۸ |
| ۱-۸-۱ کاربرد روشهای از اساس در مطالعه پیوند هیدروژنی..... | ۲۹ |

| | |
|----|---|
| ۲۹ | خطای انطباق مجموعه پایه (BSSE)..... |
| ۳۰ | تحلیل ماهیت اوربیتال پیوندی (NBO)..... |
| ۳۲ | مراجع..... |
| ۳۶ | فصل ۲ |
| ۳۷ | بخش اول..... |
| ۳۷ | اثر پروتونه شدن زوج باز 8OG:C بر قدرت پیوندهای هیدروژنی در صورت‌بندیهای سین-آنتی و آنتی-آنتی..... |
| ۳۸ | ۱-۱-۲ مقدمه..... |
| ۴۳ | ۲-۱-۲ روش‌های محاسباتی..... |
| ۴۳ | ۳-۱-۲ بحث و بررسی نتایج..... |
| ۴۷ | ۴-۱-۲ تحلیل جمعیت NBO..... |
| ۵۰ | ۵-۱-۲ تحلیل بوسیله روش اتمها در ملکولها (AIM)..... |
| ۵۱ | ۶-۱-۲ اثر حلال..... |
| ۵۴ | ۷-۱-۲ نتیجه گیری..... |
| ۵۶ | بخش دوم..... |
| ۵۶ | بررسی اثر پروتونه شدن بر روی برخی داده‌های NMR در صورت‌بندی‌های مختلف زوج باز 8OG:C..... |
| ۵۷ | ۱-۲-۲ مقدمه..... |
| ۵۸ | ۲-۲-۲ روشهای محاسباتی و جزئیات محاسبات..... |
| ۵۹ | ۳-۲-۲ بحث و بررسی نتایج..... |
| ۶۸ | ۴-۲-۲ نتیجه گیری..... |
| ۷۰ | منابع..... |

فهرست جدول ها

| عنوان..... | صفحه..... |
|---|-----------|
| جدول ۱-۱. معروفترین گروههای دهنده و گیرنده پیوند هیدروژنی..... | ۸ |
| جدول ۲-۱. خصوصیات عمومی سه نوع پیوند هیدروژنی..... | ۱۱ |
| جدول ۱-۱-۲. مقادیر انرژی (kcal mol^{-1}) و پارامترهای ساختاری در سطح B3LYP/6-311++G(d,p) ... | ۴۴ |
| جدول ۲-۱-۲. مقادیر انرژی kcal mol^{-1} محاسبه شده در فاز گازی و حلال آب..... | ۴۶ |
| جدول ۳-۱-۲. تغییرات بار روی اتم H، عدد اشغال اوربیتال ضد پیوندی $\sigma_{\text{H-Y}}^*$ و انرژی برهمکنش $\sigma_{\text{H-Y}}^* \rightarrow n_{\text{X}}$ بدست آمده از آنالیز طبیعی جمعیت..... | ۴۸ |
| جدول ۴-۱-۲. چگالی الکترونی ρ و لاپلاسی چگالی الکترون $\nabla^2\rho$ بدست آمده از تحلیل AIM..... | ۵۲ |
| جدول ۱-۲-۲. برخی از داده های NMR محاسبه شده در دو سطح نظری MPWK CIS1K/6- PBE1W/6-311++G(d,p) و 311++G(d,p)..... | ۶۰ |
| جدول ۲-۲-۲. مقادیر ثابت کوپلاژ و بخشهای تشکیل دهنده ی تشکیل دهنده آن محاسبه شده در دو سطح نظری MPWK CIS1K/6-311++G(d,p) و PBE1W/6-311++G(d,p)..... | ۶۳ |

فهرست شکل‌ها

| عنوان..... | صفحه..... |
|---|-----------|
| شکل ۱-۱. پیوند هیدروژنی در مولکولهای زیستی | ۳ |
| شکل ۱-۲. ساختار کمپلکسهای دارای پیوند هیدروژنی | ۸ |
| شکل ۱-۳. پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی (a) و درون مولکولی (b) | ۹ |
| شکل ۱-۴. دسته بندی پیوندهای هیدروژنی بر اساس ضعیف و قوی بودن پیوند | ۱۲ |
| شکل ۱-۵. طرحی از نحوه توزیع ρ و $\nabla^2\rho$ مربوط به مولکول BF_3 | ۱۸ |
| شکل ۱-۶. نمودار ملکولی بدست آمده از آنالیز AIM برای دو مولکول آنتراسن و فنانترن | ۱۹ |
| شکل ۱-۷. ساختار DNA با اسکلت دی‌اکسوفسفات ریبوز (a) و ساختار مارپیچی α (b) | ۲۳ |
| شکل ۱-۸. جفت بازهای دارای پیوند هیدروژنی G:C و A:T در ساختار DNA | ۲۵ |
| شکل ۱-۹. ساختارهای متفاوت پروتئین | ۲۶ |
| شکل ۱-۱۰. پیوند هیدروژنی در ساختار مارپیچهای α و ورقه های β در پروتئین | ۲۶ |
| شکل ۱-۱۱. ساختار یک پلی ساکارید | ۲۷ |
| شکل ۱-۲-۱. واکنش تشکیل ۸-اکسوگوانین از گوانین در اثر اکسایش | ۳۹ |
| شکل ۱-۲-۲. توتومرهای مختلف 8OG | ۴۰ |
| شکل ۱-۲-۳. صورتبندی های آنتی (a) و سین (b) مربوط به 8OG | ۴۱ |
| شکل ۱-۲-۴. هم‌صورت‌های مختلف 8OG:C قبل و بعد از پروتونه شدن | ۴۲ |
| شکل ۱-۲-۵. نمودار مولکولی بدست آمده از آنالیز AIM برای یکی از دیمرهای 8OG:C | ۵۲ |
| شکل ۱-۲-۶. پیورین و مشتقات آن | ۵۳ |
| شکل ۱-۲-۲. نمودار رابطه بین مقادیر ثابت کوپلاژ و فاصله | ۶۵ |

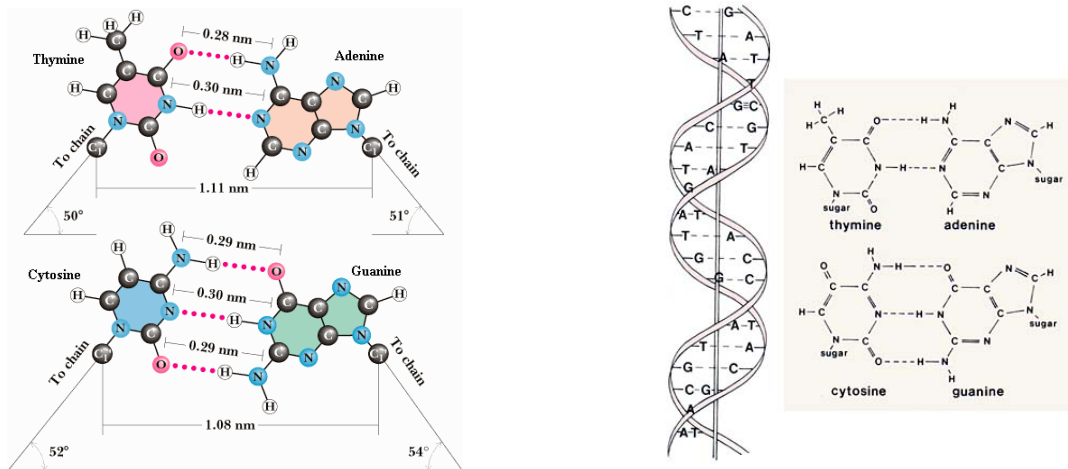
فصل ۱

پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی در شمار پدیده های منحصر به فردی است که از طریق عوامل ترمودینامیکی و سینتیکی می تواند در تبیین ساختار ترکیبات شیمیایی و سیستمهای بیولوژیکی نقش بسزایی ایفا کند. در شیمی ابرمولکولها^۱، پیوند هیدروژنی نقش کلیدی در کنترل ساختار مولکولها و جهت گیری تشکیل آنها دارد. از سوی دیگر پیوندهای هیدروژنی نقش اساسی و مهمی در سیستم های زیستی ایفا می کنند، چون انرژی آنها کوچکتر از انرژی پیوندهای کووالانسی و بزرگتر از انرژی برهمکنشهای واندروالسی می باشد. با توجه به نیاز سیستم می توانند واکنشهای موجود در سیستمهای زیستی را به سمت تشکیل یا تفکیک یک ترکیب بیوشیمیایی پیش ببرند [۲،۱].

در مولکولهای DNA و RNA که حامل اطلاعات ژنتیکی هستند پیوندهای هیدروژنی مشاهده می شود. برای مثال، در مارپیچ دوتایی DNA دو رشته پلی نوکلئوتیدی بوسیله اینگونه پیوندها که بین جفت بازهای ویژه ایجاد می شود در مقابل هم قرار می گیرند. پدیده انتقال پروتون در مطالعات ساختاری DNA جایگاه ویژه ای دارد و بسیاری از بررسیهای انتقال پروتون در بازهای DNA بعد از شکل گیری نظریه واتسون-کریک انجام شده است که پیش بینی می کند صحت تکثیر DNA مستقیماً به قابلیت انتقال پروتون در بازهای DNA وابسته است [۳-۱۲].

اهمیت این پیوندها در مطالعه سیستم هایی که اتمهای اکسیژن یا نیتروژن دارند، بیشتر است. چنین پیوندهایی در درشت مولکول های زیست حیاتی مانند پروتئینها، پلی ساکاریدها و ... وجود دارند. پیوند هیدروژنی در پروتئینها در شکل (۱-۱) نمایش داده شده است [۱۳].



شکل ۱-۱. پیوند هیدروژنی در مولکولهای زیستی

پیوند هیدروژنی از یک پیوند شیمیایی معمولی ضعیفتر است و در فازهای جامد، مایع و گاز تشکیل می‌گردد. پیوند هیدروژنی یک برهمکنش غیر کووالانسی و جاذبه‌ای بین یک دهنده‌ی پروتون $X-H$ و یک پذیرنده‌ی پروتون Y در همان مولکول یا مولکول دیگر می‌باشد که بصورت $X-H \cdots Y$ نمایش داده می‌شود. بر اساس تعریف مرسوم، اتم H متصل به اتم‌های الکترونگاتیو مانند N ، O و F می‌باشد، و Y یک گروه الکترونگاتیو یا یک گروه دارای الکترون اضافی است [۱۴]. اتم الکترونگاتیوتر X جفت الکترون تنهای اتم Y را به سمت خود می‌کشد که بار جزئی مثبت بر روی Y بجا می‌گذارد و الکترون‌ها را از ابر الکترونی پیوند هیدروژنی جذب می‌کند. به طور کلی پیوند هیدروژنی در اثر نیروهای جاذبه بین بارهای الکتریکی مخالف و کوچک بوجود می‌آید. پیوندهای هیدروژنی ضعیف عمدتاً ماهیت الکتروستاتیک دارند. دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژنی می‌توانند از یک مولکول یا دو مولکول باشند. حالت اول به عنوان “پیوند هیدروژنی درون مولکولی” و حالت دوم به عنوان “پیوند هیدروژنی بین مولکولی” شناخته می‌شود.

۱-۲- تاریخچه پیوند هیدروژنی

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



پس از آن در سال ۱۹۱۲ مور^۲ از پیوند هیدروژنی برای توضیح علت ضعیف بودن خصلت بازی ترکیباتی چون آمونیاک و قوی بودن خصلت بازی ترکیباتی مثل تترامتیل آمونیوم هیدروکسید استفاده کرد [۱۵].

بسیاری از پدیده های شیمیایی که پس از آن مشاهده شد، محققین را به اصل وجود پیوندهای ثانوی یا ضعیف رهنمون کرد. این اصل شامل برهمکنش بین گروه های عاملی است که در آن اتم هیدروژن به صورت کووالانسی با اتم نیتروژن یا اکسیژن پیوند می دهد.

در سال ۱۹۱۹ هیوگینز^۳ نظریه هشت تایی لوئیس را برای آنیون هیدروژن بی فلوئوراید، به کار برد. لاتیمر و رودبوش^۴ در سال ۱۹۲۰ ضمن بررسی خواص آب بیان کردند که:

«جفت الکترونها 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 طوریکه مایع حاصل، متشکل از توده بزرگی از مولکول ها است که در اثر تحریکات گرمایی اتصال این مولکول ها به یکدیگر به طور پیوسته در حال شکستن و تشکیل مجدد است.»

به نظر می رسد که بین سالهای ۱۹۲۲ تا ۱۹۳۵ مفهوم پیوند هیدروژنی به دست فراموشی سپرده شده بود، زیرا هیچ نوشته ای در ارتباط با این موضوع در این دوره یافت نمی شود.

در این دوره اکثر مطالعات آزمایشگاهی و نظری بر روی برهمکنشهای بین اتمی مانند پیوندهای فلزی، یونی و کووالانسی متمرکز شده است. از زمانی که نظریه پیوند هیدروژنی پذیرفته شد، تعداد منابع در

-
1. Werner
 2. Moor
 3. Huggins
 4. Latimer & Rodbush

چکیده های شیمی تحت عنوان پیوند هیدروژنی افزایش چشمگیری یافت که شامل کتابها و مقالات مروری متعدد می باشد [۱۷،۱۶].

در سال ۱۹۳۹ برهمکنشی که لاتیمر و رودبوش از آن دفاع کرده بودند، پیوند نام گرفت. در سال ۱۹۴۰ پائولینگ^۱ با انتشار کتاب خود تحت عنوان «طبیعت پیوند شیمیایی»^۲ این پیوند را توصیف نمود.

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 باید از نیروهای الکترواستاتیک ناشی شده باشد.

نقش جفت الکترونها غیر پیوندی باز B به مرور زمان اهمیت بیشتری یافت. در سال ۱۹۵۰، کاشا^۳ دریافت (از روی انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ قابل مشاهده است) که جفت الکترونها غیر پیوندی بر روی پیوند هیدروژنی تأثیر می گذارند [۱۸]. همچنین آزمایش های پراکندگی اشعه X و نوترون نشان داده اند که پروتون ها معمولاً تمایل دارند نزدیک یا روی محور اوربیتال زوج الکترون آزاد قرار گیرند.

پیمنتل^۴ تعریف جامعتری را برای پیوند هیدروژنی در سال ۱۹۶۰ ارائه نمود [۱۹]. طبق آن پیوند هیدروژنی بین عامل های B و AH زمانی تشکیل می شود که:

الف - شواهدی بر وجود این پیوند وجود داشته باشد.

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

طبق تعریف پائولینگ پیوند هیدروژنی بین اتم های الکترونگاتیو تشکیل می شود، اما طبق تعریف پیمنتل اتم های با الکترونگاتیوی پائین تر نیز قادر به تشکیل این پیوند می باشند که نتایج تجربی و نظری تعریف پیمنتل را تأیید نموده اند.

1. Pauling

2. The nature of chemical bond

3. Kasha

4. Pimentel

بعد از سال‌ها تحقیق انواع جدیدی از برهمکنش‌ها معرفی گردید. در سال ۱۹۹۵ مفهوم "پیوند دی هیدروژنی" در سیستم‌های شامل فلزات واسطه یا بور کشف شد که یک اتم هیدروژن با بار مثبت به طور مستقیم با اتم هیدروژن دیگر با بار منفی ($X-H^{\delta+} \cdots \delta^- H-Y$) برهمکنش دارد. یک نمونه مطالعه شده کمپلکس دایمر BH_3NH_3 است که شامل دو پیوند دی هیدروژنی متفاوت از لحاظ قدرت است (آرایش خمیده B- $H \cdots H$ و آرایش خطی $H \cdots H-N$) [۲۱].

در سال ۱۹۹۸ هوبزا^۱ و اسپیرکو^۲ [۲۲] حضور یک نوع جدید از برهمکنش در دایمر بنزن و کمپلکس‌های دیگر بنزن را پیشنهاد کردند که "پیوند آنتی هیدروژنی" و بعدها "پیوند هیدروژنی آبی جابجا شونده" نامیده شد. این نامگذاری بخاطر این است که برخلاف پل‌های هیدروژنی کلاسیک طول پیوند C-H کوتاهتر شده و فرکانس کششی آن افزایش می‌یابد. این رفتار از لحاظ تجربی نیز تأیید شده است [۲۳]. در غیاب داده‌های تجربی، تشخیص بین جابجایی آبی و قرمز کار سختی است، زیرا از محاسبات MP2 و B3LYP ممکن است نتایج متضادی به دست آید.

معروف‌ترین گروه‌های دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژنی در جدول (۱-۱) آورده شده‌اند. و همچنین ساختارهایی از کمپلکس‌های دارای پیوند هیدروژنی را در شکل (۲-۱) مشاهده می‌کنید [۲۴].

۳-۱ شواهد تجربی برای 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 [۲۵]. برخی از این پدیده‌ها عبارتند از:

۱- نقاط ذوب و جوش غیرعادی

۲- آنتالپی اختلاط غیرعادی

۳- ممان دوقطبی غیرعادی

1. Hobza

2. Spirko

۴- ثابت یونش اسیدی غیرعادی

۵- گرانی‌های اضافی

۶- کاهش حلالیت

۷- انحراف از قانون راتول

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

۱-۴ دسته بندی پیوندهای هیدروژنی

پیوندهای هیدروژنی را از دیدگاه‌های مختلف مختلف می‌توان دسته بندی کرد. این پیوندها را از نظر نحوه تشکیل و ساختار شکل گیری می‌توان به دو دسته "پیوند هیدروژنی درون مولکولی"^۱ و "پیوند هیدروژنی بین مولکولی"^۲ تقسیم بندی می‌شود. از نظر قدرت پیوند هیدروژنی نیز به سه دسته "پیوند هیدروژنی ضعیف، متوسط و قوی" دسته بندی کرد. دسته بندی آخر نیز شامل پیوندهای هیدروژنی پل دار است که به دو دسته "مناسب"^۳ و نامناسب"^۴ دسته بندی می‌شود. هر کدام از این دسته بندی ها در بخشهای زیر به طور خلاصه توضیح داده شده اند.

۱-۴-۱ پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی

به طور کلی پیوند هیدروژنی در اثر نیروهای جاذبه بین بارهای الکتریکی مخالف کوچک بوجود می‌آید. پیوندهای هیدروژنی ضعیف عمدتاً ماهیت الکتروستاتیک دارند. دهنده و پذیرنده پیوند هیدروژنی می

1 Intramolecular hydrogen bond

2 Intermolecular hydrogen bond

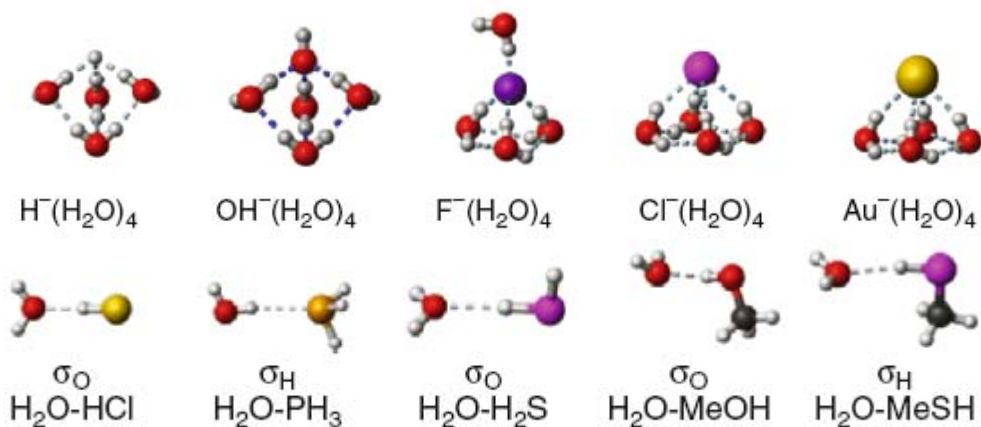
3. Proper hydrogen bond

4. Improper hydrogen bond

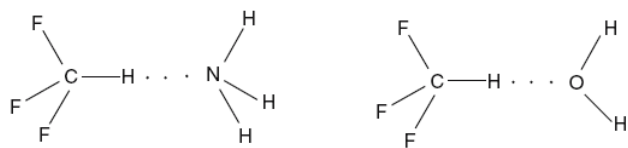
توانند از یک مولکول یا دو مولکول باشد. حالت اول به عنوان "پیوند هیدروژنی درون مولکولی" و حالت دوم به عنوان "پیوند هیدروژنی بین مولکولی" شناخته می شود. مثالهایی از این دو نوع پیوند در شکل ۱-۳ آورده شده است.

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

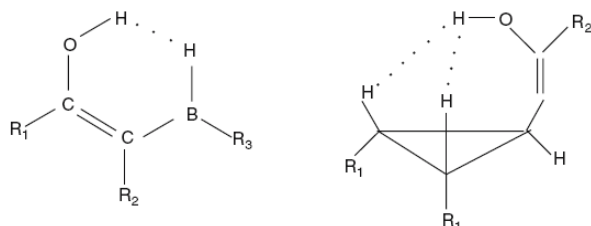
| دهنده | گیرنده |
|-------|-------------------------|
| N-H | $>C=O, O=P, O=C$ |
| P-H | $>\ddot{N}H, OR_2, O-H$ |
| O-H | $NR_3, -N=R$ |
| S-H | $S=C, SR_2$ |
| F-H | $-C \equiv C-$ |
| CL-H | $>C=C<$ |
| Br-H | Benzn Ring |



شکل ۱-۲. ساختار بعضی از کمپلکسهای دارای پیوند هیدروژنی.



(a)



(b)

شکل ۱-۳. پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی (a) و درون مولکولی (b)

پیوند هیدروژنی بین مولکولی باعث تجمع مولکول‌ها می‌گردد و در مواردی که نیروی بین مولکولی از نوع واندروالس است، سبب افزایش جاذبه بین مولکولی و بزرگ شدن خواصی مانند جرم حجمی، نقطه جوش، نقطه ذوب، ثابت دی‌الکتریک، چسبندگی، گرمای ویژه و گرمای تبخیر می‌شود. بدیهی است که پیوند هیدروژنی درون مولکولی یک پیوند خمیده است در حالی که نوع بین مولکولی خطی یا تقریباً خطی است. یک اثر شاخص پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی افزایش نقطه جوش (الکل) در مقایسه با ترکیباتی که وزن مولکولی مشابه دارند.

در مورد جامدهای یونی که آب تبلور دارند، به‌علت تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب تبلور و یون‌ها، فاصله بین یون‌ها افزایش، انرژی شبکه بلور کاهش و در نتیجه نقطه ذوب جامد یونی کاهش می‌یابد. انحلال بسیاری از مواد در آب، هم‌چنین حلالیت بسیار زیاد برخی از مواد در آب را می‌توان به تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و مولکول‌های حل‌شونده و یا آنیون‌ها و کاتیون‌های حاصل از تفکیک حل‌شونده نسبت داد. دimer اسیدهای کربوکسیلیک از جمله مواردی هستند که پیوند هیدروژنی بین مولکولی را به‌خوبی دارا می‌باشند.

پیوند هیدروژنی درون مولکولی منجر به تشکیل حلقه‌ای در مولکول (در اصطلاح کیلیت شدن نیز می‌گویند) می‌شود. اتصال دو گروه قطبی X و YH به وسیله یک پل هیدروژنی، ساختار حلقه را پایدار می‌کند و به طور هم‌زمان از قطبیت ترکیب می‌کاهد. علاوه بر این، توانایی مولکول را برای شرکت در واکنش‌ها کم می‌کند.

با تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی، انحلال‌پذیری ماده در آب و در حلال‌های قطبی دیگر کاهش، ولی در حلال‌های غیر قطبی افزایش می‌یابد. علاوه بر این، تشکیل این پیوند، چگالی و دمای جوش را کاهش داده ولی فراریت و فشار بخار را افزایش می‌دهد و اما در توضیح مکانیسم پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین عامل‌های YH و X اگر معادله (۲-۱) در نظر گرفته شود:



ملاحظه می‌شود که، پیوند قوی زمانی بین این دو جزء تشکیل می‌شود که جفت الکترون‌های X در جهت اوربیتال اتم هیدروژن قرار گیرد.

۲-۴-۱ قدرت پیوندهای هیدروژنی

قدرت پیوندهای هیدروژنی در سیستم‌های مولکولی گوناگون طبقه بندی شده است [۲۶-۳۰]. دسیراژو^۱، یک تصویر همسان از پیوند هیدروژنی در سیستم‌های مختلف و مفهوم پل هیدروژنی را پیشنهاد کرده است [۳۱]. سه نوع برهمکنش پیوند هیدروژنی که اغلب در متون علمی بحث می‌شوند بصورت ضعیف، متوسط و قوی می‌باشند که خواص این سه نوع پیوند در جدول ۲-۱ ارائه شده است و چند نمونه از آنها در شکل ۴-۱ نشان داده شده‌اند. قدرت پیوندهای هیدروژنی قوی در محدوده‌ی ۱۵ تا 40 kcal.mol^{-1} می‌باشد. برای پیوندهای هیدروژنی معمولی و ضعیف، قدرت‌ها به ترتیب از ۴-۱۵ به $1-4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ تغییر می‌کند.

1. Desiraju