

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Abstract

1-3 Oxazol-2-thiol and 1-3 Oxazol-2-thione are tautomerism forms of Oxazol that include one thione form and two thiol forms. In this project energies, geometries and dipole moment of a series of 5R and 4R (R = NO₂, CN, CHO, F, Cl, BH₂, H, CH₃, NH₂) were calculated with the DFT/B₃LYP, HF and MP₂ method at the 6-311++G(d,p) level in the gas phase and in solution using PCM model. For major derivatives thione (1) form was most stable forms, and thiol(2) form is more stable than thiol(3) form. Their energies and dipole moment are related to solvent effect. In addition variation of specific solvent effect is studied with DFT/B₃LYP. Further more in the final section aromaticity is studied with NICS technique.

Key words: DFT, NICS, HF, MP₂, Aromaticity, Specific solvent effect

صفحه	عنوان
	چکیده فارسی
	فصل اول: مقدمه
۱	۱-۱-اکسازول-۲- تیول و اکسازول-۲- تیون.....
۱	۱-۱-۱-کاربردها.....
۱	۲-۱-۱- روش های سنتز ۱،۳- اکسازول-۲- تیول.....
۲	۳-۱-۱- روش های سنتز ۱،۳- اکسازول-۲- تیون.....
۴	۲-۱- تاتومریسم.....
۵	۱-۲-۱-انواع جفت های تاتومری.....
۵	۱-۱-۱-۱- کتون - انول.....
۵	۲-۱-۱-۱- آمید-ایمید.....
۶	۳-۱-۱-۱- لاکتام-لاکتیم.....
۶	۴-۱-۱-۱- آمین - ایمین.....
۶	۵-۱-۱-۱- انامین-انامین.....
۶	۲-۲-۱- انواع تاتومریسم.....
۶	۱-۲-۲-۱- تاتومری پروتونی.....
۷	۲-۲-۲-۱- تاتومری حلقه ای.....
۷	۳-۲-۲-۱- تاتومری زنجیر- حلقه.....
۸	۴-۲-۲-۱- تاتومری والانس.....
۸	۳-۲-۱- اثر حلال روی تعادل تاتومری.....
۸	۱-۳-۲-۱- اثرات حلال روی تعادل کتو - انول.....
۹	۲-۳-۲-۱- اثرات حلال روی سایر تعادلات تاتومری.....
۱۰	۳-۱- پیوندهیدروژنی.....
۱۲	۳-۱-۱- روش های تعیین پیوندهیدروژنی.....
۱۲	۴-۱- آروماتیسیته.....
۱۴	۱-۴-۱- سیر مفهوم تاریخی آروماتیسیته.....
۱۶	۲-۴-۱- معیار های کمی آروماتیسیته.....
۱۶	۱-۲-۴-۱- معیار برپایه انرژی.....
۱۷	۲-۲-۴-۱- معیار هندسی.....

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱۷۱-۴-۲-۳- معیار مغناطیسی
۱۸۱-۴-۲-۴- معیار واکنش پذیری
۱۹۱-۴-۳- تکنیک NICS
۲۱۱-۵- بخش نظری
۲۲۱-۵-۱- انواع روش های محاسباتی
۲۲۱-۵-۱-۱- روش های مکانیک مولکولی (MM)
۲۲۱-۵-۱-۲- اساس روش های مکانیک مولکولی
۲۳۱-۵-۱-۳- انواع روش های مکانیک مولکولی
۲۳۱-۵-۱-۳- AMBER
۲۳۱-۵-۱-۳- CHARMM
۲۳۱-۵-۱-۳- MM_x ($x=1,2,...n$)
۲۳۱-۵-۱-۴- OPLS
۲۴۱-۵-۱-۴- مزایای روش های مکانیک مولکولی
۲۴۱-۵-۱-۵- معایب روش های مکانیک مولکولی
۲۴۱-۵-۱-۲- روش های نیمه تجربی
۲۴۱-۵-۱-۲- اساس روش های نیمه تجربی
۲۵۱-۵-۱-۲- انواع روش های نیمه تجربی
۲۵۱-۵-۱-۳- مزایای روش های نیمه تجربی
۲۵۱-۵-۱-۴- معایب روشهای نیمه تجربی
۲۵۱-۵-۱-۳- روش های آغازین
۲۵۱-۵-۱-۳- اساس روش های آغازین
۲۶۱-۵-۱-۳-۲- انواع روشهای آغازین
۲۷۱-۵-۱-۲-۳- روش هارتری فوک
۲۷۱-۵-۱-۳-۲- تئوری عاملیت دانسیته
۲۸۱-۵-۱-۳-۲- واکنش های خودسازگار-اثر حلال
فصل دوم: بخش نظری	
۲۹۱-۲- بخش نظری

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل سوم: بخش نتیجه گیری
۳۰	۱-۳-۱ فاز گازی
۳۰	۱-۳-۱-۱ انرژی
۴۳	۱-۳-۲ ساختار
۶۰	۲-۳-۲ اثر حلال
۶۰	۱-۳-۲-۱ انرژی
۷۶	۲-۳-۲-۲ ساختارها
۱۱۹	۳-۳-۳ اثر ویژه حلال
۱۲۶	۳-۳-۳ آروماتیسیتی
۱۲۹	پیشنهادات
۱۳۰	منابع

چکیده انگلیسی

فهرست جداول

عنوان.....	صفحه
جدول ۳-۱- انرژی حالت پایه و اختلاف انرژی مشتقات ۴R فرم های تاتومری با سه روش درحالت گازی.....	۳۱
جدول ۳-۲- انرژی حالت پایه و اختلاف انرژی مشتقات ۵R فرم های تاتومری با سه روش درحالت گازی.....	۳۳
جدول ۳-۳- ممان دو قطبی مشتقات ۴R فرم های تاتومری در فاز گازی و حلال با سه روش.....	۳۶
جدول ۳-۴- ممان دو قطبی مشتقات ۵R فرم های تاتومری در فاز گازی و حلال با سه روش.....	۳۹
جدول ۳-۵- خواص هندسی مشتقات ۴R فرم تیون با سه روش و درحالت گازی.....	۴۳
جدول ۳-۶- خواص هندسی استخلاف های ۴R حلقه ی فرم تیول (۲) با سه روش درحالت گازی.....	۴۶
جدول ۳-۷- خواص هندسی استخلاف های ۴R فرم تیول (۳) با سه روش درحالت گازی.....	۴۸
جدول ۳-۸- خواص هندسی استخلاف های مختلف در موقعیت ۵R فرم تیون با سه روش درحالت گازی.....	۵۲
جدول ۳-۹- خواص هندسی استخلاف ها در موقعیت ۵R فرم تیول (۲) با سه روش درحالت گازی.....	۵۴
جدول ۳-۱۰- خواص هندسی استخلاف های مختلف موقعیت ۵R فرم تیول (۳) با سه روش درحالت گازی.....	۵۷
جدول ۳-۱۱- انرژی فرم پایه و اختلاف انرژی مشتقات ۴R فرم های تاتومری با سه روش درحلال.....	۵۹
جدول ۳-۱۲- انرژی فرم پایه و اختلاف انرژی مشتقات ۵R فرم های تاتومری با سه روش درحلال.....	۶۳
جدول ۳-۱۳- خواص هندسی استخلاف های مختلف ۴R فرم تیول (۲) با سه روش درحلال H ₂ O.....	۷۷
جدول ۳-۱۴- خواص هندسی استخلاف های مختلف ۴R حلقه ی فرم تیول (۲) با سه روش درحلال THF.....	۷۹
جدول ۳-۱۵- خواص هندسی استخلاف های ۴R فرم تیول (۲) با سه روش درحلال DMSO.....	۸۱
جدول ۳-۱۶- خواص هندسی استخلاف های ۴R فرم تیول (۳) با سه روش درحلال.....	۸۳
جدول ۳-۱۷- خواص هندسی استخلاف های ۴R حلقه ی فرم تیول (۳) با سه روش درحلال DMSO.....	۸۵
جدول ۳-۱۸- خواص هندسی استخلاف های ۴R فرم تیول (۳) با سه روش درحلال THF.....	۸۷
جدول ۳-۱۹- خواص هندسی استخلاف های ۴R فرم تیون (۱) با سه روش درحلال H ₂ O.....	۸۹
جدول ۳-۲۰- خواص هندسی استخلاف های ۴R فرم تیون (۱) با سه روش درحلال DMSO.....	۹۱
جدول ۳-۲۱- خواص هندسی استخلاف های ۴R فرم تیون (۱) با سه روش درحلال THF.....	۹۴
جدول ۳-۲۲- خواص هندسی استخلاف های ۵R فرم تیول (۲) با سه روش درحلال H ₂ O.....	۹۶
جدول ۳-۲۳- خواص هندسی استخلاف های ۵R فرم تیول (۲) با سه روش درحلال DMSO.....	۹۸
جدول ۳-۲۴- خواص هندسی استخلاف های ۵R فرم تیول (۲) با سه روش درحلال THF.....	۱۰۰
جدول ۳-۲۵- خواص هندسی استخلاف های ۵R فرم تیول (۳) با سه روش درحلال H ₂ O.....	۱۰۲
جدول ۳-۲۶- خواص هندسی استخلاف های ۵R فرم تیول (۳) با سه روش درحلال DMSO.....	۱۰۴
جدول ۳-۲۷- خواص هندسی استخلاف های ۵R فرم تیول (۳) با سه روش درحلال THF.....	۱۰۶
جدول ۳-۲۸- خواص هندسی استخلاف های ۵R فرم تیون (۱) با سه روش درحلال H ₂ O.....	۱۰۸
جدول ۳-۲۹- خواص هندسی استخلاف های ۵R فرم تیون (۱) با سه روش درحلال DMSO.....	۱۱۰

فهرست جداول

عنوان.....	صفحه
جدول ۳-۳۰- خواص هندسی استخلاف های ۵R فرم تیون (۱) با سه روش درحلال THF.....	۱۱۲
جدول ۳-۳۱- اثر ویژه حلال روی انرژی و اختلاف انرژی مشتقات ۴R فرم تیول (۲).....	۱۲۰
جدول ۳-۳۲- اثر ویژه حلال روی انرژی و اختلاف انرژی مشتقات ۴R فرم تیول (۳).....	۱۲۱
جدول ۳-۳۳- اثر ویژه حلال روی انرژی و اختلاف انرژی مشتقات ۴R فرم تیون (۱).....	۱۲۲
جدول ۳-۳۴- اثر ویژه حلال روی انرژی و اختلاف انرژی مشتقات ۵R فرم تیول (۲).....	۱۲۳
جدول ۳-۳۵- اثر ویژه حلال روی انرژی و اختلاف انرژی مشتقات ۵R فرم تیول (۳).....	۱۲۴
جدول ۳-۳۶- اثر ویژه حلال روی انرژی و اختلاف انرژی مشتقات ۵R فرم تیون (۱).....	۱۲۵
جدول ۳-۳۷- محاسبه NICS مشتقات ۴R فرم های تیول با DFT.....	۱۲۶
جدول ۳-۳۸- محاسبه NICS مشتقات ۵R فرم های تیول با DFT.....	۱۲۷

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱- طیف ^{13}C RMN اکسازول-۲-تیون.....
۱۳	شکل ۲-۱- تعدادی انولن آروماتیک.....
۱۳	شکل ۳-۱- پنتالن و آزولن.....
۱۴	شکل ۴-۱- کمپلکس های فلز واسطه از ۱-فنیل ۱-۴،۵-دی هیدروبوورپین.....
۱۴	شکل ۵-۱- ساختارهای ویتامین B_5 ، B_6 و پورفیرین.....
۱۸	شکل ۶-۱- طیف سنجی ^1H NMR.....
۲۷	شکل ۷-۱- مقادیر NICS در بالا و مراکز حلقه.....
۴۳	شکل ۱-۳- اکسازول (^3H) - ۲- تیون (۱).....
۴۵	شکل ۲-۳- اکسازول-۲- تیول (۲).....
۴۸	شکل ۳-۳- اکسازول-۲- تیول (۳).....
۵۲	شکل ۴-۳- اکسازول (^3H) - ۲- تیون (۱).....
۵۴	شکل ۵-۳- اکسازول-۲- تیول (۲).....
۵۷	شکل ۶-۳- اکسازول-۲- تیول (۳).....

فصل اول :

مقدمه

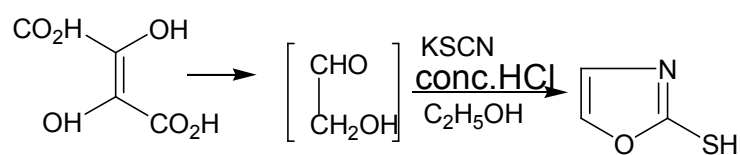
۱-۱- اکسازول-۲-تیول و اکسازول-۲-تیون

۱-۱-۱- کاربردها

۳،۱ اکسازول-۲-تیول و ۳،۱ اکسازول-۲-تیون (H) - تیون یک حد واسط مفید برای تهیه مواد فعال بیولوژیکی می باشد که می تواند هم در کشاورزی و هم در داروسازی استفاد شود. برای مثال ۲- (۳، ۴، ۴ - تری فلوئورو-۳-بوتنیل) اکسازول به عنوان نماتیسیدها^۱ می باشد [۱].

۱-۱-۲- روش های سنتز ۳،۱- اکسازول-۲- تیول

مراحل تهیه ۳،۱- اکسازول-۲- تیول شامل واکنش گلیکوالدهید تشکیل شده به وسیله دکربوکسیله کردن دی هیدروکسی مالئیک اسید با پتاسیم تیوسیانات در حضور اسید هیدروکلریک می باشد [۲]. با این وجود برای مراحل صنعتی مفید نمی باشد. به علت بازده پایین محصول ۱-۳ اکسازول دی تیول (۳۵٪) شمای ۱-۱.

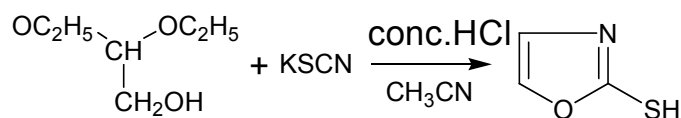


شمای ۱-۱

البته مشخص شده است که ۳،۱- اکسازول-۲- تیول می تواند به وسیله دیمرگلیکوالدهید، یا گلیکوالدهید دی (آلکیل-۲) استال باتیوسیانات در حضور الکل های C_{۳-۴} و حلال های قطبی آپروتیک به عنوان رقیق کننده و اسیدهای معدنی به دست آید. در مرحله انجام واکنش گلیکوالدهید

^۱ Nematicide

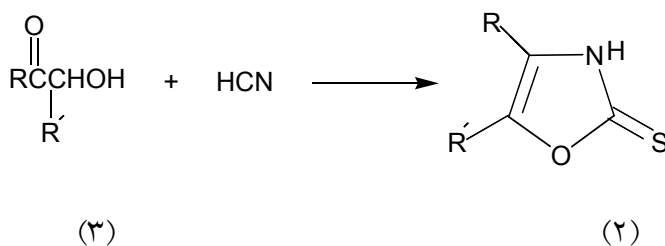
دی استیل استات و پتاسیم تیوسیانات به عنوان مواد آغازین و هیدروکلریک اسید به عنوان اسید معدنی و استونیتریل به عنوان رقیق کننده استفاده می شود [۳] شمای ۱-۲.



شمای ۱-۲

۱-۱-۳- روش های سنتز مشتقات ۱،۳-اکسازول-۲-تیون

مشتقات اکسازول-۲-تیون (۲) معمولاً به وسیله تغلیظ α -کتول ها و تیوسیانیک اسید تهیه می شوند [۴] شمای ۱-۳.

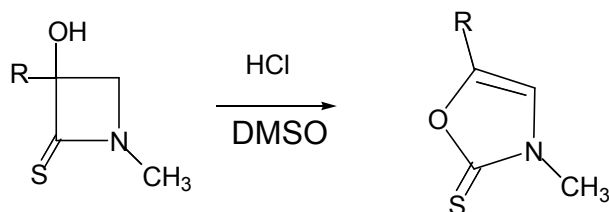


شمای ۱-۳

واکنش گیلکوالدهید ($\text{R}=\text{R}'=\text{H}$) با تیونیک اسید مطابق روش ویلیامز^۱ و واندونبرگ^۲ می باشد (شمای ۱-۳)، آنالیزهای تجزیه عنصری و طیف نوری با اکسازول-۲-تیون مورد نظر مطابق می باشد. گمپر^۳ و هرلینگر^۴ با مقایسه طیف فلورسانس و UV مشتقات S_N کیل نتیجه گرفتند که ۳، ۴-دی آریل اکسازول-۲-تیون به شکل تیون می باشد [۵-۷].

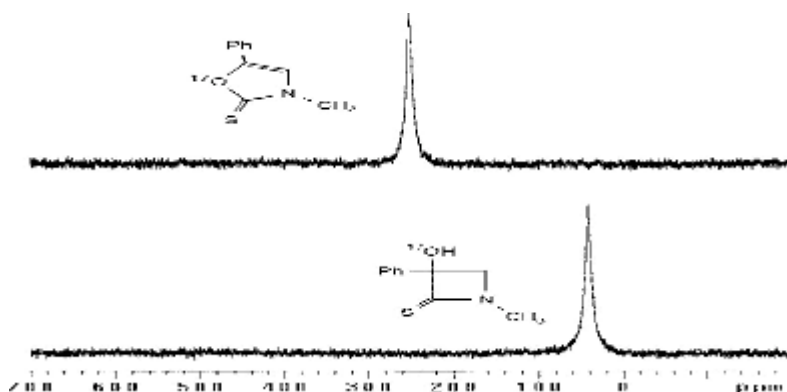
^۱ Willems
^۲ Vandenberghe
^۳ Gomper
^۴ Herlinger

روش دیگر تهیه شامل استفاده از هیدروکسی- β -تیولاکتام ها است که به اکسازول-۲-تیون ها تبدیل می شوند. ۳-آریل-۳-هیدروکسی-۱-متیل آزتیدین-۲-تیون ها با HCl در حلال DMSO واکنش داده و ۳-متیل-۵-آریلوکسازول-۲-تیون ها را می دهند [۸] (شماي ۱-۴).



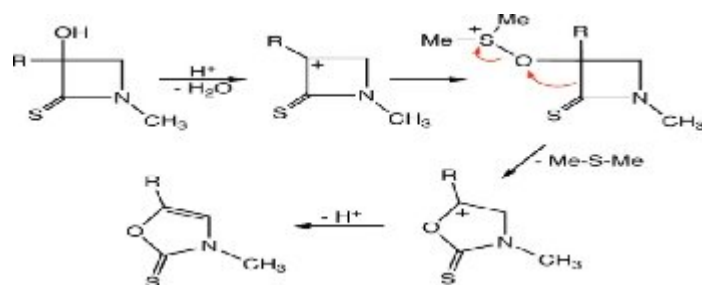
شماي ۱-۴

اثرات جاننشینی بر روی سرعت هیدرولیز استال های بنزآلدهید و طیف O^{17} نشاندار شده که اشاره می کند اتم اکسیژن محصول از گروه هیدروکسی مشتق می شود (شکل ۱-۱)، همگی دلالت بر تایید این واکنش دارند [۹].

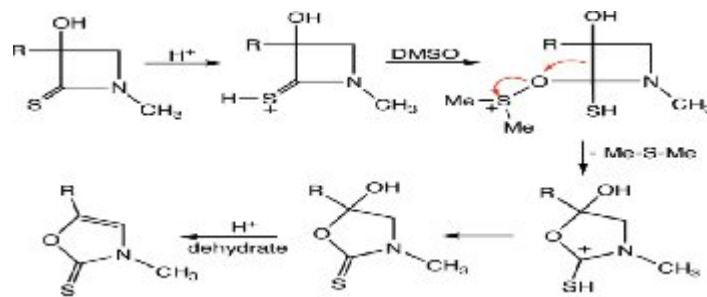


شکل ۱-۱-۱- طیف O^{17} NMR اکسازول-۲-تیون

مکانیسم های زیر برای تشکیل اکسازول-۲-تیون ها پیشنهاد شده است [۱۰] (شماي ۱-۵ و ۱-۶).



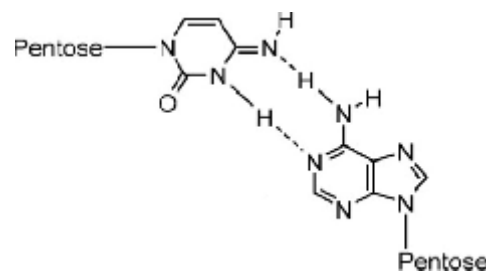
شماي ۱-۵- مکانیسم ۱- تشکیل اکسازول-۲-تیون



شمای ۱-۱-۶- مکانیسم ۲- تشکیل اکسازول ۲- تیون

۱-۲- تاتومریسم^۱

تاتومرها ایزومرهایی از ترکیبات آلی هستند که سریعاً به وسیله واکنش های شیمیایی که تاتومریزاسیون نامیده می شود به یکدیگر قابل تبدیل هستند. معمولاً این واکنش شامل مهاجرت اتم هیدروژن یا پروتون می باشد، که با جابجایی پیوند یگانه و دوگانه همسایه همراه است. در محلول هایی که تاتومریزاسیون امکان پذیر است معمولاً یک تعادل شیمیایی بین تاتومرها وجود دارد. نسبت واقعی تاتومرها به چندین عامل شامل دما، حلال و PH بستگی دارد. مفهوم تاتومرها که بوسیله تاتومریزاسیون قابل تبدیل هستند تاتومرسم خوانده می شوند، تاتومرسم نقش مهمی در جفت های بازی غیر متعارف DNA (شمای ۱-۷) و به ویژه RNA ایفا می کند.



شمای ۱-۷

^۱ Tautomerism

تاتومریزاسیون به وسیله موارد زیر کاتالیز می شود:

الف) بازها که شامل مراحل زیر است :

۱- پروتون زدایی ۲- تشکیل آنیون غیر مستقر؛ مثل انولات ۳- پروتونه کردن موقیعت های گوناگون آنیون .

ب) اسیدها که شامل مراحل زیر است :

۱- پروتونه کردن ۲- تشکیل کاتیون غیر مستقر ۳- پروتونه کردن موقیعت های گوناگون همسایه کاتیون.

۱-۲-۱- انواع جفت های تاتومری

۱. کتون - انول.

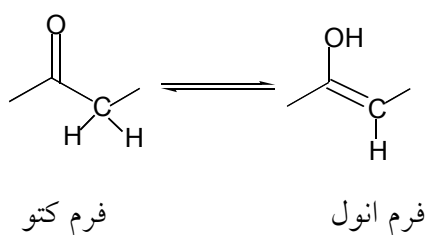
۲. آمید - ایمید.

۳. لاکتام - لاکتیم.

۴. انامین - انامین.

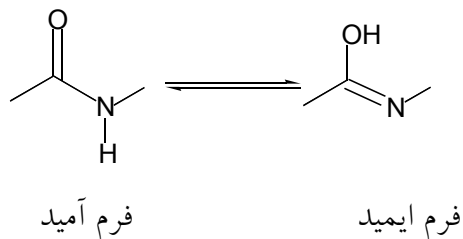
۵. آمین - ایمین.

۱-۱-۱-۱- کتون - انول، مثلاً استون را برای نمونه می توان ذکر کرد (شما ۱-۸).



شما ۱-۸

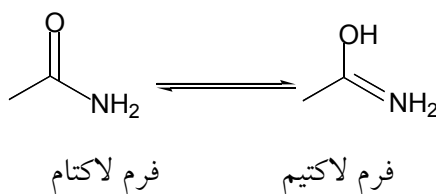
۱-۱-۱-۲- آمید - ایمید، مثلاً طی واکنش های هیدرولیز نیتریل (شما ۱-۹).



شمای ۹-۱

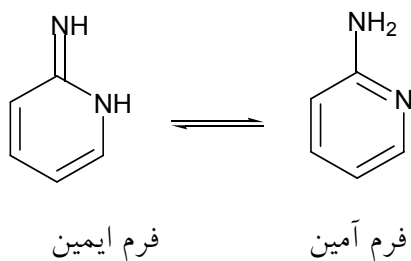
۱-۱-۱-۳- لاکتام- لاکتیم، تاتومریسم آمید- ایمیدیک اسید در حلقه های هتروسیکل مثلاً در

نوکلئوبازهای گوانین- تیمین و سیتوزین (شمای ۱۰-۱).



شمای ۱۰-۱

۱-۱-۱-۴- آمین - ایمین (شمای ۱۱-۱).



شمای ۱۱-۱

۱-۱-۱-۵- انامین- انامین، مثلاً طی واکنش های آنزیمی پیرویدکسال فسفات.

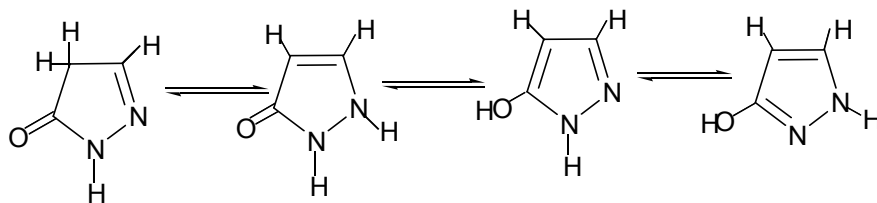
۱-۲-۲- انواع تاتومریسم

۱-۲-۲-۱- تاتومری پروتونی

به تغییر محل پروتون بر می گردد و شاید زیر مجموعه ای از رفتار اسید و باز در نظر گرفته

شود. تاتومریسم پروتونی هتروسیکل ها شامل ترکیبات مهم بیولوژیکی می باشد که به ویژه اهمیت

زیادی در بسیاری از حوزه های شیمی و بیوشیمی دارند (شمای ۱۲-۱).

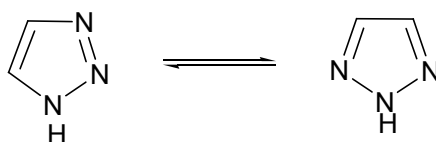


شمای ۱-۱۲

اطلاعات پایداری نسبی فرم های تاتومری هتروسیکل ها همچنین تبدیل یک فرم تاتومری به فرم دیگر از نقطه نظر ساختار شیمیایی مهم است. به عبارتی دیگر دانستن چگونگی تغییر انرژی تاتومریزاسیون در محیط های مختلف می تواند تأثیر حلال های مختلف را روی پایداری نسبی مشخص نماید مطالعات تجربی و نظری زیادی روی چنین تعادلاتی در مراجع وجود دارد [۱۱-۱۳].

۱-۲-۲-۲- تاتومری حلقه ای

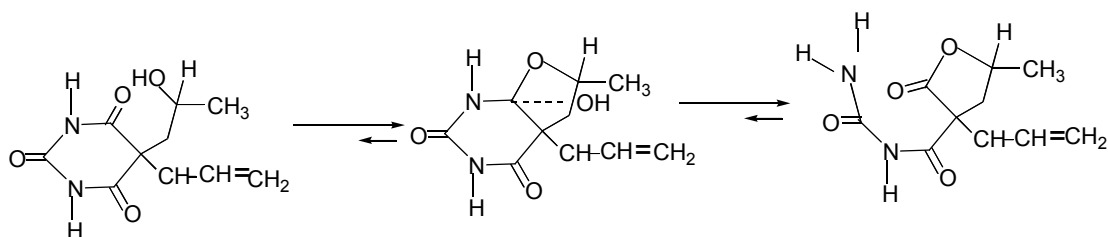
یک نوع تاتومری پروتونی است که در آن پروتون می تواند دو یا چند مکان را در سیستم هترو سیکل اشغال کند که بعنوان مثال H₁ و H₂، ۱، ۲، ۳- تری آزول یک نمونه از این فرایند است شمای ۱-۱۳.



شمای ۱-۱۳

۱-۲-۲-۳- تاتومری زنجیر - حلقه

هنگامی رخ می دهد که جا به جایی پروتون با تغییر ساختار باز به حلقه همراه باشد به عنوان مثال الکیل-۵ [هیدروکسی -۲- پروپیل ۵] باریتوریک اسید به لاکتونیک منورید شمای ۱-۱۴.



شمای ۱-۱۴

۱-۲-۲-۴- تاتومری والانس

از تاتومری پروتونی متمایز است و شامل فرایندهایی می شود که با تغییر سریع الکترون های پیوندی همراه است یک مثال نوعی شکل های باز و بسته شدن حلقه های معین مثل سیکلو هپتا تری ان- نورکارادی ان^۱ [۱۴] می باشد شمای ۱-۱۵.



شمای ۱-۱۵

۱-۲-۳- اثر حلال روی تعادل تاتومری

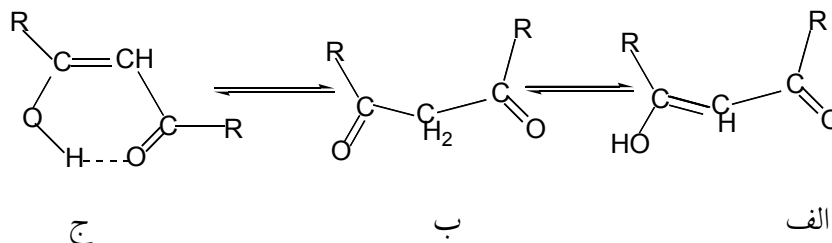
۱-۲-۳-۱- اثرات حلال روی تعادل کتو-انول

به طور کلی ترکیبات ۱-۳ دی کربونیل که شامل β -دی آلدهیدها، β کتو آلدهیدها، β -دی کتون ها و β -کتو کربوکسیلیک استرها می توانند در محلول یا به عنوان ترکیبات خالص به صورت سه فرم وجود داشته باشند، که به ترتیب به صورت :

الف- دی کتو

ب- سیس انولیک

ج- فرم ترانس انولیک (شمای ۱-۱۶).



شمای ۱-۱۶

^۱ Norcaradien

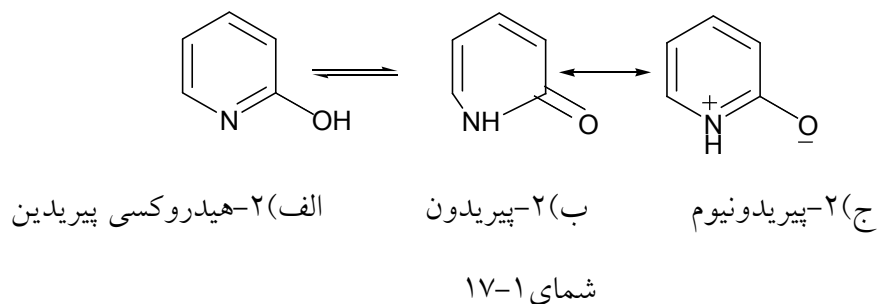
ترکیبات زنجیر باز ۳-۱ دی کربونیل در محلول منحصراً به فرم سیس انولیک انولیزه می شوند، که بوسیله پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی پایدار می شوند. در مقایسه ترکیبات حلقوی ۳-۱ دی کربونیل (به عنوان مثال سیکلو آلکان ۳-۱ دی ان) می توانند هم فرم ترانس انول برای حلقه های کوچک و هم فرم سیس انول برای حلقه های بزرگ بدهند. فرم دی کتو معمولاً قطبی تر از فرم باز سیس انول می باشد. در بیشتر اوقات نسبت کتو:انول به قطبیت حلال بستگی دارد. نسبت به دست آمده برای حالت کتونی در حلال های غیر قطبی نزدیک مقادیر فاز گازی می باشد [۱۵].

انحلال ترکیبات β -دی کربونیل در حلال های کم قطبی، با افزایش درصد فرم انولی همراه می باشد، در حالیکه حلال های قطبی تعادل را به سمت فرم دی کتو جابه جا می کنند. در واقع قطبیت حلال میزان فرم انول را کم می کند، که این با برهمکنش های درون مولکولی قابل فهم می باشد. فرم انول کمترین قطبیت را دارد، زیرا پیوند های هیدروژنی درون مولکولی به کاهش دافعه ی دوقطبی-دوقطبی گروه های کربونیل کمک می کند. بدلیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی پیوند با حلال صورت نمی گیرد در نتیجه با کاهش میزان فرم انول همراه می شود.

۱-۲-۳-۲- اثرات حلال بر روی سایر تعادلات تاتومری

اثرات حلال بر روی سایر تعادلات از قبیل لاکتیم-لاکتام، آزو-هیدرازون، حلقه و شاخه وغیره نیز قابل توجیه می باشد [۱۶].

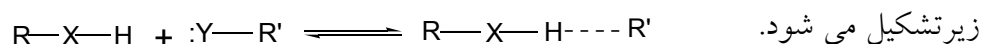
یکی از مطالعات کلاسیک لاکتیم-لاکتام، تعادل ۲-هیدروکسی پیریدین \rightleftharpoons ۲-پیریدون می باشد [۱۷] (شمای ۱-۱۷).



مطالعات IR، UV/VIS و اسپکتروسکوپی جرمی [۱۸]، به خوبی آشکار می‌سازد ۲، ۴- هیدروکسی پیریدین در فاز گازی و ماتریکس خنثی تحت شرایط تعادلی بیشتر در فرم لاکتیم (هیدروکسی یا مرکاپتو) در مقایسه با موقیعت محلول وجود دارد. ضمن اینکه در حلال های غیر قطبی مثل سیکلو هگزان و کلروفرم هر دو تاتومری به مقدار قابل توجهی وجود دارد، در حلال های قطبی مثل آب تعادل تاتومری به طور وسیعی به سمت لاکتام (اکسو یا تیو اکسو) جا بجا می‌شود. ثابت تعادل در فاز گازی به اندازه ی 10^4 با حالت محلول تفاوت دارد این تفاوت زیاد بین فرم های تاتومری در فاز گازی و محلول تاثیر غالب حلال را روی پایداری مولکولی آشکار می‌سازد. با در نظر گرفتن تعادل ۲- هیدروکسی پیریدین \rightleftharpoons ۲- پیریدون در حلال هایی با قطبیت متغیر مشخص شده که افزایش قطبیت حلال تعادل را به سمت فرم پیریدون جابجا می‌کند. این فرم از فرم هیدروکسی به خاطر مشارکت در فرم مزومری به علت جدایی بار فرم (ج) بیشتر وجود دارد. اگرچه حلال تاثیر کمی روی ساختار الکترونی حالت پایه فرم لاکتیم دارد، اما اثرات آشکاری روی هندسه ی مولکولی، پخش بار و فرکانس های ارتعاشی فرم لاکتام دارد، بعلاوه توانایی برقراری پیوند هیدروژنی حلال ها نقش مهمی را ایفا می‌کند، از این رو دهنده های پیوند هیدروژنی تمایل به پایدار کردن فرم اکسو دارند و گیرنده های پیوند هیدروژنی تمایل به پایدار کردن فرم هیدروکسی دارند.

۱-۳- پیوند هیدروژنی

مفهوم پیوند هیدروژنی نخستین بار به وسیله هوگینس^۱ در سال ۱۹۱۹ معرفی شد [۱۹]. اولین مقاله صریح در مورد پیوند هیدروژنی در سال ۱۹۲۰ به وسیله لاتیمر^۲ و رادبوش^۳ درباره مشارکت مولکول های آب منتشر شد [۲۰]. پیوند هیدروژنی به وسیله بر همکنش R-X-H و R'-Y مطابق معادله



^۱ Huggins
^۲ Latimer
^۳ Rodebush

R-X-H به عنوان پروتون دهنده و R'-Y به عنوان دهنده جفت الکترون برای پیوند می باشند، بنابراین پیوند هیدروژنی می تواند به عنوان مرحله اولیه واکنش اسید و باز برونشند که منجر به ایجاد محصولات دو قطبی می شود. اتم های X و Y دارای الکترون گاتیویته بالاتر از H میباشند (مثلاً N, CN, P, O, S, F, Cl, Br, پیوند هیدروژنی می تواند هم درون مولکولی و هم بین مولکولی باشد. پیوند هیدروژنی درون مولکولی هنگامی اتفاق می افتد که X و Y متعلق به یک مولکول باشند. مهمترین جفت الکترون دهنده ها (یا به عبارتی پذیرنده های پیوند هیدروژنی)، اتم های اکسیژن در الکل ها، اترها و ترکیبات کربونیل همچنین اتم نیتروژن در آمین ها و N- هتروسیکل ها هستند. همچنین گروه های هیدروکسی، آمینو- کربوکسی و آمید مهمترین گروه های دهنده ی پروتون می باشند. پیوند های هیدروژنی قوی به وسیله جفت الکترون، O-H...O، O-H...N، N-H...O، ضعیف ترها با N-H...N و ضعیف ترین به صورت Cl₃C-H...O و Cl₃C-H...N نمایش داده می شود. سیستم های π الکترونی از ترکیبات آروماتیک، آلکن ها و آلکین ها نیز می توانند به عنوان پذیرنده های پیوند هیدروژنی ضعیف عمل کنند. هنگامی که دو یا تعداد بیشتری مولکول از یک نوع در تشکیل پیوند شرکت کند پیوند هیدروژنی بین مولکولی یکسان نامیده می شود (شما ۱-۱۸).



شما ۱-۱۸

شرکت مولکول های متفاوت منجر به پیوند هیدروژنی بین مولکولی متفاوت نامیده می شود [۲۱]
(مثلاً R-OH ... N_rR).

۱-۳-۱- روش های تعیین پیوند هیدروژنی

به طور کلی روش های متعددی در تعیین پیوند هیدروژنی وجود دارد که بر اساس داده های هندسی یا طیفی مولکول می باشند که به طور مختصر به آنها اشاره می گردد :

الف- فاصله بین اتم های در بردارنده ی پیوند (X و Y) در معادله، کوچکتر از مجموع شعاع واندروالسی می باشد.