



دانشگاه الزهرا (س)

دانشکده علوم

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی فیزیک

عنوان

اثر استخلاف متوکسی بر قدرت پیوند هیدروژنی

درون مولکولی در ۳-فنیل تیو استیل استون

اساتید راهنما

دکتر منصوره زاهدی تبریزی

دکتر سید فرامرز طیاری

استاد مشاور

دکتر محمدرضا جلیلیان

دانشجو

بنت الهدی گریوانی

بهمن ۱۳۸۸

فصل اول : پیوندهای هیدروژنی

۲	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- تاریخچه و تعریف پیوند هیدروژنی
۵	۳-۱- اهمیت و نمود پیوند هیدروژنی
۱۰	۴-۱- طبقه‌بندی پیوندهای هیدروژنی بر اساس انرژی پیوند هیدروژنی
۱۰	۱-۴-۱- پیوندهای هیدروژنی قوی
۱۱	۲-۴-۱- پیوندهای هیدروژنی متوسط
۱۲	۳-۴-۱- پیوندهای هیدروژنی ضعیف
۱۲	۵-۱- طبقه‌بندی دیگری از پیوند هیدروژنی
۱۲	۱-۵-۱- پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی
۱۳	۲-۵-۱- پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی
۱۳	۳-۵-۱- پیوندهای هیدروژنی کی لیتی
۱۳	۶-۱- پیوندهای هیدروژنی نامتعارف
۱۴	۷-۱- هندسه پیوندهای هیدروژنی در تعادل
۱۷	زوایای تعادلی $\theta$ و $\phi$ .
۱۹	فواصل تعادلی Q.
۲۱	فواصل تعادلی q.
۲۱	۸-۱- روش‌های مطالعه پیوند هیدروژنی
۲۱	۱-۸-۱- روش‌های ترمودینامیکی

- ۲۲ ۲-۸-۱- روش های تجربی مدرن
- ۲۳ ۱-۲-۸-۱- جذب یک موج الکترومغناطیس
- ۲۴ ۲-۲-۸-۱- طیف سنجی مایکروویو M.W
- ۲۵ ۳-۲-۸-۱- طیف سنجی  $^1\text{HNMR}$
- ۲۷ ۴-۲-۸-۱- طیف سنجی IR و ارتعاشات پیوند هیدروژنی
- ۲۷ ۱-۴-۲-۸-۱- نوارهای کششی
- ۲۸ ۲-۴-۲-۸-۱- شدت های انتگرال گیری شده
- ۲۹ ۳-۴-۲-۸-۱- مراکز نوار  $V_s$
- ۳۰ ۴-۴-۲-۸-۱- شیف های  $\Delta V$ ،  $V_s$  و آنتالپی های پیوندهای هیدروژنی
- ۳۱ ۵-۴-۲-۸-۱- شیف های  $\Delta V$ ،  $V_s$  و فواصل پیوند هیدروژنی
- ۳۳ ۶-۴-۲-۸-۱- عرض نوارهای  $V_s$
- ۳۵ ۷-۴-۲-۸-۱- دیگر نوارهای بین مونومری
- ۴۰ ۵-۲-۸-۱- طیف سنجی های ارتعاشی چند فوتونی: رامان و IR غیر خطی
- ۴۱ ۳-۸-۱- روش های پراش
- ۴۲ ۹-۱- توابع انرژی پتانسیل در پیوند هیدروژنی
- ۴۴ ۱۰-۱- جایگزینی ایزوتوپی H/D در پیوندهای هیدروژنی
- ۴۶ ۱۱-۱- اثرات ایزوتوپی بر اساس نوع چاه پتانسیل
- ۴۶ ۱-۱۱-۱- توابع پتانسیل دو کمینه ای و اثر ایزوتوپی مثبت
- ۴۶ ۲-۱۱-۱- توابع پتانسیل تک کمینه ای و اثر ایزوتوپی منفی
- ۴۷ ۱۲-۱- پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی
- ۴۷ ۱-۱۲-۱- اهمیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی
- ۴۸ ۲-۱۲-۱- ماهیت پیوند هیدروژنی درون مولکولی

- ۵۲ ۳-۱۲-۱- قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی
- ۵۳ ۱-۳-۱۲-۱- استفاده از پارامترهای ساختاری برای سنجش قدرت پیوند
- ۵۵ ۲-۳-۱۲-۱- استفاده از روش‌های طیف بینی برای سنجش قدرت پیوند
- ۶۰ ۳-۳-۱۲-۱- استفاده از پارامترهای ترمودینامیکی برای سنجش قدرت
- ۶۲ ۴-۳-۱۲-۱- استفاده از روش‌های نظری و محاسباتی برای سنجش قدرت
- ۶۴ مراجع فصل اول

## فصل دوم : محاسبات نظری

- ۷۰ ۱-۲- مقدمه
- ۷۲ ۲-۲- طبقه‌بندی روش‌های محاسباتی
- ۷۲ ۱-۲-۲- روش‌های مکانیک مولکولی
- ۷۴ ۲-۲-۲- روش‌های نیمه تجربی
- ۷۵ ۱-۲-۲-۲- پارامتری کردن
- ۷۷ ۲-۲-۲-۲- محدودیت‌ها و مزایای روش‌های نیمه تجربی
- ۷۹ ۳-۲-۲- روش‌های آغازین یا ab initio
- ۸۱ ۱-۳-۲-۲- روش هارتری - فاک
- ۸۳ ۲-۳-۲-۲- روش هارتری - فاک محدود شده و محدود نشده
- ۸۳ ۳-۳-۲-۲- معادلات ماتریسی روتان
- ۸۴ ۴-۳-۲-۲- گرادیان و مشتقات مرتبه دوم هارتری - فاک

۸۴	۳-۲- توابع پایه
۸۷	۴-۲- سری‌های پایه
۸۸	۱-۴-۲- سری‌های پایه کمینه
۸۹	۲-۴-۲- سری‌های پایه توسعه یافته
۹۰	۱-۲-۴-۲- سری‌های پایه چندتایی _ زتا
۹۰	۲-۲-۴-۲- سری‌های پایه قطبیده
۹۲	۳-۲-۴-۲- سری‌های پایه نفوذی
۹۳	۴-۲-۴-۲- سری‌های پایه ظرفیت - شکافته
۹۵	۵-۲-۴-۲- سری‌های پایه همبستگی سازگار یا CC
۹۶	۶-۲-۴-۲- سری‌های پایه دیگر
۹۶	۵-۲- همبستگی الکترونی
۹۷	۶-۲- نظریه تابعی چگالی
۱۰۰	۱-۶-۲- کاربردهای روش DFT
۱۰۰	۲-۶-۲- مزایای روش DFT
۱۰۰	۳-۶-۲- معایب روش DFT
۱۰۱	مراجع فصل دوم

## فصل سوم : b - دی کربونیل‌ها

۱۰۵	۱-۳- مقدمه
-----	------------

۱۰۶	۲-۳- تاریخچه بررسی $\beta$ - دی کربونیل ها
۱۰۷	۳-۳- تعادل تاتومری در $\beta$ - دی کربونیل ها
۱۰۹	۴-۳- طبقه بندی $\beta$ - دی کربونیل ها
۱۱۰	۵-۳- ساختار مولکولی $\beta$ - دی کربونیل ها
۱۱۲	۶-۳- پیوند هیدروژنی درون مولکولی در $\beta$ - دی کربونیل ها
۱۱۲	۷-۳- علامت $^1\text{H-NMR}$ برای $\beta$ - دی کربونیل ها
۱۱۴	۸-۳- انتقال پروتون در $\beta$ - دی کربونیل ها
۱۱۵	۹-۳- درصد انول در حالت تعادل
۱۱۵	۱-۹-۳- اثر حلال
۱۱۶	۲-۹-۳- درجه حرارت و آنتالپی و انتروپی انولی شدن
۱۱۸	۳-۹-۳- اثر استخلاف $\alpha$ در $\beta$ - دی کربونیل ها
۱۱۸	۴-۹-۳- اثر استخلاف $\beta$ در $\beta$ - دی کربونیل ها
۱۲۰	۵-۹-۳- دوتره کردن
۱۲۱	مراجع فصل سوم

### فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۱۲۵	۱-۴- مقدمه
۱۲۷	۲-۴- هدف و خلاصه کار

۱۲۸	۳-۴-۳- مراحل آزمایشگاهی و تجربی
۱۲۸	۳-۴-۱- تهیه نمونه‌ها
۱۲۸	۳-۴-۲- تهیه نمونه‌های دوتره شده
۱۲۸	۳-۴-۳- دستگاه‌های مورد نیاز
۱۲۹	۴-۴- روش محاسبات ، تکنیک‌ها و نرم افزارها
۱۳۰	۴-۵- تجزیه و تحلیل نتایج
۱۳۰	۴-۵-۱- ارتو متوکسی فنیل تیو استیل استون
۱۳۱	۴-۵-۱-۱- بررسی محاسبات نظری ترکیب OTPAA(I)
۱۳۱	• بررسی پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی
۱۳۵	۴-۵-۱-۲- تفسیر طیف ارتعاشی تجربی OTPAA(I)
۱۳۶	• شیوه‌های کششی CH
۱۳۶	• ناحیه کششی OH
۱۳۹	• ناحیه ۱۶۰۰ تا $1000\text{ cm}^{-1}$
۱۴۲	• ناحیه زیر $1000\text{ cm}^{-1}$
۱۴۴	۴-۵-۱-۳- بررسی محاسبات نظری ترکیب OTPPA(II)
۱۴۴	• بررسی پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی
۱۴۸	۴-۵-۱-۴- تفسیر طیف ارتعاشی تجربی OTPAA(II)
۱۵۰	• شیوه‌های کششی CH
۱۵۰	• ناحیه کششی OH

- ۱۵۰ • ناحیه ۱۶۰۰ تا  $1000\text{ cm}^{-1}$
- ۱۵۱ • ناحیه زیر  $1000\text{ cm}^{-1}$
- ۱۵۵ ۴-۵-۲- ترکیب متا متوکسی فنیل تیو استیل استون
- ۱۵۵ ۴-۵-۲-۱- بررسی محاسبات نظری ترکیب MTPAA(I)
- ۱۵۵ • بررسی پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی
- ۱۵۸ ۴-۵-۲-۲- تفسیر طیف ارتعاشی تئوری MTPAA(I)
- ۱۵۸ • شیوه‌های کششی CH
- ۱۶۰ • ناحیه کششی OH
- ۱۶۱ • ناحیه ۱۶۰۰ تا  $1000\text{ cm}^{-1}$
- ۱۶۱ • ناحیه زیر  $1000\text{ cm}^{-1}$
- ۱۶۳ ۴-۵-۲-۳- بررسی محاسبات نظری ترکیب MTPPA(II)
- ۱۶۳ • بررسی پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی
- ۱۶۶ ۴-۵-۲-۴- تفسیر طیف ارتعاشی تئوری MTPAA(II)
- ۱۶۶ • شیوه‌های کششی CH
- ۱۶۶ • ناحیه کششی OH
- ۱۶۶ • ناحیه ۱۶۰۰ تا  $1000\text{ cm}^{-1}$
- ۱۷۱ • ناحیه زیر  $1000\text{ cm}^{-1}$
- ۱۷۲ ۴-۵-۳- ترکیب پارا متوکسی فنیل تیو استیل استون
- ۱۷۲ ۴-۵-۳-۱- بررسی محاسبات نظری ترکیب PTPAA
- ۱۷۲ • بررسی پارامترهای مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی



۱۷۵	۲-۳-۵-۴- تفسیر طیف ارتعاشی تجربی PTPAA
۱۷۶	• شیوه‌های کششی CH
۱۷۹	• ناحیه کششی OH
۱۷۹	• ناحیه ۱۶۰۰ تا $1000\text{ cm}^{-1}$
۱۸۲	• ناحیه زیر $1000\text{ cm}^{-1}$
۱۸۳	مراجع فصل چهارم

فصل اول

- شکل ۱-۱: مدل گلوله ولوله دایمر آب مایع ۶
- شکل ۲-۱: پیوند هیدروژنی در ساختارهای سه بعدی پروتئینی ۸
- شکل ۳-۱: پیوند هیدروژنی در مولکول DNA ۹
- شکل ۴-۱: مثال‌هایی از پیوند های هیدروژنی ضعیف، متوسط و قوی ۱۱
- شکل ۵-۱: تعریف مختصات بین مونومری پیوند هیدروژنی C-O-H...Y- ۱۷
- شکل ۶-۱: طیف جذبی در محدوده mid-IR بخار استیک اسید.. ۲۸
- شکل ۷-۱: همبستگی های نوآک بین مراکز نوارهای  $\nu_s$  و فواصل تعادلی..... ۳۲
- شکل ۸-۱: برآورد شماتیک نوارهای  $\nu_s$  یک گروه O-H ۳۴
- شکل ۹-۱: طیف IR سلولز  $I\alpha$  در دمای اتاق ۳۷
- شکل ۱۰-۱: ساختار سلولز  $I\alpha$  ۳۸
- شکل ۱۱-۱: طیف IR پروتئین BSA دوتره در دمای اتاق ۴۰
- شکل ۱۲-۱: منحنی انرژی های پتانسیل A-H...B ۴۳
- شکل ۱۳-۱: انواع توابع انرژی پتانسیل ۴۴
- شکل ۱۴-۱: پیوند هیدروژنی یاری شده توسط رزونانس در  $\beta$ -دی کتون‌ها ۴۹
- شکل ۱۵-۱: پارامترهای جیلی برای پیوند هیدروژنی یاری شده توسط رزونانس ۵۰
- شکل ۱۶-۱: ارتباط صورتبندی سیس-انول و ترانس-انول ۶۳

فصل دوم

- شکل ۱-۲: یک 1s-STO مدل شده با ترکیب خطی سه STO-3G) GTO ۸۷
- شکل ۲-۲: اضافه شدن یک اربیتال اتمی d به یک اربیتال p برای قطبیده کردن آن ۹۱

## فصل سوم

- ۱۰۸ شکل ۳-۱: سه شکل تاتومری ۲ و ۴-پنتا دی ان
- ۱۰۹ شکل ۳-۲: فرم کتوننی  $\beta$ -دی کربونیل
- ۱۱۰ شکل ۳-۳: ساختار کانفورمرهای مختلف انولی و کتوننی در  $\beta$ -دی کربونیلها

## فصل چهارم

- ۱۲۵ شکل ۴-۱: تعادل تاتومری انول - کتو در بتا دی کتونها
- ۱۳۱ شکل ۴-۲: ساختارهای ممکن و نحوه شماره گذاری ارتو متوکسی فنیل تیو....
- ۱۳۱ شکل ۴-۳: حلقه کی لیتی که پیوندهای درگیر در پیوند هیدروژنی را نشان می دهد
- ۱۴۳ شکل ۴-۴: طیف زیر قرمز ارتو متوکسی فنیل تیو استیل استون در  $CCl_4$  و ...
- ۱۴۳ شکل ۴-۵: طیف رامان دوتره ارتو متوکسی فنیل تیو ...
- ۱۴۴ شکل ۴-۶: طیف رامان ارتو متوکسی فنیل تیو استیل استون
- ۱۵۵ شکل ۴-۷: ساختارهای ممکن و نحوه شماره گذاری متا متوکسی فنیل ....
- ۱۷۲ شکل ۴-۸: ساختار و نحوه شماره گذاری ترکیب پارا متوکسی فنیل تیو ....
- ۱۷۹ شکل ۴-۹: طیف IR در  $CCl_4$  ، PTPAA ...
- ۱۷۸ شکل ۴-۱۰: طیف IR جامد PTPAA
- ۱۷۹ شکل ۴-۱۱: طیف رامان PTPAA

فصل اول

- جدول ۱-۱: آنتالپی ها  $\Delta H$  و فواصل تعادلی  $Q_0$  تعدادی از پیوند های هیدروژنی ۲۰
- جدول ۲-۱: آنتالپی های تشکیل  $\Delta H$  و فواصل تعادلی  $Q_0$  تعدادی از.. ۲۰
- جدول ۳-۱: اعداد موج متوسط  $\nu$  مراکز نوارهای خمشی و کششی مختلف.... ۳۹
- جدول ۴-۱: ارتباط جابجایی فرکانس X-H  $\nu$  با قدرت پیوند هیدروژنی ۵۶

فصل سوم

- جدول ۱-۳: جابجایی شیمیایی پروتون سیس انول  $\delta(OHO)$ ... ۱۱۳
- جدول ۲-۳: تغییرات درصد انولی در حالت تعادل با حلال و ... ۱۱۶
- جدول ۳-۳: اثر درجه حرارت بر روی تعادل انول-کتو برای AA و  $D_2AA$  ۱۱۷
- جدول ۴-۳: آنتالپی و انتروپی انولی شدن بعضی از بتا دی کتون ها ۱۱۷
- جدول ۵-۳: اثر استخلاف  $\alpha$  بر روی درصد تاتومر در ترکیب استیل استون ۱۱۸
- جدول ۶-۳: اثر استخلاف  $\beta$  بر روی تاتومر انول در " $R'COCH_2COR$ " ۱۱۹

فصل چهارم

- جدول ۱-۴: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای TPAAs(I) و OTPAA(I) ۱۳۳
- جدول ۲-۴: برخی از پارامترهای تئوری مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی ۱۳۴
- جدول ۳-۴: فرکانس های ترکیب OTPAA(I) ۱۳۷
- جدول ۴-۴: فرکانس های ترکیب دوتره OTPAA(I) ۱۴۰
- جدول ۵-۴: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای TPAAs(II) و OTPAA(II) ۱۴۵

- جدول ۴-۶: برخی از پارامترهای تئوری مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی OTPAA(II) ۱۴۷
- جدول ۴-۷: فرکانس‌های ترکیب OTPAA(II) ۱۴۸
- جدول ۴-۸: فرکانس‌های ترکیب دوتره OTPAA(II) ۱۵۳
- جدول ۴-۹: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای TPAAs و MTPAA(I) ۱۵۶
- جدول ۴-۱۰: برخی از پارامترهای تئوری مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی ۱۵۷
- جدول ۴-۱۱: فرکانس‌های ترکیب MTPAA(I) ۱۵۹
- جدول ۴-۱۲: فرکانس‌های ترکیب دوتره MTPAA(I) ۱۶۲
- جدول ۴-۱۳: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای TPAAs و MTPAA(II) ۱۶۴
- جدول ۴-۱۴: برخی از پارامترهای تئوری مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی ۱۶۵
- جدول ۴-۱۵: فرکانس‌های ترکیب MTPAA(II) ۱۶۷
- جدول ۴-۱۶: فرکانس‌های ترکیب دوتره MTPAA(II) ۱۶۹
- جدول ۴-۱۷: پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای TPAAs و PTPAA ۱۷۳
- جدول ۴-۱۸: برخی از پارامترهای تئوری مرتبط با قدرت پیوند هیدروژنی ۱۷۵
- جدول ۴-۱۹: فرکانس‌های ترکیب PTPAA ۱۷۶
- جدول ۴-۲۰: فرکانس‌های ترکیب دوتره PTPAA ۱۸۰

# فصل اول

## پیوندهای هیدروژنی

## ۱-۱- مقدمه

پیوند شیمیایی عبارتی است که برای شرح اتصال بین اتم‌های متصل به یکدیگر برای تشکیل مولکول‌ها یا کریستال‌ها استفاده می‌شود. پیوندهای شیمیایی نتیجه برهم‌کنش‌های الکترومغناطیسی هستند که می‌توانند دارای طبیعت الکترواستاتیکی یا الکترودینامیکی و یا ترکیبی از این دو باشند. نیروهای پیوند الکترواستاتیک از جاذبه کولمبی یا دافعه الکترواستاتیک حاصل می‌شوند در حالیکه نیروهای پیوند الکترودینامیک نتیجه اشتراک الکترون‌ها است و توسط تئوری‌های مکانیک کوانتومی پیوند ظرفیتی و اربیتال مولکولی شرح داده می‌شوند. پیوندهای شیمیایی به پنج طبقه مختلف تقسیم بندی می‌شوند: یونی، کووالانسی، کنوردینانسی - کووالانسی، فلزی و هیدروژنی. پیوندهای واقعی ممکن است دارای خصوصیتی باشند که به طور جداگانه نتوان آنها را طبقه‌بندی کرد، لذا یک پیوند معین می‌تواند با بیش از یکی از این عبارتها توصیف شود.

در شیمی، پیوند هیدروژنی نوعی از نیروی جاذبه بین مولکولی است که بین اتم هیدروژن روی یک مولکول و یک اتم الکترونگاتیو مثل نیتروژن، اکسیژن یا فلوئور روی دیگری یا همان مولکول وجود دارد. پیوند هیدروژنی معمولی اگرچه از اکثر نیروهای بین مولکولی قوی‌تر است ولی خیلی ضعیف‌تر از پیوند کووالانسی و یونی است. در ماکرومولکول‌هایی مثل پروتئین‌ها و نوکلئیک اسیدها، پیوندهای هیدروژنی بین دو بخش از مولکول یکسان تشکیل می‌شوند و در ابقای فعالیت بیولوژیکی مولکول مهم هستند.

## ۱-۲- تاریخچه و تعریف پیوند هیدروژنی

مفهوم پیوند هیدروژنی به کندی در طول قرن بیستم پدیدار شد. به دنبال لیپرت<sup>۱</sup> و جفری<sup>۲</sup> کسانی که شرح‌های تاریخی دقیق را نوشته‌اند، به نظر می‌رسد ورنر<sup>۳</sup> اولین کسی باشد که برهم‌کنشی را شرح می‌دهد که اکنون آن را پیوند هیدروژنی می‌نامیم. در سال ۱۹۰۲، او پیشنهاد کرد که آمونیوم هیدرات  $\text{NH}_4\text{OH}$  بهتر است که به صورت  $\text{H-O-H}\dots\text{NH}_3$  نوشته شود. او این برهم‌کنش را

---

1. lippert

2. Jeffery

3. Werner

Nebenralen zbin dung، یک پیوند تقریباً کووالانس نامید. بعداً در سال ۱۹۱۰، هانتز<sup>۴</sup> حضور چنین پیوندی را در استواستیک استر توصیف کرد. در حالیکه در ۱۹۱۲، وینمیل<sup>۵</sup> و مور<sup>۶</sup> یک اتحاد ضعیف را برای آمینها در آب شرح دادند و در ۱۹۱۴ فیر<sup>۷</sup> ساختار دیمرهاي استیک اسید را در فاز استیک اسید کشف کرد. این ساختارهای حلقه‌ای توسط دیمرهاي کربوکسیلیک اسید تشکیل دهنده مدلهای عالی پیوند هیدروژنی ایجاد می‌شوند.

در ۱۹۲۰، لاتیمر<sup>۸</sup> و رودبوش<sup>۹</sup> دو دانشجوی لوئیس<sup>۱۰</sup> فرض کردند که اگر یک اتم هیدروژن بین دو هشتایی الکترونی قرار بگیرد پیوند ضعیفی ظاهر می‌شود. این یکی از اولین نقص‌ها و شکست‌های جدی قاعده مقدس هشتایی بود. در طول 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 سالهای بعد از ۱۹۳۰ توسعه پیدا کرد و «طبیعت پیوند شیمیایی» پائولینگ<sup>۱۱</sup> کتابی بود که پیوند هیدروژنی را به شیمی‌دانها معرفی کرد. این کتاب با مقاله‌های متعددی توسط پائولینگ روی F-H..F، یخ و آب دنبال شد. در این ضمن قبل از ۱۹۳۶، طیف سنجی IR به عنوان روش بسیار موثر برای شناسایی و مشاهده پیوندهای هیدروژنی ظاهر شد. این روش حالا دقیق‌ترین و حساس‌ترین ابزار مشاهده پیوندهای هیدروژنی است. دانش پیوند هیدروژنی در سالهای بعد از ۱۹۵۰ پیشرفت کرد، وقتی که اشعه X و کمی بعدتر تفرق نوترون خاصیتی را تصدیق کردند که حالا به عنوان پیوند هیدروژنی می‌شناسیم. این پیوندها جهت‌دار هستند و بنابراین در ایجاد ساختارهای مولکولی منظم در شیمی و بیولوژی قطعاً وجود دارند.

پائولینگ برای ساختار پروتئین‌ها و واتسون<sup>۱۲</sup> و کریک<sup>۱۳</sup> برای DNA برنده جایزه نوبل بودند، دو کشفی که مبدأ توسعه انفجاری بیوشیمی بوده‌اند. در دهه ۱۹۷۰ دانشمندان متوجه شدند که

- 
4. Hantzsch
  5. Winmill
  6. Moor
  7. Pfeiffer
  8. Latimer
  9. Rudebush
  10. G.N.Lewis
  11. Paulling
  12. Watson



خصوصیات دینامیکی پیوندهای هیدروژنی مهم تر هستند. بالاخره تا قبل از دهه ۱۹۹۰ که حضور پیوندهای هیدروژنی با حضور مولکولهای آب در همه جا و نقش اساسی آن در واکنشهای زنده در سطح مولکولی در محیط اطرافمان پیش بینی شد.

یک پیوند هیدروژنی از یک پیوند شیمیایی معمولی ضعیف تر است و می تواند در هر سه حالت جامد، مایع یا گاز مشاهده شود. معمولاً از نماد  $X-H...Y$  برای نمایش این پیوند استفاده می گردد که  $X$  و  $Y$  عموماً اتم هایی الکترونگاتیوتر از هیدروژن هستند (مثل  $F, Cl, O, S$  و  $N$ ). گروه  $X-H$  به عنوان پذیرنده الکترون یا دهنده پیوند هیدروژنی و  $Y$  به عنوان دهنده الکترون یا پذیرنده پیوند هیدروژنی عمل می کنند.

اتم الکترونگاتیو  $X$  با جذب الکترون از ابر الکترونی اتم هیدروژن باعث القا بار جزئی مثبت روی اتم هیدروژن می گردد که در نتیجه باعث جذب جفت الکترون آزاد اتم  $Y$  می شود. به همین دلیل است که قاعدتاً گفته می شود پیوند هیدروژنی در نتیجه نیروهای جاذبه بین بارهای الکتریکی جزئی با بار مخالف هم ایجاد می گردد. در واقع اینکه پیوندهای هیدروژنی ضعیف بیشتر خصلت الکترواستاتیکی دارند صحیح است، اما برای پیوندهای هیدروژنی قوی که اثرات عدم استقرار الکترونی و نیروهای پراکندگی نقش بسیار مهمی را به عهده دارند، این مطلب دیگر صحیح نیست. اخیراً کمیته بین المللی شیمی محض و کاربردی، آیوپاک<sup>۱۴</sup> 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 می گردد. این ارتباط در بهترین توصیف یک نوع برهم کنش الکترواستاتیک است که کوچک بودن اندازه اتم هیدروژن آن را تقویت می کند، زیرا اجازه می دهد دو بار الکتریکی با قطبیت مخالف به هم نزدیک تر شوند. هر دو اتم الکترونگاتیو معمولاً (اما نه لزوماً) از ردیف دوم جدول تناوبی هستند، یعنی نیتروژن، اکسیژن یا فلور. پیوند هیدروژنی ممکن است بین مولکولی یا درون مولکولی باشد. صرف نظر از چند استثنا که معمولاً شامل اتم فلور هستند، بقیه موارد دارای انرژی کمتر از ۲۰ تا ۲۵ کیلوژول بر مول (۵ تا ۶ کیلوکالری بر مول) هستند.

---

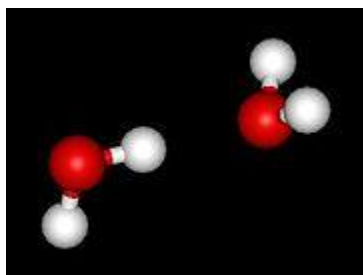
13. crick

14. International Union of pure and Applied Chemistry (IUPAC)

با وجود اینکه این تعریف در سال ۱۹۹۷ ارائه شده، اما جامع و فراگیر نیست. این تعریف پیوندهای هیدروژنی جدیدی مثل پیوند T شکل در دیمر یا دوپار استیلن را نادیده می‌گیرد. در ماه سپتامبر ۲۰۰۵ کارورزگاهی<sup>۱۵</sup> توسط کمیته آیوپاک در شهر پیزا در کشور ایتالیا برگزار گردید که در آنجا به محدودیت این تعریف توجه زیادی شد. ممکن است در آینده‌ای نزدیک تعریف اصلاح شده جدیدی منتشر گردد.

### ۳-۱- اهمیت و نمود پیوند هیدروژنی

بیش از ۸۵ سال از زمانی که مفهوم پیوند هیدروژنی در سالهای حدود ۱۹۲۰ شناخته شد، می‌گذرد (۱۲-۷۱۰). در طی این سالها کتاب و مقالات بسیاری در مورد اهمیت این نوع پیوندها در تمام شاخه‌های شیمی و بیوشیمی نوشته شده است. بدون شک دلیل نگارش تعداد زیاد این کتابها، نقش اساسی و تأثیرگذار این نوع پیوندها در تعادلات تاتومری، ساختار مولکولهای بزرگ و پیچیده، واکنش‌های شیمیایی، فرایندهای حیاتی و تشکیل مولکولها و ... می‌باشد (۲۴-۱۴، ۲). موجودترین و شاید ساده‌ترین مثال از پیوند هیدروژنی در بین مولکولهای آب یافت می‌شود. در یک مولکول آب، دو اتم H و یک اتم O وجود دارد. هر دو مولکول آب می‌توانند یک پیوند هیدروژنی تشکیل دهند که در صورتی که تنها دو مولکول آب حضور داشته باشند تشکیل دیمر آب را می‌دهند و اغلب به عنوان یک سیستم مدل استفاده می‌شود. وقتی که مولکولهای بیشتری حضور داشته باشند، مثل مورد آب مایع، پیوندهای بیشتری امکان تشکیل دارند، چون اکسیژن یک مولکول آب دو جفت الکترون تنها دارد که هر کدام می‌توانند یک پیوند هیدروژنی با هیدروژن-های دو مولکول دیگر آب تشکیل دهند، این روند تکرار می‌شود به طوری که هر مولکول آب در پیوند هیدروژنی با چهار مولکول آب دیگر باشد. همانطور که در شکل ملاحظه می‌شود (دو تا از طریق الکترونهای جفت نشده و دو تا از طریق دو اتم هیدروژن).



شکل ۱-۱: مدل گلوله ولوله دایمر آب مایع

نقطه جوش بالای آب مایع به خاطر تعداد زیاد پیوندهای هیدروژنی هر مولکول است نه به خاطر قدرت زیاد این پیوندها. مولکول آب نقطه جوش خیلی بالا، نقطه ذوب و ویسکوزیته قابل مقایسه با مواد مشابهی که پیوند هیدروژنی ندارند، داراست. دلیل این ویژگی‌ها و رفتارها ناتوانی یا سختی شکستن این پیوندهاست. آب به خاطر داشتن دو جفت الکترون تنها روی اکسیژن و دو اتم هیدروژن بی نظیر است، به این معنی که تعداد کل پیوندهای یک مولکول آب به چهار می‌رسد، در حالیکه مثلاً هیدروژن فلورید - که سه جفت تنها روی اتم F و یک اتم H دارد - می‌تواند دو پیوند هیدروژنی بدهد.



تعداد دقیق پیوندهای هیدروژنی در یک مولکول توسط یک سری عوامل تعیین می‌شود، این تعداد با زمان نوسان می‌کند و به دما بستگی دارد. از شبیه سازی آب مایع در  $25^{\circ}\text{C}$  تخمین زده می‌شود که هر مولکول آب به طور متوسط در  $3.95$  پیوند هیدروژنی مشارکت دارد، در  $100^{\circ}\text{C}$  این تعداد به  $3.24$  کاهش پیدا می‌کند، به خاطر اینکه حرکت‌های مولکولی افزایش و دانسیته مولکولی کاهش پیدا می‌کند، در حالیکه تعداد متوسط پیوندهای هیدروژنی تا  $3.69$  افزایش می‌یابد. یک مطالعه جدیدتر تعداد کمتری پیوند هیدروژنی را یافته است،  $2.357$  در  $25^{\circ}\text{C}$  (۲۶). این تفاوت‌ها ممکن است به خاطر استفاده از روش‌های متفاوت برای تعریف و شمارش پیوند هیدروژنی باشد. وقتی که قدرت پیوندها مشابهند، ممکن است اتم‌های دو مولکول آب که با هم برهم‌کنش دارند در دو یون پلی اتمی با بارهای مخالف شریک شوند به ویژه یون هیدروکسید ( $\text{OH}^-$ ) و هیدرونیوم ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).



ارتباط خصوصیات ترمودینامیکی و ساختاری پیوندهای هیدروژنی ضعیف یعنی جهت دار بودن آنها با آنتالپی‌های حدود ۵-۱۰ KT در دمای اتاق با هم ترکیب شده‌اند تا ایجاد ساختارهای مولکولی معینی را مجاز بسازند. چنین ساختارهایی در سازماندهی ماکرومولکول‌ها به ویژه بیومولکول‌هایی که حضور یا عدم حضور چنین سازمان‌های مولکولی می‌تواند به طور کامل خصوصیات آنها را تغییر بدهد، اهمیت دارند، برای مثال یک پروتئین زنده به یک پلی پپتید زنده بی اثر تبدیل شود.

برهم‌کنش‌های اولیه که ساختار یک مولکول یا ماکرو مولکول را تعریف می‌کنند، قوی‌ترین برهم‌کنش در مولکول‌ها، یعنی کووالانس هستند. پیوندهای هیدروژنی در ساختارهای آنها فقط در درجات آزادی کمی که ممکن است بعد از برهم‌کنش‌های کووالانس برقرار شوند مداخله می‌کند. در مولکول‌ها، اکثر این درجات آزادی بوسیله پیوندهای کووالانسی به جا می‌ماند که از چرخش آزاد حول پیوندهایی مثل C-C یا پیوندهای  $\sigma$  دیگر که بخشی از یک ساختار حلقه‌ای نیستند، ایجاد می‌شوند. آنها به ماکرومولکول‌ها اجازه می‌دهند تا درون گستره‌ای از کانفورماسیون‌های مختلف با انرژی الکترونی مشابه حرکت کنند. درون این فضا، امکان برقراری پیوند هیدروژنی، تشکیل تعدادی از کانفورماسیون‌ها را مطلوب می‌سازد که بعداً از کانفورماسیون‌های بدون پیوند هیدروژنی پایدارتر می‌شوند. این کانفورماسیون‌های ویژه دارای پیوند هیدروژنی، «ساختار ثانویه» این ماکرومولکول‌ها را تعریف می‌کنند، اتفاقی که در سلولز و پروتئین می‌افتد. امکان دیگر، برقراری تعداد بسیار زیادی پیوند هیدروژنی بین مولکولی در کانفورماسیون ویژه‌ای از ماکرومولکول DNA است. سه مثال، سلولز، پروتئین و DNA، نقش ساختارهای درشت مولکول بیولوژیکی دارای پیوند هیدروژنی را روشن می‌سازند (۲۶ و ۲۷).

در سلولز، شبکه پیوند هیدروژنی چنان گسترشی دارد که سلولز یکی از پایدارترین و مقاوم‌ترین مولکول‌ها در بیوشیمی به شمار می‌رود. سلولز در واقع یک کریستال است، این کریستال بسیار انعطاف پذیرتر از کریستال‌های معدنی معمولی است. پروتئین‌ها و DNA مثال‌های معمولی از بیوماکرومولکول‌های پایداری هستند که انعطاف پذیری و احتمال تغییر شکل ناشی از پیوندهای هیدروژنی در این بیوماکرومولکول‌ها از اهمیت اساسی برخوردار است.