

سورة التين

١٠٤٤٨

۸۷/۱/۱۰۴۸۷۱
۸۷/۱۱/۲۱

دانشگاه الزهراء

دانشکده علوم

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی فیزیک

عنوان :

بررسی اثر استخلاف در قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در

۴- متیل آمینو-۳- پنتن-۲- اون

اساتیدراهنما :

- خانم دکتر منصوره زاهدی

آقای دکتر سید فرامرز طیاری

۱۳۸۷ / ۹ / ۲۱

استاد مشاور:

آقای دکتر محمد رضا جلیلیان

کتابخانه دانشگاه الزهراء
مکتب مطبوعه

دانشجو:

پریسا عمرانی خواه

۱۰۴۱۸

شهریور ۱۳۸۷

خدایا حمد و سپاس مخصوص تو است و همه علمها از آن تو

ای چراغ فروزان معرفت و ای سرچشمه همه علوم تو را سپاس .

تو را سپاس از این که به من فرصتی دادی و مرا لایق آن دانستی تا ذره ای از

علم بیگرانانت را جستجو کنم و بیاموزم و در آن ذره از علم تصویری از

بزرگی و کرامت تو را ببینم و بار دیگر به خاطر بیاورم که در برابر عظمت

کبریایی تو هیچم و همه چیز از تو است .

رساله علمی حاضر را به همسر دلسوزم که در تمام مراحل مرایاری نمودند، پدر و مادر

فداکارم که با گذشت و صبوری لحظه ای مرا تنها نگذاشتند و دختر عزیزم که همواره

انگیزه همه تلاش های من بوده تقدیم می نمایم .

از سرکار خانم دکتر منصوره زاهدی که مسئولیت سنگین راهنمایی این رساله را بر

عهده داشتند و در مراحل مختلف از راهنمایی های بیدریغ ایشان بهره مند بوده ام صمیمانه

سپاس گزارم .

چکیده:

ساختار مولکولی ، پیوند هیدروژنی (درن) مولکولی و فرکانسهای ارتعاشی ۴- متیل - آمینو -۳- پنتن -۲- اون بوسیله محاسبات تئوری DFT مورد بررسی قرار گرفت .

چندین استخلاف مشتق شده ۴- متیل آمینو -۳- پنتن -۲- اون به طور تئوری به منظور مطالعه پدیده مزدوج شدن و اثرات فضائی روی ساختار مولکولی و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی مورد بررسی قرار گرفت .

ساختار هندسی مولکولی و پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۴- متیل آمینو -۳- پنتن -۲- اون و به وسیله محاسبات ab initio در سطح محاسباتی B3LYP/6-311++G** انجام شد .

طیف IR و رامان ۴- متیل آمینو -۳- پنتن -۲- اون و مشتقاتش به کمک محاسبات ab initio در سطح محاسباتی DFT با توجه به رفتار طیفی آن بر اساس دوتره شدن پروتون انامین تجزیه و تحلیل شده است.

جابجایی شیمیایی هیدروژن برای ۴- متیل آمینو -۳- پنتن -۲- اون و مشتقاتش در سطح محاسباتی B3LYP6++G** متصل به گروه آمین MAPO و مشتقاتش در سطح پایه B3LYP6++G** به کمک روش GIAO محاسبه شد .

اختلاف جابجایی شیمیایی پروتون انامین در MAPO و مشتقاتش در یک توافق عالی با نتایج طیف ارتعاشی می باشند .

مشتقات ۴- متیل آمینو -۳- پنتن -۲- اون که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند، شامل تر کیبات زیر می باشند:

- 1)NO₂MAPO, 2)4TFMAPO, 3)1TFMAPO, 4)5TFMAPO, 5)MEMAPO
- 6)CIMAPO

نتایج حاصل با مولکول ۴- متیل آمینو -۳- پنتن -۲- اون مقایسه شد و بر اساس اطلاعات به دست آمده (ژئومتری، طیف ارتعاشی و جابه جایی شیمیایی) قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی این ترکیبات شامل ترتیب زیر می باشد:

4TFMAPO> NO2MAPO> CIMAPO> MAPO> MEMAPO
>1TFMAPO> 5TFMAPO

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات پیوند هیدروژنی و روشهای بررسی آن

۱	۱- مقدمه
۲	۱-۱ تاریخچه پیوند هیدروژنی
۴	۲-۱ پیوند هیدروژنی
۵	۳-۱ انواع پیوند هیدروژنی
۶	۱-۳-۱ پیوند هیدروژنی قوی
۷	۲-۳-۱ پیوند هیدروژنی متوسط
۸	۳-۳-۱ پیوند هیدروژنی ضعیف
۸	۴-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی و برون مولکولی و کیلیتی
۹	۱-۴-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی
۱۰	۲-۴-۱ پیوند هیدروژنی بین مولکولی
۱۱	۳-۴-۱ پیوند هیدروژنی کیلیتی
۱۱	۵-۱ ساختار پیوند هیدروژنی
۱۳	۶-۱ طبیعت الکترونی پیوند هیدروژنی
۱۵	۷-۱ مطالعات دانسیته بار
۱۶	۸-۱ رزنانس اشتراکی در پیوند هیدروژنی
۱۸	۱-۸-۱ پیوند تقویت شده توسط رزنانس R AHB
۲۰	۹-۱ توابع پتانسیل پیوند هیدروژنی
۲۱	۱۰-۱ انواع توابع پتانسیل
۲۱	۱-۱۰-۱ توابع تک کمینه ای نامتقارن
۲۱	۲-۱۰-۱ تابع پتانسیل دو کمینه ای نامتقارن
۲۱	۳-۱۰-۱ تابع پتانسیل دو کمینه ای متقارن
۲۲	۴-۱۰-۱ تک کمینه ای متقارن
۲۴	۱۱-۱ نوع و منشاء تغییرات طیف IR در سیستمهای پیوند هیدروژنی
۲۴	۱-۱۱-۱ ارتعاش کششی متقارن
۲۴	۲-۱۱-۱ ارتعاش کششی نامتقارن
۲۵	۳-۱۱-۱ ارتعاش خمشی درون صفحه δ AH
۲۶	۴-۱۱-۱ ارتعاش خمشی برون صفحه γ AH
۲۶	۱۲-۱ اثرات ایزوتوپی
۲۷	۱-۱۲-۱ اثر ایزوتوپی در توابع پتانسیل دو کمینه ای
۲۸	۲-۱۲-۱ اثر ایزوتوپی در توابع پتانسیل تک کمینه ای
۲۸	۱۳-۱ روش های مطالعه پیوند هیدروژنی
۲۸	۱-۱۳-۱ روش اندازه گیری ترموشیمی
۲۹	۲-۱۳-۱ طیف سنجی ارتعاشی
۳۳	۳-۱۳-۱ طیف سنجی H-NMR

۳۴	۱-۱۳-۴ اسپکتروسکوپی چرخشی ریز موج فاز گازی
۳۵	۱-۱۳-۵ روشهای پراش نوترون واسعه ایکس
۳۶	۱-۱۳-۶ طیف سنجی جذب الکترون
۳۶	۱-۱۳-۷ محاسبات کوانتومی

فصل دوم : روش های محاسبات کوانتومی

۳۹	روش های تقریبی حل معادله شرودینگر
۳۹	۱-۲ روش وردشی (تغییر)
۴۰	۲-۲ نظریه اختلال
۴۲	۳-۲ روش هارتری - فاک
۴۱	۲-۳-۱ روش میدان خودسازگار هارتری- فوک
۴۴	۲-۳-۲ همبستگی الکترونی
۴۴	۲-۴ روشهای وری هارتری-فاک
۴۵	۲-۴-۱ نظریه اختلال مولر- پلست
۴۶	۲-۴-۲ تشریح نظریه اختلال مولر پلست
۵۰	۲-۵ نظریه تابعی چگالی (DFT)
۵۵	۲-۶-۱ توابع پایه
۵۵	۲-۶-۱ اوربیتال های نوع-اسلیتر
۵۵	۲-۶-۲ توابع نوعی گاوسی
۵۶	۲-۶-۳ مزیت تابع گاوسی
۵۶	۲-۶-۴ ضعف اصلی تابع گاوسی
۵۶	۲-۶-۵ مجموعه پایه
۵۸	۲-۶-۵-۱ منابع مجموعه پایه
۵۸	۲-۶-۶ مجموعه پایه قطبیده
۵۹	۲-۶-۷ توابع پخشیده
۶۰	۲-۷ تواناییهای تکنیکی نرم افزار گاوسی ۹۸
۶۰	۲-۷-۱ محاسبات انرژی
۶۰	۲-۷-۲ گرادینتها و بهینه سازی ساختارها
۶۱	۲-۷-۳ فرکانسها و مشتقات دوم
۶۲	مراجع فصل اول و دوم

فصل سوم : β آمینو- کربونیل های غیر اشباعی α و β

۶۹	مقدمه
۷۰	۳-۱ مکانیسم تشکیل β -آمینو- کربونیل های غیر اشباعی α و β
۷۲	۳-۲ ایزومرهای فضائی β -آمینو کربونیل ها
۷۳	۳-۳ طیف سنجی ترکیبات بتا-کتوآمین ها
۷۳	۳-۳-۱ مادون قرمز
۷۵	۳-۳-۲ شواهد ارائه شده مبنی بر وجود تاتومرکتوآمین

- ۳-۳-۳ بررسی تاتومری ۴-آمینو-۳-پنتن-۲-ان ۷۶
- ۳-۴ رزناس مغناطیسی هسته ۸۰
- ۳-۵ اثر استخلاف بر روی پیوند هیدروژنی درون مولکولی کتوآمینها ۸۲
- فصل چهارم : تحلیل و تفسیر نتایج محاسبات**
- ۴-۱ بررسی های انجام شده بر روی مولکول ۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون در گذشته ۸۴
- ۴-۲ کلیاتی درباره روش های به کار رفته در این پروژه ۸۵
- ۴-۲-۱ طیف سنجی IR ۸۵
- ۴-۲-۱-۱ نواحی مهم ارتعاشی در این رساله ۸۶
- ۴-۳ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی در مولکول ۸۷
- ۴-۴ متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون (MAPO) و مقایسه آن با مولکول APO ۸۷
- ۴-۳-۱ بررسی ساختار مولکولی MAPO ۸۷
- ۴-۳-۲ بررسی HNMR مولکول MAPO ۹۰
- ۴-۳-۳ بررسی طیف ارتعاشی MAPO در نواحی مختلف فرکانسی ۹۱
- ۴-۴-۳-۴-۳ نیترو-۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون (NO₂MAPO) ۹۵
- ۴-۴-۱ ساختار مولکولی ۹۶
- ۴-۴-۲-۴ بررسی طیف HNMR مولکول NO₂MAPO ۹۸
- ۴-۴-۳-۴-۴ بررسی طیف ارتعاشی NO₂MAPO در نواحی مختلف فرکانسی و انتساب فرکانسهای ارتعاشی ۹۸
- ۴-۵-۵-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ۱۰۲
- ۴-۴-تری فلئور و متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون (4TFMAPO) ۱۰۳
- ۴-۵-۱-۵-۴ ساختار مولکولی 4-TFMAPO ۱۰۳
- ۴-۵-۲-۵-۴ بررسی محاسبات HNMR مولکول 4-TFMAPO ۱۰۵
- ۴-۵-۳-۵-۴ بررسی طیف ارتعاشی 4-TFMAPO ۱۰۵
- ۴-۶-۶-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۱۰۸
- ۱ و ۱ ا و ا تری فلئور و-۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-ان (1TFMAPO) ۱۰۸
- ۴-۶-۱-۶-۴ ساختار مولکولی (1 TFMAPO) ۱۰۸
- ۴-۶-۲-۶-۴ مطالعات HNMR بر روی مولکول (1,1,1TFMAPO) ۱۱۱
- ۴-۶-۳-۶-۴ بررسی طیفهای ارتعاشی (1,1,1 TFMAPO) ۱۱۱
- ۴-۷-۷-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی ۱۱۴
- ۵ و ۵ و ۵-تری فلئور و-۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون (5,5,5TFMAPO) ۱۱۴
- ۴-۷-۱-۷-۴ ساختار مولکولی (5,5,5TFMAPO) ۱۱۴
- ۴-۷-۲-۷-۴ HNMR (5,5,5 TFMAPO) طیف ۱۱۶
- ۴-۷-۳-۷-۴ بررسی طیف ارتعاشی ۵,۵,۵-تری فلئور و-۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون ۱۱۶
- ۴-۸-۸-۴ بررسی مولکول ۳-متوکسی-۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-ان (MEMAPO) ۱۱۹
- ۴-۸-۱-۸-۴ بررسی ساختار مولکولی و پارامترهای ساختاری ۱۱۹
- ۴-۸-۲-۸-۴ بررسی طیف HNMR ۳-متوکسی-۴-متیل آمینو-۳-پنتن-۲-اون ۱۱۹

۱۲۲	۳-۸-۴ بررسی طیفهای ارتعاشی ۳ - متوکسی ۴ - متیل آمینو ۳ - پنتن ۲ - اون
۱۲۴	۹-۴ بررسی ساختار و قدرت پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیب ۳ - کلرو ۴ - متیل آمینو ۳ - پنتن ۲ - اون (CIMAPO)
۱۲۵	۹-۴ ابحاث و نتیجه گیری براساس پارامترهای ساختاری مولکول ۳ - کلرو ۴ - متیل آمینو ۳ - پنتن ۲ - اون (CIMAPO)
۱۲۵	۲-۹-۴ بررسی طیف HNMR مولکول ۳ - کلرو ۴ - متیل آمینو ۳ - پنتن ۲ - اون (CIMAPO)
۱۲۸	۳-۹-۴ ابحاث و نتیجه گیری بر اساس طیف IR
۱۳۰	نتیجه گیری کلی
۱۶۹	منابع فصل سوم و چهارم

فهرست جداول

۶	جدول (۱-۱)
۶	جدول (۲-۱)
۳۱	جدول (۳-۱)
۳۳	جدول (۴-۱)
۸۹	جدول (۱-۴)
۹۸	جدول (۴-۴)
۱۰۴	جدول (۷-۴)
۱۱۰	جدول (۱۰-۴)
۱۱۵	جدول (۱۳-۴)
۱۲۱	جدول (۱۶-۴)
۱۲۷	جدول (۱۹-۴)
۱۳۲	جدول (۲a-۴)
۱۳۴	جدول (۲b-۴)
۱۳۶	جدول (۳a-۴)
۱۳۸	جدول (۳b-۴)
۱۴۰	جدول (۵-۴)
۱۴۲	جدول (۶-۴)
۱۴۴	جدول (۸-۴)
۱۴۶	جدول (۹-۴)
۱۴۸	جدول (۱۱-۴)
۱۵۰	جدول (۱۲-۴)
۱۵۲	جدول (۱۴-۴)
۱۵۴	جدول (۱۵-۴)
۱۵۶	جدول (۱۷-۴)
۱۵۸	جدول (۱۸-۴)
۱۶۰	جدول (۲۰-۱)

۱۶۲
۹
۹
۹
۱۳ و ۱۲
۱۶
۱۸
۱۸
۱۹
۱۹
۲۰
۲۲
۲۳
۲۳
۲۳
۸۹
۹۷
۹۸
۱۰۴
۱۰۴
۱۱۰
۱۱۰
۱۱۵
۱۱۵
۱۱۹
۱۱۹
۱۲۱
۱۲۷
۱۶۴

جدول (۴-۲۱)
فهرست شکل ها
شکل (۱-۱)
شکل (۲-۱)
شکل (۳-۱)
شکل (۴-۱)
شکل (۵-۱)
شکل (۶-۱)
شکل (۷-۱)
شکل (۸-۱)
شکل (۹-۱)
شکل (۱۰-۱)
شکل (۱۱-۱)
شکل (۱۲-۱)
شکل (۱۳-۱)
شکل (۱۴-۱)
شکل (۱-۴)
شکل (۲-۴)
شکل (۳-۴)
شکل (۴-۴)
شکل (۵-۴)
شکل (۶-۴)
شکل (۷-۴)
شکل (۸-۴)
شکل (۹-۴)
شکل (۱۰-۴)
شکل (۱۱-۴)
شکل (۱۲-۴)
شکل (۱۳-۴)
شکل (۱۴-۴)

فصل اول

کلیات پیوند هیدروژنی

و روشهای بررسی آن

۱- مقدمه

شیمی علمی است که با ساختار، انتقال و خواص مولکول ها سر و کار دارد شیمی تئوری در واقع مرحله ای است که در آن روش های ریاضی با قوانین اساسی فیزیک مرتبط می شود برای آنکه مراحل پیوسته شیمیایی مطالعه شود مولکول ها به عنوان مجموعه ای از اتم ها یا بطور عمومی تر به عنوان یک مجموعه از ذرات باردار هسته های مثبت و الکترون های منفی می باشند .

مولکول ها به دلیل آنکه دارای هسته های متفاوتند و تعداد الکترون های مختلفی دارند ، یا به عبارتی به دلیل آنکه هسته ها در موقعیتهای متفاوتی متمرکز هستند، متفاوت می باشند.

نیروهای بین مولکولی در نظریه مولکولی ماده مفهوم اساسی است ، آگاهی از نیروهای بین مولکولی تعیین ساختار و خواص مواد فیزیکی و بیولوژیکی را ممکن می سازد از ابتدای پیدایش نظریه اتم و مولکول نیروهای موجود بین آنها فکر بشر را به خود مشغول ساخته است در قرن نوزدهم ایده های کنونی از ساختار مولکولی ماده شکل گرفت و آشکار شد که بر هم کنش های بین مولکولی نقش مهمی در تعیین خواص ماده بازی می کنند.

در اوایل قرن بیستم پیش بینی های زیادی درباره منشا و شکل بر هم کنش های بین مولکولی صورت می گرفت ، اما با کشف معادله ریاضی حاکم بر رفتار مولکولها و اتم ها در نیمه دهه ۱۹۲۰ معادله شرودینگر و پس از برقرار شدن اصول مکانیک کوانتم در سال ۱۹۲۵ بود که درک کافی از طبیعت نیروهای بین مولکولی انجام شد . اگر بخواهیم به همه انواع بر هم کنش هایی که منجر به پایداری مولکول می شوند، پردازیم چهار نوع بر هم کنش قابل ذکرند :

(۱) برهم کنش های شیمیایی که از اشتراک نزدیک الکترون ها بین دو اتم درون پیوند ناشی می شوند. پیوندهای شیمیایی قویترین بر هم کنش های مولکولی هستند و بین چند ده تا چند صد کیلوکالری برمول تغییر می کنند .

(۲) بر هم کنش های پیوند هیدروژنی که از اشتراک اتم هیدروژن بین دو اتم ناشی می شود و قدرت پیوند هیدروژنی از چند کیلو کالری برمول تا چند ده کیلو کالری برمول تغییر می کنند.

(۳) برهم کنش های حاصل از پراکندگی ابر الکترونی که بین مولکول های ناقطبی ایجاد می شود. انرژیهای پیوندی از کسری از ۱/۱۰ تا ۱ کیلو کالری بر مول تغییر می کند.

(۴) برهم کنش های الکتروستاتیک که از بر هم کنش های الکتروستاتیک کلاسیک بین ممانهای چند قطبی مولکولها ناشی می شود که در این سیستم ها که در مجموع به آنها مولکولهای با پیوند ضعیف می گویند. انرژی های پیوندی از یک کیلوکالری برمول تا چند کیلو کالری برمول تغییر می کنند. [۱]

۱- تاریخچه پیوندهیدروژنی

پیوند هیدروژنی یک نفوذ و تاثیر در حالت جامد مایع و گاز دارد و اهمیتش قبل از آنکه هویتش تعیین شود مشاهده شد. عبارتهای (nearvalence) و (komplexsalzbildung) بوسیله شیمیدانان آلمانی ورنر^۱ (۱۹۰۲) هانتس^۲ (۱۹۱۰) و پفیفیر^۳ (۱۹۱۴) برای توصیف پیوند هیدروژنی درون و بین مولکولی استفاده شد. [۲-۴] آلمانیها می توانند مدعی باشند که کاشف پیوند هیدروژنی بودند و عبارت یونی ضعیف را در توصیف خواص آمین های محلول در آب استفاده کردند. اثرات پیوند هیدروژنی بین مولکولی به طور عمومی به عنوان تجمع^۴ پیوند درون مولکولی به عنوان کیلیت شدن^۵ توصیف شد. هیدرات های گازی که در قرن ۱۹ مطالعه شدند شروع آن با کشف مایکل فارادی^۶ از هیدراتهای گازی کلرین آغاز گردید. خواص هیدراتهای گازی

1- Werner

2- Hantzsch

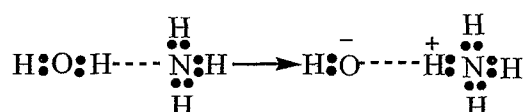
3- Pfeiffer

4. association

5. chelation

6. Michael Faraday

به خواص پیوند هیدروژنی وابسته است [۵] این مسئله ۱۲۵ سال بعد توسط یکسری تجربه های کریستالی مشخص گردید . در سال ۱۹۲۰ دو دانشمند در یک مقاله این جمله را بیان نمودند: هسته هیدروژن به وسیله دو ساختار هشتایی شده یک پیوند ضعیف را نگه می دارد . هاگینز^۱ (۱۹۲۲) در یک مقاله به نام ساختار الکترونی اتم بیان کرد : که یک هسته با بار مثبت که شامل هیچ الکترونی نمی باشد در لایه ظرفیت (H^+) با یک اتم که شامل یک جفت الکترون در لایه ظرفیت می باشد می تواند یک پیوند ظرفیت را تشکیل دهد مثال زیر را هاگینز در مقاله خود ارائه داد: [۶]



آنالیز ساختار کریستالی برای ظاهر کردن تعدادی از ترکیباتی که پیوند هیدروژنی داشتند شروع شده در آنالیز ساختار کریستالی $NAHF_4$ ، NH_4HF_4 ، اوره، استامید اکسالیک اسید و تعدادی اکسالاتها هیچ اشاره ای از نام پیوند هیدروژنی وجود نداشت در مقاله اکسالیک اسید فرض شد که یون (H^+) بین دو اتم اکسیژن قرار می گیرد.

پائولینگ^۲ (۱۹۳۱) یک مقاله عمومی در رابطه با طبیعت پیوندهای شیمیایی در کتاب معروفش نوشت در آنجا او درباره یون $[H:F:H]^-$ بحث کرد و عبارت پیوند هیدروژنی را به کاربرد او اظهار کرد که چنین پیوندهایی برای تعدادی به وسیله اکسیژن و برای گونه های دیگر به وسیله نیتروژن تشکیل می شود. [۷]

هاگینز (۱۹۳۱) نقش H را در ارتباط هیدروژن به OH در آب بحث کرد و از عبارت پیوند هیدروژنی استفاده کرد [۸] او در مقاله های بعدی خود درباره پلهای هیدروژنی در یخ و آب و ترکیبات آلی بحث کرد [۹] و پیش بینی کرد که تئوری پل های هیدروژنی به فهم بهتر از

طبیعت و رفتار ساختارهای آلی منجر می شود مانند پروتئین ها، گلوکزها و شکرها و کربوهیدرات معرفی کرد و دیدگاهش را در دو جمله بیان کرد. [۱۰]

تحت شرایط معین یک اتم هیدروژن به وسیله نیروهای قوی تر به دو اتم به جای یک اتم جذب می شود بنابراین ممکن است به عنوان یک پیوند بین آنها در نظر گرفته شود این پیوند هیدروژنی نامیده می شود پائولینگ ادامه داد: یک اتم هیدروژن با داشتن یک اربیتال پایدار نمی تواند بیشتر از یک پیوند کووالانسی خالص تشکیل دهد و جاذبه دو اتم مشاهده شده در تشکیل پیوند هیدروژنی باید به بزرگی نیروهای یونی باشد. پیمنتال^۱ در سال ۱۹۶۰ در کتاب خود تعریف جامعتری برای پیوند هیدروژنی به صورت زیر بیان نمود: پیوند هیدروژنی بین عامل های **AH** و **B** زمانی تشکیل می شود که:

(۱) شواهدی از قبیل تجمع و کیلیت شدن وجود داشته باشد.

(۲) نشانه ای از اتصال جدید **AH** و **B** از طریق اتم هیدروژن وجود داشته باشد. [۱۱]

۱-۲ پیوند هیدروژنی:

پیوند هیدروژنی یک بر هم کنش متقابل ویژه دهنده - گیرنده بین اتم های هیدروژن است **A** و **B** برای اتم های دهنده و گیرنده پیوند هیدروژنی به دلیل تشابه با اسید و بازبرونستد- لوئیس^۳ که دهنده پروتون اسید و پذیرنده پروتون، بازمی باشد، استفاده می شوند. پیوند هیدروژنی زمانی تشکیل می شوند، که الکترونگاتیوی **A** نسبت به **H** در پیوند **A-H** الکترون ها را دور کنند و پروتون را تا اندازه ای بدون پوشش ترک کنند. برای واکنش با این دهنده **A-H** پذیرنده **B** باید جفت الکترون یا الکترون های π قطبی شده داشته باشد. با وجود این مفهوم ساده فهم طبیعت الکترونی پیوند هیدروژنی برای پیوندهای کووالانسی و یونی و نیروهای وان در والسی ظاهر

1. Pimental

2. Bronsted-Lewis

می شود. به همین دلیل عبارت پیوند هیدروژنی در محدوده گسترده تری از برهم کنش ها به کار می رود. پیوندهای هیدروژنی خیلی قوی مانند پیوند کووالانسی و خیلی ضعیف شبیه به نیروهای وان در والسی است. اکثر پیوندهای هیدروژنی بین این دو بی نهایت توزیع شده اند مفهوم پیوند هیدروژنی به طور طبیعی با توجه به نظریه پائولینگ در رابطه با الکترونگاتیوی ظاهر می شود. [۱۲] در نتیجه الکترونگاتیوی بیشتر A نسبت به H در پیوند $A-H$ پروتون H عریان از دانسیته الکترونی می شود. این موجب می شود که یک دو قطبی در انتهای پیوند $A-H$ با یک قطبی یا دو قطبی جفت های تنها در اتم پذیرنده برهم کنش می دهد. و پیوند هیدروژنی این خاصیت را دارد که به طور مستقیم یعنی وقتی زاویه $A-H...B$ برابر 180° است قویترین است.

۱-۳ انواع پیوند هیدروژنی:

انرژی پیوند هیدروژنی به طور ترمودینامیکی اندازه گیری شد، دانشمندان تئوری پیکر بندی توزیع شده با مینیمم انرژی را تعیین کردند و با استفاده از روشهای پراش مختصات پیوند از نظر طول و زاویه اتم های درگیر پیوند هیدروژنی را تعیین کردند. این خواص آشکار کرد که انواع متفاوتی از پیوندهای هیدروژنی وجود دارد، که ویژگی آنها در جدول نشان داده شده است. [۱۳] در پیوندهای هیدروژنی ضعیف و متوسط، برهم کنش های نرم با ثابت های نیروی کششی و خمشی کمتر از پیوندهای کووالانسی می باشد. همان طور که ملاحظه می شود فاصله بین مولکولی به تنهایی قدرت پیوند را تعیین نمی کند، بلکه باید زاویه را نیز در نظر گرفت. بعضی از

فواصل برای سیستم $A-H...B$ در جدول (۱-۲) ارائه شده است. [۱۴]

جدول ۱-۱: خواص پیوند های هیدروژنی ضعیف و متوسط و قوی :

ضعیف	متوسط	قوی	
الکتروستاتیکی	تقریبا الکتروستاتیکی	تقریبا کووالانسی	برهم کنش A-B...H
A-H << H...B	A-H < H...B	A-H ≈ H...B	طول پیوند (A ⁰)
۲/۲-۳/۲	~۱/۵-۲/۲	~۱/۲- ۱/۵	H.....B(A°)
۳/۲-۴	۲/۵-۳/۲	۲/۲-۲/۵	A.....B (A°)
۹۰-۱۵۰	۱۳۰-۱۸۰	۱۷۵-۱۸۰	زاویه پیوندی
<۴kcal	۴-۱۵kcal	۱۴-۴۰kcal	انرژی پیوندی

فاصله A...B	نمونه
۲/۶-۳/۱۰	NH...O
۲/۸-۳/۲	NH...N
۲/۶-۳/۱۰	OH...N
۲/۶-۳/۱۰	NH...F
۲/۷	OH...F

جدول ۱-۲: فاصله برای بعضی سیستم های A,B

۱-۳-۱ پیوند هیدروژنی قوی :

پیوندهای هیدروژنی قوی زمانی تشکیل می شود که گروههای دهنده داری کمبود دانسیته

الکترونی باشند (OH^+ و NH^+) و یک دانسیته الکترونی اضافی در گروه پذیرنده هیدروژن مانند

O-P,OC,OH,F وجود دارد. این مسئله قابل انتظار است زیرا کمبود الکترون گروه دهنده بیشتر H را عریان می کند و به این ترتیب بار مثبت آن افزایش می یابد، در حالی که الکترون اضافی روی گروه پذیرنده بار منفی و برهم کنش آن را با گروه پروتون عریان شده بیشتر می کند. به همین دلیل به این پیوندها گاهی به عنوان پیوندهای یونی یاد می شود. همچنین پیوندهای هیدروژنی قوی وقتی اتفاق می افتد که ساختار یک مولکول گروههای دهنده و گیرنده خنثی را مجبور به برخورد نزدیک تری می کند، به آنها می توان پیوندهای هیدروژنی قوی اجباری گویند. در صورتی که A و B قسمتی از یک مولکول بزرگتر باشند در این صورت ساختار فضایی اهمیت پیدا می کند چون گاهی اوقات جهت گیری AH به سمت B با مشکل مواجه می شود اگر از نظر استرئوشیمی، امکان جهت گیری مناسب برای جفت الکترون آزاد B به سمت هیدروژن وجود داشته باشد پیوند هیدروژنی قوی تشکیل می شود [۱۵]. مشخص شده است که در پیوند های هیدروژنی قوی زاویه بین گروه های B و AH نایستی از 165° کمتر باشد در زوایای کمتر از 140° قدرت پیوند به حداقل می رسد.

۱-۳-۲ پیوند هیدروژنی متوسط:

پیوند هیدروژنی متوسط عموماً "وقتی که دهنده و پذیرنده مانند NH_2OH و $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ می باشند تشکیل می شوند، که در آنها اتم های A دهنده، نسبت به H الکترونگاتیو هستند و اتم های B دارای جفت الکترون غیر پیوندی هستند. این پیوندها عمومی ترین هم در طبیعت و هم در شیمی هستند. آنها ممکن است به عنوان طبیعی ترین پیوندهای هیدروژنی محسوب شوند.

۱-۳-۳ پیوند هیدروژنی ضعیف:

پیوند هیدروژنی ضعیف وقتی تشکیل می شوند، که اتم هیدروژن به طور کووالانسی به آرامی به اتم خنثی نسبت به اتم هیدروژن پیوند خورده باشد. مانند Si-H, C-H یا وقتی گروه پذیرنده

هیچ جفت الکترون تنها ندارد، اما الکترون π دارد. مانند $C=C$ یا یک حلقه آروماتیک دارد. اگر چه F گروه الکترونگاتیو قوی هستند ولی $F-C$ یا $F-S$ گروههایی هستند که پذیرنده ضعیف می باشند بر هم کنش آنها مانند نیروهای وان در والس می باشد. پیوندهای هیدروژنی خواص جفت گروهی دارند برخلاف پیوند کووالانسی که خواص جفت اتم دارند به عنوان مثال $P-OH$ ، $C-OH$ ، $H-O-H$ به طور مشخص هم در گروه دهنده و هم در گروه پذیرنده اختلاف دارند. به همین دلیل جدا کردن فاصله های پیوند هیدروژنی به شعاع اتمی پیوند هیدروژنی ممکن نیست به همان صورت که پائولینگ برای پیوند کووالانسی و یونی انجام داده به همین دلیل انرژی های پیوند هیدروژنی را نمی توان ، به اجزای انرژی پیوندی جفت اتم تجزیه کرد . طبیعت پیوند هیدروژنی به طبیعت گروههای دهنده و پذیرنده وابسته است. $C-O-H$ ، $H-OH$ ، $P-OH$ و به نسبت کمتر $N-H$ می توانند هم به عنوان دهنده و هم به عنوان پذیرنده عمل کنند .

۱-۴ پیوند هیدروژنی درون مولکولی و برون مولکولی و کیلیتی:

همه انواع پیوندهای هیدروژنی اعم از ضعیف، متوسط و قوی می توانند ، درون مولکولی یا بین مولکولی و کیلیتی می باشند.

۱-۴-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی:

پیوند هیدروژنی درون مولکولی به وسیله سیدویک^۱ و کالو^۲ (۱۹۲۴) تشخیص داده شد، هنگامیکه آنها تفاوت بین خواص فیزیکی مشتقات ارتوو پاراهیدروکسی و آمینو بنزن را بررسی می کردند. [۱۶-۱۷] یکی از موفقیت های اخیر اسپکتروسکوپی IR تشخیص پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ترکیبات متنوعی از ارتونیترو قبل (I)، سالیسیل آلدهید (II) از مختصات فرکانسهای کششی بود . پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی می تواند بین گروههای دهنده و پذیرنده در

1.Sidgwick

2.Callow