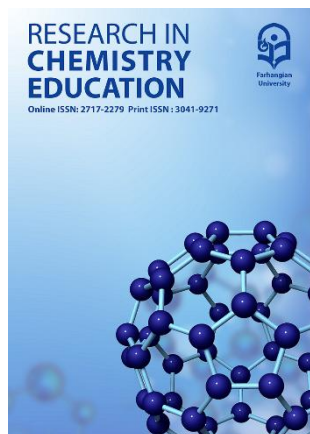


A conceptual approach to hydrogen bonding

1. Ebrahim Zarei : Department of Chemistry Education, Farhangian University, P.O. Box 14665-889, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email Address: e.zarei@cfu.ac.ir



REVIEW ARTICLE

How to Cite: Zarei, E. (2026). A conceptual approach to hydrogen bonding. *Research in Chemistry Education*, 8(3), 1-26.

DOI: [10.48310/chemedu.2025.18759.1316](https://doi.org/10.48310/chemedu.2025.18759.1316)

Abstract:

Background and Objective: In spite of the fact that the concept of hydrogen bond has been used not only in chemistry but also in other branches of science for more than a century, there is still some doubt about what this basic term means. Due to the importance of hydrogen bond and lately observed experimental results, an attempt has been made to discuss interesting aspects of the hydrogen bonding concept in this review paper, which are not elaborated upon properly in the textbooks. Hopefully, this study will be beneficial for chemistry teachers and students.

Materials and Methods: This study was carried out based on literature survey using reliable scientific databases, such as Google Scholar. In this study, an effort was undertaken to examine the collected data and present a consistent perspective on the definition of hydrogen bond, its categories, some and related aspects.

Findings: A practical definition of hydrogen bonding was obtained by a careful review of the literature. In addition, the various reports about hydrogen bond indicate that it can form not only with nitrogen, oxygen, and fluorine atoms but also, under specific conditions, with other atoms such as boron, carbon, and even hydrogen itself. Subsequent sections are devoted to the discussion of symmetric hydrogen bonds and the results of quantum chemical calculations related to this topic.

Conclusion: This research, focusing on redefinition of the hydrogen bond, offers a comprehensive review about this subject with a special focus on the symmetric hydrogen bond. Regarding the vast information available on hydrogen bond, this article aims to shed light on certain aspects of this peculiar bond. It is recommended that quantum chemical calculations should be used to further investigate hydrogen bond in order to get a deeper and thorough understanding of this intricate chemical bond.

Keywords: Practical definition of hydrogen bond, Factors affecting hydrogen bond strength, Symmetric hydrogen bond, Quantum chemical calculations, Hydrogen bonding of less electronegative elements



© 2026 the authors. Published by Farhangian University. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0) License.

Extended Abstract

Introduction

The first scientific paper on hydrogen bonding was published by Latimer and Rudbusch (1920). They applied the concept of hydrogen bonding to the bonding of water molecules. In their paper, they stated that a hydrogen nucleus held between two octahedral oxygen atoms forms a weak bond. Latimer and Rudbusch acknowledged in their paper that Huggins had used the idea of a hydrogen nucleus between two atoms as a theory for some organic compounds in some of his unpublished works (Latimer & Rudbusch, 1920). However, in his review paper published in 1971, in which he summarized his 50 years of research, Huggins stated that he had mentioned the concept of hydrogen bonding in his master's thesis (Huggins, 1971).

Since the publication of the paper by Latimer and Rudbusch in 1920, many articles have been published on various aspects of hydrogen bonding (Filax et al., 1999; Mott-Ner, 2005; Mamadova et al., 2020; Kondo & Nakamura, 2023; Grabowski, 2024; Martin-Fernandez et al., 2024). Several books have also been published on hydrogen bonding, including 'Hydrogen Bonding' (Hadzi, 1959), 'Weak Hydrogen Bonding' (Desirajo & Steiner, 1999), 'Hydrogen Bonding: New Perspectives' (Grabowski, 2006), and 'The Nature of Hydrogen Bonding' (Giley & Giley, 2009).

The Penguin Dictionary defines hydrogen bonding as: "A weak electrostatic chemical bond formed between covalently bonded hydrogen atoms and a highly electronegative atom with a lone pair of electrons" (Arionan et al., 2011.). The clever juxtaposition of the words chemical and electrostatic in the term 'electrostatic chemical bond' yields the important conclusion that a hydrogen bond is a bond that is weaker in strength than interatomic chemical bonds and stronger than dipole-dipole attractive interactions between molecules. Based on a panel convened by IUPAC in 2007, which used a group of experts to determine the nature of hydrogen bonding, the following definition was proposed (Arionan, 2007): "A hydrogen bond is an attractive interaction between an X-H group and an atom or group of atoms Y in the same or different molecule(s), where there is evidence of bond formation." The debate about the origin of hydrogen bonding is very old (Coulson, 1957). The quantum mechanical nature of chemical bonding is now universally accepted. Researchers have used the molecular orbital method to calculate the energies associated with hydrogen bonding in 'O-H...O' systems (Hue, 1983).

One of the important topics raised in this research is to provide a practical definition for hydrogen bonding. Also, in this research, the types of hydrogen bonds are stated from different perspectives. In the rest of this research, topics such as the independence of this bond from merely three elements of nitrogen, oxygen and fluorine, the orientation in the formation of this bond, polarization and resonance enhanced by hydrogen bonding, secondary electrostatic interactions along with primary hydrogen bonds, symmetrical hydrogen bonds, and hydrogen-bridged systems are discussed.

Methodology

This research was conducted using a library study. To collect data, a search was used in reputable scientific databases such as Google Scholar. Keywords such as 'definition of hydrogen bonding', 'symmetric hydrogen bonding', were used to find related articles and books. The selected sources included research, review, and conference articles and books. The criteria for selecting sources are as follows:

- 1- Sources extracted from reputable publications or high-level scientific conferences.
- 2- Using newly published sources whenever possible.
- 3- Emphasis on articles that provide educational and practical perspectives on simple experiments.

In this research, an attempt has been made to analyze the collected sources and express an effective and structured view of the concepts related to hydrogen bonding in simple language for greater understanding by teachers and students of chemistry education.

Results and Discussion

In chemistry, hydrogen bonding is a special type of molecular interaction that partially exhibits covalent properties and cannot be described as a purely electrostatic force. In fact, common definitions of hydrogen bonding in textbooks tend to support the logic of dipole-dipole attraction (Weinhold and Klein, 2014). It is commonly believed that hydrogen bonding is simply the ultimate manifestation of dipole-dipole interactions in which a hydrogen atom acts as a bridge between two electronegative atoms, holding one of them together by a covalent bond and the other by an electrostatic force. In other words, a hydrogen bond can be represented as $A-H\cdots B$, where B is an electron donor in the form of a σ or π (Lewis base) and A is an atom more electronegative than H. Contrary to the common definitions in textbooks, all the empirical evidence, such as bond length and energy, points to the superiority of the partial covalent view over the dipole-dipole attractive nature of hydrogen bonds, and it is on this basis that the term "bond" is used instead of "interaction". However, it seems that this bond is so different in some respects that it requires a brief and detailed discussion. Furthermore, there is no general agreement on the best description of the nature of hydrogen bonding forces. It is a practical and practical definition of hydrogen bonding that a hydrogen bond is formed when a hydrogen atom is bonded to two or more other atoms (Hamilton & Ebers, 1968; Josten, 1982).

The basis for the formation of medium-strength hydrogen bonds can be explained on the basis of electrostatic attraction. Accordingly, in a species, whether a molecule or an ion, any atom with a partial negative charge that is in the vicinity of a positively charged hydrogen atom can form a hydrogen bond with this hydrogen atom. It has been proven that the hydrogen atom can play a role as an electron donor in the formation of hydrogen bonds. Similar to the hydrogens bound to Al in $LiAlH_4$, the hydrogen atoms bound to most transition metals have a partial negative charge. One of these compounds is the iridium complex (Fig. 1). In this compound, an interaction occurs due to the short distance (1.8 Å) between the metal hydride and the hydrogen atom of the alcohol functional group, and as a result, a hydrogen bond is formed (Lee et al., 1994).

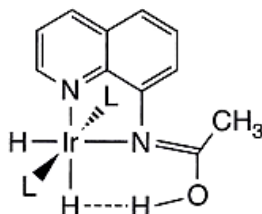


Fig. 1- Formation of hydrogen bonds between hydrogen atoms

Every bond, even at absolute zero, has thermal motion due to its zero-point vibrational state. For the $A-H$ bond, the formation of a hydrogen bond with B ($A-H\cdots B$) restricts the motion of the hydrogen atom, because the hydrogen is now restrained by two bonds instead of one. Therefore, using infrared spectroscopy to measure the vibrational frequencies of the $A-H$ bond is a good experimental tool for characterizing hydrogen bonds. The vibrational frequencies of both the $A-H$ bond and the $H\cdots B$ bond are often observable. When hydrogen bonds are formed, the single potential well that describes the $A-H$ covalent bond transforms into an energy level with two minima, reflecting the addition of the $H\cdots B$ bond (Fig. 2A). The second minimum describes the transfer of hydrogen from the donor to the acceptor. In a typical weak hydrogen bond, there is a significant energy barrier between the preferred form $A-H\cdots B$ and the less preferred form $A\cdots H-B$. Furthermore, the zero-point energies for both are much lower than the barrier. There are distinct vibrational modes that can be observed in the infrared spectra that indicate the double potential well and the resulting hydrogen bond formation.

There are some important properties of hydrogen bonds that are evident in the double potential well of Fig. 2. Imagine the case where the placement of hydrogen on atoms A and B has equal energy. Furthermore, if the distance between atoms A and B is shortened, often by about 2.4 to 2.5 angstroms, the hydrogen bond transfer barrier between these atoms approaches the vibrational zero-point energy that holds the H atom in the complex (Fig. 2B). Hence, when the energies of the $A-H\cdots B$ and $A\cdots H-B$ structures are essentially equal, and the distance between A and B is short, and the barrier either becomes very small or disappears completely. These hydrogen bonds are referred to as low-barrier hydrogen bonds or unbarrier hydrogen bonds (Figs. 2B and C). When the H transfer barrier is lowered or very close to the zero-point energy, hydrogen moves into a fairly wide potential well and is concentrated between the two atoms, at the average distance between the A and B atoms. Both low-barrier and no-barrier hydrogen bonds are known as short, strong hydrogen bonds. Fig. 2D shows examples of compounds with symmetrical hydrogen bonds.

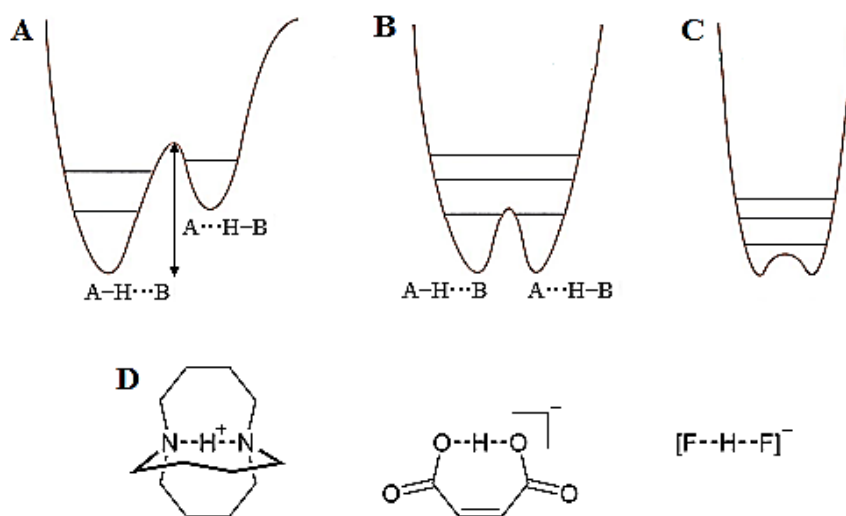


Fig. 2- Potential energy diagrams for different hydrogen bond states, (A) normal hydrogen bond, (B) low barrier hydrogen bond, and (C) no barrier hydrogen bond, (D) examples of symmetrical hydrogen bonds

Finally, it is important to note that there are other systems of the general form $W-H-W$ that are formally included in the practical definition of hydrogen bonding given at the beginning of this article. This definition states that a hydrogen bond is formed when a hydrogen atom is bonded to two or more other atoms. Such bonds can be very strong (Evans et al., 1968). However, these systems differ fundamentally in the number of bonding electrons and in the presence of electropositive atoms bonded to the hydrogen atom. To distinguish them from the hydrogen-bonded systems discussed so far (electronegative hydrogen bonds), they are often called 'hydrogen-bridged systems.' For example, it is known that in the structure of the $B_2H_7^-$ anion, a hydrogen atom is placed like a bridge between two boron atoms, thus forming a hydrogen bond (Fig. 3). Calculations show that the hydrogen bond energy of this species is high, similar to that of the FHF^- anion, and therefore, its hydrogen bond is of a symmetric type (Hivey, 1983).

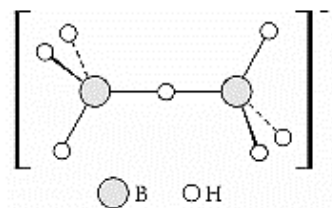


Fig. 3- Schematic spatial structure of the $B_2H_7^-$ anion and representation of symmetrical hydrogen bonding in its structure

Conclusions

Hydrogen bonding was discovered almost 100 years ago, but it is still an important and vital topic in scientific research. The reason for this important and long-standing position is related to the outstanding importance of hydrogen bonds in the structure, function, and dynamics of a large number of inorganic and biological chemical systems. From an educational point of view, there are very important concepts about hydrogen bonds in scientific sources that help teachers and students to understand hydrogen bonding in a deeper way. Among the concepts that have been discussed in this study, we can mention the definition of hydrogen bonding, the fact that the formation of this bond does not depend on only three elements nitrogen, oxygen and fluorine, the orientation in the formation of this bond, polarization and resonance enhanced by hydrogen bonding, secondary electrostatic interactions along with primary hydrogen bonds, symmetrical hydrogen bonds and hydrogen-bridged systems. Given the large number of new research based on theoretical calculations, it is suggested that software based on quantum chemical calculations, which have been used in scientific research to investigate various aspects of hydrogen bonds, be reviewed in a new study.

رویکردی مفهومی به پیوند هیدروژنی

۱. ابراهیم زارعی^۱، گروه آموزش شیمی، دانشگاه فرهنگیان، صندوق پستی ۸۸۹-۱۴۶۶۵، تهران، ایران

*پست الکترونیک نویسنده مسئول: e.zarei@cfu.ac.ir

چکیده

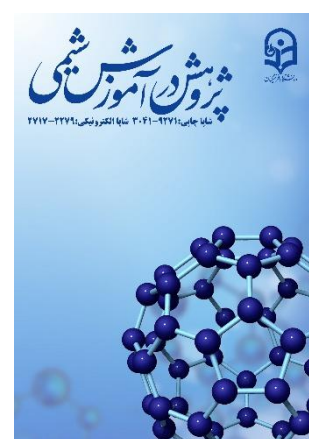
پیشینه و اهداف: علیرغم اینکه مفهوم پیوند هیدروژنی بیش از یک قرن است که نه تنها در شیمی بلکه در سایر شاخه‌های علم نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد، هنوز در مورد معنای این اصطلاح اساسی بحثی وجود دارد. با توجه به اهمیت پیوند هیدروژنی و نتایج تجربی اخیر مشاهده شده، در این بررسی سعی شده جنبه‌های جالب مفهوم پیوند هیدروژنی که کمتر در کتاب‌های درسی به آن پرداخته شده است، مورد بحث قرار گیرد. امید است این بحث برای معلمان و دانش‌آموزان شیمی مفید باشد.

روش‌ها: این مطالعه به روش کتابخانه‌ای و با استفاده از پایگاه‌های اطلاعاتی معتبر علمی مانند گوگل اسکولار انجام شد. در این مطالعه، تلاشی برای بررسی اطلاعات جمع‌آوری شده و ارائه دیدگاهی ثابت در مورد تعریف پیوند هیدروژنی، دسته‌بندی‌های آن و جنبه‌های مرتبط انجام شد.

یافته‌ها: با مطالعه دقیق، یک تعریف عملی از پیوند هیدروژنی به دست آمده است. علاوه بر این، گزارش‌های مختلف در مورد پیوند هیدروژنی نشان می‌دهد که این پیوند نه تنها با اتم‌های نیتروژن، اکسیژن و فلئور، بلکه در شرایط خاص، بین سایر اتم‌ها مانند بور، کربن و حتی خود هیدروژن نیز می‌تواند تشکیل شود. بخش‌های بعدی به بحث در مورد پیوندهای هیدروژنی متقارن و نتایج محاسبات شیمیایی کوانتومی مربوط به این موضوع اختصاص دارد.

نتیجه‌گیری: این تحقیق با تمرکز بر تعریف مجدد پیوند هیدروژنی، مروری جامع در مورد این موضوع با توجه خاص به پیوند هیدروژنی متقارن ارائه می‌کند. با توجه به اطلاعات گسترده موجود در مورد پیوند هیدروژنی، این مقاله قصد دارد، جنبه‌های خاصی از این پیوند عجیب و غریب را روشن کند. توصیه می‌شود که از محاسبات شیمیایی کوانتومی برای بررسی بیشتر پیوند هیدروژنی استفاده شود تا درک عمیق‌تر و کاملی از این پیوند شیمیایی پیچیده به دست آید.

کلیدواژگان: تعریف کاربردی پیوند هیدروژنی، عوامل مؤثر بر قدرت پیوند هیدروژنی، پیوند هیدروژنی متقارن، محاسبات کوانتومی شیمی، پیوند هیدروژنی عناصر کم‌الکترونگاتیو



نوع مقاله: مقاله مروری

نحوه استناددهی: زارعی، ابراهیم. (۱۴۰۵). رویکردی مفهومی به پیوند هیدروژنی. پژوهش در آموزش شیمی، ۸(۳)، ۱-۲۶.

DOI:

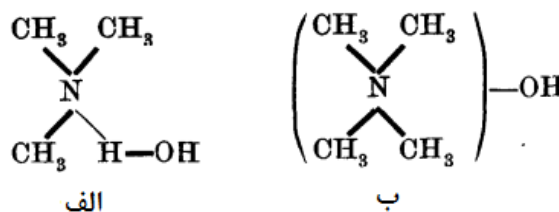
10.48310/chemedu.2025.18759.1316



اولین مقاله علمی درباره پیوند هیدروژنی توسط لاتیمر^۱ و رودبوش^۲ (۱۹۲۰) منتشر شد. آنها مفهوم پیوند هیدروژنی را برای ارتباط مولکول‌های آب به کار بردند. آنها در مقاله خود بیان کردند که هسته هیدروژنی که بین دو اتم اکسیژن هشتایی نگه داشته شده است، یک پیوند ضعیف تشکیل می‌دهد. البته لاتیمر و رودبوش در مقاله‌شان اذعان نمودند که هاگینز^۳ در برخی از آثارش که هنوز منتشر نشده، از ایده هسته هیدروژن که بین دو اتم قرار دارد، به عنوان نظریه‌ای در مورد برخی ترکیبات آلی استفاده کرده است (لاتیمر و رودبوش، ۱۹۲۰). هر چند هاگینز در مقاله مروری خود که در سال ۱۹۷۱ منتشر و در آن پژوهش‌های ۵۰ ساله خود را گردآوری نمود، بیان داشت که او در پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد خود به مفهوم پیوند هیدروژنی اشاره کرده است (هاگینز، ۱۹۷۱):

«پیوند هیدروژنی همچنین در فیزیک، بلورشناسی، کانی‌شناسی، زمین‌شناسی، هواشناسی و سایر «شناسی‌ها» از اهمیت بالایی برخوردار است. بنابراین، من به این واقعیت افتخار می‌کنم که اولین کسی بودم که مفهوم پیوند هیدروژنی را معرفی کردم: این ایده که یک اتم هیدروژن می‌تواند هم‌زمان به دو اتم دیگر پیوند برقرار کند.»

هر سه نفر یعنی لاتیمر، رودبوش و هاگینز در آزمایشگاه پژوهشی دانشگاه کالیفرنیا مشغول به کار بودند. پائولینگ^۴ در کتاب "ماهیت پیوند شیمیایی" خود که اولین بار در سال ۱۹۳۹ منتشر شد، علاوه بر تأیید این موضوع که اصطلاح "پیوند هیدروژنی" اولین بار توسط لاتیمر و رودبوش مطرح شد، این اصطلاح را به صورت جامع‌تری در دنیای علم معرفی نمود (پائولینگ، ۱۹۶۰). شایان ذکر است که قبل از لاتیمر و رودبوش، از واژگان دیگری برای توصیف پیوند هیدروژنی استفاده می‌شد (آریونان^۵ و همکاران، ۲۰۱۱). به عنوان مثال، اصطلاح "نبنوالانس"^۶ (به آلمانی به معنای ظرفیت ثانویه یا ضعیف) (ورنر^۷، ۱۹۰۲) و واژگان "اینر کامپلکسسالزبیلدینگ"^۸ به معنای "پل نمکی پیچیده داخلی"^۹ برای توصیف پیوند هیدروژنی درون مولکولی در ۱-هیدروکسی‌آنتراکینون استفاده شد (فایفر^{۱۰}، ۱۹۱۳). مور^{۱۱} و وینمیل^{۱۲} اصطلاح "اتحاد قوی"^{۱۳} را که بعدها پیوند هیدروژنی نام گرفت، برای بیان علت هدایت الکتریکی ضعیف‌تر محلول آبی تری‌متیل آمونیوم هیدروکسید در مقایسه با محلول تترامتیل آمونیوم هیدروکسید مورد استفاده قرار دادند. به گفته آنها، علت هدایت الکتریکی ضعیف تری‌متیل آمونیوم هیدروکسید، اتحاد قوی یون هیدروکسید با هیدروژن متصل با نیتروژن در ساختار این ترکیب و هدایت الکتریکی بالای تترامتیل آمونیوم هیدروکسید به دلیل اتحاد ضعیف یون هیدروکسید با باقیمانده این ترکیب است (شکل ۱) (مور و وینمیل، ۱۹۱۲؛ آریونان و همکاران، ۲۰۱۱).



شکل ۱- نمایش اتحاد قوی در تری‌متیل آمونیوم هیدروکسید و اتحاد ضعیف در ساختار تترامتیل آمونیوم هیدروکسید

¹ Latimer
² Rodehush
³ Huggins
⁴ Pauling

⁵ Arunan
⁶ Nebenvaleanz
⁷ Werner

⁸ Innere
Komplexsalzbildun
⁹ Internal complex salt-
bridge

¹⁰ Pfeiffer
¹¹ Moore
¹² Winmill
¹³ Strong union

از زمان انتشار مقاله لاتیمر و رودبوش در سال ۱۹۲۰، مقاله‌های زیادی در مورد جنبه‌های مختلف پیوند هیدروژنی منتشر شده است (فیلاکس^۱ و همکاران، ۱۹۹۹؛ موت-نر^۲، ۲۰۰۵؛ مامادوا^۳ و همکاران، ۲۰۲۰؛ کوندو^۴ و ناکامورا^۵، ۲۰۲۳؛ گرابوسکی^۶، ۲۰۲۴؛ مارتین-فرناندز^۷ و همکاران، ۲۰۲۴). چندین کتاب نیز در مورد پیوند هیدروژنی انتشار یافته است که از آن جمله می‌توان به کتاب‌های "پیوند هیدروژنی" (هادزی^۸، ۱۹۵۹)، "پیوند هیدروژنی ضعیف" (دسیراجو^۹ و استینر^{۱۰}، ۱۹۹۹)، "پیوند هیدروژنی: دیدگاه‌های جدید" (گرابوسکی^{۱۱}، ۲۰۰۶) و "ماهیت پیوند هیدروژنی" (جیلی^{۱۲} و جیلی^{۱۳}، ۲۰۰۹) اشاره کرد.

در فرهنگ لغت پنگوئن^{۱۴} تعریف زیر برای پیوند هیدروژنی ارائه شده است: «پیوند شیمیایی الکترواستاتیک ضعیفی که بین اتم‌های هیدروژن با پیوند کووالانسی و یک اتم به شدت الکترونگاتیو با یک جفت الکترون تنها تشکیل می‌شود» (آریونان و همکاران، ۲۰۱۱). از کنار هم قرارگرفتن هوشمندانه واژه‌های شیمیایی و الکترواستاتیک در اصطلاح "پیوند شیمیایی الکترواستاتیک" این نتیجه مهم حاصل می‌شود که پیوند هیدروژنی، پیوندی است که از نظر قدرت، ضعیف‌تر از پیوندهای شیمیایی بین اتمی و قوی‌تر از برهمکنش‌های جاذبه دوقطبی-دوقطبی بین مولکول‌ها قرار دارد. براساس پنلی که آیوپاک در سال ۲۰۰۷ تشکیل داد و در آن گروهی از متخصصان را برای تعیین ماهیت پیوند هیدروژنی مورد استفاده قرار داد، تعریف زیر پیشنهاد شده است (آریونان^{۱۵}، ۲۰۰۷): «پیوند هیدروژنی یک برهم‌کنش جاذبه بین یک گروه X-H و یک اتم یا گروهی از اتم‌های Y در مولکول(های) یکسان یا متفاوت است، جایی که شواهدی از تشکیل پیوند وجود دارد.» بحث در مورد منشأ پیوند هیدروژنی از قدمت بالایی برخوردار است (کولسون^{۱۶}، ۱۹۵۷). ماهیت مکانیک کوانتومی پیوند شیمیایی اکنون به طور جهانی پذیرفته شده است. پژوهشگرانی از روش اربیتال مولکولی برای محاسبه انرژی‌های مربوط به پیوند هیدروژنی در سیستم‌های O-H...O بهره برده‌اند (هیویی^{۱۷}، ۱۹۸۳). سهم‌های متفاوت انواع انرژی‌های برهم‌کنش مسئول در پیوند هیدروژنی مانند الکترواستاتیک^{۱۸}، القا^{۱۹}، عدم‌استقرار الکترون^{۲۰}، دافعه تبادلی^{۲۱} (شبه دافعه بین دو الکترون در یک اربیتال) و پراکندگی لاندن^{۲۲}، در انرژی کل این پیوند، دامنه وسیع انرژی‌های پیوند هیدروژنی را نتیجه می‌دهد. با این حال، برای اکثریت قریب به اتفاق پیوندهای هیدروژنی معمولی (نرمال) در فازهای بخار و مایع، توصیف پیوند هیدروژنی براساس برهم‌کنش الکترواستاتیک و القا، تقریباً از نظر محاسبات عددی نیرویی نزدیک به مجموع نیروهای جاذبه مسئول برهم‌کنش را ارائه می‌دهد و از امتیاز ساده‌بودن نیز برخوردار است. قدرت یک پیوند هیدروژنی نرمال بر مبنای انرژی حرارتی یعنی kT در دمای اتاق تقریباً برابر $2/5$ کیلوژول ($kT \sim 2/5 \text{ kJ mol}^{-1}$) است که البته تقسیم‌بندی برحسب میزان انرژی حرارتی، در زیست‌شناسی از اهمیت بالایی برخوردار است. در این مقاله، بر اساس ملاک دیگری، در مورد انواع پیوندهای هیدروژنی از نظر قدرت پیوند، مطالبی بیان شده است (باگینگام^{۲۳}، ۲۰۰۸).

در سال‌های اخیر، در آموزش شیمی درباره موضوع پیوندهای شیمیایی در منابع فارسی، مقالاتی ارائه شده است (عظمت و خدائی، ۱۳۹۸؛ احمدآبادی، ۱۳۹۹؛ حاجی عباسی و مرادی، ۱۴۰۲؛ نیکرو شالدهی، ۱۴۰۳). اما براساس بررسی‌های انجام شده، در مورد پیوند هیدروژنی با نگاه آموزشی، مقاله‌ای منتشر نشده است. یکی از موضوعات مطرح‌شده مهم در این پژوهش، ارائه یک تعریف کاربردی برای پیوند هیدروژنی است. همچنین، در این پژوهش انواع پیوندهای هیدروژنی از منظرهای مختلف، بیان شده است. در ادامه این کار پژوهشی، به مطالبی نظیر وابسته نبودن تشکیل این پیوند فقط به سه عنصر نیتروژن، اکسیژن و فلوئور،

¹ Fillaux

² Meot-Ner

³ Mammadova

⁴ Kondo

⁵ Nakamura

⁶ Grabowski

⁷ Martín-Fernández

⁸ Hadzi

⁹ Desiraju

¹⁰ Steiner

¹¹ Grabowski

¹² Gilli

¹³ Gilli

¹⁴ Penguin dictionary

¹⁵ Arunan

¹⁶ Coulson

¹⁷ Huheey

¹⁸ electrostatic

¹⁹ Induction

²⁰ Electron delocalisation

²¹ Exchange repulsion

²² London dispersion

²³ Buckingham

جهت گیری در تشکیل این پیوند، قطبش و رزونانس تقویت شده توسط پیوند هیدروژنی، برهم کنش های الکتروستاتیک ثانویه همراه با پیوندهای هیدروژنی اولیه، پیوندهای هیدروژنی متقارن و سیستم های با پل هیدروژنی پرداخته شده است.

روش پژوهش

این پژوهش به روش کتابخانه ای انجام شده است. برای گردآوری اطلاعات، از جستجو در پایگاه های معتبر علمی نظیر گوگل اسکولار استفاده شده است. کلیدواژه هایی مانند "تعریف پیوند هیدروژنی"، "پیوند هیدروژنی متقارن" و نظایر آن برای یافتن مقالات و کتاب های مرتبط به کار گرفته شدند. منابع انتخاب شده شامل مقالات پژوهشی، مروری و کنفرانسی و کتاب ها بوده اند. معیار انتخاب منابع به شرح زیر است:

۱- منابعی که از انتشارات معتبر یا کنفرانس های علمی سطح بالا استخراج شده اند.

۲- حتی المقدور استفاده از منابع منتشر شده جدید

۳- تأکید بر مقالاتی که دیدگاه های آموزشی، کاربردی در زمینه آزمایش های ساده ارائه داده اند.

در این پژوهش تلاش شده است تا با تحلیل منابع گردآوری شده، یک دیدگاه مؤثر و ساختاریافته از مفاهیم مرتبط با پیوند هیدروژنی به زبان ساده برای فهم بیشتر معلمان و دانشجویان آموزش شیمی بیان شود.

یافته ها

۱- تعریف پیوند هیدروژنی و انواع آن

در شیمی، پیوند هیدروژنی نوع خاصی از برهم کنش مولکولی است که به صورت جزئی خصوصیات کووالانسی را نشان می دهد و نمی توان آن را به عنوان یک نیروی صرفاً الکترواستاتیک توصیف کرد. در واقع، تعاریف رایج در مورد پیوند هیدروژنی در کتاب های درسی، تقریباً در راستای حمایت از منطق جاذبه دوقطبی-دوقطبی بودن این پیوند می باشد (وینهولد^۱ و کلین^۲، ۲۰۱۴). معمولاً اعتقاد بر این است که پیوند هیدروژنی صرفاً حد نهایی تجلی برهم کنش های دوقطبی-دوقطبی است که در آن یک اتم هیدروژن به عنوان پلی بین دو اتم الکترونگاتیو عمل می کند که یکی از آنها را با پیوند کووالانسی و دیگری را با نیروی الکتروستاتیکی نگاه می دارد، به بیان دیگر، پیوند هیدروژنی می تواند به صورت $A-H \cdots B$ نمایش داده شود، که در آن B دهنده الکترون به صورت σ یا π (باز لوویس) و A یک اتم الکترونگاتیوتر از H است. برخلاف تعاریف رایج در کتاب های درسی، همه شواهد تجربی مانند طول و انرژی پیوند، به برتری دیدگاه مبتنی بر کووالانسی بودن جزئی نسبت به ماهیت جاذبه دوقطبی-دوقطبی پیوندهای هیدروژنی اشاره دارند و بر همین اساس است که واژه "پیوند" به جای "برهم کنش" استفاده می شود. با این وجود به نظر می رسد که این پیوند، از نظر برخی ویژگی ها آن قدر متفاوت باشد که بحثی کوتاه و دقیق را ایجاب کند. به علاوه، توافق کلی در مورد بهترین توصیف از ماهیت نیروهای پیوند هیدروژنی وجود ندارد. این تعریف عملی و کاربردی از پیوند هیدروژنی قابل پذیرش است که وقتی اتم هیدروژن به دو یا چند اتم دیگر پیوند شده باشد، یک پیوند هیدروژنی به وجود می آید (هامیلتون^۳ و ایبرز^۴، ۱۹۶۸؛ جوستن^۵، ۱۹۸۲). یکی از رایج ترین

¹ Weinhold

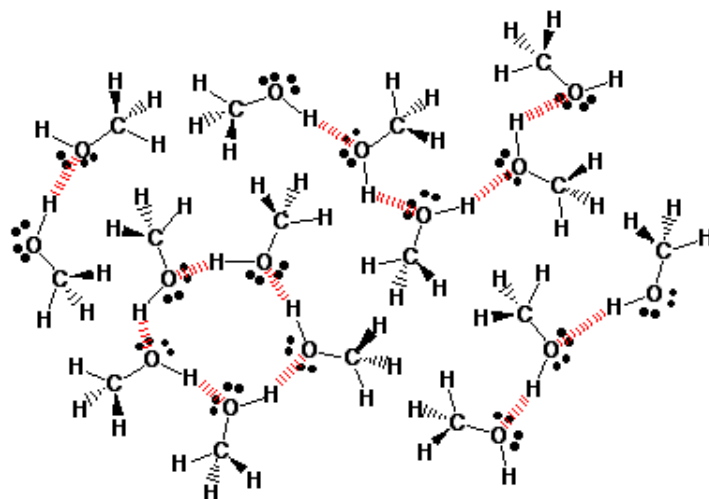
² Klein

³ Hamilton

⁴ Ibers

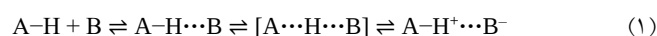
⁵ Joesten

نمونه‌های پیوندهای هیدروژنی، پیوندهایی هستند که در الکل‌های مایع تشکیل می‌شوند. اکثر گروه‌های OH با اکسیژن الکل مجاور پیوند هیدروژنی ایجاد می‌کنند و در نتیجه شبکه‌ای از پیوندهای هیدروژنی ایجاد می‌شود. در الکل‌های مایع تبادل سریع پیوندهای هیدروژنی وجود دارد که در نتیجه، مولکول‌ها به طور ناقص با همسایگان خود جهت‌گیری می‌کنند (شکل ۱).



شکل ۱- شبکه‌ای از پیوندهای هیدروژنی در اتانول

پیوندهای هیدروژنی از نظر قدرت پیوند، به چهار دسته ضعیف، متوسط، قوی و بسیار قوی تقسیم می‌شوند (جدول ۱). این تقسیم‌بندی براساس میزان تغییرات آنتالپی تشکیل پیوند هیدروژنی مبتنی بر واکنش کلی زیر است (جوستن، ۱۹۸۲):



جدول ۱- انواع پیوند هیدروژنی از نظر قدرت پیوند

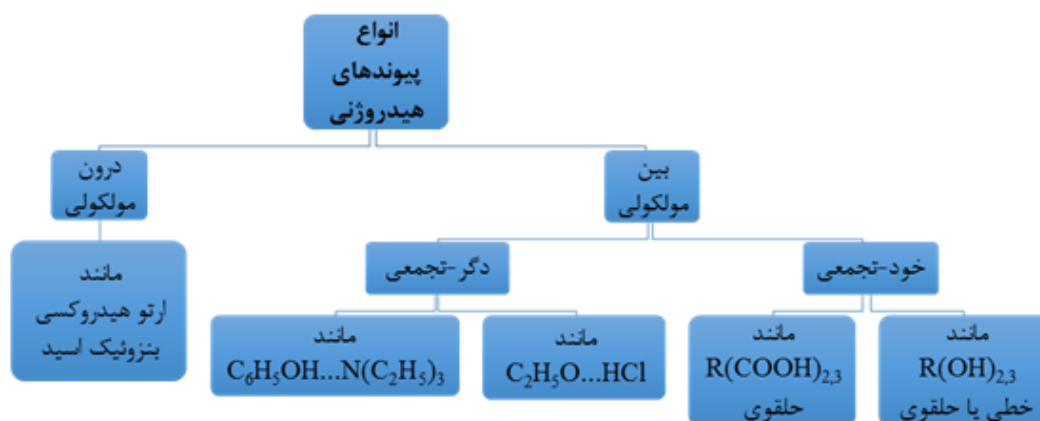
انواع	مثال	$-\Delta H_f$
ضعیف	$C_6H_5OH \cdots$ 	$-\Delta H_f < 3 \text{ kJ mol}^{-1}$
متوسط یا نرمال	$p-F-C_6H_4OH \cdots SEt_2$	$-\Delta H_f = 7-3 \text{ kJ mol}^{-1}$
قوی	$C_6H_5OH \cdots NEt_3$	$-\Delta H_f = 10-7 \text{ kJ mol}^{-1}$
بسیار قوی	$Cl \cdots HCl$	$-\Delta H_f > 10 \text{ kJ mol}^{-1}$

مطابق با مدل الکترواستاتیک، یک روند کلی وجود دارد که اگر یک یا هر دو جزء درگیر در پیوند هیدروژنی یعنی اتم هیدروژن و اتم دهنده الکترون بار بیشتری داشته باشند، پیوند هیدروژنی قوی‌تر می‌شود، به این معنی که طبیعت الکترواستاتیکی به دلیل کشش کولنی زیاد، به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در بیشتر نوشتارهای علمی به پیوندهای هیدروژنی متوسط یا نرمال توجه می‌شود. حال آنکه پیوندهای هیدروژنی قوی و بسیار قوی در بررسی اثر پیوند هیدروژنی بر انتقال پروتون اهمیت زیادی دارند (جوستن، ۱۹۸۲).

در حالی که تجزیه و تحلیل دقیق مکانیک کوانتومی پیوندهای هیدروژنی می‌تواند پیچیده باشد، برای پیوندهای هیدروژنی ضعیف تا متوسط، یک مدل صرفاً الکترواستاتیک برای بیشتر اهداف کافی است. چنین مدلی همان‌طور که گفته شد، پیوند هیدروژنی را به عنوان یک برهم‌کنش کولنی بین یک پیوند قطبی $A^{\delta-}$

$H^{\delta+}$ و یک اتم دهنده الکترون B توصیف می‌کند. تعریف مبتنی بر مدل صرفاً الکترواستاتیک اشاره بر این دارد که پیوند هیدروژنی نمی‌تواند یک پیوند کووالانسی عادی باشد، زیرا اتم هیدروژن تنها یک اوربیتال (۱s) دارد که در سطح انرژی به قدر کافی پایین قرار دارد و در تشکیل پیوند کووالانسی شرکت می‌کند. از این مدل ساده، در تمام بحث‌های ارائه شده در مورد پیوندهای هیدروژنی نرمال یا متوسط استفاده می‌شود. رفتار پیوندهای هیدروژنی قوی و بسیار قوی با استفاده از مدل مکانیک کوانتومی و روش اربیتال مولکولی قابل بررسی است (باگینگام، ۲۰۰۸).

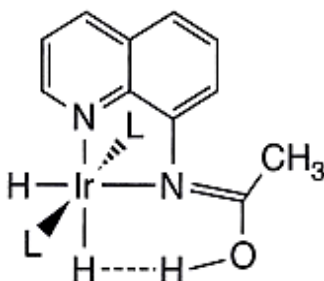
از طرف دیگر، پیوند هیدروژنی می‌تواند به صورت درون مولکولی یا بین مولکولی تقسیم‌بندی شود. شکل ۲ این دسته‌بندی و مثال‌هایی از انواع پیوندهای هیدروژنی مربوط به آن را ارائه می‌دهد (ساموئل^۱، ۲۰۲۳).



شکل ۲- انواع پیوندهای هیدروژنی از نظر نوع برهم‌کنش درون یا برون مولکولی

۲- هیدروژن به عنوان یک دهنده الکترون غیرمعمول در پیوند هیدروژنی

اساس تشکیل پیوندهای هیدروژنی با قدرت متوسط بر مبنای جاذبه الکترواستاتیک قابل توضیح است. بر این اساس، در یک گونه اعم از مولکول یا یون، هر اتمی دارای بار جزئی منفی که در مجاورت اتم هیدروژن دارای بار مثبت باشد، می‌تواند با این اتم هیدروژن، پیوند هیدروژنی تشکیل دهد. ثابت شده‌است که اتم هیدروژن می‌تواند به عنوان دهنده الکترون در شکل‌گیری پیوند هیدروژنی نقش‌آفرین باشد. شبیه هیدروژن‌های متصل شده به Al در $LiAlH_4$ ، اتم‌های هیدروژن متصل به اکثر فلزات واسطه دارای بار جزئی منفی هستند. یکی از این ترکیبات کمپلکس ایریدیم است (شکل ۳). در این ترکیب یک برهم‌کنش به علت فاصله کم ($1/8 \text{ \AA}$) بین هیدرید فلزی و اتم هیدروژن مربوط به گروه عاملی الکلی رخ می‌دهد و در نتیجه، پیوند هیدروژنی تشکیل می‌شود (لی^۲ و همکاران، ۱۹۹۴).



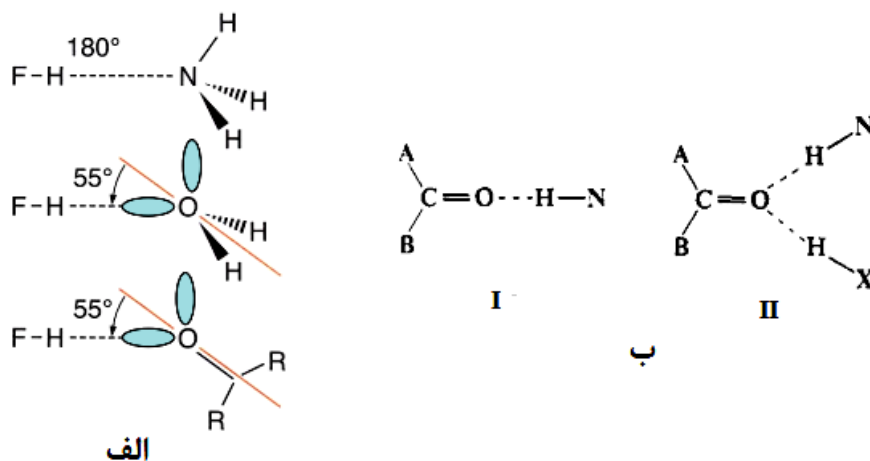
شکل ۳- تشکیل پیوند هیدروژنی بین اتم‌های هیدروژن

¹ Samuel1

² Lee

۳- هندسه پیوند هیدروژنی

ضرورت شکل هندسی خطی برای پیوند هیدروژنی آن طوری که زمانی فکر می‌شد، چندان هم اساسی نیست. به یک تعبیر، اگر به پیوند هیدروژنی از دیدگاه جاذبه الکتروستاتیک یا همپوشانی اوربیتال کروی ۱s توجه شود، خود آن جهت‌دار نیست. ولی، دافعه حاصل از اتم‌های دیگر در یک ترتیب خطی مینیمم خواهد بود و اگر پیوند هیدروژنی آزاد باشد که ترتیب خطی را بپذیرد، آن را قبول خواهد کرد. بنابراین، هندسه مناسب، دارای آرایش خطی از سه اتم درگیر است. اما اگر فشارهای مربوط به انباشتگی بلور و عوامل هندسی دیگر از خطی شدن جلوگیری کنند، پیوند هیدروژنی هنوز هم می‌تواند تشکیل شود، مشروط بر اینکه انحراف از حالت خطی زیاد از حد شدید نباشد. در چنین مواردی بر اثر زیاد شدن دافعه، پیوند هیدروژنی طولی و ضعیف می‌شود (چیدامبارام^۱ و سیکا^۲، ۱۹۶۸). هیدروآسیون اتم‌ها و جهت‌گیری جفت‌های تنها در هندسه پیوند هیدروژنی تأثیر دارند. شکل ۴ چند هندسه معرف پیوند هیدروژنی را نشان می‌دهد. هنگامی که تنها یک جفت تنها وجود دارد، مانند RCN یا NH_3 ؛ انتظار یک هندسه خطی منطقی است. با دو جفت تنها، مدل دافعه جفت الکترون‌های لایه ظرفیت (VSEPR^3) می‌تواند به منطقی بودن زوایای مشاهده شده کمک کند. برای آب، با زاویه پیوندی $104^\circ \sim \text{H-O-H}$ زاویه 55° درجه مربوط به جهت‌گیری هنگام تشکیل پیوند هیدروژنی، با این پیش‌بینی مطابقت دارد (شکل ۴-الف). نکته مهم دیگر این است که تعداد اتم‌های دهنده جفت الکترون تنها به اتم هیدروژن نیز بر هندسه این پیوند تأثیر دارند (شکل ۴-ب) (تیلور^۴ و همکاران، ۱۹۸۳).



شکل ۴-الف) اثر تعداد جفت الکترون‌های تنها و (ب) تعداد اتم‌های دهنده جفت الکترون تنها در یک پیوند هیدروژنی بر هندسه این پیوند

از آنجایی که جهت‌گیری در تشکیل پیوندهای هیدروژنی، یک عامل غالب در استحکام این پیوندها محسوب نمی‌شود، تعجب‌آور نیست که در موارد زیادی، هندسه پیوند هیدروژنی با تشکیل پل همراه باشد. ساختارهایی مانند آنچه که در شکل ۴-ب (II) نشان داده شده است، به عنوان پیوندهای هیدروژنی سه مرکزی و همچنین اغلب به عنوان پیوندهای هیدروژنی دوشاخه شناخته می‌شوند. در مواردی که دو دهنده یا دو گیرنده بخشی از یک مولکول هستند، گاهی از اصطلاح پیوند هیدروژنی کی‌لیت شده نیز استفاده می‌شود (سیدیکیو^۵، ۲۰۱۳).

¹ Chidambaram

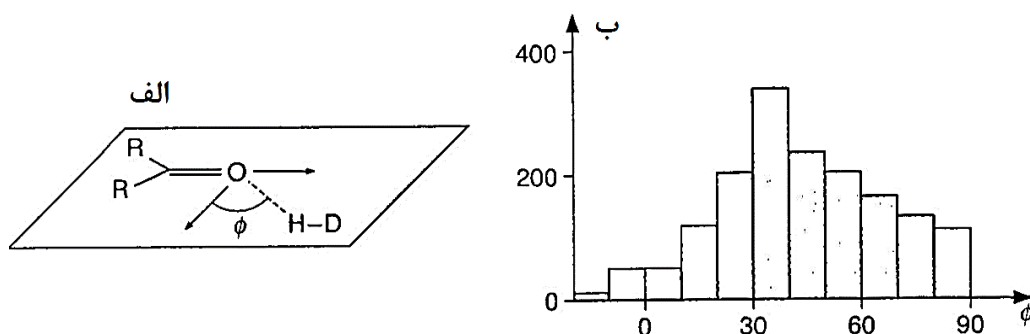
² Sikka

³ Valence Shell Electron
Pair Repulsion

⁴ Taylor

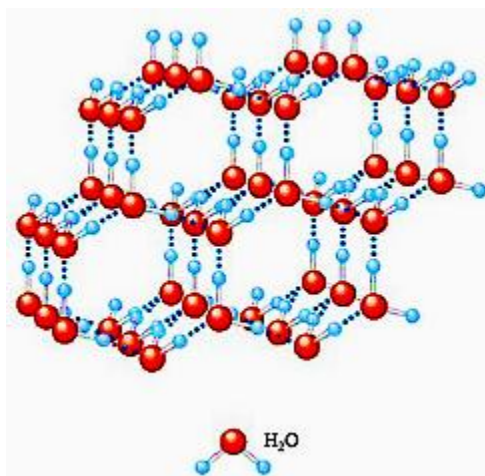
⁵ Siddiqui

به عنوان مثال، از اثر تعداد جفت الکترون‌های تنها بر جهت‌گیری پیوند هیدروژنی، در زیر تشکیل این پیوند بین یک ترکیب کربونیل‌دار با ترکیب‌های دیگر بیان شده‌است. برای ترکیب کربونیل‌دار، پیوند هیدروژنی باید در سطح و در یک زاویه مطابق با هیبریداسیون sp^2 اتم کربن باشد و بنابراین، علی‌القاعده باید هندسه پیوند هیدروژنی بر اساس زاویه‌های پیوندی کربنیل (120° درجه)، خطی باشد. با این حال، همان‌طور که قبلاً به آن اشاره شد، هندسه مولکول یا گونه درگیر در پیوند هیدروژنی در یک برهم‌کنش الکترواستاتیک چندان مهم نیست و جهت‌گیری جفت الکترون‌های تنها، دارای اهمیت است. در تأیید این دیدگاه، مطالعات صدها ساختار کریستالی که زوایای پیوند هیدروژنی بین کربونیل‌ها و هیدروژن ترکیبات مختلف را تجزیه و تحلیل کرده‌اند، نشان می‌دهد که این زوایای پیوندی با نحوه گسترش جفت الکترون‌های تنها در فضا سازگار است. همان‌طور که در زیر نشان داده شده‌است، زوایای $H\cdots O=C$ از 0° تا 90° درجه (چنان‌که در شکل ۵ تعریف شده است)، با مقدار حداکثر زاویه 40° درجه (نزدیک به زاویه مورد انتظار برای یک جفت الکترون آزاد کربونیل) متغیر است. با این حال، تعداد قابل توجهی از پیوندهای هیدروژنی در امتداد زوایای دیگر، از جمله محور پیوند $C=O$ با زاویه 90° درجه ($\phi = 90^\circ$) و با هندسه خطی جهت‌گیری می‌کنند (تیلور و همکاران، ۱۹۸۳).



شکل ۵- (الف) تعریف زاویه پیوند، (ب) تعداد پیوندهای هیدروژنی به صورت تابعی از زاویه

ضرورت‌های پیوند هیدروژنی از لحاظ شیمی فضایی و جهت‌گیری‌ها و هندسه آن ساختار یخ را تعیین می‌کند. یعنی این واقعیت بسیار مشهور که در نقطه ذوب در عمل آب جامد از آب مایع تراکم کمتری دارد، مربوط به این پدیده است. این امر بدان علت است که بر اثر ضرورت‌های پیوند هیدروژنی، ساختار آب جامد در واقع نسبتاً باز است (شکل ۶).

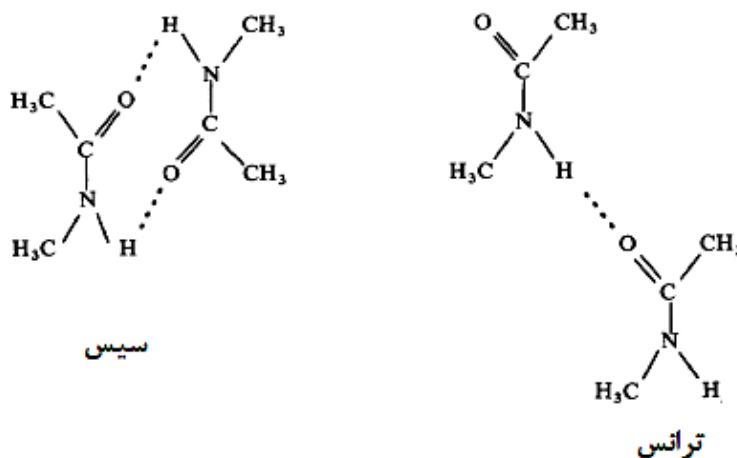
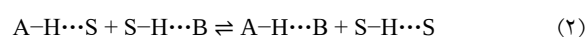


شکل ۶- ساختار باز یخ معمولی به علت جهت‌دار بودن پیوند هیدروژنی

عوامل مؤثر بر قدرت پیوند هیدروژنی

۱- اثرات حل شدن

احتمالاً عاملی که بیشترین تأثیر را بر استحکام پیوند هیدروژنی دارد، حلال است. تأثیر حلال بر استحکام پیوندهای هیدروژنی زیاد است، زیرا گونه دهنده الکترون (B) و گیرنده الکترون (HA) قبل از تشکیل پیوند هیدروژنی در حلال حل می‌شوند. بسیاری از حلال‌های قطبی خود توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی را دارند، به این معنی که دهنده و گیرنده از قبل از ترکیب آنها پیوندهای هیدروژنی دارند. بنابراین، اگر پیوندهای هیدروژنی بین گونه‌های H-A، B و حلال S اساساً از نظر قدرت یکسان باشند، انجام واکنش نشان داده شده در معادله (۲) از نوع یک واکنش جایگزینی است (کوک^۱، ۲۰۰۷). از چنین حلالی، به عنوان حلال رقابتی یاد می‌شود. هنگامی که حلال غیرقطبی است و نمی‌تواند پیوند هیدروژنی تشکیل دهد، برهم‌کنش A-H...B به طور مؤثرتری بر ترمودینامیک معادله زیر تأثیر می‌گذارد. بنابراین، مهم‌ترین عامل برای تعیین استحکام، توانایی حلال برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی است. به عنوان مثال، دیمر شدن N-متیل استامید به صورت ترانس و سیس در حلال کربن تتراکلرید رخ می‌دهد (شکل ۷)، اما تقریباً در حلال دی‌اکسان، که دارای ثابت دی‌الکتریک یکسان است، این دیمر شدن وجود ندارد، زیرا دی‌اکسان می‌تواند پیوند هیدروژنی تشکیل دهد (میزوشیما^۲، ۱۹۵۰). از آنجایی که حلال به شدت بر استحکام پیوندهای هیدروژنی تأثیر می‌گذارد، تعجب‌آور نیست که توانایی تشکیل پیوندهای هیدروژنی با پارامترهای مختلف حلال مرتبط باشد.



شکل ۷- تشکیل دیمر N-متیل استامید در حلال کربن تتراکلرید

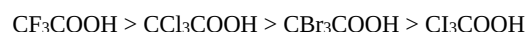
۲- اثرات الکترونگاتیوی

مدل الکترواستاتیکی پیش‌بینی می‌کند که برای یک دهنده الکترون خشی، هرچه بار جزئی H بیشتر باشد، پیوند هیدروژنی قوی‌تر است. به عنوان مثال، استحکام پیوند هیدروژنی در هالیدهای هیدروژن مطابق این روند است: $HF > HCl > HBr > HI$. نکته مهم آن که استحکام پیوند هیدروژنی از ترتیب قدرت اسیدی

¹ Cook

² Mizushima

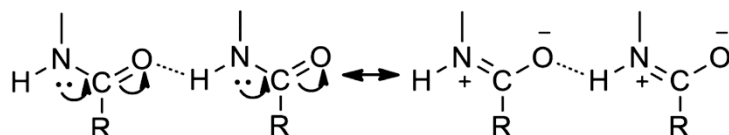
پیروی نمی‌کند، بلکه در عوض از بار هیدروژن پیروی می‌کند. با این حال، هنگامی که هیدروژن‌های متصل به همان نوع اتم را مقایسه می‌کنیم، اسیدهای قوی‌تر بار بیشتری روی هیدروژن دارند (کاراس^۱، ۲۰۲۰). بنابراین، روند زیر در ترتیب استحکام پیوند هیدروژنی وجود دارد که از روند قدرت اسیدی پیروی می‌کند:



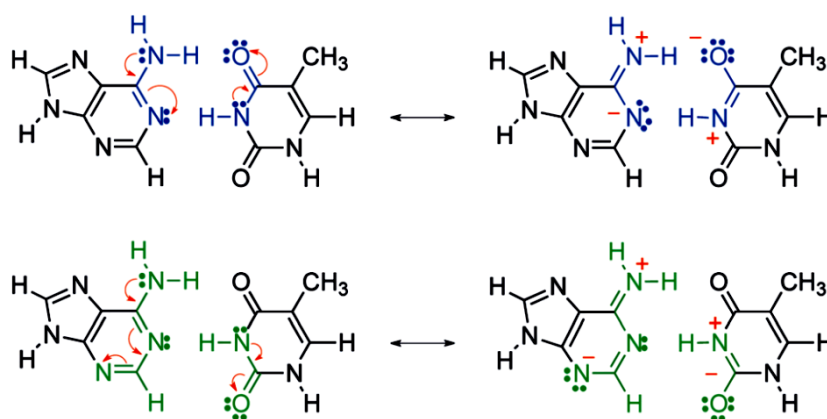
برای آب، آمونیاک، هیدروژن سولفید و فسفین، روندهایی مانند $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_3\text{N} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_3\text{P}$ مشاهده شده است. به نظر می‌رسد که الکترونگاتیوی اتم متصل به هیدروژن یک شمشیر دولبه است. الکترونگاتیوی بالای این اتم، بار جزئی H را افزایش می‌دهد که برای پیوند هیدروژنی خوب است، اما باعث می‌شود اتم مورد نظر تمایل کمتری به اشتراک‌گذاری الکترون‌های خود داشته باشد که برای پیوند هیدروژنی بد است. به این ترتیب، پیوندهای F کاملاً قطبی هستند، اما F یک دهنده پیوند هیدروژنی بسیار ضعیف است (یعنی یک دهنده الکترون ضعیف). پیوندهای هیدروژنی شامل F به عنوان دهنده در واقع نادر هستند. پیوند هیدروژنی ضعیفی که در مورد S و P دیده می‌شود، احتمالاً به دلیل ماهیت بسیار پراکنده جفت‌های تنها در عناصر ردیف سوم است که آنها را دهنده‌های ضعیفی می‌کند (جفری^۲، ۱۹۹۸).

۳- رزونانس تقویت شده توسط پیوندهای هیدروژنی^۳

رزونانس تقویت‌شده توسط پیوندهای هیدروژنی، آنهایی هستند که از ساختار خاصی از دهنده یا گیرنده الکترون در پیوند هیدروژنی بهره می‌برند. به عنوان مثال، پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های N-متیل فرمامید ($\text{R} = \text{CH}_3$) و N-متیل استامید ($\text{R} = \text{H}$) با ساختار رزونانسی نشان داده شده در شکل ۸ تقویت می‌شود (ژو^۴ و همکاران، ۲۰۱۶). چنین برهم‌کنشی را می‌توان به عنوان رزونانس تقویت شده توسط پیوندهای هیدروژنی در نظر گرفت. حتی جفت بازهای مارپیچ DNA، اغلب دارای چنین برهم‌کنشی هستند (شکل ۹) (گولامس^۵ و همکاران، ۲۰۱۵).



شکل ۸- رزونانس تقویت شده توسط پیوندهای هیدروژنی در N-متیل فرمامید ($\text{R} = \text{CH}_3$) و N-متیل استامید ($\text{R} = \text{H}$)



شکل ۹- رزونانس تقویت شده توسط پیوندهای هیدروژنی بین بازهای آدنین و تیمین در DNA

¹ Karas

² Jeffrey

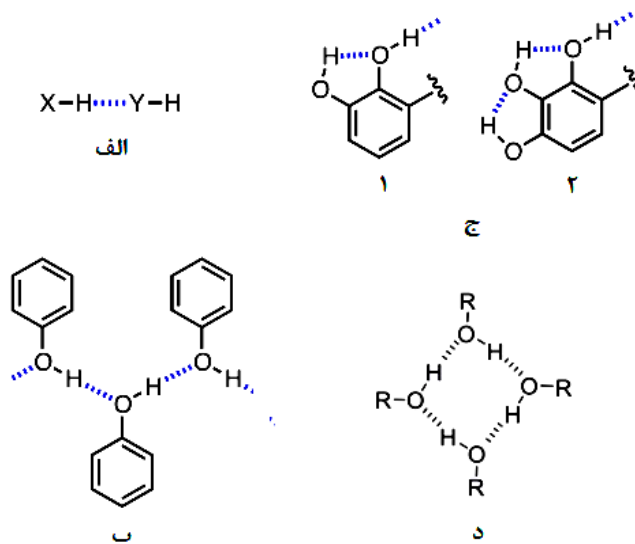
³ Resonance assisted
hydrogen bonding

⁴ Zhou

⁵ Guillaume

۴- قطبش تقویت شده توسط پیوندهای هیدروژنی^۱

یک پدیده مهم در مورد پیوند هیدروژنی این است که در یک شبکه هیدروژنی که در آن انرژی پیوند هیدروژنی در کل شبکه بزرگتر از مجموع انرژی پیوند هیدروژنی به صورت فردی است. یک نوع از چنین تأثیرات تعاونی ناشی از تقویت توانایی اهدای پیوند هیدروژنی H-Y به دلیل قطبش ناشی از تعامل با مولکول H-X (شکل ۱۰-الف) است. این اثر به نام‌های قطبش تقویت شده توسط پیوند هیدروژنی، قطبش کمک شده توسط پیوند هیدروژنی و مشارکت پیوند^۲ نامیده شده است. یک نمونه از این نوع پیوند در پیوند هیدروژنی بین مولکولی در ساختار بلوری فنول مشاهده شده است (شکل ۱۰-ب). وجود قطبش تقویت شده توسط پیوند هیدروژنی در ساختار کتکول (۱) و پیروگالول (۲) بررسی شده است (شکل ۱۰-ج) (مامادوا و همکاران، ۲۰۲۰). همچنین، قدرت پیوندهای هیدروژنی برای الکل‌ها در یک آرایش چرخه‌ای محاسبه شده است، مشخص شده است که به عنوان مثال، قدرت پیوند هیدروژنی از ۵/۶ کیلو کالری بر مول برای یک تریمر حلقوی، به ۱۰/۶ کیلوکالری بر مول برای یک پنتامر حلقوی و ۱۰/۸ کیلوکالری بر مول برای یک هگزامر حلقوی افزایش می‌یابد (شکل ۱۰-د) (هنکل^۳ و همکاران، ۲۰۱۸).



شکل ۱۰- نمونه‌هایی از قطبش تقویت شده توسط پیوندهای هیدروژنی

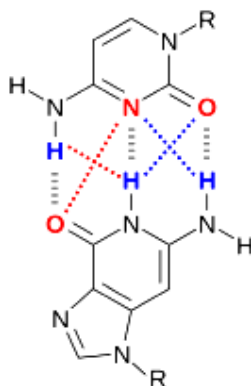
۵- برهم‌کنش‌های ثانویه در سیستم‌های پیوند هیدروژنی

از آنجایی که محیط نزدیک پیوندهای هیدروژنی به شدت بر قدرت آنها تأثیر می‌گذارد، منطقی است که نزدیکی پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر نیز بر قدرت آنها تأثیرگذار باشد. در واقع، هنگامی که پیوندهای هیدروژنی در مجاورت یکدیگر وجود دارند، برهم‌کنش‌های ثانویه می‌تواند ایجاد شود که این برهم‌کنش‌های ثانویه می‌توانند، پیوندهای هیدروژنی اولیه را تقویت یا تضعیف کنند. استدلال‌های الکترواستاتیک به خوبی این موارد را توضیح می‌دهند. به عنوان مثال، شکل ۱۱ تشکیل سه پیوند هیدروژنی اولیه را نشان می‌دهد (شکل ۱۱-رنگ سیاه). همان‌طور که واضح است، در این شکل، اتم‌های هیدروژن با بار جزئی مثبت و اتم‌های

¹ Polarization enhanced hydrogen bonding

² σ -bond cooperativity
³ Henkel

اکسیژن و نیتروژن دارای بار جزئی منفی هستند، بنابراین برهم کنش های $H\cdots H$ و $N\cdots O$ از نوع دافعه (شکل ۱۱-رنگ قرمز) و برهم کنش های $O\cdots H$ و $N\cdots H$ از نوع جاذبه هستند (شکل ۱۱-رنگ آبی).



شکل ۱۱- برهم کنش های الکتروستاتیک ثانویه دافعه (رنگ قرمز) و برهم کنش های الکتروستاتیک ثانویه جاذبه (رنگ آبی) در کنار برهم کنش های مربوط به پیوند هیدروژنی اولیه (رنگ سیاه).

۶- مشارکت در تشکیل پیوندهای هیدروژنی^۱

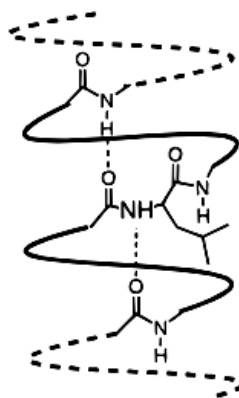
اگر پیوندهای هیدروژنی در آب بسیار ضعیف هستند، چرا می توانند چنین معماری های مولکولی سه بعدی پیچیده و متنوعی ایجاد کنند؟ دلیل اصلی تجمع های مولکولی در آب این است که مولکول های آب تمایل دارند تا از اتصال غیرقطبی شان با سطوح غیرقطبی ظرفی که در آن قرار دارند، آزاد شوند. این بدان معناست که مولکول های آبی به دلیل اثر آبگریز تمایل به تجمع غیرانتخابی با سایر مولکول های آبی در آب دارند. این تجمع غیرانتخابی می تواند در ایجاد تعداد زیاد پیوندهای هیدروژنی در آب نقش داشته باشد. بخش قابل توجهی از دلیلی که پیوندهای ساده هیدروژنی منجر به پیوند قوی در آب نمی شوند، کاهش آنتروپی است که در تشکیل بلور یخ رخ می دهد. کاهش آنتروپی (ΔS°) معمولاً به اندازه کافی توسط با کاهش آنتالپی (ΔH°) مطلوب برای تعامل جبران نمی شود، (کاهش آنتروپی (ΔS°) معمولاً به اندازه کافی با کاهش آنتالپی (ΔH°) مطلوب برای تعامل جبران نمی شود) به یاد داشته باشید که ΔH° برای تشکیل هیدروژنی بین دو مولکول ممکن است، بسیار کوچک باشد (معادله ۱). با این حال، اگر تعداد زیادی از مولکول های آب با هم پیوند هیدروژنی تشکیل دهند، اثر کاهش آنتروپی تا حدی به دلیل تعداد زیاد پیوندهای بین آنها جبران می شود. در نتیجه، در این شرایط، احتمال بیشتری وجود دارد که پیوند هیدروژنی بتواند به تجمع مولکول ها کمک کند (کالدرون^۲ و همکاران، ۲۰۰۱).

گروه عاملی آمیدی از نوع موجود در یک پیوند پپتیدی دارای قابلیت پیوند هیدروژنی عالی، هم به عنوان دهنده و هم به عنوان گیرنده است. در یک مارپیچ α ، تمام گروه های آمیدی دارای پیوند هیدروژنی هستند. این پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده، یک ساختار منظم در پروتئین ایجاد می کنند (شکل ۱۲). پرسش مهم این است که چرا آمیدها در محیط آبی با مولکول های آب پیوند هیدروژنی تشکیل نمی دهند و در نتیجه پیوند هیدروژنی بین آمیدها در مارپیچ پروتئینی در آب مؤفق است و باعث تشکیل این مارپیچ می شود؟ موضوع مهم در این مورد، مشارکت بین گروه های عاملی آمید در تشکیل پیوند هیدروژنی است. ساختار

^۱ Cooperativity in hydrogen bonds

^۲ Calderone

تکرارشونده پیوند هیدروژنی بین آمیدها، مارپیچ α را تقویت می‌کند. هنگامی که چند پیوند هیدروژنی تشکیل می‌شوند، این پیوندهای هیدروژنی در یک سیستم به طور طبیعی منتشر می‌شوند و هر پیوند هیدروژنی پیوند بعدی را تقویت می‌کند. این امر می‌تواند اثر کاهش آنتروپی را تا اندازه‌ای جبران کند. به بیان دیگر، چند پیوند هیدروژنی اول بیشتر هزینه کاهش آنتروپی را می‌پردازند و باعث می‌شوند که ادامه تمایل برای تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر و بهتر شود (کوح^۱ و همکاران، ۱۹۹۷).



شکل ۱۲- مثالی از پیوند هیدروژنی تشکیل شده بین گروه‌های آمیدی در مارپیچ پروتئینی

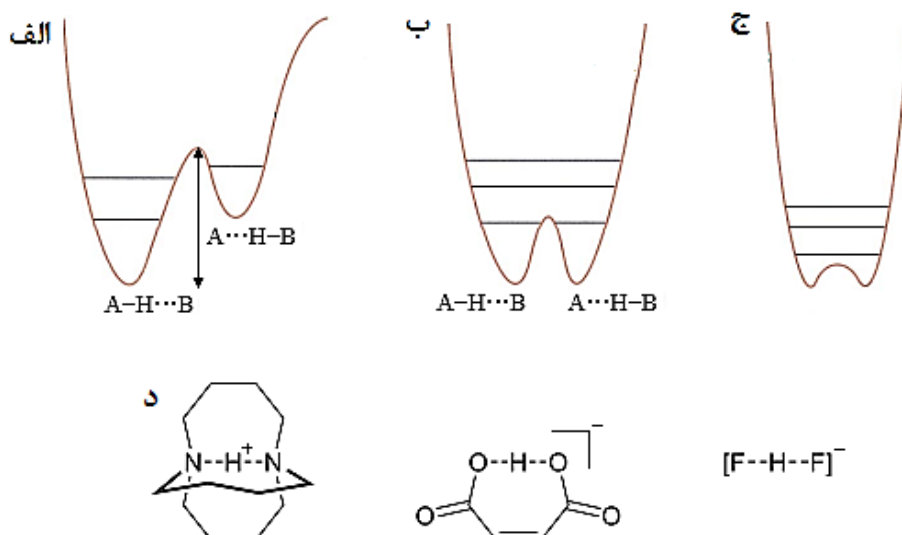
پیوند هیدروژنی متقارن

هر پیوندی حتی در صفر مطلق، به دلیل حالت ارتعاشی نقطه صفر، دارای حرکت حرارتی است. برای پیوند $A-H$ ، تشکیل پیوند هیدروژنی با $B (A-H \cdots B)$ حرکت اتم هیدروژن را محدود می‌کند، زیرا هیدروژن اکنون به جای یک پیوند توسط دو پیوند مهار می‌شود. بنابراین، استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز برای اندازه‌گیری فرکانس‌های ارتعاشی پیوند $A-H$ یک ابزار تجربی خوب برای توصیف پیوندهای هیدروژنی است. فرکانس‌های ارتعاشی هر دو پیوند $A-H$ و پیوند $H \cdots B$ اغلب قابل مشاهده است. هنگامی که پیوندهای هیدروژنی تشکیل می‌شوند، چاه پتانسیل منفرد که پیوند کووالانسی $A-H$ را توصیف می‌کند، به یک سطح انرژی با دو مینیمم تبدیل می‌شود که منعکس‌کننده افزودن پیوند $H \cdots B$ است (شکل ۱۳-الف). مینیمم دوم، انتقال هیدروژن از دهنده به گیرنده را توصیف می‌کند. در یک پیوند هیدروژنی ضعیف معمولی، یک مانع انرژی قابل توجهی بین شکل ترجیحی $A-H \cdots B$ و شکل کمتر مطلوب $A \cdots H-B$ وجود دارد. علاوه بر این، انرژی‌های نقطه صفر برای هر دو بسیار پایین‌تر از سد هستند. حالت‌های ارتعاشی مشخصی وجود دارد که می‌توان آنها را در طیف‌های مادون قرمز مشاهده کرد که نشان‌دهنده چاه پتانسیل دوگانه و در نتیجه تشکیل پیوندهای هیدروژنی هستند. جدول ۲ حرکت‌ها و فرکانس‌های کششی و خمشی مربوط به پیوندهای هیدروژنی معمولی (نرمال) را نشان می‌دهد. مطابق با تصویری که پیوند بین اتم A و H با تشکیل پیوند هیدروژنی ضعیف می‌شود، کشش $A-H$ به فرکانس پایین‌تری منتقل می‌شود که با افزایش شدت و عرض باند همراه است. انتقال فرکانس‌های خمشی $A-H$ به مقادیر بالاتر و نیز حرکات ارتعاشی جدید مشاهده شده برای $H \cdots B$ ، شواهدی است که نشان می‌دهد با تشکیل پیوند هیدروژنی، اتم هیدروژن بین دو اتم نگه داشته شده است (جفری، ۱۹۹۸).

برخی از خواص مهم پیوندهای هیدروژنی وجود دارد که در چاه پتانسیل دوگانه شکل ۱۳ مشهود است. حالتی را تصور کنید که قرار دادن هیدروژن بر روی اتم‌های A و B انرژی برابری دارد. علاوه بر این، اگر فاصله بین اتم‌های A و B کوتاه شود، اغلب حدود $2/4$ تا $2/5$ آنگستروم، سد انتقال پیوند هیدروژنی بین این

¹ Koh

اتم‌ها، به انرژی نقطه صفر ارتعاشی که اتم H را در کمپلکس نگه می‌دارد، نزدیک می‌شود. از این رو، زمانی که انرژی ساختارهای $A \cdots H-B$ و $A-H \cdots B$ اساساً برابر می‌شود و فاصله بین A و B کوتاه است، و سد یا بسیار کم می‌شود یا کاملاً ناپدید می‌شود. این پیوندهای هیدروژنی به عنوان پیوندهای هیدروژنی با مانع کم^۱ یا پیوندهای هیدروژنی بدون مانع^۲ (شکل‌های ۱۳-ب و ج) نامیده می‌شوند. هنگامی که سد انتقال H پایین می‌آید یا بسیار نزدیک به انرژی نقطه صفر می‌شود، هیدروژن در یک چاه پتانسیل کاملاً وسیع حرکت می‌کند و در میانگین فاصله اتم‌های A و B، بین این دو اتم متمرکز می‌شود. هر دو پیوند هیدروژنی با سد کم و بدون سد، به عنوان پیوندهای هیدروژنی کوتاه و قوی^۳ شناخته می‌شوند. در شکل ۱۳-د، مثال‌هایی از ترکیبات دارای پیوند هیدروژنی متقارن، آورده شده است.



شکل ۱۳- نمودارهای انرژی پتانسیل برای حالت‌های مختلف پیوندهای هیدروژنی، (الف) پیوند هیدروژنی نرمال، (ب) پیوند هیدروژنی با سد کم و (ج) پیوند هیدروژنی بدون سد، (د) نمونه‌هایی از پیوندهای هیدروژنی متقارن

جدول ۲- مدهای ارتعاشی برای پیوند هیدروژنی معمولی (نرمال)، $R-A-H \cdots B$

مدهای ارتعاشی	فرکانس (cm^{-1})
کششی A-H	۱۷۰۰-۳۷۰۰
خمشی داخل صفحه A-H	۱۷۰۰-۱۸۰۰
خمشی خارج صفحه A-H	۴۰۰-۹۰۰
کششی H...B	۵۰-۶۰۰
خمشی H...B	< ۵۰

در سطح مولکولی، وجود پیوند هیدروژنی را در فواصل بین اتمی بسیار کاهش یافته، می‌توانیم مشاهده کنیم، یعنی در فواصلی که از مقدار فاصله مورد انتظار از شعاع‌های واندروالس کمترند. در واقع، این یک روش عملی تشخیص بین موقعیت تشکیل یک پیوند واقعی و موقعیتی است که در آن یک اتم هیدروژن به دو اتم نزدیک باشد، ولی فقط به یکی از آنها پیوند شده باشد. در جدول ۳ برخی از فاصله‌های مربوط به سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی در مقایسه با مجموع شعاع‌های واندروالس اجزای دخالت‌کننده فهرست شده‌است. در بسیاری از پیوندهای هیدروژنی، $A-H \cdots B$ ، اتم‌های A و B از مجموع شعاع‌های واندروالس

^۱ Low-barrier hydrogen bond

^۲ No-barrier hydrogen bond

^۳ Short-strong hydrogen bond

مربوط به هم نزدیک‌ترند، حتی مهم‌تر آن که اتم هیدروژن به اتم B به میزان قابل توجهی نزدیک‌تر از حدی است که از روی مجموع شعاع‌های واندروالس پیش‌بینی می‌شود و این امر حاکی از نفوذ (یا فشار وارد کردن) اتم هیدروژن در ابر الکترونی اتم B است.

جدول ۳- فاصله‌های واندروالس و فاصله‌های مشاهده شده (pm) برای برخی پیوندهای هیدروژنی متداول				
نوع پیوند	(محاسبه شده) A...B	(مشاهده شده) A...B	(محاسبه شده) H...B	(مشاهده شده) H...B
F-H...F	۲۷۰	۲۴۰	۲۶۰	۱۲۰
O-H...O	۲۸۰	۲۷۰	۲۶۰	۱۷۰
O-H...F	۲۸۰	۲۷۰	۲۶۰	۱۷۰
O-H...N	۲۹۰	۲۸۰	۲۷۰	۱۹۰
O-H...Cl	۳۲۰	۳۱۰	۳۰۰	۲۲۰
N-H...O	۲۹۰	۲۹۰	۲۶۰	۲۰۰
N-H...F	۲۹۰	۲۸۰	۲۶۰	۱۹۰
N-H...Cl	۳۳۰	۳۳۰	۳۰۰	۲۴۰
N-H...N	۳۰۰	۳۱۰	۲۷۰	۲۲۰
N-H...S	۳۴۰	۳۴۰	۳۱۰	۲۴۰
C-H...O	۳۰۰	۳۲۰	۲۶۰	۲۳۰

در یک پیوند هیدروژنی، اتم هیدروژن به دو اتم بسیار الکترونگاتیو متصل شده است. این سیستم معمولاً خطی می‌باشد و اتم هیدروژن به یک هسته نزدیک‌تر است تا به دیگری. مثلاً در مورد بیشتر سیستم‌های جدول ۳ فرض می‌شود که اتم هیدروژن با یک پیوند کووالانسی معمولی کوتاه به اتم A و با یک پیوند هیدروژنی ضعیف‌تر و بلندتر به اتم B وصل شده است. همان‌طور که از پیش‌تر بیان شد، معمولاً چنین وضعیتی حتی اگر A و B هر دو یک عنصر باشند، باز هم پیش می‌آید و پیوند هیدروژنی نامتقارن به وجود می‌آید. با این وجود، مهمترین استثنائاتی که وجود دارند، شامل نمک‌هایی از نوع M^+X^- هستند که در آنها A ممکن است، یون فلوئورید یا آنیون برخی از اسیدهای آلی نظیر استیک اسید یا بنزویک اسید باشد. نوع اخیر پیوند هیدروژنی برخلاف نوع متداولتر نامتقارن آن، بر اساس مطالب ذکر شده، پیوند هیدروژنی متقارن نامیده می‌شود. پیوندهای هیدروژنی مزبور با عنوان‌های قوی و ضعیف نیز مشخص می‌گردند زیرا پیوندهای هیدروژنی قوی و کوتاه که نمونه آنها FHF^- و برخی از پیوندهای AHA^- است متقارن بوده و پیوندهای ضعیف‌تر و بلندتر همواره نامتقارن‌اند (هیوبی^۱، ۱۹۸۳). علاوه بر نیتروژن، اکسیژن و فلوئور، کربن نیز الکترونگاتیوتر از هیدروژن شناخته شده است. در واقع، عنصری که با کمترین الکترونگاتیوی پیوند هیدروژنی حقیقی ایجاد می‌کند، کربن است. بنابراین، نه تنها یک پیوند C-H می‌تواند به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی عمل کند، بلکه یک اتم کربن نیز ممکن است به عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی عمل کند. حتی پیوندهای هیدروژنی $C-H...C$ ، $C-H...O$ و $C-H...N$ هر چند معمولاً و به طور نسبی ضعیف‌اند، اما در نوشتارهای علمی گزارش شده‌اند (گرین^۲، ۱۹۷۴؛ وانگ^۳ و یو^۴، ۲۰۲۰).

با توجه به این که عنصر کربن هم‌دوره عناصر O، N و F است، بنابراین، این پرسش مهم است که آیا براساس گزارش‌های حاصل از پژوهش‌های انجام‌شده همه پیوندهای هیدروژنی $C-H...C$ نامتقارن هستند و هیچ پیوندهای هیدروژنی متقارن $C-H...C$ وجود دارد یا خیر؟ (وانگ و همکارش یو^۴، ۲۰۲۰) با محاسبات

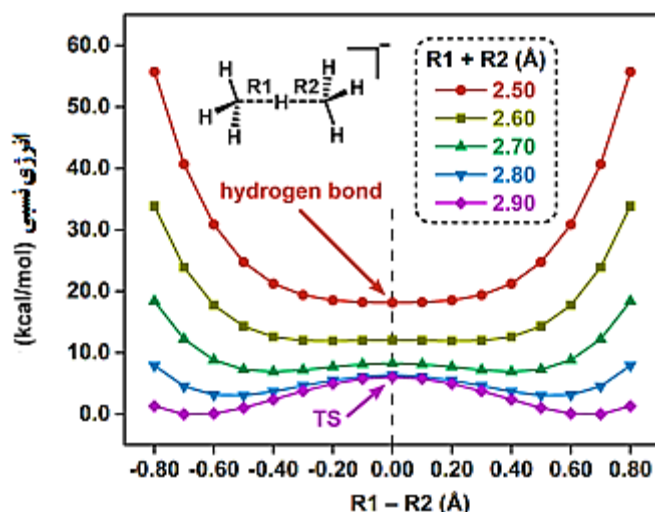
¹ Huheey

² Green

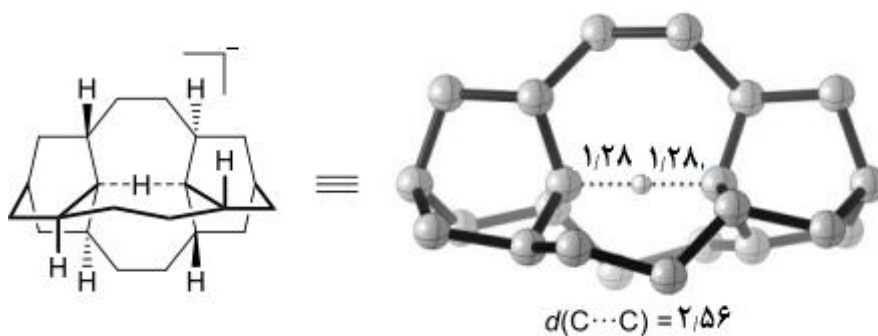
³ Wang

⁴ Yu

شیمیایی کوانتومی اثبات کردند که اتم کربن نیز در برخی از ترکیبات، پیوند هیدروژنی متقارن ایجاد می‌کند. آنها سطح انرژی پتانسیل کمپلکس آنیونی متان-متیل را با استفاده از فاصله‌های $C\cdots H$ ($R1$ و $R2$) تغییر دادند (شکل ۱۴). این نتیجه حاصل شد که وقتی فاصله $C\cdots C$ روی $2.90 \text{ \AA}$ ثابت شود، سطح انرژی پتانسیل به صورت دو چاهی است و فقط حالت گذار، ساختار متقارن دارد. با کاهش فاصله $C\cdots C$ ، سد انتقال پیوند هیدروژنی بین این اتم‌ها، کاهش می‌یابد. در نهایت، در فاصله ثابت $2.50 \text{ \AA}$ ، انرژی ساختارهای دارای $C-H\cdots C$ و $C\cdots H-C$ برابر می‌شود و در نتیجه پیوند هیدروژنی می‌تواند، به عنوان یک پیوند هیدروژنی متقارن ($C\cdots H\cdots C$) در نظر گرفته شود. شکل ۱۵ نمونه‌ای از کربانیون دارای پیوند هیدروژنی متقارن $C\cdots H\cdots C$ را نشان می‌دهد.



شکل ۱۴- روبش سطح انرژی پتانسیل گونه $[H_3C\cdots H\cdots CH_3]$. انرژی نسبی با تغییر فاصله‌های $C\cdots H$ ($R1 + R2 = 2.90 \text{ \AA}$; $R1 - R2 = \pm 0.70$) تنظیم شد. TS حالت گذار است.



شکل ۱۵- نمونه‌ای از کربانیون دارای پیوند هیدروژنی متقارن $C\cdots H\cdots C$

با اینکه به موضوع پیوند هیدروژنی متقارن در مقابل نامتقارن توجه زیادی شده است ولی هنوز هم در مورد عواملی که در آن دخالت دارند، درک ما اندک است. یقیناً، در مورد پیوند هیدروژنی ضعیف و بلند، می‌توانیم شرایط را بدین نحو تخمین بزنیم که فرض کنیم، اتم هیدروژن به یک اتم به صورت کووالانسی پیوند شده و در حال جذب اتم دیگر است. بدیهی است، اتم هیدروژن به اتمی که اتصال کووالانسی دارد، نزدیک‌تر است تا به اتمی که به آن جذب دو قطبی شده است. این امر چندان آسان نیست که بدانیم چه وقت و چرا پیوند هیدروژنی متقارن خواهد شد، ولی اگر از الگوی اوربیتال مولکولی غیرمستقر یا از رزونانس کمک گرفته شود، می‌توان به یک همانندی با طول پیوندهای معادل در بنزن متوسل شد:



باید یادآور شوم که پیوندهای هیدروژنی نامتقارن در یونهای FHF^- در برخی بلورها دیده شده‌اند (ویلیامز^۱ و اسپنچیمیر^۲، ۱۹۷۳). مطالعات نشان می‌دهد که پیوندهای هیدروژنی متقارن به وسیله محیط متقارن تحمیل گردیده‌اند و پیوندهای نامتقارن بر اثر بلورهای با تقارن کم، القا شده‌اند. به عنوان مثال، آنیون‌ها در KHF_2 و $NaHF_2$ یک محیط متقارن دارند و در نتیجه، پیوند هیدروژنی $[F\cdots H\cdots F]^-$ با فاصله $2.26 \text{ \AA}$ برای $F\cdots F$ و زاویه پیوند 178.1° درجه (نشان دهنده خطی بودن آنیون) متقارن است (وستروم^۳ و پیتزر^۴، ۱۹۴۰). با این حال، یک پیوند هیدروژنی نامتقارن در پاراتولوئیدینوم هیدروژن بی‌فلوئورید $(CH_3C_6H_4NH_3.HF_2)$ (ویلیامز و اسپنچیمیر، ۱۹۷۳) یافت می‌شود که در آن دو اتم فلئور در HF_2^- دارای فاصله‌های متفاوت $F\cdots H$ تا گروه‌های همسایه NH_3^+ هستند. دو فاصله $1.25 \text{ \AA}$ و $1.235 \text{ \AA}$ آنگستروم در $H-F$ کاملاً متفاوت هستند، اگرچه فاصله $2.26 \text{ \AA}$ همان چیزی است که در KHF_2 یافت می‌شود. گروه دیگری از پژوهشگران اثبات کرده‌اند که در ترکیب استرانسیم بی‌فلوئورید، $Sr[HF_2]_2$ ، نیز پیوند هیدروژنی متقارن وجود دارد (استن^۵، ۲۰۲۲).

آلن^۶ (۱۹۷۵) برای فهم ماهیت پیوند هیدروژنی و تخمین قدرت آن الگوی ساده‌ای را پیشنهاد کرده است. این الگو مستلزم سه متغیر است:

(۱) ممان پیوند، μ_{HA} که تخمینی از بار مثبت روی اتم هیدروژن و قدرت پذیرش آن، به دست می‌دهد.

(۲) سهولت برداشتن یک الکترون از مولکول دهنده جفت الکترون، ΔI (ما باید انتظار داشته باشیم که قدرت بازی مولکول دهنده با سهولت برداشتن یک الکترون به طور کامل از آن یعنی با انرژی یونش آن ارتباط داشته باشد)؛ کمیت ΔI به این نحو به دست می‌آید که در مورد یک اتم گاز نجیب قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی صفر فرض می‌شود. بنابراین، انرژی یک پیوند هیدروژنی باید با اختلاف انرژی یونش اتم دهنده (I_A) و نزدیکترین اتم گاز نجیب (I_X) متناسب باشد. از این‌رو، انرژی مورد نظر عبارت $\Delta I = I_A - I_X$ است.

(۳) طول پیوند، R ، که البته این کمیت در مقاله آلن (۱۹۷۵) با نام "جداسازی بین هسته‌ای"^۷ (فاصله بین هسته‌های دو اتم در یک پیوند). توجه به این نکته ضروری است که با توجه به این که پیوندهای کوتاه، قوی و پیوندهای بلند ضعیف‌اند.

با به‌کاربردن این متغیرها انرژی لازم برای شکستن یک پیوند هیدروژنی را می‌توان تخمین زد:

$$E = K\mu_{H-A}(\Delta I)/R \quad K = 1.64 \text{ C}^{-1} \quad (5)$$

در این رابطه، K ، ضریب مقیاس انرژی^۸ نامیده می‌شود که مقدار آن برای ۳۶ دیمر (۳۶ زوج مولکول که با هم پیوند هیدروژنی تشکیل داده‌اند) و براساس محاسبات شیمی نظری و محاسباتی که به کمک نرم‌افزارهای مشخص رایانه‌ای انجام شده است، 1.64 C^{-1} در نظر گرفته شده است.

این الگو از لحاظ بینشی که درباره پیوند هیدروژنی پدید می‌آورد، احتمالاً اهمیت بیشتری دارد تا از نظر محاسباتی. بحث بیشتر درباره این الگو و خواص پیوند هیدروژنی در مقاله اصلی آن بیان شده است (آلن، ۱۹۷۵). از آنجا که پیوند هیدروژنی در سیستم‌های گوناگون از حلال‌های معدنی گرفته تا جفت‌شدن بازها در DNA، با اهمیت است، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. اما اینکه هنوز هم فقط به طور ناکامل آن را می‌شناسیم، به پیچیدگی سیستم‌های پیوند هیدروژنی مربوط می‌شود.

¹ Williams
² Schneemeyer

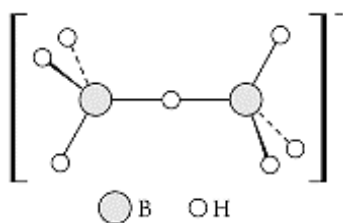
³ Westrum
⁴ Pitzer

⁵ Stene
⁶ Allen

⁷ Internuclear separation
⁸ Energy scale factor

برنال^۱ (۱۹۵۹) یکی از نتایج جالب این واقعیت را که پیوندهای هیدروژنی از نیروهای واندروالسی لاندون قوی‌تر بوده ولی از پیوندهای یونی ضعیف‌ترند، متذکر شده است. در جامدات «نرم» متشکل از مولکول‌های کووالانسی که به صورت سستی توسط نیروهای لاندون در مجاور هم نگه‌داشته شده‌اند، پیوند هیدروژنی ممکن است ساختار را مستحکم و سخت کند. نمونه‌های آن عبارت‌اند از: ترکیبات آلی حاوی اجزایی با پیوند هیدروژنی نظیر گروه آمید کربوکسیلیک اسید. برعکس، در شبکه‌های یونی، پیوند هیدروژنی ممکن است ساختار را ضعیف کند. نمونه‌های آن عبارت‌اند از نمک‌های یونی که آب‌پوشیده می‌شوند و جاذبه یونی آنها ضعیف می‌گردد، زیرا یون‌ها توسط مولکول‌های آب از هم جدا شده‌اند و همچنین تاحدی نیز این جاذبه‌ها به وسیله اتصالات ضعیف‌تر پیوند هیدروژنی جایگزین گردیده‌اند.

در این حالت ممکن است پیوندهای هیدروژنی به صورت اتصالات ضعیف عمل کنند. در پایان ذکر این نکته ضروری است که سیستم‌های دیگری نیز با شکل کلی W-H-W وجود دارند که تعریف عملی پیوند هیدروژنی که در شروع مقاله ارائه شد، به طور رسمی شامل آنها می‌شود. چرا که در این تعریف بیان می‌شود، وقتی اتم هیدروژن به دو یا چند اتم دیگر پیوند شده باشد، یک پیوند هیدروژنی به وجود می‌آید. چنین پیوندهایی می‌توانند بسیار قوی باشند (ایوانس^۲ و همکاران، ۱۹۶۸). ولی، این سیستم‌ها به طور اساسی از نظر تعداد الکترونها پیوندی و داشتن اتم‌های الکتروپوزیتیوی که به اتم هیدروژن پیوند شده‌اند، متفاوت هستند. برای تشخیص آنها از سیستم‌های دارای پیوندهای هیدروژنی که تاکنون بیان شد (پیوندهای هیدروژنی الکترونگاتیو)، آنها را اغلب "سیستم‌های با پل هیدروژنی" می‌نامند. به عنوان مثال، مشخص شده است که در ساختار آنیون $B_2H_7^-$ یک اتم هیدروژن مانند پلی بین دو اتم بور قرار می‌گیرد و در نتیجه، یک پیوند هیدروژنی تشکیل می‌شود (شکل ۱۶). محاسبات نشان می‌دهد که انرژی پیوند هیدروژنی این گونه، شبیه آنیون FHF^- بالاست و بنابراین، پیوند هیدروژنی آن از نوع مقارن است (هیویی، ۱۹۸۳).



شکل ۱۶- ساختار فضایی شماتیک آنیون $B_2H_7^-$ و نمایش پیوند هیدروژنی مقارن در ساختار آن

بحث و نتیجه‌گیری

پیوند هیدروژنی تقریباً ۱۰۰ سال پیش کشف شد، اما هنوز موضوعی مهم و حیاتی در پژوهش‌های علمی به حساب می‌آید. دلیل این جایگاه مهم و طولانی مدت، به اهمیت برجسته پیوندهای هیدروژنی در ساختار، عملکرد و دینامیک تعداد زیادی از سیستم‌های شیمیایی معدنی و بیولوژیکی مربوط است. از نقطه نظر آموزشی، مفاهیم بسیار مهمی در مورد پیوندهای هیدروژنی در منابع علمی وجود دارد که به درک عمیق‌تر معلمان و دانشجویان از پیوند هیدروژنی کمک شایانی می‌نماید. از جمله مفاهیمی که در این پژوهش به آنها پرداخته شده است، می‌توان به تعریف پیوند هیدروژنی، وابسته نبودن تشکیل این پیوند فقط به سه عنصر نیتروژن، اکسیژن و فلوئور، جهت‌گیری در تشکیل این پیوند، قطبش و رزونانس تقویت‌شده توسط پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک ثانویه همراه با

¹ Bernal

² Evans

پیوندهای هیدروژنی اولیه، پیوندهای هیدروژنی متقارن و سیستم‌های با پل هیدروژنی اشاره کرد. با توجه به تعداد زیاد پژوهش‌های جدید بر مبنای محاسبات نظری، پیشنهاد می‌شود که نرم‌افزارهای مبتنی بر محاسبات شیمیایی کوانتومی که با استفاده از آنها در پژوهش‌های علمی جنبه‌های مختلفی از پیوندهای هیدروژنی بررسی شده است، در یک پژوهش جدید، به صورت مروری مطالعه شوند.

تعارض منافع

در انجام مطالعه حاضر، هیچ‌گونه تضاد منافع وجود ندارد.

موازين اخلاقي

در انجام این پژوهش تمامی موازين و اصول اخلاقي رعايت گرديده است.

مشاركت نويسندگان

همه نويسندگان به صورت برابر در نگارش اين مقاله مشاركت داشته‌اند.

References

- Ahmadabadi, Z. (2019). Investigating misconceptions in chemical bonds based on Johnstone's multi-level thinking model. *Research in Chemistry Education*, 2(1), 25-40.
- Allen, L. C. (1975). Simple model of hydrogen bonding. *Journal of American Chemical Society*, 97(24), 6921-6940. <https://doi.org/10.1021/ja00857a001>.
- Arunan, E. (2007). Hydrogen bonding and other molecular interactions. *Current Science*, 92(1), 17-18.
- Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, J., Scheiner, S., Alkorta, I., Clary, D. C., Crabtree, R. H., Dannenberg, J. J., Hobza, P., Kjaergaard, H. G., Legon, A. C., Mennucci, B., Nesbitt, D. J. (2011). Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 83(8), 1619-1636. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-01-01>.
- Azmat, J., Khodai, A. (2019). A study of common misconceptions among students in concepts related to chemical bonds. *Research in Chemistry Education*, 1(4), 73-89.
- Bernal, J. D. (1959). Hydrogen bonding. Hadzi, D., Ed., Pergamon, Elmsford, N. Y.
- Buckingham, A. D., Del Bene, J. E., McDowell, S. A. C. (2008). The hydrogen bond. *Chemical Physics Letters*, 463, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.06.060>.
- Calderone, C. T., Williams, D. H. (2001). An enthalpic component in cooperativity: The relationship between enthalpy, entropy, and noncovalent structure in weak associations. *Journal of the American Chemical Society*, 123(26), 6262-6267. <https://doi.org/10.1021/ja003016y>.
- Carosati, E., Sciabola, S., Cruciani, G. (2004). Hydrogen bonding interactions of covalently bonded fluorine atoms: from crystallographic data to a new angular function in the GRID force field. *Journal of Medicinal Chemistry*, 47(21), 5114-5125. <https://doi.org/10.1021/jm0498349>.
- Chidambaram, R., Sikka, S. K. (1968). Bent O-H...O hydrogen bonds in crystals. *Chemical Physics Letters*, 2(3), 162-165. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(68\)85031-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(68)85031-6).
- Cook, J. L., Hunter, C. A. Low C. M. R., Perez-Velasco, A., Vinter, J. G. (2007). Solvent effects on hydrogen bonding. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 3706-3709. <https://doi.org/10.1002/anie.200604966>.
- Coulson, C. A. (1957). The hydrogen bond-a review of the present position. *Research*, 10, 149-159.
- Dannenberg, J. J. (2002). Cooperativity in hydrogen bonded aggregates. Models for crystals and peptides. *Journal of Molecular Structure*, 615(1-3), 219-226. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00220-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00220-X).
- Evans, W. G., Holloway, C. E., Sukumarabandhu, K. McDaniel, D. H. (1968). Strong hydrogen bonds. IV. The B₂H₇⁻ species. *Inorganic Chemistry*, 7(9), 1746-1748. <https://doi.org/10.1021/ic50067a011>.
- Fillaux, F., Leygue, N., Tomkinson, J., Cousson, A., Paulus, W. (1991). Structure and dynamics of the symmetric hydrogen bond in potassium hydrogen maleate: a neutron scattering study. *Chemical Physics*, 244(2-3), 387-403. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00153-6](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00153-6).
- Gilli, P., Gilli, G. (2009). The nature of the hydrogen bond. Oxford University Press, Oxford. Pauling, L. (1960). The nature of the chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca, NY. The first edition was published in 1939.

- Grabowski, S. J. (2001). Ab initio calculations on conventional and unconventional hydrogen bonds study of the hydrogen bond strength. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(47), 10739-10746. <https://doi.org/10.1021/jp011819h>.
- Grabowski, S. J. (Ed.). (2006). *Hydrogen bonding: New insights*. Springer, Dordrecht.
- Grabowski, S. J. (2024). Hydrogen bond types which do not fit accepted definitions. *Chemical Communications*, 60, 6239-6255. <https://doi.org/10.1039/D4CC01769B>.
- Green, R. D. (1974). *Hydrogen bonding by C-H groups*. Wiley, New York.
- Guillaumes, L., Simon, S., Fonseca Guerra, C. (2015). The role of aromaticity, hybridization, electrostatics, and covalency in resonance-assisted hydrogen bonds of adenine-thymine (AT) base pairs and their mimics. *ChemistryOpen*, 4(3), 318-327. <https://doi.org/10.1002/open.201402132>.
- Hadzi, D. (Ed.). (1959). *Hydrogen bonding*. Pergamon, London.
- Haji Abbasi, M., Moradi, S. (2013). Investigating students' weaknesses in understanding the concept of ions and ionic bond formation and providing educational improvement strategies. *Research in Chemistry Education*, 5(2), 61-70. <https://doi.org/10.48310/chemedu.2023.3277>.
- Henkel, S., Misuraca, M. C., Troselj, P., Davidson, J., Hunter, C. A. (2018). Polarisation effects on the solvation properties of alcohols. *Chemical Science*, 9, 88-99. <https://doi.org/10.1039/c7sc04890d>.
- Huggins, M. L. (1971). 50 years of hydrogen bond theory. *Angewandte Chemie International Edition*, 10, 147-208. <https://doi.org/10.1002/anie.197101471>.
- Huheey, J. E. (1983). *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*. Third edition, Harper & Row.
- Jeffrey, G. A. (1998). *An introduction on hydrogen bonding (topics in organic physical chemistry)*. Oxford University, Press, Oxford.
- Joesten, M. D., (1982). Hydrogen bonding and proton transfer. *Journal of Chemical Education*, 59(5), 362-366. <https://doi.org/10.1021/ed059p362>.
- Karas, L. J., Wu C.-H., Das, R., Wu, J. I.-C. (2020). Hydrogen bond design principles. *WIREs Computational Molecular Science*, 10(6), e1477. <https://doi.org/10.1002/wcms.1477>.
- Koh, J. T., Cornish, V. W., Schultz, P. G. (1997). An experimental approach to evaluating the role of backbone interactions in proteins using unnatural amino acid mutagenesis. *Biochemistry*, 36(38), 11314-11322. <https://doi.org/10.1021/bi9707685>.
- Kondo, J., Nakamura, S. (2023). BasePairPuzzle: Molecular models for manipulating the concept of hydrogen bonds and base pairs in nucleic acids. *Journal of Chemical Education*, 100(2), 946-954. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c00964>.
- Latimer, W. M., Rodebush, W. H. (1920). Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence. *Journal of the American Chemical Society*, 42(7), 1419-1433. <https://doi.org/10.1021/ja01452a015>.
- Lee Jr., J. C., Peris, E., Rheingold, A. L., Crabtree, R. H. (1994). An unusual type of H...H interaction: Ir-H...H-O and Ir-H...H-N hydrogen bonding and its involvement in σ -bond metathesis. *Journal of the American Chemical Society*, 116(24), 11014-11019. <https://doi.org/10.1021/ja00103a017>.
- Latimer, W. M., Rodebush, W. H. (1920). Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence. *Journal of the American Chemical Society*, 42(7) 1419-1433. <https://doi.org/10.1021/ja01452a015>.
- Mammadova, F., Hamarat, B., Ahmadli, D., Şahin, O., Bozkaya, U., Türkmen, Y. E. (2020). Polarization-enhanced hydrogen bonding in 1,8-Dihydroxynaphthalene: Conformational aAnalysis, binding studies and hydrogen bonding catalysis. *ChemistrySelect*, 5(42), 13387-13396. <https://doi.org/10.1002/slct.202002960>.
- Martín-Fernández, C., Montero-Campillo, M. M., Alkorta, I. (2024). Hydrogen bonds are never of an "anti-electrostatic" nature: a brief tour of a misleading nomenclature. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15(15), 4105-4110. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.4c00779>.
- Mizushima, S., Simanouti, T., Nagakura, S., Kuratani, K., Tsuboi, M., Baba, H., Fujioka, O. (1950). The molecular structure of N-methylacetamide. *Journal of the American Chemical Society*, 72(8), 3490-3494. <https://doi.org/10.1021/ja01164a048>.
- Moore, T. S., Winmill, T. F. (1912). The state of amines in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society*, 101, 1635-1676. <https://doi.org/10.1039/CT9120101635>.
- Meot-Ner, M., (Mautner). (2005). The ionic hydrogen bond. *Chemical Reviews*, 105(1), 213-284. <https://doi.org/10.1021/cr9411785>.
- Nikro-Shaldehi, N. (2014). Scientific demonstration: an intelligent method in teaching covalent bonding. *Research in Chemistry Education*, 6(1), 13-4. <https://doi.org/10.48310/chemedu.2024.15639.1150>.
- Pauling, L. (1960). *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, Ithaca, NY. The first edition was published in 1939.
- Pfeiffer, P. (1913). Zur theorie der farblacke, II. Liebig's Annalen der Chemie, 398(2), 137-196. <https://doi.org/10.1002/jlac.19133980203>.
- Samuel, H. S., Nweke-Maraizu, U., Etim, E. E. (2023). Understanding intermolecular and intramolecular hydrogen bonds: Spectroscopic and computational approaches. *Journal of Chemical Reviews*, 5(4), 439-465. <https://doi.org/10.48309/JCR.2023.407989.1235>.
- Siddiqui, K. A. (2013). C-H...O nitrate synthon assisted molecular assembly of hydrogen bonded Ni(II) and Cu(II) complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 66(12), 2039-2050. <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2013.797967>.
- Stene, R. E., Graubner, T., Ivlev, S. I., Karttunen, A. J., Kraus, F. (2022). A Symmetric F-H-F hydrogen bond in strontium bifluoride, Sr[HF₂]₂. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 648(10), Article e202100374. <https://doi.org/10.1002/zaac.202100374>.
- Taylor, R., Kennard, O., Versichel, W. (1983). Geometry of the N-H...O=C hydrogen bond. 1. Lone-pair directionality. *Journal of the American Chemical Society*, 105(18), 5761-5766. <https://doi.org/10.1021/ja00356a010>.
- Taylor, R., Kennard, O. (1982). Crystallographic evidence for the existence of C-H...O, C-H...N, and C-H...Cl hydrogen bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 104(19), 5063-5070. <https://doi.org/10.1021/ja00383a012>.

- Wang, Y., Yu, Z.-X. (2020). Symmetric C...H...C hydrogen bonds predicted by quantum chemical calculations. *Journal of Organic Chemistry*, 85, 397-402. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b02407>.
- Westrum, E. F., Pitzer, K. S. (1949). Thermodynamics of the system KHF₂-KF-HF, including heat capacities and entropies of KHF₂ and KF. The nature of the hydrogen bond in KHF₂. *Journal of the American Chemical Society* 71(6), 1940-1949. <https://doi.org/10.1021/ja01174a012>.
- Weinhold, F.; Klein, R. A. (2014). "What is a hydrogen bond? Resonance covalency in the supramolecular domain. *Chemistry Education Research and Practice*. 15(3): 276-285. <https://doi.org/10.1039/C4RP00030G>. ISSN 1756-1108.
- Werner, A. (1902). Ueber Haupt- und nebenvalenzen und die constitution der ammoniumverbindungen, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 322(3), 261-296. <https://doi.org/10.1002/jlac.19023220302>.
- Williams, J. M., Schneemeyer, L. F. (1973). Asymmetric single-minimum hydrogen bond in the bifluoride ion. Neutron diffraction study of p-toluidinium bifluoride. *Journal of the American Chemical Society*, 95(17), 5780-5781. <https://doi.org/10.1021/ja00798a067>.
- Yang, J., Ding, S. J., Radosz, M., Shen, Y. Q. (2004). Reversible catalyst supporting via hydrogen-bonding-mediated self-assembly for atom transfer radical polymerization of MMA. *Macromolecules*, 37(5), 1728-1734. <https://doi.org/10.1021/ma035322c>.
- Yang, Y., Yang, Z. Y., Yi, Y. P., Xiang, J. F., Chen, C. F., Wan, L. J., Shuai, Z. G. (2007). Helical molecular duplex strands: multiple hydrogen-bond-mediated assembly of self-complementary oligomeric hydrazide derivatives. *Journal of Organic Chemistry*, 72(13), 4936-4946. <https://doi.org/10.1021/jo070525a>.
- Zhou, Y., Deng, G., Zheng, Y.-Z., Xu, J., Ashraf, H., Yu, Z.-W. (2016). Evidences for cooperative resonance-assisted hydrogen bonds in protein secondary structure analogs, *Scientific Reports*, 6:36932. <https://doi.org/10.1038/srep36932>.