

## بحثی پیرامون بند هیدرژنی

نوشته‌ی :

مهدی سادات منصوری

دکتر در شیمی - دانشیار دانشکده فنی

### چکیده :

هنگامی که نقاط جوش هیدرورهای عناصر گروه‌های ۰ - ۶ ، ۶ - ۷ و ۷ - ۸ از جدول تناوبی را مقایسه کنیم ترقی نقطه جوش آنها به موازات افزایش وزن ملکولی تأیید میگردد . مگر برای هیدرور نخستین عنصر هر گروه که بین ملکولهای آنها نیروهای چسبندگی بیش از انتظار میباشد .

در این سه مورد در ملکول هیدرور یک اتم هیدرژن متصل به اتم بسیار الکترونگاتیف موجود است . از این رو الکترونها سازنده اتصال بسوی اتمهای فلورور ، اکسیژن یا ازن کشانده میشوند . یعنی اتم هیدرژن با اندازه کافی بار مثبت پیدا کرده و در نتیجه میتواند بندی بشکل پل میان دو اتم الکترونگاتیف برقرار سازد .

باید توجه داشت که هر یک از این اتمها در ملکولهای  $H_2O$ ،  $HF$  و  $H_3N$  یک یا چند جفت الکترون آزاد دارند و توسط همین زوجهای الکترونی آزاد و اثر الکترواستاتیکی شدید بارهای مثبت اتمهای هیدرژن اتصال بنام بند هیدرژنی پدید می آید . چون جفت الکترونها و اتمهای هیدرژن پیرامون اتمهای فلورور ، اکسیژن و ازن در امتدادهای مشخص گسترده شده اند . پس لازم است بند هیدرژنی نیز همانند اتصالهای مشترک در جهات معینی قرار گیرند .

همچنین این پدیده میتواند درون یک ملکول نیز ظاهر شود . بطور مثال سه ترکیب ارتو ، متا و پارا دی فنل با وزن ملکولی یکسان باید نقاط جوش نزدیک بهم داشته باشند . از این رو برای همفرمول متا و پارا نقاط جوش فقط ۸ درجه سانتیگراد باهم تفاوت دارند . برعکس نقطه جوش مشتق ارتو تقریباً ۳۷ درجه پائین تر از نوع متا است .

این اختلاف زیاد تنها از راه تشکیل بند هیدرژنی بین دو عامل شیمیائی در داخل ملکول قابل توجیه

است . چون اتم هیدرژن سازنده این بند نمی تواند بصورت هل در اتصال ملکولها با یکدیگر شرکت نماید . بنابراین کاهش نیروهای جاذبه و چسبندگی بین ملکولی سبب می شود که نقطه جوش این جسم از دیگر همفرمولها کمتر باشد .

در این مقاله کوشش شده است که تشکیل و نقش بند هیدرژنی را بویژه در ترکیبات آلی روشن گردانیم .

مطالعه و بررسی خواص فیزیکی در ردیف های متشابه ترکیب (Homologous) مانند هیدرو -

کربورها ، الکلها ، آمینها و اسیدها نشان میدهد که نقطه ذوب و جوش معمولا با افزایش جرم ملکولی بالا می رود .

اسید	نقطه جوش	آمین	نقطه جوش
$\text{CH}_3-\text{COOH}$	$118^\circ\text{C}$	$\text{CH}_3-\text{NH}_2$	$-67^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	141	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	166
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	164	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	50
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	187	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	78
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	200	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	104

بطوریکه از جدول بالا نمایان است ، بازای هر بنیان متیلن ( $> \text{CH}_2$ ) که بفرمول اضافه میشود ،

در حدود ۲ تا ۲۵ درجه سانتی گراد به نقطه جوش افزوده میگردد . معذالک از مقایسه اجسام گوناگون معلوم میشود که هیچگونه رابطه ای میان نقطه جوش و جرم ملکولی وجود ندارد و اغلب آنهاست که دارای جرم ملکولی برابر هستند ، از این قاعده پیروی نمی کنند مانند چهار جسم زیر :

فرمول	وزن ملکولی	نقطه جوش	نقطه ذوب
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	88	$164^\circ\text{C}$	$-95^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	88	138	-78.5
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	87	104	-50
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	86	69	-94

اینگونه ترکیبات دارای نقاط ذوب ، جوش ، حرارت ذوب و تبخیر غیر عادی و از آنچه برای ملکولهای

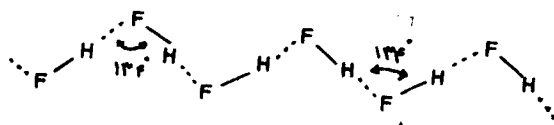
ساده و منفرد انتظار میرود ، بزرگتر هستند . بسختی دیگر این ارقام با وزن فرمول بزرگتری که از اجتماع دو یا چند ملکول پدید آمده ، مطابقت می نماید .

نیروی جاذبه بین ملکولی واندر والس (VAN DER VAALS) قادر به توجیه و بیان خواص غیرعادی برخی از اجسام شیمیائی خالص که ملکولهای آنها با پیوند پایدارتری بر رویهم انباشته می‌شوند، نمی‌باشد.

پایداری نسبی این انباشتگی ملکولها و ایجاد آنرا به نوع دیگری از اتصالات بین ملکولی (Intermolecular) که بوسیله هیدرژن یکی از ملکولها بین دو اتم الکترومنفی مانند فلئور  $\ddot{\text{F}}:$  ، اکسیژن  $\ddot{\text{O}}:$  ، ازت  $\ddot{\text{N}}:$  و بندرت کلر  $\ddot{\text{Cl}}:$  و گوگرد  $\ddot{\text{S}}:$  بوجود می‌آید، نسبت داده‌اند.

چنین حالتی بیشتر نزد اجسامی که دارای یک اتصال از نوع  $\text{F-H}$  ،  $\text{O-H}$  ، یا  $\text{N-H}$  هستند مانند اسید فلئوریدریک ، آب ، الکل ، اسید آلی ، آمونیاک و آمین مشاهده می‌شود :

سبکترین هیدراسیدهای هالوژن‌دار ، اسید فلئوریدریک که بایستی فرارترین آنها باشد ، دارای بالاترین نقطه جوش ( $+19^\circ\text{C}$ ) است . در حالیکه اسید کلریدریک در ( $-84^\circ$ ) درجه سانتیگراد می‌جوشد . اسید فلئوریدریک در حالت جامد به شکل زنجیری از اتصالات هیدرژن تشکیل یافته است . این پیوند را همیشه با نقطه چین معمولاً با سه نقطه نمایش می‌دهند .



وجود این اتصال را نزد فلئورو هیدرو کربورها با تنزل نقطه جوش بهنگام جایگزین ساختن تدریجی فلئور بجای هیدرژن نشان داده‌اند . چنانکه در تبدیل آلکان فلئوردار بفرمول  $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{H})$  به پرفلئورو آلکان (Perfluorocarbons) بفرمول  $(\text{C}_n\text{F}_{2n+2})$  نقطه جوش بشدت تنزل می‌یابد :

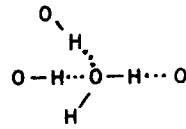
$-82^\circ\text{C}$	$\text{CH}_3\text{F}$
$-130$	$\text{CF}_4$
$-48.5$	$\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{F}$
$-78$	$\text{CF}_3-\text{CF}_3$

باید یادآور شد که مشتقات فلئوردار هیدرو کربورهای دیگر بعنوان مثال سیکلانها نیز وضع

مشابهی دارند :

$+100^\circ\text{C}$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{F}$
$+62$	$\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_2$
$+50$	$\text{C}_6\text{F}_{12}$

اختلاف قابل توجهی که بین ثابت‌های فیزیکی آب و سایر هیدروهای عناصر گروه ششم جدول تناوبی مندلیف (MANDELEEV) موجود است، در حقیقت بهترین دلیل تجربی برای تأیید وجود

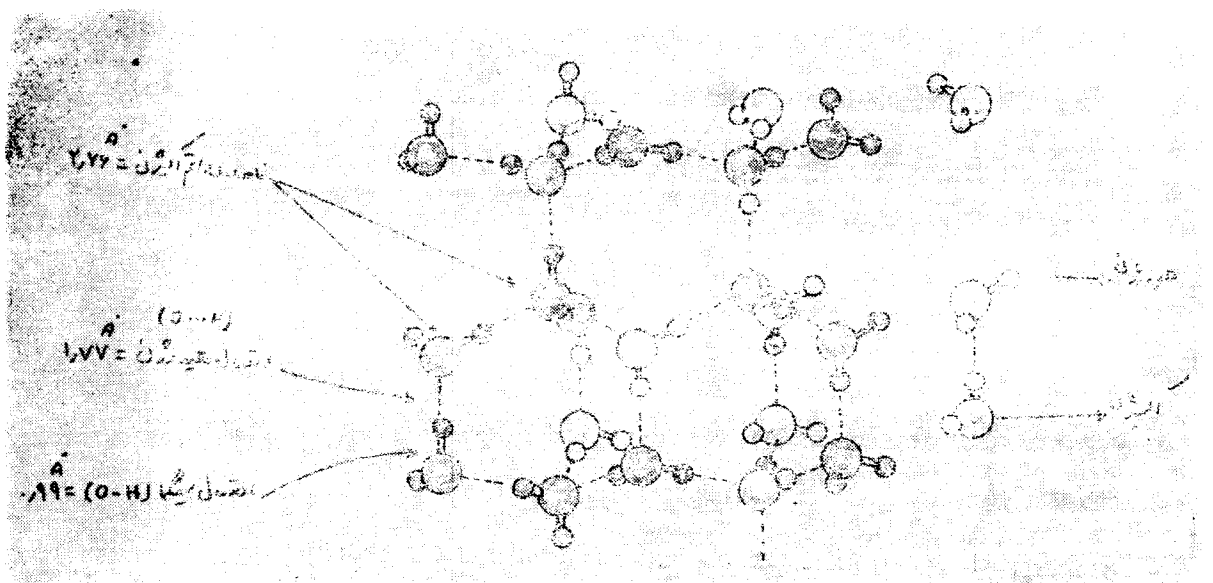


اتصال‌های هیدروژن در آب می‌باشد. در صورتیکه هیدروهای گوگرد، سلیسیم و تلور وضعی کاملاً عادی دارند:

فرمول	جرم ملکولی	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)
H <sub>2</sub> O	۱۸	۰	+۱۰۰
H <sub>2</sub> S	۳۴	-۸۵.۵	-۶۱
H <sub>2</sub> Se	۸۱	-۶۶	-۴۲
H <sub>2</sub> Te	۱۲۹.۶	-۵۱	-۲

چنانچه نیروی جاذبه بین ملکولی در آب که دارای کوچکترین جرم ملکولی است وجود نداشت در درجه حرارت معمولی بشکل بخار و نقطه جوش آن در حدود (-۸۰) درجه سانتی گراد می‌بود.

از روی اندازه گیرهای فیزیکی معلوم شده است که ذرات سازنده بلور یخ در نتیجه تشکیل بندهای هیدروژن آرایش هندسی از نوع هگزاگونال (Hexagonal) دارد. در این بلور چنانکه در شکل زیر نمایش گردیده اتمهای اکسیژن یکدیگر را از چهار طرف احاطه کرده‌اند و بین هر دو اتم اکسیژن یک پروتون قرار گرفته است.



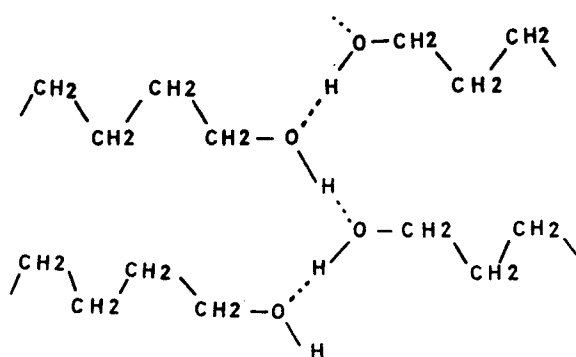
الکلها ( $C_n H_{2n+1} OH$ ) مشابه آب پیراسون اتم اکسیژن بایکدیگر جمع و متحد می شوند و نسبت

به هیدروکربورهای مربوط بمراتب دیر جوش تر و دارای نقاط ذوب بالاتری هستند .

نقطه ذوب	نقطه جوش	وزن ملکولی	الکل هم وزن کربور	هیدروکربور
-172°C	-89°C	30		$CH_3-CH_3$
-98	60	42	$CH_3-OH$	
-190	-42.2	44		$CH_3-CH_2-CH_3$
-117.3	87.3	46	$CH_3-CH_2-OH$	
-130	-0.6	58		$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$
-127	97.4	60	$CH_3-(CH_2)_2-OH$	
-131	26.2	72		$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$
-80	116.8	74	$CH_3-(CH_2)_3-OH$	
-90	69	86		$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$
-79	138	88	$CH_3-(CH_2)_4-OH$	
-26	196	106		$CH_3-(CH_2)_9-CH_3$
+6	228	108	$CH_3-(CH_2)_9-OH$	

این تفاوت ناشی از وجود عامل هیدروکسیل در زنجیر هیدروکربنه است که سبب قطبی شدن مولکول

و پیدایش این پدیده میگردد .

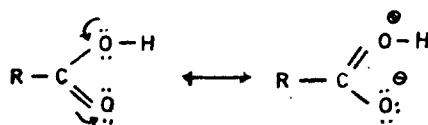


الکل متیلیک در ۶۰ درجه سانتی گراد می جوشد حال آنکه برای ترکیبی دارای ملکولهای منفرد

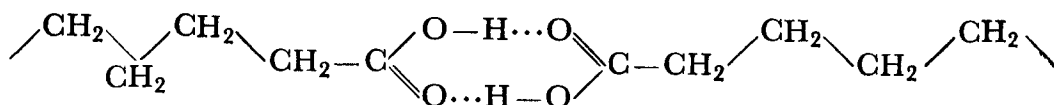
و مجزای  $CH_3-OH$  ، نقطه جوش (-۱۰۰) پیش بینی شده است .

نزد اسیدهای آلی ( $C_n H_{2n+1} COOH$ ) همین وضع غیرعادی دیده می شود بخصوص اینکه

بعلت رزونانس، اتم اکسیژن منفی عامل کربنیل برای برقراری اتصال هیدرژن نسبت به اکسیژن عامل هیدروکسیل ملکول دیگر حساس تر و مؤثرتر است .



درحقیقت اسیدها حتی درفاز بخار بیشتر بصورت دوملکولی (dimer) یافت می‌شوند :

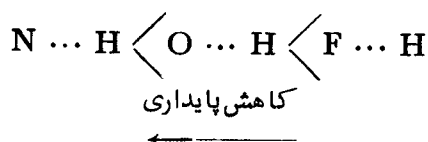


با تعیین جرم ملکولی از راه کاهش نقطه انجماد و اندازه‌گیری فواصل اتمها بوسیله اشعه ایکس وجود حالت دوملکولی وحلقه بسته هشت‌اتمی دراسیدهای آلی تأیید شده است .

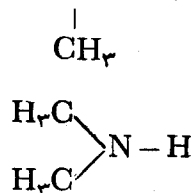
درمیان ترکیبات هیدرژن دار خانواده ازت :

هیدرور	نقطه جوش (°C)
NH <sub>3</sub>	-۳۳
PH <sub>3</sub>	-۸۷
AsH <sub>3</sub>	-۵۵
SbH <sub>3</sub>	-۱۸

تنها آمونیاک از نظر بند هیدرژنی ساختمانی مشابه آب دارد . معمولاً اتصالات N-H ... N ضعیف‌تر و ناپایدارتر از O-H ... O و F-H ... F هستند زیرا خاصیت الکترون‌پذیری ازت خیلی کمتر از اکسیژن و فلوئور است .



آمین‌های نوع سوم بعلت آنکه فاقد عامل (N-H) هستند بر رویهم انباشته نمی‌شوند و در نتیجه زودتر بجوش می‌آیند . مثلاً تری‌متیل آمین H<sub>3</sub>C-N-CH<sub>3</sub> که سنگین‌تر از دی‌متیل آمین :



است درجهار درجه سانتیگراد یعنی سه درجه پائین تر از جسم اخیر می جوشد .

در حال اجتماع و انباشتگی آمین های نوع اول و دوم از طریق تشکیل اتصالهای هیدرژن قابل

ملاحظه و سبب کاهش فراریت آنها نسبت به کربورهای مشابه و هم وزن می شود :

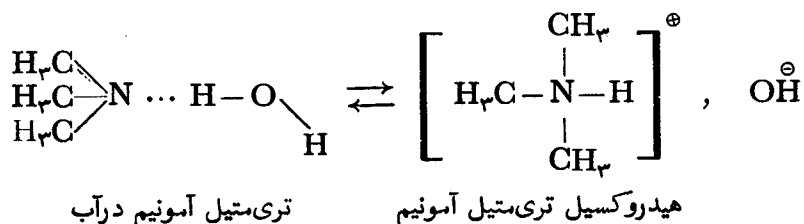
نقطه جوش	نقطه ذوب	جرم ملکولی	
۱۰۴	-۵۵	۸۷	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
۹۶	-۹۴	۸۶	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
۵۵.۵	-۵۰	۷۳	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
۳۶	-۱۳۱	۷۲	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
۹۰	-۱۱۵	۱۰۱	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{cases}$
۹۳	?	۱۰۰	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{cases}$

نخستین بار MOORE و WINMILL در سال ۱۹۱۲ میلادی ، ضمن بررسی قدرت بازی

آمین ها بوجود این پدیده پی بردند . زیرا خاصیت بازی ضعیف هیدروکسید تری متیل آمونیم نشانه این است

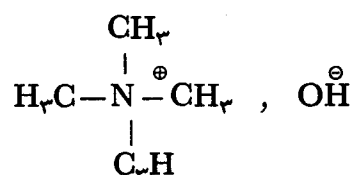
که این جسم برخلاف هیدروکسید تترامتیل آمونیم دارای خصلت کاملاً یونی نمی باشد . بگفته دیگر

حضور این بند میان ملکولهای آمین و حلال ، تشکیل یونهای  $\text{OH}^\ominus$  را محدود میسازد .

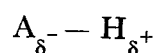


در صورتیکه هیدروکسید تترامتیل آمونیم بعلت نداشتن اتصال هیدرژن کاملاً یونی و یک باز

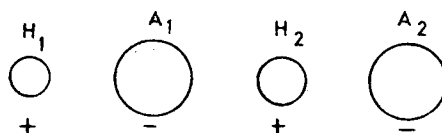
نسبتاً قوی است :



بررسی های فیزیکوشیمیائی (طیف ملکولی - دیفراکسیون اشعه ایکس) نشان میدهند که اتصال هیدرژن قطبی است و پایداری آن بخصوص به نیروی جاذبه الکتروستاتیک هیدرژن بستگی دارد . این جاذبه وقتی شدید است که هیدرژن روی اتم کوچک (A) با الکترونگاتیویته زیاد قرار داشته باشد . نتیجه این وضع آنست که ملکول A-H بشدت قطبی میگردد و نزدیکترین بودن زوج الکترون بندی به اتم A ، اجازه می دهد که برای اتمها دوبار الکتریکی جزئی مثبت و منفی قائل شویم :



بدین ترتیب ملاحظه می شود که هر قدر اتم A الکترون پذیرتر باشد ، بار مثبت اتم هیدرژن که سبب پیدایش این پدیده میگردد زیادتر خواهد بود . از این رو آنرا اتصال پروتونی نیز می نامند . از میزان ثبات و پایداری پیوند هیدرژن معلوم می شود که نیروی جاذبه بین مرکز ثقل بارهای الکتریکی منفی و هیدرژن دومین ملکول بیش از مقدار نیروی دافعه موجود میان بارهای منفی این دو ملکول است .



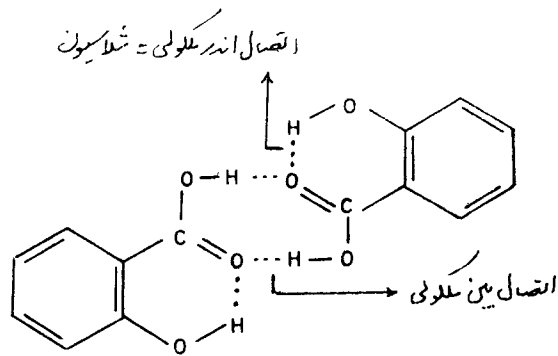
باید دانست که این وضع وقتی میسر است که اتم A کوچک باشد تا هیدرژن بتواند باسانی بمرکز ثقل بارهای منفی نزدیک گردد و نیروی جاذبه بزرگتری ایجاد نماید . بنابراین تنها اتمهای فوق العاده الکترونگاتیف مانند فلور، اکسیژن و ازن میتوانند چنین بندی با اتم هیدرژن برقرار نمایند و تشکیل آن بهمان اندازه آسان پیش می رود که اتم حامل هیدرژن الکترومنفی تر و قطر آن کوچکتر باشد .

ناگفته نماند که برای این اتصال نسبتاً ضعیف قدرتی در حدود ۰ تا ۱ کیلوکالری اندازه گیری شده است و از این لحاظ با انرژی اتصالهای مشترک عادی (سیگما) که در حدود ۰ تا ۱۰ کیلوکالری میباشند قابل مقایسه نیست .

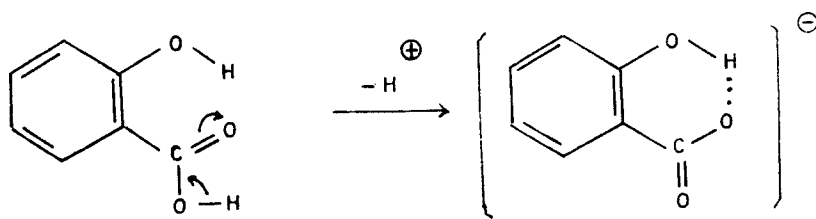
بدیهی است برای انجام یافتن عمل تبخیر و یا تبدیل جامد به مایع بتمداری نیروی اضافی جهت شکستن اتصالهای هیدرژن نیاز است و همین انرژی اضافی است که باعث ترقی نقاط ذوب و جوش میگردد . در بعضی موارد مشاهده می شود که اتصال هیدرژن درون یک ملکول (Intramolecular) بوجود می آید . بویژه هنگامی که امکان تشکیل حلقه پنج یا شش گوش در ملکول فراهم باشد . در این حالت اتصال هیدرژن بین دو عامل شیمیائی برقرار و در نتیجه خواص فیزیکی و شیمیائی ترکیب دچار تغییراتی میگردد . این پدیده را شلاسیون (Chelation) نام نهاده اند .



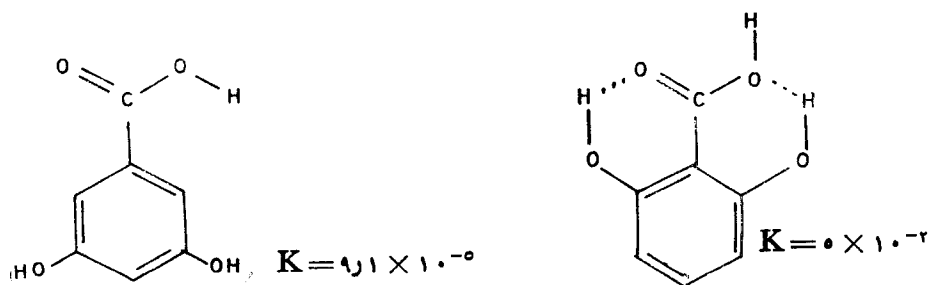
یکی از نمونه‌های مشخص آن اسید اورتو هیدروکسی بنزئیک یا اسید سالیسیلیک Acid Salicylic است که درحلالهای فاقد اتصال هیدروژنی همانند اسیدهای زنجیری بصورت دواکولی (dimer) درمیآید .  
 باین تفاوت که از هر دو نوع پیوند هیدروژنی اندرملکولی و بین ملکولی برخوردار است .



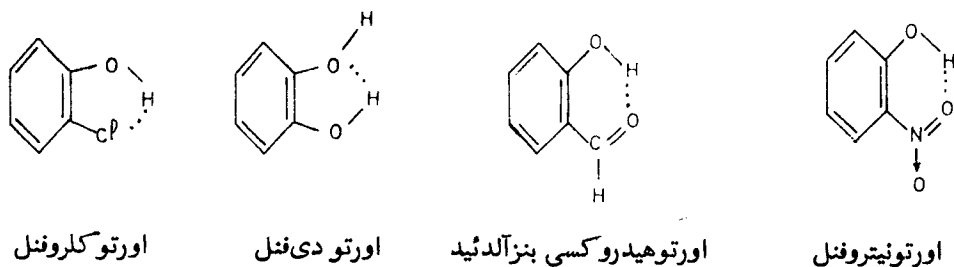
برقراری این حلقه داخلی باعث می‌شود که آنیون مربوط ، پایدار و قدرت اسیدی محلول اسید سالیسیلیک درآب بمراتب بیشتر از هم فرمولهای متا (۱ و ۳) و پارا (۱ و ۴) گردد .



این اثر نزد اسید ۲ - ۶ دی هیدروکسی بنزئیک شدیدتر است زیرا که دو حلقه شلاسیون در هر ملکول پدید میآید . در نتیجه ثابت اسیدی آن در ۲ درجه سانتی گراد . ۰۰ مرتبه بزرگتر از ثابت یونیزاسیون هم فرمولش اسید ۳ - ۵ دی هیدروکسی بنزئیک می‌باشد .

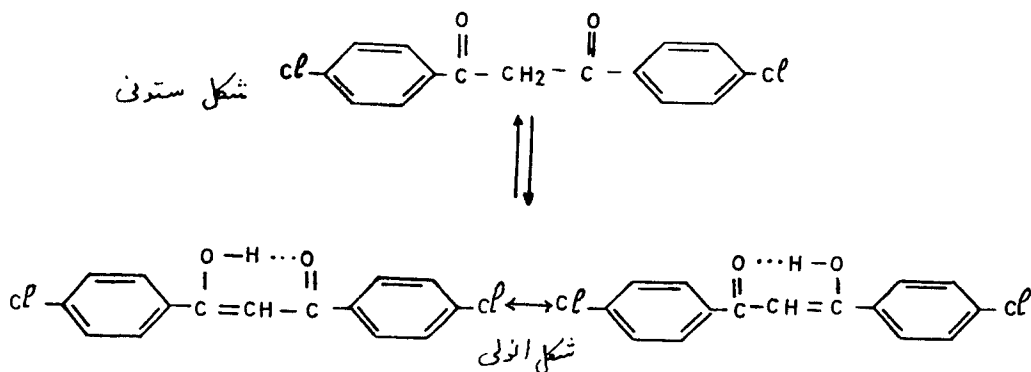


چنانکه ملاحظه میگردد چنین وضعی نزد اجسامی که دو عامل مناسب در موقعیت اورتو دارند پیش می‌آید مانند :

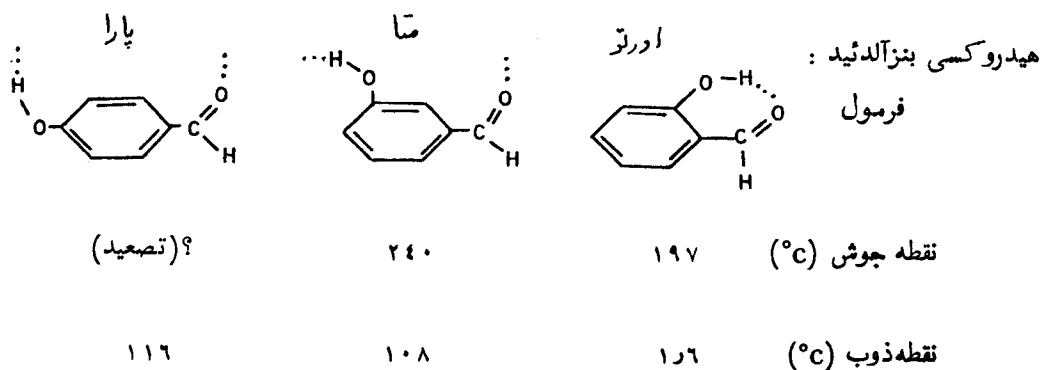


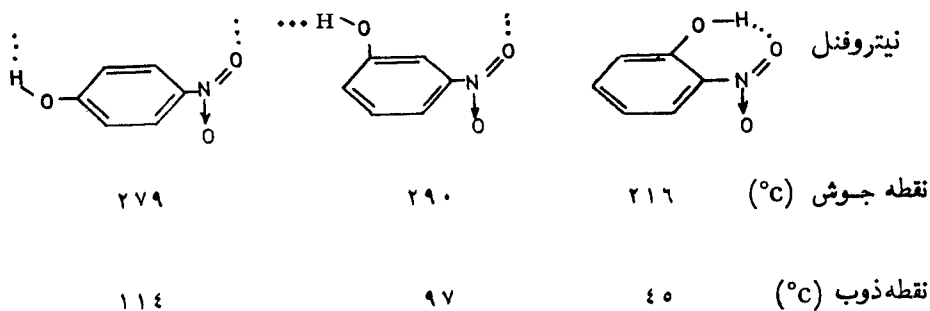
همچنین در شکل انولی (ENOL) و پایدار ترکیبات دو کربنیل دار، چنانچه تنها یک بنیان متیلن بین دو عامل فعال کربنیل ( $>C=O$ ) قرار گرفته باشد مانند دوستن های  $\beta$  و استرهای  $\beta$  ستن دار، که بعلت نزدیکی دو عامل شیمیائی بیشتر مستعد ایجاد حلقه شلاسیون هستند این موضوع بوقوع می پیوندد .

مثال : (پارا کلرو بنزوئیل) متان :



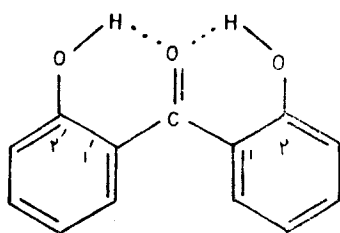
باین ترتیب ملکولها بصورت منفرد و مجزا باقی میمانند در صورتیکه در مورد همفرمولهای دیگر بمناسبت دور بودن این عوامل از هم امکان تشکیل اتصال هیدرژن در داخل ملکول وجود ندارد و دیرجوش بودن آنها ناشی از پیدایش اتصالهای هیدرژنی بین چند ملکول و انباشتگی آنها است :



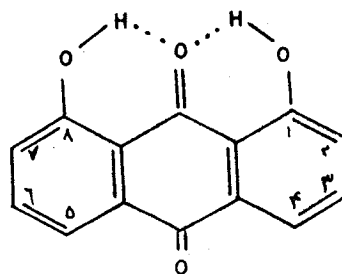


بررسی و مطالعه طیف‌های جذبی زیرقرمز (IR) اجسام نامبرده بخوبی نشان می‌دهد که این پدیده خصالت عامل هیدروکسیل را پنهان می‌سازد. زیرا که نوار یا خط شاخص این عامل فقط در طیف همفرمولهای متا و پارا پدیدار می‌شود. بعلاوه چون برقراری اتصال هیدرژن بین همفرمول اورتو و حلالهای قطبی ناممکن است در نتیجه از میزان حلالیت آن در آب نیز کاسته میگردد.

بند هیدرژنی در شیمی ترکیبات معطر فراوان تر است چون در بیشتر موارد بوسیله ساختمان مسطح سیستم مزدوج (اتصالهای دوتائی یک درمیان) باثبات و پایدار می‌شود و تمایل اتم اکسیژن برای پذیرش پروتون بعدی است که گاهی اوقات از دو طرف حلقه شلاسیون تشکیل میدهد مانند ۱-۸ دی هیدروکسی آنتراکینون و ۲-۲' دی هیدروکسی بنزوفنون که با تشکیل بندهای هیدرژنی در مولکول آنها دو حلقه نوین شش گوش مسطح و باثبات بوجود می‌آیند.



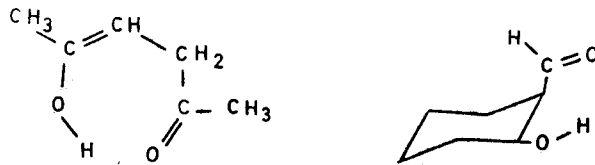
۲-۲' دی هیدروکسی بنزوفنون



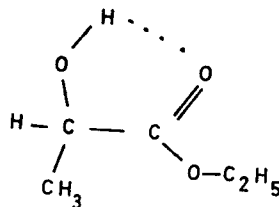
۱-۸ دی هیدروکسی آنتراکینون

اگر امکان پیدایش مدار بسته مسطح در مولکول فراهم نباشد اتصال هیدرژنی اندر مولکولی تشکیل نخواهد یافت.

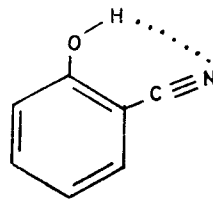
چنانکه بخلاف آلدئید سالیسیلیک در سیکلان مشابه آن و یا شکل انولی گاما دی‌ستن‌ها مانند استونیل استن چنین بندی دیده نمی‌شود، زیرا مولکول نمی‌تواند ساختمانی مسطح پیدا کند.



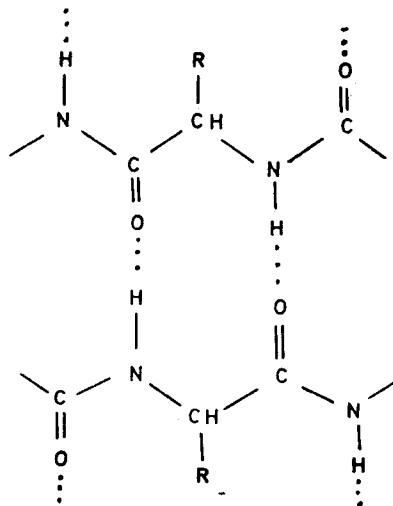
همیشه امکان پیدایش حلقه‌های پنج یا شش گوش دلیل دوام و پایداری این پیوند نیست زیرا وضع خاص آرایش فضائی ملکول نیز نقش مؤثری ایفا می‌کند. بطور مثال در اتیل لاکتات (Ethyl lactate) بمناسبت فاصله زیاد بین اکسیژن کربنیل و هیدرژن عامل هیدروکسیل و در یک امتداد نبودن آنها، تشکیل حلقه پنج گوش داخلی نسبتاً مشکل است.



به همین ترتیب در ترکیب اورتو هیدروکسی بنزونیتریل ساختمان خطی عامل نیتریل سبب میشود که اتم ازت بطور قابل ملاحظه‌ای از اتم هیدرژن دور گردد.



سرانجام پیوند هیدرژنی را میتوان یکی از خصوصیات اصلی در ساختمان پروتئین (Proteins) و اسیدهای نوکلئیک (Nucleic acid) دانست.



اکثر پروتئین ها دارای زنجیرهای طویل پلی پپتید (Polypeptides) هستند که بوسیله اتصالاتی هیدرژنی موجود میان عوامل کربنیل و آمین بطرز خاصی بر رویهم قرار گرفته اند .

## فهرست مراجع

- 1 — Theoretical Principles of Organic Chemistry - O. Reutov (1970) .
- 2 — Initiation aux mécanismes réactionnels en chimie organique - P. Sykes (1966) .
- 3 — Modern organic chemistry - J. D. Roberts - M. C. Caserio (1968) .
- 4 — Principles of organic chemistry - T. A. Geissman (1965) .
- 5 — Physical chemistry - Walter John Moore (1955) .