

آیا آمونیاك پیوند هیدروژنی می دهد؟

دیوید.د. نلسون، پسر، جرالد.ت. فریزر، ویلیام کلیمپر

خصوصیات طیف بینی مربوط به شیمی فضایی کمپلکسهای آمونیاك (NH_3) بعضی از نظریات قدیمی مربوط به برهم کنشهای ضعیف آمونیاك را قویاً مورد تأیید قرار می دهد، درحالی که درباره سایر نظریات تردید ایجاد می کند. همان گونه که انتظار می رود مشاهده شده است که NH_3 تقریباً يك پذیرنده عمومی پروتون بوده به طوری که پیوندهای هیدروژنی را حتی از برخی از ضعیفترین پروتون دهنده ها دریافت می کند. شگفت آنکه تاکنون هیچ شواهدی به دست نیامده است که دال بر این باشد که آمونیاك از طریق پیوند هیدروژنی مانند يك پروتون دهنده عمل کند. از ارزیابی دقیق کارهایی که برای جمع آوری چنین شواهدی انجام شده است و همچنین کارهای قبلی که شامل مشاهدات فاز متراکم می باشد، چنین نتیجه گیری می شود که NH_3 می تواند به بهترین وجهی به عنوان يك پذیرنده قوی پیوند هیدروژنی که تمایل اندکی به دادن پیوند هیدروژنی دارد توصیف شود.

دشوار خواهد بود، زیرا این امر مستلزم مشخص کردن موقعیت پروتونها در آن سیستم است. معمولاً این وظیفه دشوار در گذشته از طریق مطالعه مستقیم پراش نوترونی بلورها حاصل می شد. روش فعلی عبارت از مطالعه ساختار فاز گازی دوپارها به وسیله طیف بینی چرخشی و ارتعاشی می باشد. با این روش برهم کنش بنیادی را که برای بررسی نظریه های فاز متراکم، یعنی پتانسیل زوج بین مولکولی، مورد نیاز است، می توان مطالعه نمود. جنبه مهم چنین مطالعه ای درخصوص برهم کنشهای زوجی، ارزیابی جداگانه و مستقل درباره دادن یا پذیرفتن پیوندهای هیدروژنی توسط يك مولکول است.

پیوند هیدروژنی در فاز گازی

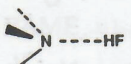
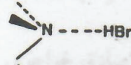
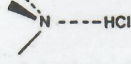
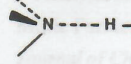
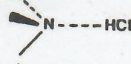
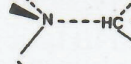
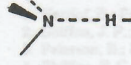
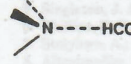
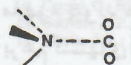
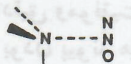
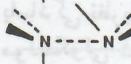
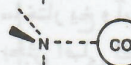
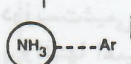
داده های بیشماری که اغلب آنها از طریق طیف بینی کهموج با تفکیک بالا یا طیف بینی زیر قرمز به دست آمده، این موضوع را تأیید می کند که پیوند هیدروژنی می تواند در حالت گازی تشکیل گردد. همان گونه که انتظار می رود H_2O و HF به سهولت پیوندهای هیدروژنی تشکیل داده و هر دو هم به عنوان دهنده هم به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی عمل می کنند. با وجود اینکه NH_3 در حالت گازی به شدت پیوند هیدروژنی را می پذیرد، هنوز نمونه ای که در آن NH_3 به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی عمل کند، یافت نشده است. شیمی فضایی برهم کنشهای ضعیف آمونیاك تحت نفوذ اوربیتال زوج الکترون تنهای آن قرار دارد که این امر موجب شناسایی NH_3 به عنوان يك بازلوویس قوی می شود. NH_3 در کمپلکسهای H_2N-HF ، H_2N-HCN ، $H_2N-HCCH$ ، H_2N-HBr ، H_2N-HCl ، H_2N-HOH و H_2N-HSH پیوند هیدروژنی را قبول می کند. چون NH_3 حتی در مقابل ضعیفترین مواد پروتون دهنده می تواند به عنوان پذیرنده پیوند

مفهوم پیوند هیدروژنی از محکمترین مفاهیم موجود در مطالعه برهم کنشهای بین مولکولی است زیرا در درجه اول امکان پیش بینی دقیق و موفقیت آمیز ساختار مولکولی را میسر می سازد. فراگیر بودن پیوند هیدروژنی در سیستمهای زیست شناختی و آلی، همراه با سادگی نظریه آن، موجب مطالعه وسیع این برهم کنش ویژه بین مولکولی شده است. این مفهوم که نقش عمده ای در درک ساختار یخ و آب و نیز سایر محیطهای متراکم ایفا می کند، به صورت بخش اصلی نظریه های حلالپوشی در سیستمهای آبی درآمده و در زیست شیمی، به ویژه در نظریه های مربوط به ساختار و اعمال پروتئینها اهمیت خاصی یافته است.

پیمتال و مک کله لان تعریف مناسبی از پیوند هیدروژنی ارائه داده اند. برطبق این تعریف در مواقعی پیوند هیدروژنی موجود است که (الف) دلیلی برای پیوند وجود داشته باشد، و (ب) شواهدی مبنی بر اینکه این پیوند اختصاصاً حاوی اتم هیدروژنی است که به صورت کووالانسی یا یونی به اتم دیگری متصل شده است، ارائه شود. این تعریف به اندازه کافی انعطاف پذیر است تا پیوندهای هیدروژنی غیرخطی را که در $(HF)_3$ حلقه ای مشاهده می شود در برگیرد و نیز به اندازه کافی این محدودیت را دارد تا در مقابل پذیرش هر مولکول شامل هیدروژن به عنوان مولکول تشکیل دهنده پیوند هیدروژنی مقاومت نماید. HF ، H_2O و NH_3 مثالهای اصلی از مولکولهای با پیوند هیدروژنی می باشند. با وجود اینکه به دست آوردن شواهدی که نشان دهد يك کمپلکس مشمول بخش اول تعریف فوق می شود چندان مشکل نیست اثبات این امر که کمپلکس مذکور بخش دوم را نیز شامل می گردد بسیار

● دیوید.د. نلسون، پسر، پژوهشگر دانشگاه کلرادو؛ جرالد.ت. فریزر، پژوهشگر بخش طیف بینی مولکولی اداره ملی استانداردهای گایتربورگ و ویلیام کلیمپر، استاد شیمی دانشگاه هاروارد می باشد.

جدول ۱. ساختار مشاهده شده کمپلکسهای NH_3

ساختار	فاصله آنگستروم	دای D	شريك اتصال
	۱٫۷۸	(۴٫۴)**	HF
	۱٫۸۳		HBr
	۱٫۸۵		HCl
	۲٫۰۲	۲٫۹۷	H ₂ O
	۲٫۱۶	۵٫۲۶	HCN
	۲٫۳۱	۲٫۶۷	CF ₃ H
	۲٫۳۲		H ₂ S
	۲٫۳۳	۱٫۹۹	HCCH
	۲٫۹۹	۱٫۷۷	CO ₂
	۳٫۰۹	۱٫۵۱	N ₂ O
	۳٫۲۷	۰٫۷۴	NH ₃
	(۳٫۵۹) ⁺	۱٫۲۵	CO
	(۳٫۸۴) ⁺	۰٫۲۸	Ar

* این فاصله بین اتمهایی است که در شکل توسط خطوط پریده به هم متصل شده اند؛ و برای کمپلکسهایی که دارای پیوند هیدروژنی هستند، طول پیوند هیدروژنی است.
 ** معان دو قطبی NH_3-HF تا حال اندازه گیری نشده است. مقدار داده شده یک مقدار تخمینی است که اثر معان دو قطبی القایی را هم در برمی گیرد.
 + این فاصله جدایی مراکز جرم است.
 ++ جهت گیری واحد فرعی CO در $(NH_3)-(CO)$ هنوز تعیین نشده است.
 x واحد فرعی NH_3 در NH_3-Ar جهت گیری دقیقی ندارد.

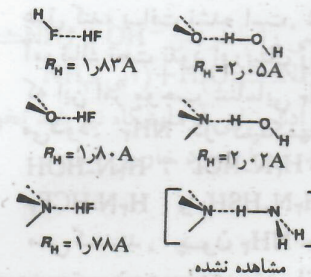
CO و Ar را انتظار داشت. به کمک طیف بینی کهموج با تفکیک بالا مشاهده شده است که این ساختارهای فرضی که در آنها NH_3 دهنده پیوند هیدروژنی باشد، نادرست است. ساختار این کمپلکسها که به طور تجربی تعیین گردیده در قسمت بعدی مورد بحث قرار خواهد گرفت. این نتایج کاملاً دور از انتظار بوده و برخلاف آنچه قبلاً تصور می شد نشان می دهد که برهم کنش زوجی NH_3 تحت تسلط پیوند هیدروژنی نمی باشد.

طیف بینی کهموج کمپلکسهای وان دروالسی NH_3
 هر یک از کمپلکسهای $(NH_3)-(NH_3)$ ، $(NH_3)-(CO)$

هیدروژنی عمل نماید، لذا نوعی معیار ایده آل برای سنجش قدرت اسیدی در فاز گازی می باشد. عملکرد NH_3 حتی در برهم کنشهایی که مشتمل بر پیوند هیدروژنی نیستند، بیشتر شبیه به باز لویسی می باشد که از طریق زوج الکترون تنهای خود برهم کنشی را ایجاد می کند، به طوری که در کمپلکسهای T- شکل H_3N-CO_2 ، و H_2N-N_2O اتم نیتروژن در NH_3 اساساً متوجه اتم مرکزی در هر یک از مولکولهای سه اتمی است. در جدول ۱ خلاصه ای از داده های ساختاری مربوط به کمپلکسهای وان دروالسی NH_3 ارائه شده است. انرژی اتصال (D_۰) برخی از کمپلکسهای NH_3 که از طریق آزمایشهای تفکیک نوری لیزر CO_2 به طور تجربی به دست آمده است کمتر از ۲٫۸ kcal/mol می باشد.

نکات فوق به وسیله شیمی فضایی وان دروالسی هیدریدهای ردیف اول (جدول تناوبی) نشان داده شده است. شش گونه دویاری که ممکن است از تکپارهای HF، H_2O و NH_3 تشکیل گردد را در نظر بگیرید. چنانکه فرض شود که این دو پارها از طریق پیوندهای هیدروژنی خطی تشکیل شده اند و تکپار اصلی طوری جهت یابی کرده که زوج الکترونهاى آن به سمت اتم هیدروژن داده شده قرار گرفته است و اگر همچنین فرض شود که قدرت دهندگی پیوند هیدروژنی از NH_3 به H_2O و به HF افزایش می یابد، ساختار ۵ عدد از دو پارهای فوق می توانند به طور صحیح استنتاج شوند. ساختارهای مورد انتظار در شکل ۱ نشان داده شده اند. همگی آنها، جز در مورد ساختار دو پار NH_3 با داده های تجربی توافق عمده دارند. تنها در این مورد NH_3 نیازمند به دادن پیوند هیدروژنی است، و تنها در این مورد با الگوی ساده پیوند هیدروژنی در پیش بینی ساختار تجربی مطابقت نمی کند. در شکل ۱ طول مشاهده شده پیوندهای هیدروژنی نیز نمایش داده شده است. پیوندهای هیدروژنی HF کوتاهترین (و احتمالاً قویترین) بوده و دارای گستره ای از 1.78 \AA تا 1.83 \AA می باشند، در حالی که پیوندهای هیدروژنی H_2O از 2.02 \AA تا 2.05 \AA تغییر می کنند.

این سؤال منطقی به نظر می رسد که اگر NH_3 دارای توانایی دادن پیوند هیدروژنی است از سایر مواد بازی (بجز خود NH_3) کدام ممکن است NH_3 را به عنوان یک دهنده پیوند هیدروژنی آشکار سازد. CO و Ar نمونه های مناسبی برای پاسخ به این سؤال هستند. آن دسته از کمپلکسهای NH_3 و CO، Ar که با H_2O ، HF و حتی HCl مورد مطالعه قرار گرفته اند، همگی به وسیله پیوند هیدروژنی خطی مشخص شده اند (ساختار $Ar-(H_2O)$ شناخته نشده است). چنانچه NH_3 به طور فعالانه پیوند هیدروژنی ایجاد کند می توان کمپلکسهای با پیوند هیدروژنی خطی از NH_3 با NH_3 ،



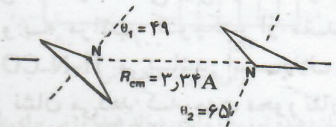
شکل ۱. ساختار پیوندهای هیدروژنی خطی مربوط به کمپلکسهای دو پار هیدریدهای ردیف دوم، H_2O ، HF، و NH_3 طیف بینی با تفکیک بالا بجز در مورد دو پار NH_3 ، این ساختار را تأیید می کند.

و $(NH_3)_2Ag$ به وسیله طیف بینی کهموج با تکنیک بالا با استفاده از تشدید الکتریکی پرتو مولکولی و به وسیله فن تبدیل فوریه (بسط سربهای فوریه) مورد مطالعه قرار گرفته اند. این کمپلکسها به وسیله انبساط آدیاباتیکی و در نوعی جت ماورای صوت که آنها را تادماهای چرخشی بسیار پایین (۱ تا $10^5 K$) سرد می کند، تهیه شدند. از روی طیفهای چرخشی، به طور کلی سه کمیت که از نظر ساختاری حائز اهمیت می باشند به دست آمده اند: میانگین ثابت چرخشی در مورد چرخش کمپلکس وقتی که اندازه حرکت زاویه ای آن بر R_{cm} عمود باشد (R_{cm} خطی است که مراکز جرم دو واحد فرعی را بهم متصل می کند)؛ μ_a ، تصویر ممان دو قطبی کمپلکس بر روی محور اینرسی a ، (محور a اساساً در امتداد R_{cm} می باشد)؛ و eqQ_{aa} مؤلفه دووجهی ثابت جفت شدن چهار قطبی کمپلکس در امتداد محور a . ثابت چرخشی کمپلکس اندازه دقیق R_{cm} را به دست می دهد. ممان دو قطبی و ثابت جفت شدن چهار قطبی هر یک اطلاعاتی در مورد جهت گیری دو واحد فرعی کمپلکس فراهم می سازند. ثابت جفت شدن چهار قطبی به ویژه بر آورد دقیقی را از زاویه قطبی یک واحد فرعی که دارای اتمی که با ممان الکتریکی چهار قطبی هسته می باشد، میسر می سازد. منظور از زاویه قطبی زاویه بین محور تقارنی واحد فرعی و محور اینرسی a کمپلکس (اساساً R_{cm}) می باشد. از سه کمپلکسی که در اینجا مورد بحث قرار گرفت تنها جهت یابیهای واحدهای فرعی NH_3 در کمپلکس به وسیله این روش اندازه گیری شده است.

در کمپلکس دوپار NH_3 پنج ایزوتوپومر این کمپلکسها مورد مطالعه قرار گرفته است، تامطمئن شویم که نوسانهای با دامنه بزرگ نقطه صفر ساختار مصنوعی ایجاد نمی کنند. این پنج ایزوتوپومر: $^{14}NH_3$ - $^{14}NH_3$ ، $^{14}NH_3$ - $^{15}NH_3$ ، $^{14}NH_3$ - $^{15}NH_3$ ، $^{14}NH_3$ - $^{14}ND_3$ و $^{14}ND_3$ - $^{14}ND_3$ می باشند. مقدار R_{cm} در مورد اولین ایزوتوپومر 3.337 \AA است. از روی ثابت جفت شدن چهار قطبی هر واحد فرعی NH_3 زاویه قطبی آن به دست می آید که نتایج آن $\theta_1 = 49^\circ$ و $\theta_2 = 65^\circ$ می باشد. این ساختار آزمایشی به هیچ وجه شبیه به ساختار «کلاسیک» پیوند هیدروژنی خطی که مورد انتظار می باشد نیست (شکل ۱). مقدار μ_a اندازه گیری شده (۰.۷۷۴ D) با این ساختار مطابقت داشته ($\theta_1 = 49^\circ$ و $\theta_2 = 65^\circ$) و به مراتب کوچکتر از مقدار مورد انتظار آن در ساختار کلاسیک (۲ D) می باشد. این نتایج تا حدودی شگفت آور است و این سؤال طبیعی به نظر می رسد که ممکن است برخی اثرهای دینامیکی دید ما را نسبت به این ساختار مبهم کرده باشد. حرکت تونلی با دامنه بلند بین پیکر بندیهای از کمپلکس که از نظر تقارنی هم ارز هستند، به دلیل تقارن زیاد این سیستم، نکته مهمی است. باید نشان داد که دینامیک تونلی و میانگین مجموع اثرهای ارتعاشی یک ساختار متوسط ارتعاشی را که با ساختار تعادلی کمپلکس اختلاف فاحش داشته باشد، ایجاد نخواهند کرد. شواهد مربوط به این مورد، از آزمایشهای استخلاف ایزوتوپی به دست آمده و کاملاً قانع کننده می باشد. تغییرات زاویه قطبی کمپلکس بر اثر استخلاف ایزوتوپی تنها ۳ یا ۴ درجه است و نشان می دهد که این اندازه گیریها تخمین خوبی از ساختار تعادلی کمپلکس به دست داده و اثرهای

دینامیکی به طور جدی تعیین تجربی ساختار را پیچیده نمی کند. این نتیجه اندکی شگفت آور است، چون دینامیک تعویض تونلی چنان نقش مهمی را در طیف بینی سیستم دوپار مشابه HF ایفا می کند. منظور از تعویض تونلی حرکتی است که نقش ساختاری دو واحد فرعی را مبادله نموده و در نتیجه آن، جهت μ_a معکوس می شود. طبقه بندی حالتیهای ویژه تونلی - چرخشی دوپار NH_3 در گروه تقارنی مولکولی توصیف روشنی از این پدیده را میسر می سازد. این تجزیه و تحلیل پیش بینی می کند که دینامیک دوپار NH_3 قویاً به اندازه حرکت زاویه ای درونی دوفرره NH_3 بستگی دارد. بخصوص حالتیهای از دوپار NH_3 که در هر یک از دو فرقه فاقد اندازه حرکت زاویه ای می باشد یا در هر فرقه یک واحد ساده از اندازه حرکت زاویه ای دارد شبیه به دوپار HF عمل می کنند. این حالتها، تعویض تونلی را انجام می دهند. حالتیهای از دوپار با یک واحد از اندازه حرکت زاویه ای در یک فرقه و صفر واحد از اندازه حرکت زاویه ای در فرقه دوم به طور کاملاً متفاوتی عمل می کنند. این حالتها در درجه اول فاقد تعویض تونلی بوده و فقط می توانند از طریق یک اثر درجه دوم دچار تعویض تونلی گردند. تحریک بی تقارن چرخش درونی در دو واحد فرعی باعث پایین آمدن تقارن این مورد می گردد و از تعویض تونلی برای این حالتیهای کوانتومی خاص جلوگیری می کنند. قواعد گزینش دو قطبی الکتریکی که به صورت تجربی مشاهده شده نشان می دهد که این حالتیهای تعویض نشدنی مربوط به دوپار هستند که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته اند.

ساختار دوپار NH_3 در شکل ۲ نشان داده شده است هر واحد فرعی NH_3 به صورت یک مخروط رسم شده است تا نشان دهد که هیچ دلیل تجربی درباره موقعیت ۶ اتم هیدروژن بجز اینکه این اتمها در امتداد قاعده مخروط قرار دارند در اختیار نیست. برای سهولت محورهای تقارن دو تکپار NH_3 در یک صفحه رسم شده اند و هنوز شواهد آزمایشی راجع به این وضعیت ساختاری نیز در دست نیست. این ساختار با ساختار «کلاسیکی» پیوند هیدروژنی خطی بسیار تفاوت داشته زوایای قطبی آن با این زوایا در ساختار کلاسیک بیش از 45° اختلاف دارند. هر چند موقعیت دقیق میثیم پتانسیل نسبت به جهت گیری اتمهای هیدروژن معلوم نیست، هیچ یک از ساختارهای مجاز را نمی توان به سادگی به عنوان ساختارهایی با پیوند هیدروژنی تعبیر نمود. احتمالاً مناسبترین پیوند هیدروژنی در صورتی نتیجه می شود که آن واحد فرعی NH_3 که 65° انحراف دارد با اتم هیدروژن واقع شده در صفحه ای که به وسیله محورهای تقارنی دو واحد فرعی آمونیاک مشخص می شود، یک پیوند هیدروژنی بدهد. حتی در این صورت نیز پیوند هیدروژنی



شکل ۲. ساختار دوپار NH_3 که به طریق تجربی مشاهده شده است. تکپار NH_3 به صورت طرحی مخروطی رسم شده است، زیرا که موقعیت اتمهای هیدروژن در امتداد قاعده مخروط مشخص نیست. زاویه دووجهی حاصله بین صفحات که به وسیله R_{cm} و محورهای تقارنی C_{2v} مربوط به دو واحد آمونیاک تشکیل می شود، شناخته شده است.

ایجاد شده کاملاً استثنایی خواهد بود. زاویه پیوند N-H... N تنها 120° (در مقایسه با اندازه ایده آل 180°) و طول پیوند 2.64 \AA می‌بود. در این صورت نیز سیستم‌های دارای پیوند هیدروژنی ضعیف مانند $\text{H}_2\text{N-HSH}$ ، $\text{H}_2\text{N-HCF}_3$ و $\text{H}_2\text{N-HCCH}$ طول پیوند به مراتب کوتاهتری دارند. (به ترتیب 2.33 \AA ، 2.31 \AA و 2.32 \AA). بنابراین، توصیف دوپار NH_3 به عنوان کمپلکسی با پیوند هیدروژنی، مناسب نخواهد بود.

نظریه جدید ساختار الکترونی راهنمای بسیار خوبی برای مطالعه هندسه مولکولهای کوچک می‌باشد. محاسبات نظری بسیار جالبی برای بررسی پتانسیل بین مولکولی دوپار NH_3 انجام شده است. نتایج حاصل از این محاسبات به طور شگفت‌انگیزی متفاوت است. سه مورد محاسبات ساختار الکترونی (هریک برای همبستگی الکترونی تصحیح شده‌اند) و دو مورد محاسبات الکتروستاتیکی همگی اساساً سه ساختار متمایز را به دست داده‌اند. ساختارهایی نزدیک به ساختار پیوند هیدروژن خطی کلاسیک به وسیله فریش و همکاران ($\theta_1 \approx 110^\circ$ ، $\theta_2 \approx 8^\circ$)؛ لیو و همکاران ($\theta_1 = 101^\circ$ ، $\theta_2 \approx 12^\circ$) و بالاخره به کمک استون ($\theta_1 = 105^\circ$ ، $\theta_2 \approx 15^\circ$) به دست آمده است. لاناچکا و شاینر نوعی ساختار با تقارن مرکزی ($\theta_1 = \theta_2 = 68^\circ$) که فاقد ممان دو قطبی است، یافته‌اند. ساگاریک و همکاران ساختار متراکمی را با $\theta_1 = 61^\circ$ و $\theta_2 = 75^\circ$ به دست آورده‌اند که این محاسبه بیشترین توافق را با داده‌های تجربی در مورد زوایای قطبی و ممان دو قطبی الکتریکی نشان می‌دهد.

با وجود اینکه دوپار آمونیاک بارزترین مثال در مورد عدم رفتار پروتون دهنده NH_3 است، سیستم $\text{NH}_3\text{-CO}$ نیز دلیل دیگری بر این مطلب است. کربن مونوکسید پیوند هیدروژنی را از هیدروژن هالیدها، آب و هیدروژن سیانید می‌پذیرد. کمپلکس $(\text{CO})\text{-}(\text{NH}_3)$ نامزد مناسبی برای وجود پیوند هیدروژنی است طیف‌بینی این سیستم بسیار پیچیده می‌باشد سه تغییر حالت $\Delta J = 0$ و $K = 0$ و دو تغییر حالت $\Delta J = 1$ و $K = 1$ مشاهده شده است که در آن J و K نشانه عدد کوانتومی حالت‌های چرخشی می‌باشند. این امر نشان می‌دهد که در این گونه‌ها انعطاف پذیری نقش مهمی را به عهده دارد. چرخش درونی حول محور تقارن NH_3 بدون شک یک نوع اثر دینامیکی است. وانگهی حداقل دو عامل نشانگر برهم کنش به ویژه ضعیفی در این سیستم می‌باشد. مقدار R_{cm} در 3.6 \AA نسبتاً زیاد است. همین پارامتر در مورد $\text{H}_2\text{N-CO}_2$ فقط 3.05 \AA می‌باشد. به علاوه فرکانس کششی مربوط به پیوند ضعیف می‌تواند از روی ثابت تغییر شکل گریز از مرکز که به طریق طیف‌بینی اندازه‌گیری می‌شود برآورد گردد. مقدار آن تنها 41 cm^{-1} می‌باشد. این مقدار اندکی بیش از مقدار مربوط به AT_2 (26 cm^{-1}) و به مراتب کوچکتر از مقدار مربوط به $(\text{H}_2\text{N-CO}_2)$ (98 cm^{-1}) می‌باشد. استخلاف وسیع ایزوتوپی در این کمپلکس نشان می‌دهد که جهت محور تقارن NH_3 کاملاً معین است. زاویه قطبی NH_3 در $(\text{CO})\text{-}(\text{ND}_3)$ ، $(\text{CO})\text{-}(\text{ND}_2\text{H})$ ، $(\text{CO})\text{-}(\text{NDH}_2)$ ، $(\text{CO})\text{-}(\text{NH}_3)$ و $(\text{CO})\text{-}(\text{NH}_2)$ بین 35.4° و 37.0° قرار می‌گیرد. همین سازگاری در مؤلفه ممان دو قطبی در امتداد محور اینرسی a نیز دیده می‌شود. این مقدار بین

1.28 D و 1.25 D متغیر می‌باشد، که کاملاً با زاویه قطبی 36° و با تغییرات ایزوتوپی آن سازگاری دارد. به علاوه اثر استخلاف ایزوتوپی بر روی ثابت چرخشی نشان می‌دهد که اتم‌های هیدروژن از واحد فرعی CO به طرز کاملاً مشخصی که پیوند غیر هیدروژنی است، بسیار دور هستند. با وجود اینکه جهت گیری CO در این سیستم تعیین نشده است، واحد فرعی NH_3 برای شرکت در پیوند هیدروژنی به طور مناسبی جهت گیری نکرده است.

کمپلکس $(\text{CO})\text{-}(\text{NH}_3)$ از لحاظ نظری به میزان دوپار NH_3 مورد مطالعه قرار نگرفته است. محاسبات اخیر در مورد ساختار الکترونی (با در نظر گرفتن همبستگی الکترونی از لحاظ نظری اختلال درجه دو مولر-پلست) توسط رید و همکاران وجود دومینیم با انرژی اتصال تقریباً یکسان را در پتانسیل بین مولکولی نشان داده است. یک مینیمم در پیکربندی پیوند هیدروژنی خطی، و دیگری در ساختار بدون پیوند هیدروژنی با زاویه پیوند 21° شبیه به آنچه در اینجا گزارش شده است. بر روی کمپلکس‌های متعددی از NH_3 مطالعه شده و پژوهشگران نتیجه گرفته‌اند که قدرت ضعیف σ^* زوج الکترون پذیری NH_3 عامل سرسختی آن در دادن پروتون برای تشکیل پیوند هیدروژنی می‌باشد.

با وجود اینکه کمپلکس‌های آرگون با هیدروژن هالیدها به کمک پیوندهای هیدروژنی به شکل خطی در می‌آیند و $\text{AT}_2\text{-}(\text{HCN})$ احتمالاً به بهترین وجه به صورت کمپلکسی با پیوند هیدروژنی خطی نشان داده می‌شود، ولی $(\text{NH}_3)\text{-}(\text{AT})$ فاقد ساختاری با پیوند هیدروژنی کاملاً مشخص می‌باشد. این ترکیب نوعی کمپلکس ذاتاً دینامیکی است که در آن مفاهیم ساختاری معمول فاقد ارزش می‌باشد. در اینجا یک فاصله تفکیک مشخص و معین وجود دارد ($R_{cm} = 3.84 \text{ \AA}$) اما حتی با استانداردهای وان دروالسی واحد فرعی NH_3 جهت گیری دقیقی ندارد. با توجه به این امر به نظر می‌رسد که پتانسیل بین مولکولی برای $(\text{NH}_3)\text{-}(\text{AT})$ شبیه به پتانسیلی باشد که برای $(\text{CH}_4)\text{-}(\text{AT})$ مورد انتظار می‌باشد. تکپار NH_3 متحمل یک چرخش درونی سه بعدی شده و همچنین احتمالاً از طریق مختص چتری خود وارونه می‌گردد. شواهد مثبتی بر چرخش درونی به کمک ثابت جفت شدن چهار قطبی و ممان دو قطبی کمپلکس به دست آمده است. تلاش برای استنتاج یک جهت گیری دقیق برای واحد فرعی NH_3 به کمک این کمیتها با شکست مواجه می‌شود، زیرا این دو مقدار ثابت برآوردهای کاملاً متفاوتی از زاویه قطبی می‌دهند. از روی هر کمیت به نظر می‌رسد که واحد فرعی NH_3 در زاویه جادویی مخصوص خود یعنی زاویه‌ای که در آن خصوصیت تکپار تصویری در امتداد محور a مربوط به دوپار ندارد جهت گیری کرده است. از روی ثابت جفت شدن چهار قطبی مقدار $\theta = 58.3(1)^\circ$ حاصل می‌شود (عدد داخل پرانتز میزان خطای اندازه‌گیری را برای رقم آخر نشان می‌دهد)، در حالی که به کمک ممان دو قطبی $\theta = 85(5)^\circ$ به دست می‌آید. در محدوده چرخش درونی کاملاً آزاد، ثابت جفت شدن چهار قطبی در این حالت باید به صفر برسد و ممان دو قطبی باید بسیار کوچک شود. در واقع هر یک از این دو کمیت کوچک هستند، بزرگی ثابت جفت شدن چهار قطبی این کمپلکس کمتر از 10% مقدار آن در NH_3 و مؤلفه a مقدار ممان دو قطبی کمتر از 20% ممان دو قطبی NH_3 می‌باشد. با وجود اینکه جهت گیری کمپلکس

در مینیمم پتانسیل بین مولکولی هنوز شناخته نشده است، چاه انرژی در مختصات زاویه‌ای چندان عمیق یا محدود کننده نمی باشد. از این نظر حداقل کمپلکس وان دروالسی $(NH_3)_2$ به کمک الگوی پیوند هیدروژنی به خوبی قابل تفسیر نیست.

NH_3 در فاز متراکم

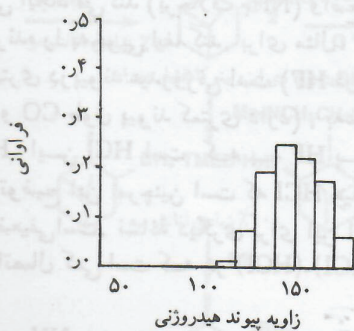
ساختار کمپلکسهای NH_3 نشان می دهد که NH_3 یک پذیرنده فعال پیوند هیدروژنی بوده در حالی که تمایلی به دادن این پیوند ندارد. این دید از برهم کنشهای NH_3 در حالت گازی پدید می آید که به طور سنتی درباره برهم کنشهای NH_3 در اغلب کتابهای شیمی تشریح شده، متناقض است. در یک دید سنتی NH_3 دهنده و پذیرنده خوبی است و به آسانی با خود پیوند هیدروژنی تشکیل می دهد. این تصور آموختاری درباره برهم کنشهای NH_3 به طور عمده به کمک مشاهدات در فاز متراکم تأیید می گردد که نمی تواند برهم کنشهای زوجی را از نظر ساختاری مشخص نماید. البته ممکن است که NH_3 در فاز متراکم، جایی که برهم کنشهای چند جزئی از اهمیت خاصی برخوردار هستند رفتار متفاوتی از خود نشان دهد. در این صورت تعبیر حاصل از برهم کنشهای NH_3 به شرایط محیط وابسته خواهند بود. این مورد با وضعیت مربوط به HF و H_2O بسیار متناوب است. در بلورهای HF و H_2O ، ساختارهای نزدیکترین همسایه ها در بلور کاملاً همانند ساختارهای دوپارهای مشابه در فاز گازی است و اختلاف بدهی آنها تراکمی در حد 0.2 تا 0.4 Å برای فاصله پیوند هیدروژنی در فاز متراکم است. در واقع شواهد موجود برای پیوند هیدروژنی NH_3 در فاز متراکم نسبت به HF و H_2O به مراتب از قطعیت کمتری برخوردار است. دو شاهد تأکیدی که معمولاً برای پیوند هیدروژنی NH_3 ذکر می شود، نقطه جوش غیرعادی بالا و ساختار بلورین آن است. این شواهد در تحلیل های دقیق ترمبش نمی باشند.

ساختار بلورین NH_3 به عنوان ساختاری با پیوند هیدروژنی تعبیر می شود که زاویه پیوند $N-H...N$ ، 180° نبوده بلکه تنها $164(2)^\circ$ می باشد. این امر مسئله ای جدی است زیرا با وجود سه اتم هیدروژن در هر واحد فرعی، تصور نوعی ساختار بلورین مناسب بدون بعضی از اتمهای هیدروژنی که در راستای عمومی یک اتم نیتروژن باشند، دشوار است. این امر به روش محاسباتی، به کمک قراردادن یک مولکول NH_3 در یک ساختار هشت وجهی محاط شده توسط شش اتم نیتروژن الگوسازی شده است. مولکول NH_3 بر روی محور معینی حول تمام جهات ممکن می چرخد. در هر جهت، مناسبترین زاویه پیوند $N-H...N$ اندازه گیری شده است. توزیع زوایای پیوند هیدروژنی که به روش توزیع تصادفی جهت گیریها از این طریق به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده است. محتملترین زاویه پیوند هیدروژنی برای جهت گیری تصادفی بلورهای NH_3 ، 149° می باشد. از سوی دیگر توزیع زوایا در نیمه حداکثر دارای عرض زیادی 40° است. زاویه واقعی اندازه گیری شده در بلور NH_3 به خوبی در میان این توزیع تصادفی زوایا بوده و اختلاف آن با نقطه اوج این توزیع به اندازه اختلاف آن با زاویه پیوند هیدروژنی ایده آل، یعنی 180° ، می باشد. چنانچه اثرهای جهت گیری بدون پیوند هیدروژنی همانند دافعه

بین دو مولکول NH_3 که زوج الکترونیهای تنهای خود را در جهت یکدیگر قرار می دهد نیز در نظر بگیریم، نقطه اوج توزیع ممکن است با هم به زاویه اندازه گیری شده نزدیکتر شود. پس این نکته مسلم نیست که ساختار بلور NH_3 حکایت از این موضوع داشته باشد که NH_3 یک دهنده مؤثر پیوند هیدروژنی است.

جنبه های دیگری از ساختار بلورین NH_3 نیز وجود دارند که پذیرش آن را به عنوان ایجاد کننده پیوند هیدروژنی مشکل می کند. طول پیوند هیدروژنی آن در مقایسه با پیوندهای هیدروژنی مربوط به بلورهای HF و H_2O زیاد است. این فاصله در مورد HF و H_2O به ترتیب 1.57 Å و 1.57 Å می باشد. در بلور NH_3 این فاصله 2.27 Å، تقریباً 50% بیشتر است این امر بیانگر یک برهم کنش جهت دار قوی نظیر دو سیستم دیگر نمی باشد. پیمتال و مک کله لان پیوند هیدروژنی $N-H...N$ را در فاز متراکم بررسی کرده و میانگین فاصله اتم سنگین را 3.10 Å با انحراف معیار 0.13 Å گزارش کردند. همین مقدار در بلور NH_3 ، 3.38 Å است. این فاصله به اندازه دو انحراف معیار بزرگتر از مقدار متوسط می باشد. پیمتال و مک کله لان طول زیاد پیوند در این سیستم را به عنوان «فاصله حدی که در آن پیوند هیدروژنی محو می شود» ذکر کردند. شواهد مشابهی نیز در مورد بلور H_2O وجود دارد. طول پیوند در مورد پیوندهای هیدروژنی برای H_2O با H_2O یا با NH_3 به مراتب کوتاهتر (0.5 Å) از فاصله ای است که ممکن است به عنوان پیوند هیدروژنی از NH_3 به H_2O تعبیر گردد.

بالا بودن غیرعادی نقطه جوش هیدریدهای ردیف اول به مثابه شاهی برای پیوند هیدروژنی مطرح شده است. این نتیجه گیری تنها به طریق استدلال غیر مستقیم حاصل می شود. با وجود اینکه تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی یقیناً منجر به بالا رفتن نقطه جوش می شود، عکس این عبارت الزاماً صادق نمی باشد. نقطه جوش غیرعادی در این سیستم احتمالاً به دلایلی نشانگر انرژی تجمع بالاتر است. اما محاسبه نقطه جوش NH_3 یک مسئله چند بعدی دشوار است. عبور از این مسئله پیچیده دینامیکی و حصول اطلاعات دقیق ساختاری نهایتاً روش خوش بینانه ای به نظر می رسد. خطر



شکل ۳. نمودار نشان دهنده توزیع زوایای پیوند هیدروژنی برای یک مولکول NH_3 است که به طور تصادفی در یک بلور هشت وجهی جهت گیری کرده است. (این الگودر متن توضیح داده شده است) حتی برای این توزیع تصادفی ساختارهایی که به نظر می رسند پیوند هیدروژنی تقریباً خطی داشته باشند، دارای فراوانی قابل توجهی می باشند.

این روش با مقایسه روندهای موجود در سایر خواص ماکروسکوپی مشهود است، به طوری که تقسیم آنها نیز دشوار بوده ولی نشان می‌دهد که NH_3 در فاز متراکم با HF و H_2O تفاوت دارد. روندها در ثابت دی‌الکتريك مایع، در آنتروپی تبخیر و تأثیر متیل‌دار کردن روی نقطه جوش، تمامی NH_3 را از مصاد دارای پیوند هیدروژنی مانند HF و H_2O متمایز می‌سازند. این روندها به‌عنوان یک استدلال متقاعدکننده علیه پیوند هیدروژنی NH_3 ارائه نشده بلکه بیشتر به‌عنوان شاهی برای ابهام موجود در تقسیم این مشاهدات ماکروسکوپی مطرح گشته‌اند. نقطه جوش غیرعادی NH_3 ممکن است به دلایلی غیر از پیوند هیدروژنی باشد.

نتایج

برای سالهای طولانی نظریه متداول این بوده است که برهم‌کنشهای فاز متراکم NH_3 تحت تأثیر پیوند هیدروژنی است. NH_3 به‌عنوان یک ماده آفوتر مطرح می‌شد که می‌تواند در تشکیل پیوند هیدروژنی یک پروتون را داده یا بگیرد اما مطالعات ساختاری کمپلکسهای NH_3 در فاز گازی به‌طور شگفت‌آوری این نظریه برهم‌کنش ضعیف NH_3 را مورد سؤال قرار می‌دهد. تصویر برهم‌کنشهای NH_3 تنها به‌طور جزئی با نظریه سنتی سازگاری دارد. در این برهم‌کنشهای زوجی NH_3 یک پذیرنده پیوند هیدروژنی بسیار خوبی است. NH_3 حتی در مقابل ضعیف‌ترین اسیدهای لوویس به‌راحتی زوج الکترون تنهای خود را داده و ساختارهای مورد انتظار را تشکیل می‌دهد. بنابراین ساختارهای $\text{H}_2\text{N}-\text{HBr}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{HCl}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{HOH}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{HF}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{HCN}$, $\text{H}_2\text{N}-\text{HSH}$ و $\text{H}_2\text{N}-\text{HCF}_3$ همگی به کمک پیوندهای هیدروژنی خطی مشخص می‌گردند. زوج الکترون تنهای NH_3 نیز در برهم‌کنش آن با اسیدهای ضعیف لوویس نظیر CO_2 و N_2O فعال هستند. به‌علاوه NH_3 هیچ شاهی که مبتنی بر دادن پیوند هیدروژنی در برهم‌کنشهای فاز گازی با بازهای لوویس باشد از خود نشان نمی‌دهد. رفتار HCl از نظر تشکیل پیوند هیدروژنی نقطه مقابل رفتار NH_3 به نظر می‌رسد یعنی HCl دهنده بسیار خوبی برای پیوند هیدروژنی ولی پذیرنده ضعیفی است. گرچه شواهد موجود مبتنی بر این است که HCl با خودش پیوند هیدروژنی ایجاد می‌کند (برخلاف NH_3) واضح است که نمی‌تواند نقش پذیرنده را به‌خوبی ایفا کند. برای مثال، HF نسبت به HCl دهنده بهتری در پیوند هیدروژنی است (HF در کمپلکسهای خود با H_2O و CO طول پیوند کمتری دارد). به‌علاوه در کمپلکس $\text{HF}-\text{HCl}$ این HCl است که به HF پیوند هیدروژنی می‌دهد. توضیح این امر چنین است که HCl هیدروژن می‌دهد زیرا پذیرنده ضعیفی است. نشانه دیگری برای این امر، انعطاف‌پذیری و انرژی اتصال کمی است که در $(\text{HCl})-(\text{HCl})$ مشاهده شده است.

چنانچه NH_3 به‌خودی‌خود دهنده ضعیفی برای پیوند هیدروژنی باشد، این سؤال مطرح است که «چه چیزی جهت فعال کردن گروه $\text{C}-\text{H}$ برای ایجاد پیوند هیدروژنی لازم است؟» چنین پرسشهایی از قبل درباره گروه $\text{C}-\text{H}$ مطرح بوده است و پژوهشهای پیشمار در خصوص فاز متراکم و فاز گازی نشان داده است که HCCR , HCN

و آلکانهای هالوژن‌دار شده مختلف پیوندهای هیدروژنی $\text{C}-\text{H}$ ایجاد می‌کنند. HCN , HCCH و CF_3H هر کدام با NH_3 در فاز گازی کمپلکسهایی با پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهند. شگفت‌آور نیست که پیوندهای هیدروژنی فعال $\text{N}-\text{H}$ نیز مشاهده شده است. پیوندهای دوگانه هیدروژنی که در آنها یکی از پیوندها ناشی از دادن پروتون توسط یک آمید است در کمپلکس آمیدتری فلئورو استیک اسید و در آب - فرماید دیده شده است. در این سیستمها پیوندهای هیدروژنی $\text{O} \cdots \text{N}-\text{H}$ بسیار کوتاه به ترتیب 1.6 \AA - (آمید) - تری فلئورو استیک اسید) و 1.99 \AA (آب - فرماید) موجودند. پیوند هیدروژنی درون مولکولی در اتیلن‌دی‌آمین و گونه‌های مشابه مشاهده شده است. اغلب شواهد موجود در فاز متراکم، به پیوندهای هیدروژنی $\text{N}-\text{H}$ در آمینها، آمیدها و یونهای آمونیوم مربوط است. طول پیوندهای هیدروژنی در این سیستمها معمولاً فقط 0.1 تا 0.2 آنگستروم بلندتر از طول مشاهده شده در پیوندهای هیدروژنی $\text{O}-\text{H}$ می‌باشد. این مشاهدات پایه‌های اساسی در نظریه‌های فعلی مربوط به ساختار و دینامیک پروتئینها و نوکلئیک اسیدها بوده و لذا جهت انجام دادن مطالعات بیشتر درباره روند پیوندهای هیدروژنی $\text{N}-\text{H}$ در فاز گازی، به‌ویژه حالاتی که مستلزم سیستمهای دارای پیوند هیدروژنی واحد هستند، اهمیت دارند.

نتیجه‌گیری دقیق درباره پیوند هیدروژنی دشوار است، زیرا تعریف کامل یک پیوند هیدروژنی مشکل می‌باشد. در مثالهای کلاسیک پیوندهای هیدروژنی، این پیوندها تقریباً خطی، دارای فاصله کوتاه و برهم‌کنشهای قوی هستند. گرچه با تعمیم تعریف پیوند هیدروژنی می‌توان موارد استثناء را در این دستورالعملها وارد کرد، ولی در آن صورت از روی عدم توجه حتی ممکن است متان را به‌عنوان ماده تولیدکننده پیوند هیدروژنی محسوب نمود. مفهوم پیوند هیدروژنی از این نظر مفید است که امکان پیش‌بینی و بررسی پیوند هیدروژنی را به‌عنوان اثر غالب که باید تقسیم شود، فراهم می‌سازد. با فرض اینکه HF و H_2O پیوند هیدروژنی ایجاد کند ساختار بلور و نیز ساختار دوپار آنها را می‌توان در فاز گازی پیش‌بینی نمود. از این رو، مفهوم پیوند هیدروژنی در این سیستمها ارزشمند است. در مقایسه، این مفهوم به‌عنوان پیش‌بینی کننده جهت گیری دوپار NH_3 و فاصله جدایی، همراه کننده بوده و در تقسیم ساختار بلور NH_3 نیز چندان مفید نمی‌باشد. به این دلیل به نظر نمی‌رسد که تصور NH_3 به مثابه دهنده پیوند هیدروژنی، به‌ویژه در فاز گازی و یا برهم‌کنشهای زوجی آن، مناسب باشد. اگر قرار باشد که NH_3 به‌عنوان دهنده پیوند هیدروژنی رده بندی شود، باید آن را نوعی دهنده بسیار ضعیف در نظر گرفت به طوری که حتی نسبت به HCCH , CF_3H و H_2S پیوندهای هیدروژنی ضعیفتر، طولیتر و غیرخطی‌تری تشکیل می‌دهد.

ترجمه محمد یزدان بخش و احمد نصیری محلاتی

• Does Ammonia Hydrogen Bond?

David D. Nelson, Jr. Gerald T. Fraser, William Klemperer
Science, December 1987