بسم الله الرحمن الرحیم

شیمی آلی پیشرفته

(ویراست پنجم)

کتاب اول: ساختار و مکانیزم‌ها

فرانسیس ا. کری، ریچارد ج. ساندبرگ

ترجمه

دکتر مجید هروی

(عضو هیأت علمی دانشگاه الزهرا)

ابراهیم عامل محرابی

ویراستار

محمد حکیمی

(عضو هیأت علمی دانشگاه پیام نور)

دانش نگار

سرشناسه	:	کاری، فرانسیس ا.، ۱۹۳۷-م. Carey, Francis A.
عنوان و نام پدیدآور	:	شیمی آلی پیشرفته، کتاب اول: ساختار و مکانیزم‌ها / فرانسیس ا. کری، ریچارد ج. ساندبرگ؛ ترجمه: مجید هروی، ابراهیم عامل محرابی؛ ویراستار محمد حکیمی.
وضعیت ویراست	:	ویراست ۵.
مشخصات نشر	:	تهران: دانش‌نگار، ۱۳۹۱.
مشخصات ظاهری	:	۲ج.: مصور، جدول، نمودار.
شابک	:	دوره 978-600-308-011-9؛ ج.۱. 978-600-308-004-1؛ ج.۲ 978-964-2927-96-8.
وضعیت فهرستنویسی	:	فیپا
یادداشت	:	عنوان اصلی: Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms
موضوع	:	شیمی آلی
شناسه افزوده	:	ساندبرگ، ریچارد ج.، ۱۹۳۸- م.
شناسه افزوده	:	Sundberg, Richard J.
شناسه افزوده	:	هروی، مجید، ۱۳۳۱ - مترجم
شناسه افزوده	:	عامل محرابی، ابراهیم، ۱۳۴۸ - مترجم
رده‌بندی کنگره	:	QD۲۵۱/۲/ک۲ش ۹ ۱۳۹۱
رده‌بندی دیویی	:	۵۴۷
شماره کتابشناسی ملی	:	۲۹۷۵۸۸۱

دانش نگار

شیمی آلی پیشرفته (کتاب اول: ساختار و مکانیزم‌ها)- جلد اول

ویراست پنجم

تألیف: کری، ساندبرگ

ترجمه: مجید هروی، ابراهیم عامل محرابی

ویرایش: محمد حکیمی

نوبت چاپ: هشتم

سال چاپ: ۱۳۹۷

شمارگان: ۲۰۰ نسخه

قیمت (همراه با CD) 500,000

چاپ و صحافی: نسیم

شابک: ۱-۰۰۴-۳۰۸-۶۰۰-۹۷۸

9 786003 080041

نشانی: تهران،انقلاب،خیابان منیری‌جاوید (اردیبهشت)،نبش وحیدنظری، شماره ۱۴۲ — تلفکس: ۶۶۴۰۰۱۴۴-۶۶۴۰۰۲۲۰

فهرست

فصل ۲
شیمی فضایی، صورت‌بندی، و فضاگزینی

فصل ۳
اثرات ساختاری بر پایداری و واکنش‌پذیری

فصل ٤
جایگزینی هسته‌دوستی

فصل ٥
افزایش قطبی و واکنش‌های حذفی

فصل ٦
کربانیون‌ها و هسته‌دوست‌های کربنی دیگر

فصل ۷
واکنش‌های افزایشی، تراکمی و جایگزینی ترکیبات کربونیل

پیشگفتار

ویراست پنجم شیمی آلی پیشرفته با شروع چهارمین دهه‌ی انتشار این کتاب مقارن شده است. هدف این کتاب، همچون ویراست‌های پیشین، آن بوده است که دانشجو را در پی‌افکندن بنایی برای شیمی آلی پایه یاری دهد تا به آن سطح از آگاهی برسد که توانایی درک بیشتر مطالب موجود در نوشتار معاصر شیمی را داشته باشد. در سال‌های اخیر پیشرفت‌هایی عمده در شیمی آلی رخ داده است که این پیشرفت‌ها تأثیری عظیم در شکل‌دهی به این ویراست جدید داشته‌اند تا کتاب برای دانشجو، استاد و سایرخوانندگان مفیدتر شود.

کاربرد روزافزون شیمی محاسباتی در بحث‌های مفصل‌تر در این زمینه، به ویژه محاسبات مبتنی بر نظریه تابع‌گون چگالی (DFT) در فصل ۱، منعکس شده است. در فصل‌های بعدی، مثال‌هایی از مطالعات محاسباتی به فراخور ساختارها، واکنش‌ها و خواص مورد بحث ارائه شده است. در فصل ۲، اصول پیکربندی و صورت‌بندی بحث شده است که در ویراست قبلی به هریک فصلی جداگانه اختصاص داده شده بود. در این ویراست، تأکید بر انانتیوگزینی بوده است؛ توسعه کاتالیزورهای انانتیوگزین بررسی شده است و بخشی جداگانه به واکنش های فضاگزین از جمله واکنش‌های انانتیوگزین اختصاص داده شده است. فصل ۳، که کاربرد ترمودینامیک و سینتیک در شیمی آلی را در برمی‌گیرد، با تأکید بیشتری بر اثرات ساختاری بر واکنش‌پذیری و پایداری دوباره سازمان‌دهی شده است. این فصل با پرداختن به اثرات پایداری بر کربوکاتیون‌ها، کربانیون‌ها، رادیکال‌ها و ترکیبات کربونیل، شالوده‌ای برای فصول بعدی فراهم می‌سازد.

در فصول ۴ تا ۷، مکانیزم‌های پایه‌ای جایگزینی، افزایش و حذف و نیز شیمی ترکیبات کربونیل از جمله انول‌ها و یون‌های انولات، مرور خواهد شد. بخشی نیز درباره کنترل جهت‌گزینی و شیمی فضایی واکنش‌های آلدولی برای معرفی مفاهیم پایه‌ی این حیطه‌ی مهم اضافه شده است. این مبحث با تفصیل بیشتر در فصل ۲ از کتاب دوم (واکنش‌ها و سنتز) ارائه شده است.

همانند ویراست قبلی، مقدار چشمگیری از داده‌ها در قالب جدول و طرح ارائه شده‌است. این داده‌ها به روشن‌شدن مسائل مورد بحث در کتاب کمک می‌کنند. استادانی که مایل هستند دانشجویان به دیدی کلی

برسند بدون اینکه وارد جزئیات ارائه شده در جدول‌ها و طرح‌ها شوند، می‌توانند از آنها بخواهند که توجه خود را تنها به متن درس معطوف سازند. در بیشتر موارد، نکات اساسی از اطلاعات و مثال‌های ارائه‌شده در خود متن کتاب هویدا هستند.

چند موضوع در قالب «مباحث ویژه» ارائه شده است. برخی از این مباحث به زمینه‌هایی کاملاً نظری همچون DFT مربوط می‌شوند که هنوز در مرحله شکل‌گیری‌اند. برخی دیگر، نظیر نقش کربوکاتیون‌ها در تولید بنزین، دارای اهداف عملی هستند.

هدف ما ارائه‌ی دیدی نسبتاً فراگیر و مشروح از مفاهیم کلیدی واکنش‌پذیری در شیمی آلی بوده است و برای نیل به این هدف، از مقالات اصلی و مروری استفاده‌ای گسترده به عمل آورده‌ایم که البته این منابع برای هر فصل با ذکر شماره آورده شده‌اند[1]. امید می رود خواننده‌ای که چه به صورت خودخوان و چه در قالب یک واحد درسی با این کتاب و محتویات آن کار می‌کند، قادر به ارزیابی نوشتار موجود در زمینه شیمی آلی در حیطه های کاربرد این علم از جمله صنایع دارویی، مواد شیمیایی کشاورزی، محصولات مصرفی، شیمی نفت و فن‌آوری زیستی و استفاده از این منابع باشد.

[1] این منابع را به‌علت حجم بالای آنها در CD همراه کتاب می‌توانید بیابید. علاوه بر آن، جداول، طرح‌ها و شکل‌های کتاب نیز در قالب فایل‌های Word روی CD ارائه شده است و استادان محترم می‌توانند بسته به نیاز و سلیقه‌ی خود از آنها برای تهیه اسلایدهای PowerPoint استفاده کنند.

مقدمه

این کتاب برای دانشجویانی نگاشته شده است که معادل دو دوره مقدماتی را در شیمی آلی را گذرانده‌اند و می‌خواهند درک خود را از ساختار و مکانیزم‌های شیمی آلی گسترش دهند. در این کتاب فرض شده است که دانشجو دارای اطلاعات کافی در زمینه‌ی شیمی فیزیک و شیمی معدنی هست.

فصل ۱ با مروری بر روش آشنای لویس برای مطالعه ساختار و تشکیل پیوند آغاز می‌شود. مفهوم لویس از جفت الکترون‌های پیوندی که با افزودن ایده‌های هیبریدی‌شدن و رزونانس توسعه یافته است، به‌علاوه‌ی خواص بنیادی نظیر الکترونگاتیوی و قطبش‌پذیری، بنیانی محکم برای توصیف کیفی روندهای موجود در واکنش‌پذیری فراهم می‌سازد. برای مثال، در واکنش‌های قطبی، خواص مولکولی نظیر قدرت بازی، قدرت اسیدی، خاصیت هسته‌دوستی و الکترون‌دوستی، همگی را می‌توان به اطلاعات مستتر در ساختارهای لویس ربط داد. این فصل با توصیف‌های کمی‌تری از ساختار مولکولی و خواصی ادامه می‌یابد که با محاسبات مکانیک کوانتومی به‌دست می‌آیند. محاسبات اوربیتال مولکولی (MO) هوکل و ab initio و همچنین نظریه تابع گون چگالی (DFT) با ذکر مثال، توصیف شده‌اند. این مطالب در سطحی ارائه شده است که دانشجو بتواند روش‌های گوناگون را از هم تشخیص دهد و گستره کاربرد آنها را بشناسد. روش‌های محاسباتی غالباً می‌توانند با توصیف ویژگی‌های ساختاری واسطه‌ها و ساختارهای گذار، دیدی از مکانیزم واکنش به‌دست دهند. یک جنبه پرقدرت دیگر روش‌های محاسباتی، توانایی آنها در نشان دادن چگالی الکترون است. روش‌های گوناگون توصیف چگالی الکترون، از جمله نمایش‌های گرافیکی، در این فصل مطرح و در سرتاسر این کتاب به‌کار برده می‌شود. در فصل ۲، دو سطح ساختاری از شیمی فضایی-پیکربندی و صورت‌بندی- بررسی می‌شوند. صورت‌بندی مولکولی در جای خود دارای اهمیت است ولی می‌تواند بر واکنش‌پذیری نیز تأثیر بگذارد. روابط ساختاری میان ایزومرهای فضایی و منشاء و پیامدهای کایرالیته مولکولی بحث شده‌اند. پس از مرور بر روش‌های کلاسیکی تفکیک مخلوط‌های راسمیک، روش‌های مدرن برای جداسازی کروماتوگرافی و تفکیک سینتیکی توصیف شده‌اند. در این فصل، چگونگی تأثیرگذاری اثرات فضاشیمیایی بر واکنش‌پذیری

با مثال‌هایی از واکنش‌های دیاستریوگزین و انانتیوگزین، به ویژه آنها که شامل افزایش به گروه‌های کربونیل می‌شوند نیز بررسی شده است. در بیشتر کارهای شیمی آلی امروزه تأکید بر واکنش‌گرها و کاتالیزورهای انانتیوگزین است. انانتیوگزینی این واکنش‌گرها معمولاً شامل اختلاف‌های کوچک و گاه ظریف در برهمکنش‌های بین مولکولی می‌شود. چند مورد از بهترین واکنش‌های انانتیوگزین شناخته شده، از جمله هیدروژن‌دارشدن، اپوکسایش الکل‌های آلیلی و دی‌هیدروکسیل‌دارشدن آلکن‌ها بحث شده‌اند. در فصل ۳، مثال‌هایی از روابط میان ساختار و پایداری ارائه می‌شود که از محاسبات و ترمودینامیک تجربی نتیجه شده‌اند. بیشتر این فصل به اثرات استخلاف‌ها بر سرعت واکنش‌ها و تعادل‌ها، چگونگی اندازه‌گیری آنها و اطلاعاتی که درباره مکانیزم واکنش‌ها در اختیارمان قرار می‌دهند، مربوط می‌شود. مشخصه‌ی الکترونی گروه‌های عاملی متداول و نیز اثرات استخلافی بر پایداری کربوکاتیون‌ها، کربانیون‌ها، رادیکال‌ها و واسطه‌های افزایش کربونیلی بررسی خواهد شد. سایر مباحث این فصل، شامل معادله هامت و روابط خطی انرژی آزاد، کاتالیز و اثرات حلال می‌شود. درک چگونگی تلفیق اثرات ترمودینامیکی و سینتیکی برای تأثیرگذاری بر واکنش‌پذیری و توسعه دیدی از اثرات ساختاری بر انرژی واکنش‌دهنده‌ها، واسطه‌ها و ساختارهای گذار، پیامد واکنش‌های آلی را بیشتر قابل پیش‌بینی می‌کند.

فصول ۴ تا ۷، الگوهای واکنش‌های افزایش، حذف و جایگزینی را به اصول کلی مطرح شده در فصول ۱ تا ۳ ربط می‌دهند. تعداد نسبتاً اندکی از انواع واکنش‌ها وجود دارند که گستره وسیعی از واکنش‌های پیچیده و ساده را توضیح می‌دهند. خواص بنیادی کربوکاتیون‌ها، کربانیون‌ها و ترکیبات کربونیل، پیامدهای این واکنش‌ها را تعیین می‌کنند. اطلاعات قابل ملاحظه‌ای درباره روندهای موجود در واکنش‌پذیری و فضاگزینی گنجانده شده‌اند که بخشی از آنها در قالب طرح‌ها و جداول ارائه می‌شوند. اگر به این مطالب به دید قطعات مجزایی از اطلاعات نگریسته شود، ممکن است گیج کننده به نظر برسند ولی با در نظر گرفتن اصول کلی که قبلاً ذکر شده‌اند، مبنایی برای تشخیص بزرگی نسبی تغییرات ساختاری گوناگون بر واکنش‌پذیری فراهم می‌آوید. دانشجو باید تلاش کند دیدگاهی به قدر کافی وسیع برای درک اثر تغییرات ویژه در ساختار فراهم آورد.

فصل ۴ با بحث درباره انواع واکنش‌های ویژه با بررسی جایگزینی هسته دوستی آغاز می‌شود. ویژگی‌های ساختاری، سینتیکی و فضاشیمیایی واکنش‌های جایگزینی و ارتباط آنها با مکانیزم واکنش‌ها توصیف می‌شوند. مکانیزم‌های حدی S_N1 و S_N2 همراه با شکل‌های مرزی و تلفیقی این مکانیزم‌ها ارائه می‌شوند. وارونگی، خصوصیتی عمومی در مکانیزم S_N2 است در حالی که شیمی فضایی برای مکانیزم‌های S_N1 و مرزی بسیار وابسته به شرایط خاص واکنش است. خواص کربوکاتیون‌ها، نقش آنها در جایگزینی هسته‌دوستی، نوآرایی کربوکاتیون‌ها و وجود و پایداری نسبی کربوکاتیون‌های پل‌دار (غیرکلاسیک) نیز بررسی شده است. یک خصوصیت بنیادی کربوکاتیون‌ها تمایل آنها برای نوآرایی به ساختارهای پایدارتر است. به مکانیزم نوآرایی کربوکاتیون‌ها از جمله نقش یون‌های پل‌دار نیز پرداخته شده است. مورد کربوکاتیون‌های غیرکلاسیک، که در آنها ساختار پل دار، پایدارترین شکل است نیز بحث شده است.

در فصل ۵ رابطه میان مکانیزم و فضاگزینی و جهت گزینی بحث شده است. الگوهای واکنش‌پذیری

الکترون‌دوست‌هایی نظیر اسیدهای پروتون‌دار، هالوژن‌ها و الکترون‌های گوگردی و سلنیمی، یون مرکوریک، و بوران و مشتقات آن مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته‌اند. این واکنش‌ها از نظر حدی که در ایجاد کربوکاتیون‌های گسسته یا واسطه‌های پل دار پیش می‌روند، با هم تفاوت دارند و این تفاوت می‌تواند تغییرات در شیمی فضایی و جهت گزینی را توضیح دهد. در این فصل همچنین مکانیزم‌های E1، E2 و Elcb برای حذف شرح داده می‌شود؛ این مکانیزم‌ها موارد خاصی از یک پیوستار مکانیزمی‌اند. مفهوم مکانیزم متغیر می‌تواند روندهای موجود در واکنش‌پذیری و جهت‌گزینی را در واکنش‌های حذفی توضیح دهد.

در فصل ۶، خواص بنیادی و واکنش پذیری هسته‌دوست‌های کربنی از جمله واکنش‌گرهای آلی فلزی، انولات‌ها، انول‌ها و انامین‌ها بررسی می‌شود. مکانیزم افزایش آلدولی نیز بحث شده است. قدرت اسیدی هیدروکربن‌ها و مولکول‌های حاوی گروه‌های عاملی نیز بررسی می‌شود.

در فصل ۷، واکنش‌های بنیادی گروه‌های کربونیل بررسی شده است. واکنش‌های مورد بحث عبارتند از آب‌دارشدن، تشکیل استال‌ها، تراکم با هسته دوست‌های نیتروژنی و گستره‌ای از واکنش‌های جایگزینی که کربوکسیلیک اسیدها و مشتقات آنها را به یکدیگر تبدیل می‌کنند. پایداری و واکنش‌پذیری نسبی مشتقات کربوکسیلیک اسیدها، خلاصه و نشان داده شده‌اند. روابط توصیف شده در فصول ۶ و ۷ الگوی واکنش‌پذیری گسترده‌ای برای ترکیبات کربونیل را فراهم می‌آورند که توسعه‌ی بسیار یافته و مبنایی غنی برای روش‌های سنتزی فراهم ساخته است.

مفاهیم بنیادی ساختاری و روابط آن با واکنش‌پذیری در حیطه‌ی شیمی آلی در سه فصل نخست کتاب معرفی شده است و دانشجو از آن پس باید بکوشد تا ساختار و واکنش پذیری واسطه‌ها و ساختارهای گذار را به این مفاهیم ربط دهد. ملاحظات مهم در زمینه‌ی تشکیل پیوند، استوکیومتری و اثرات ساختاری را باید با بررسی هر یک از این واکنش‌های پایه وارد صحنه نمود.

مطالعات محاسباتی غالباً برای توجه ویژه به جنبه‌هایی خاصی از مکانیزم واکنش، کمک بسیار می‌کنند. بسیاری از واکنش‌های مشخص در متن و نیز در جداول و طرح‌ها ذکر شده‌اند. هدف از ارائه این اطلاعات مشخص، نشان دادن الگوهای گسترده‌ای از واکنش‌پذیری است. دانشجو به هنگام مطالعه‌ی این مطالب باید در جستجوی روابطی بنیادی در الگوهای گسترده‌ی واکنش‌پذیری باشد. واکنش‌های آلی با تلفیق چند نوع واکنش نسبتاً معدود رخ می‌دهند. واکنش‌گرها را عموماً می‌توان به‌عنوان الکترون‌دوست، هسته‌دوست یا رادیکال طبقه‌بندی نمود. دانشجو با بذل توجه ویژه به خصلت بنیادی واکنش دهنده‌ها و واکنش‌گرها می‌تواند با واکنش‌پذیری آلی آشنایی یابد و اطلاعات بسیاری را درباره واکنش‌ها سازمان‌دهی کند.[1]

---

[1] شایان ذکر است که از ۱۲ فصل کتاب اصلی تنها هفت فصل نخست کتاب ترجمه شده است. مطابق با سرفصل تصویبی شورای عالی انقلاب فرهنگی، این هفت فصل، جهت پوشش‌دادن مطالب ارائه شده برای درس *شیمی آلی پیشرفته* در مقطع کارشناسی ارشد کفایت می کند (مترجمان).

فصل ۱

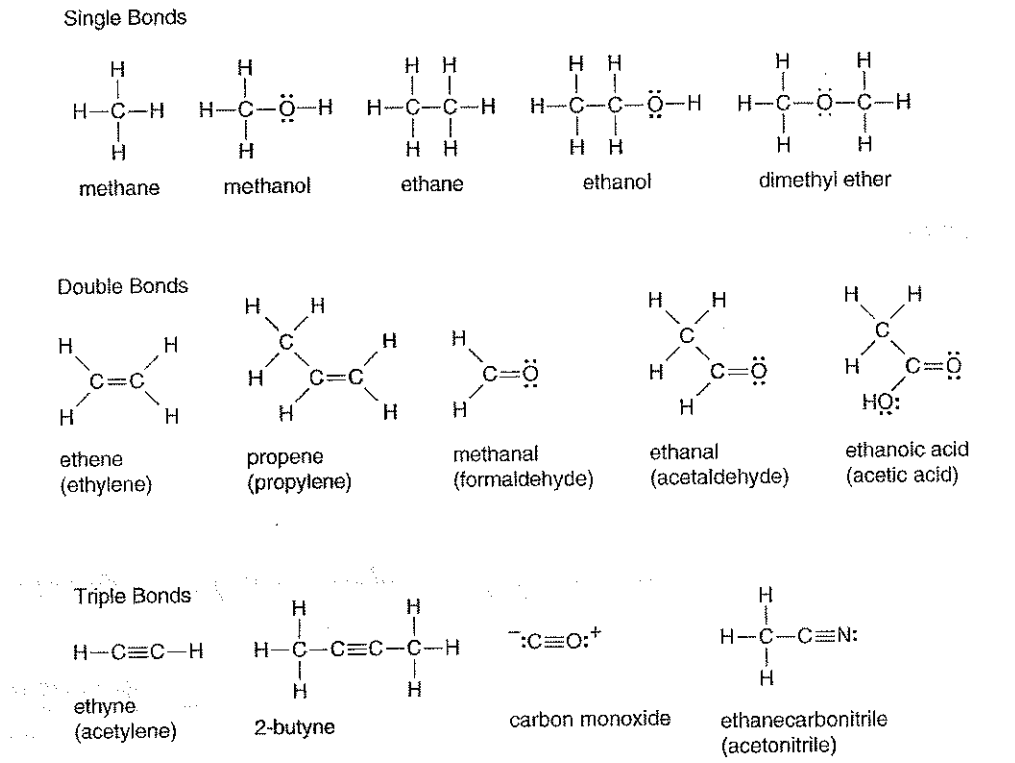
تشکیل پیوند شیمیایی و ساختار مولکولی

مقدمه

در این فصل به *ساختار مولکولی* و جنبه‌های پیوند شیمیایی می‌پردازیم که در تفسیر ساختار مولکولی به‌کار می‌روند. همچنین به‌تدریج خواهیم دید که چگونه اطلاعات مربوط به ساختار مولکولی و ایده‌های مربوط به پیوندها را می‌توان در تفسیر و پیش‌بینی خواص فیزیکی و واکنش‌پذیری شیمیایی به‌کار برد. *فرمول‌های ساختاری*، ابزاری کلیدی در توصیف ساختار و نیز واکنش‌پذیری به‌شمار می‌روند. این فرمول‌ها حداقل می‌توانند ساختار مولکول را با مشخص کردن شیوه اتصال اتم‌ها به یکدیگر مجسم کنند. فرمول‌های ساختاری در عین حال با مشخص کردن جفت الکترون‌های پیوندی به‌وسیله خطوط و الکترون‌های غیرپیوندی به‌صورت نقطه، توزیع تقریبی الکترون‌ها را در میان اتم‌های مولکول نمایش می‌دهند هرچند که در نسخه‌های چاپی معمولاً از رسم نقاط نشان‌دهنده جفت الکترون‌های غیرپیوندی خودداری می‌شود. خواننده بی‌تردید با فرمول‌های ساختاری مولکول‌هایی نظیر طرح ۱-۱ آشنایی دارد.

از نظر کمی، ساختار مولکولی، موقعیت همه اتم‌های مولکول را نسبت به یکدیگر مشخص می‌کند. این داده‌ها شامل طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی می‌شوند. چند ابزار تجربی برای تعیین دقیق ساختار مولکولی وجود دارد که در وهله نخست مبتنی بر روش‌های طیف‌نگاری و شکست نور هستند.

طرح ۱-۱ ساختار لویس مولکول‌های ساده.



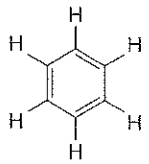
داده‌های ساختاری مربوط به هزاران ماده در دسترس قرار دارند. اطلاعات ساختاری و تفسیر آنها از طریق *شیمی محاسباتی* نیز قابل انجام است. در بخش‌های بعدی این فصل شرح خواهیم داد که چگونه می‌توان از نظریه اوربیتال مولکولی و *نظریه تابع‌گون چگالی* (DFT) در محاسبه ساختار و خواص مولکولی بهره برد.

توزیع الکترون‌ها مؤلفه‌ی دیگری از ساختار مولکولی است که برای درک واکنش‌پذیری شیمیایی اهمیت بسیار دارد. به‌دست آوردن داده‌های تجربی درباره *چگالی الکترونی* به مراتب دشوارتر است ولی خوشبختانه طی سال‌های اخیر، توسعه سریع نظریه ساختاری همراه با روش‌های محاسباتی، انجام چنین محاسباتی را میسر ساخته است. ما از چگالی الکترونی محاسبه شده برای توصیف ساختار، خواص و واکنش‌پذیری مولکول‌ها استفاده می‌کنیم. در این فصل، توجه خود را به کم‌انرژی‌ترین ساختار برای مولکول‌های منفرد معطوف خواهیم نمود. در فصل ۲، به سایر مؤلفه‌های هندسه مولکولی از جمله فرایندهای دینامیکی نظیر صورت‌بندی خواهیم پرداخت. صورت‌بندی عبارت است از تغییر شکل مولکولی ناشی از چرخش پیوند. در فصل ۳، درباره چگونگی تأثیرگذاری انرژی *ساختارهای گذار* و *واسطه‌ها* در واکنش‌های شیمیایی بحث خواهیم نمود. هدف اصلی این فصل، بحث درباره مفاهیمی است که شیمی‌دانان برای ایجاد رابطه میان ساختار مولکولی و واکنش‌پذیری مولکولی به‌کار می‌برند. این روابط، ریشه در جنبه‌های فیزیکی بنیادی ساختار مولکولی دارند.

که چیزی نیست جز موقعیت نسبی هسته‌ها و توزیع چگالی الکترون. این مفاهیم ساختاری، ما را در دیدن، فهمیدن و به‌کاربردن این روابط یاری می‌دهند.

۱-۱ توصیف ساختار مولکولی با استفاده از مفاهیم پیوند ظرفیتی

دوره‌های مقدماتی شیمی آلی معمولاً تا حد زیادی متکی بر توصیف پیوند ظرفیتی از ساختار مولکولی هستند. نظریه پیوند ظرفیتی نخستین نظریه‌ای بود که برای اطلاعات تجربی مربوط به شیمی آلی به‌کار برده شد. طی نیمه دوم قرن نوزدهم، فرمول‌های ساختاری صحیح برای گستره وسیعی از ترکیبات آلی معلوم شد. مفهوم «ظرفیت» شناخته شد. یعنی، کربن همواره چهار پیوند تشکیل می‌دهد، نیتروژن سه، اکسیژن دو و هالوژن‌ها یکی. شیمی‌دانان با استفاده از این اطلاعات، فرمول‌های ساختاری نظیر طرح ۱-۱ را به‌دست آوردند. ساختار ککوله برای بنزن، که در سال ۱۸۶۵ منتشر شد، درخشان ترین یافته این دوره بود. مفهوم *گروه‌های عاملی* نیز شناخته شد. مشخص شده بود که نهادهای ساختاری نظیر هیدروکسی $(-OH)$، آمینو $(-NH_2)$، کربونیل $(C=O)$ و کربوکسی (CO_2H) هر کدام دارای واکنش‌پذیری مشخصی هستند و تا حد زیادی مستقل از بخش هیدروکربنی متصل به خود عمل می‌کنند



ساختار ککوله برای بنزن

این فرمول‌های ساختاری به‌دست می‌آمدند بدون اینکه از جزئیات ماهیت *پیوند شیمیایی* نشان داده شده توسط خطوط در فرمول‌های ساختاری درکی وجود داشته باشد. در فهم منشاء پیوندهای شیمیایی در سال ۱۹۱۶ یک پیشرفت کلیدی به عمل آمد. جی. ان. لویس، مفهوم پیوندهای جفت الکترونی و قاعده هشت‌الکترونی، یا اکتت را معرفی نمود. لویس فرض کرد که پیوندهای شیمیایی، نتیجه‌ی به اشتراک گذاشتن جفت الکترون‌ها توسط هسته‌ها بوده برای اتم‌های ردیف دوم، از بور تا نئون، پایدارترین ساختارها دارای هشت الکترون در لایه ظرفیت هستند[1]. مولکول‌هایی با بیش از هشت الکترون در هر کدام از اتم‌ها بسیار ناپایدارتر بوده معمولاً تفکیک می‌شوند در حالی که مولکول‌هایی با کمتر از هشت الکترون در هر کدام از اتم‌ها معمولاً نسبت به گونه‌های دهنده‌ی الکترون بسیار واکنش‌پذیرند.

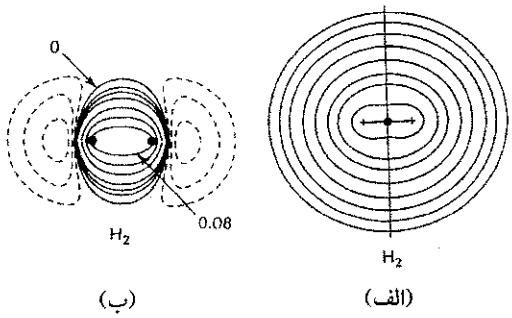
مفهوم پیوند به‌عنوان جفت الکترون، معنای کامل‌تری به فرمول‌های ساختاری سنتی می‌بخشید زیرا در آن صورت، خطوط مشخصاً نشان‌گر پیوندهای ساده، دوگانه و سه‌گانه‌اند. نقطه‌ها الکترون‌های غیرپیوندی را نشان می‌دهند. مهارت در کار با ساختارهای لویس به‌عنوان ابزاری برای در نظرگرفتن الکترون‌ها، پیوندها و بارها یکی از مهارت‌های بنیادی در شیمی آلی مقدماتی است.

به هر حال، ساختارهای لویس دربرگیرنده اطلاعات نسبتاً اندکی درباره جزئیات ساختار مولکولی هستند.

برای کسب اطلاعات مربوط به موقعیت نسبی اتم‌ها و، به‌ویژه، توزیع الکترون‌ها به مفاهیم دیگری نیاز داریم.

نظریه پیوند ظرفیتی یک روش برای درک عمیق‌تر ساختار مولکولی فراهم می‌آورد. نظریه پیوند ظرفیتی (VB) ریشه در محاسبات مکانیک کوانتومی دارد که نشان می‌دادند الکترون‌ها هسته‌ها را کنار هم نگه می‌دارند یعنی هنگامی توسط دو هسته به اشتراک گذاشته می‌شوند، تشکیل پیوند می‌دهند. این واقعیت در سال ۱۹۲۷ به‌وسیله محاسباتی که روی مولکول هیدروژن انجام شد، به اثبات رسید[۲]. این نتایج نشان دادند که اگر الکترون‌ها به حال خود گذاشته شوند تا با هر کدام از هسته‌ها همراه شوند، در یک فاصله بین هسته‌ای معین، انرژی کمینه می‌شود. این را می‌توان به‌صورت یک نقشه چگالی الکترونی برای مولکول هیدروژن نمایش داد (شکل ۱-۱ الف). ناحیه‌ای از فضا که توسط الکترون‌ها اشغال می‌شود، *اوربیتال* نام دارد. یک مفهوم بنیادی در نظریه VB آن است که میان اتم‌های پیوندیافته چگالی الکترونی متمرکزتر است. شکل ۱-۱ب نشان می‌دهد که نسبت به اتم‌های کروی خارج از هسته‌های هیدروژن، یک کمبود چگالی الکترونی وجود دارد. الکترون‌های غیرپیوندی نیز به‌وسیله اوربیتال‌هایی توصیف می‌شوند که معمولاً از اوربیتال‌های پیوندی پراکنده‌ترند.

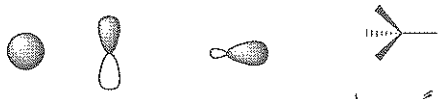
فرمول‌بندی ریاضی ساختار مولکولی به‌وسیله نظریه VB نیز امکان‌پذیر است. در اینجا بر جنبه‌های کیفی‌ای تأکید خواهیم داشت که برداشتی از رابطه میان ساختار مولکولی و خواص و واکنش‌پذیری فراهم می‌سازند.



شکل ۱-۱ نقشه‌های (الف) چگالی الکترونی کل و (ب) اختلاف چگالی نسبت به اتم‌های کروی برای مولکول H_2.

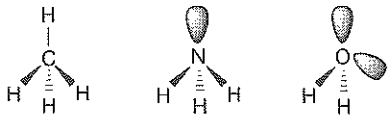
۱-۱-۱ هیبریدی‌شدن

کاربرد کیفی نظریه VB در مولکول‌های حاوی عناصر ردیف دوم مانند کربن، نیتروژن و اکسیژن شامل مفهوم *هیبریدی‌شدن* می‌شود که توسط لینوس پاولینگ ابداع شد[۳]. اوربیتال‌های اتمی عناصر ردیف دوم شامل $2s$ با تقارن کروی و سه اوربیتال $2p$ می‌شود که عمود بر یکدیگرند. این اوربیتال‌های اتمی در مجموع با چهار اوربیتال sp^3 هم‌ارزند که به چهار گوشه‌ی یک چهاروجهی اشاره دارند. به این اوربیتال‌ها، هیبریدی sp^3 گفته می‌شود. برای مثال، در متان، این اوربیتال‌ها با اوربیتال‌های $1s$ هیدروژن همپوشانی می‌کنند و پیوندهای σ تشکیل می‌دهند.



جهت‌گیری چهاروجهی
اوربیتال‌های هیبریدی sp^3

توصیف پیوند ظرفیتی از متان، آمونیاک و آب، یک شکل هندسی چهاروجهی را پیش‌بینی می‌کند. در متان، که ظرفیت کربن در آن چهار است، همه اوربیتال‌های هیبریدی در تشکیل پیوند با هیدروژن شرکت می‌کنند. در آمونیاک و آب، به‌ترتیب یک و دو جفت الکترون غیرپیوندی (نامشترک) وجود دارند که اوربیتال‌های باقیمانده را اشغال می‌کنند. در حالی که متان کاملاً چهاروجهی است، زوایای پیوندی در آمونیاک و آب قدری کاهش یافته‌اند. این نشان می‌دهد که دافعه‌های الکترون – الکترون میان جفت‌های نامشترک از دافعه‌های میان جفت‌های مشترک بیشتر است و اوربیتال‌هایی را اشغال می‌کنند که قدری بزرگترند. این وضعیت، منطقی است چون این الکترون‌ها توسط هسته‌های هیدروژن جذب نمی‌شوند.



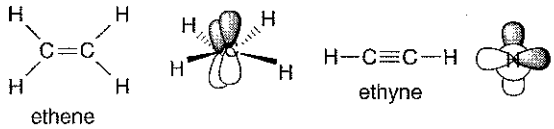
109.5° 107.3° 104.5°

مفهوم هیبریدی‌شدن را می‌توان به آسانی برای مولکول‌هایی با پیوندهای دوگانه و سه‌گانه نظیر مولکول‌های نشان داده شده در طرح ۱-۱ نیز به‌کار برد. عناصر ردیف دوم به‌عنوان عناصر دارای اوربیتال‌های sp یا sp^2 توصیف می‌شوند که به‌ترتیب از هیبریدی‌شدن اوربیتال s با یک یا دو اوربیتال p نتیجه می‌شوند. پیوندهای دوگانه یا سه‌گانه از همپوشانی اوربیتال‌های p هیبریدی‌نشده روی اتم‌های مجاور پدید می‌آیند. این پیوندها دارای یک صفحه گرهی بوده پیوند π نامیده می‌شوند. از آنجا که همپوشانی به گستردگی اوربیتال‌های sp^3 نیست، این پیوندها از پیوندهای σ قدری ضعیف‌ترند.

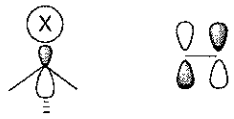
جهت‌گیری سه‌گوش
اوربیتال‌های هیبریدی sp^2

جهت‌گیری دوسویه
اوربیتال‌های هیبریدی sp

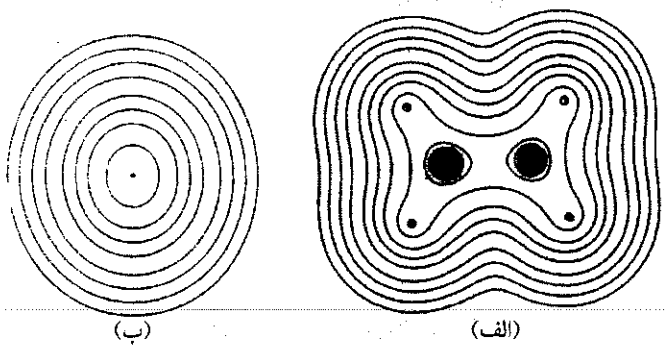
مثال‌های ساده‌ای از هیبریدی‌شدن sp^2 و sp به‌ترتیب عبارتند از اتن و اتین. چگالی الکترونی کلی میان اتم‌های کربن در این مولکول‌ها برابر با مجموع چگالی الکترونی پیوندهای σ و π است. برای اتن، چگالی الکترونی تا حدی بیضوی است زیرا مؤلفه π فاقد تقارن استوانه‌ای است. برای اتین، ترکیب دو پیوند π باعث ایجاد تقارن استوانه‌ای می‌شود. نقشه‌های چگالی الکترونی برای اتن در شکل ۲-۱ داده شده است؛ این شکل نشان می‌دهد که بالاترین چگالی الکترونی در نزدیکی هسته قرار دارد ولی انباشتگی خالص چگالی الکترونی میان اتم‌های کربن و هیدروژن است.



مفهوم هیبریدی‌شدن در عین حال شامل اوربیتال‌های ضدپیوندی خالی می‌شود که با ستاره (*) مشخص می‌شوند. این اوربیتال‌ها میان اتم‌های پیوند یافته دارای گره هستند. همان‌طور که در بخش ۱-۱-۸ بحث شده است، اوربیتال‌های σ و π می‌توانند با اوربیتال‌های پرشده برهمکنش داشته باشند و در ساختار حالت پایه مولکول سهیم باشند. این اوربیتال‌های خالی همچنین از نظر واکنش‌پذیری، به‌ویژه با واکنش گرهای هسته‌دوست الکترون‌دهنده دارای اهمیت‌اند زیرا اوربیتال‌های ضدپیوندی خالی هستند که بیشترین برهمکنش را با هسته‌دوست‌های نزدیک شونده دارند.

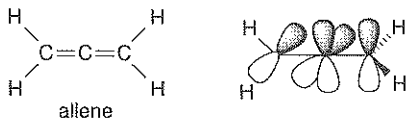


اوربیتال ضدپیوندی sp^3 — اوربیتال ضدپیوندی π^*



شکل ۱-۲ (الف) نقشه چگالی الکترونی مولکول اتن در صفحه مولکول. (ب) نقشه چگالی الکترونی در صفحه عمود بر صفحه مولکول در نقطه میان پیوند C = C.

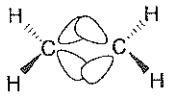
مفهوم هیبریدی‌شدن، برخی مفاهیم اضافی از ساختار مولکولی را نشان می‌دهد. ماهیت چهاروجهی، مثلثی و دوسویه اتم‌های کربن sp^3، sp^2 و sp، تقریبی از زوایای پیوندی فراهم می‌آورد. این ایده که پیوندهای π از همپوشانی اوربیتال‌های p تشکیل می‌شوند باعث وجود یک سری محدودیت در ساختار می‌شود. برای مثال، اتن، مسطح است زیرا با این ساختار، همپوشانی اوربیتال‌های π بیشینه می‌شود. در آلن، از طرف دیگر، گروه‌های CH_2 انتهایی باید نسبت به هم $90°$ بچرخند تا تشکیل دو پیوند π در کربن sp مرکزی امکان‌پذیر گردد.



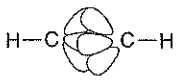
allene

به‌خاطر سپردن این نکته حائز اهمیت است که هیبریدی‌شدن، توصیفی از هندسه مولکولی و چگالی الکترونی است. هیبریدی‌شدن باعث نمی‌شود که یک مولکول دارای شکل خاص باشد. در عوض، مولکول یک شکل خاص می‌گیرد تا برهمکنش‌های پیوندی را بیشینه و برهمکنش‌های دافعه الکترون – الکترون و سایر دافعه‌ها را کمینه کند. از مفهوم هیبریدی‌شدن برای تشخیص شباهت‌های ساختاری استفاده می‌کنیم که ریشه در نیروهای بنیادی درون مولکول‌ها دارند. مفهوم هیبریدی‌شدن به ما کمک می‌کند تا دریابیم ساختار مولکولی از تعداد لیگاندها و الکترون‌ها در یک اتم خاص چگونه تأثیر می‌گیرد.

شایان ذکر است که یک الگوی هیبریدی‌شدن خاص، *توصیف منحصر به فردی از ساختار مولکولی فراهم نمی‌آورد*. اگر اتن و اتین را بر حسب هیبریدی‌شدن sp^3 نیز توصیف کنیم می‌توانیم به نتایجی بنیادی درباره شکل هندسی و چگالی الکترونی برسیم. در این روش، پیوند دوگانه در اتن از همپوشانی دو اوربیتال sp^3 پدید می‌آید. این دو پیوند، هم ارز بوده، *پیوندهای خمیده* نامیده می‌شوند. با این آرایش پیوندی نیز یک شکل هندسی و توزیع الکترونی بیضوی قابل پیش‌بینی است. در واقع، این توصیف به لحاظ ریاضی هم ارز با توصیف هیبرید sp^2 است. به‌طور مشابه، اتین را می‌توان حاصل همپوشانی سه اوربیتال sp^3 دانست. نکته بنیادی آن است که تنها یک ساختار مولکولی حقیقی واحد وجود دارد که توسط موقعیت‌های اتمی و چگالی الکترونی تعیین می‌شود. اوربیتال‌ها، چگالی الکترونی را به شیوه‌های مشخص افراز می‌کنند و *حاصل جمع این سهم‌های اوربیتالی است که ساختار را توصیف می‌کند*.



≡ توزیع بیضوی چگالی الکترونی



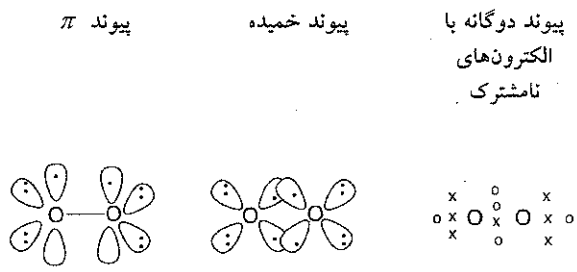
≡ توزیع استوانه‌ای چگالی الکترونی

۱-۱-۲ منشاء دافعه الکترون – الکترون

قبلاً فرض کردیم که جفت الکترون‌ها چه در پیوند و چه به‌عنوان جفت‌های غیرپیوندی، جفت الکترون‌های دیگر را دفع می‌کنند. این واقعیت در شکل هندسی چهاروجهی و مثلثی ترکیبات کربن چهارظرفیتی و سه ظرفیتی نمود پیدا می‌کند. این شکل‌های هندسی متناظر با حداکثر جدایی پیوندهای جفت الکترونی هستند. بخشی از این دافعه، الکترواستاتیک است ولی یک عامل مهم دیگر نیز وجود دارد. *اصل طرد پاولی* بیان می‌کند که تنها دو الکترون می‌توانند یک نقطه از فضا را اشغال کنند و باید دارای عدد کوانتومی اسپینی مخالف باشند. بنابراین، اوربیتال‌های هم‌ارز، بیشترین جدایی را خواهند داشت که در هیبریدی‌شدن sp^3، sp^2 و sp برای ترکیبات چهارظرفیتی، سه ظرفیتی و دوظرفیتی برای عناصر ردیف دوم یافت می‌شوند. از ترکیب اصل طرد پاولی و دافعه الکترونی *به قاعده دافعه جفت الکترون‌های لایه ظرفیتی* (VSEPR) می‌رسیم که بیان می‌کند جفت الکترون‌های پیوندی و غیرپیوندی طوری جهت‌گیری می‌کنند که حداکثر جدایی امکان‌پذیر گردد.

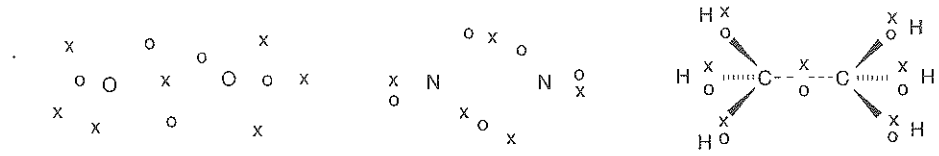
نمودی از اهمیت اصل طرد پاولی را در مولکول O_2 می‌توان دید. اگر می‌خواستیم O_2 را با استفاده از هیبریدی‌شدن sp^2 یا مدل پیوندهای خمیده توصیف کنیم، انتظار یک پیوند دوگانه را داشتیم که همه الکترون‌های آن با هم جفت بودند. در واقع O_2 پارامغناطیس است و دو الکترون فرد دارد و با این همه دارای پیوند دوگانه هم هست. اگر بپرسیم الکترون‌ها چگونه توزیع می‌شوند تا جدایی به حداکثر برسد، به دو آرایه چهاروجهی می‌رسیم، که در آن چهاروجهی‌ها تا حد امکان در هم رفته اند[۴]. اسپین الکترونی را می‌توان به‌صورت ○ و × نشان داد. این ساختار هنوز چهار الکترون پیوندی میان دو اتم اکسیژن دارد که به معنی وجود پیوند دوگانه است. قاعده هشت تایی نیز رعایت می‌شود و به درستی وجود دو الکترون فرد پیش‌بینی می‌شود.

این ساختار، دافعه‌های الکترون – الکترون را کمینه کرده با جداکردن الکترون‌هایی که اسپین یکسان دارند، اصل طرد پاولی را رعایت می‌کند.



نمایشی مشابه از N_2 با در هم رفتن چهاروجهی الکترون‌ها به طرزی صحیح مولکول را توصیف می‌کند که دارای یک پیوند سه‌گانه ولی دیامغناطیس است چون از هر اسپین، تعداد الکترون‌های مساوی وجود دارد.

برای اتان، همه الکترون‌ها پیوندی‌اند و به طرف هسته‌های هیدروژن جذب می‌شوند و چهاروجهی‌هایی از الکترون‌های با اسپین مخالف، هر دو ناحیه‌ای از فضا را اشغال می‌کنند که جهت‌گیری آن به طرف یک هسته هیدروژن است.



مدل چهارتایی مضاعف — مدل چهارتایی مضاعف — مدل چهارتایی مضاعف

هسته‌های هیدروژن، هم‌سویی چهاروجهی‌ها را ارتقا می‌دهند.

هفت الکترون ○
هفت الکترون ×

پنج الکترون ○
هفت الکترون ×

برای اکثر مولکول‌ها و واکنش‌هایی که می‌خواهیم به آنها بپردازیم، الگوی هیبریدی‌شدن پاولینگ یک چارچوب ساختاری کارامد فراهم می‌آورد و از نظریه VB برای توصیف اکثر واکنش‌ها و خواص ترکیبات آلی بهره خواهیم برد. ولی باید به‌خاطر داشته باشیم که این توصیف از چگالی الکترونی نه منحصر به فرد و نه کامل است و به مواردی برخواهیم خورد که در آنها نیاز به ایده‌های دیگری خواهیم داشت. به‌ویژه، *نظریه اوربیتال مولکولی* و نظریه *تابع‌گون چگالی* را مورد بحث قرار خواهیم داد که شیوه‌های دیگری برای توصیف ساختار مولکولی و توزیع الکترونی به‌شمار می‌روند.

۱-۱-۳ الکترونگاتیوی و قطبیت

در مفهوم VB برای پیوندهای جفت الکترونی، به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها به‌وسیله هسته‌های دو عنصر متفاوت، به میزان نامساوی رخ می‌دهد. پاولینگ مفهوم اشتراک نامساوی را بر حسب الکترونگاتیوی[5] تعریف کرد که در واقع به معنی «قدرت یک اتم در مولکول برای جذب الکترون‌ها به خودش» خواهد بود. الکترونگاتیوی به تعداد پروتون‌های موجود در هسته بستگی دارد و بنابراین ارتباطی تنگاتنگ با موقعیت عنصر در جدول تناوبی دارد. فلزهای طرف چپ جدول تناوبی، عناصری با کمترین الکترونگاتیوی بوده هالوژن‌ها در طرف راست در هر ردیف جدول دارای بیشترین الکترونگاتیوی‌اند. الکترونگاتیوی در فلزات و نافلزات با رفتن از بالا به پایین جدول کاهش می‌یابد.

منشاء فیزیکی این روندهای الکترونگاتیوی، *غربال هسته‌ای* است. با افزایش عدد اتمی از لیتیم به فلوئور، بار هسته افزایش می‌یابد و به فراخور، تعداد الکترون‌ها نیز زیاد می‌شود. هر الکترون بعدی، بار هسته‌ای بزرگتری را «احساس» می‌کند. بخشی از این بار توسط چگالی الکترونی اضافی ناشی از پرشدن لایه غربال می‌شود. ولی، اثر این غربال شدن، به‌طور میانگین برای افزوده‌شدن هر الکترون کمتر می‌شود. در نتیجه، یک الکترون در فلوئور در معرض بار هسته‌ای بیشتری نسبت به الکترون موجود در اتم‌های طرف چپ در جدول تناوبی قرار دارد. با پرشدن هر لایه بعدی، الکترون‌های موجود در لایه ظرفیت، بار هسته‌ای موثری را «احساس

می‌کنند» که توسط لایه‌های داخلی پرشده غربال می‌شود. این غربال‌گری با پرشدن لایه‌های بعدی مؤثرتر می‌شود و الکترون‌های لایه ظرفیت بیرونی با پایین رفتن در جدول، با استحکام کمتری توسط هسته نگه داشته می‌شوند. با پیش رفتن در هر ردیف از جدول تناوبی به طرف راست، اتم‌ها با پرشدن لایه کوچک‌تر می‌شوند زیرا بار موثر هسته افزایش می‌یابد. پاولینگ براساس تفسیر تجربی انرژی‌های پیوندی و ربط‌دادن آنها به اشتراک الکترون‌ها در پیوندهای کووالانسی یک مقیاس عددی برای الکترونگاتیوی ابداع نمود که همچنان از آن استفاده می‌شود. چند روش برای تعریف الکترونگاتیوی بر حسب سایر خواص اتمی طراحی شده است. آلرد و روکو، الکترونگاتیوی را بر حسب جاذبه الکترواستاتیکی ناشی از بار هسته‌ای موثر Z_{eff} تعریف کرده‌اند[۶].

$$\chi_{\text{AR}} = \frac{0.3590 Z_{\text{eff}}}{r^2} + 0.744 \qquad (۱-۱)$$

که r شعاع کووالانسی بر حسب Å است. این تعریف مبتنی بر همان مفهوم غربال هسته‌ای است که در بالا توصیف شد. تعریف دیگری از الکترونگاتیوی مبتنی بر رابطه میان تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت، n و شعاع اتمی مؤثر، r، است[۷]:

$$V = n/r \qquad (۲-۱)$$

چنان که خواهیم دید، شعاع‌های کووالانسی و اتمی کمیت‌هایی نیستند که به‌طور مطلق قابل اندازه‌گیری باشند و مستلزم تعریف هستند.

مولیکن دریافت که میان *پتانسیل یونش* (IP) و *الکترون‌خواهی* (EA) رابطه وجود دارد و الکترونگاتیوی χ را به‌صورت میانگین این دو تعریف کرد[۸]:

$$\chi_{\text{abs}} = \frac{\text{IP} + \text{EA}}{2} \qquad (۳-۱)$$

از این فرمول‌بندی که ظاهراً در نظریه تابع گون چگالی توجیه نظری دارد، گاهی به‌عنوان *الکترونگاتیوی مطلق* یاد می‌شود و برحسب واحد eV بیان می‌شود.

یک فرمول‌بندی جدیدتر برای الکترونگاتیوی، که از اصول پایه ساختار اتمی به‌دست می‌آید، به مقیاسی مبتنی بر طیف‌سنجی برای الکترونگاتیوی منجر شده است[۹]. در این فرمول‌بندی، الکترونگاتیوی به‌عنوان انرژی میانگین یک الکترون ظرفیتی در اتم تعریف می‌شود. هر چه این انرژی میانگین کوچکتر باشد، قدرت جذب الکترون (الکترونگاتیوی) اتم بیشتر می‌شود. این فرمول‌بندی چنین است:

$$\chi_{\text{spec}} = \frac{(a\text{IP}_s + b\text{IP}_p)}{a+b} \qquad (۴-۱)$$

که IP_s و IP_p به‌ترتیب پتانسیل یونش الکترون‌های s و p و a و b به ترتیب، تعداد الکترون‌های s و تعداد الکترون‌های p هستند.

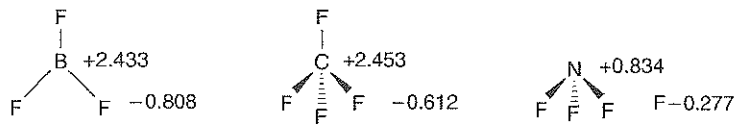
مقادیر مربوط به این مقیاس به خوبی با مقادیر مربوط به مقیاس پاولینگ و آلرد-روکو همبستگی دارند. یکی از ویژگی‌های این مقیاس آن است که مقادیر IP را می‌توان به‌طور صحیح اندازه‌گیری کرد به‌طوری که الکترونگاتیوی به کمیتی تبدیل می‌شود که به لحاظ تجربی قابل اندازه‌گیری است. هنگامی که از همین مفاهیم برای اتم‌های مولکول استفاده شود، اتم دستخوش تنظیم الکترونگاتیوی می‌شود که می‌توان آن را به انرژی اوربیتال‌های آن ربط داد (بنا بر نظریه اوربیتال مولکولی). میانگین انرژی تنظیم شده یک الکترون را شاخص انرژی (EI) می‌نامند. مقادیر شاخص انرژی دو اتم پیوندیافته، میزانی از قطبیت پیوند به‌دست می‌دهد که *شاخص قطبیت پیوند* نامیده می‌شود[۱۰] (BPI) و به‌صورت زیر تعریف می‌شود

$$BPI_{AB} = (EI_A - EI_A^{ref}) - (EI_B - EI_B^{ref}) \qquad (۵-۱)$$

که EI_A^{ref}ها پارامترهای پیوندهای A-A و B-B هستند.

این روش‌ها همراه با چند روش دیگر، مقیاس‌هایی برای الکترونگاتیوی به‌دست می‌دهند که همخوانی نسبی خوبی در نسبت‌دادن توان جذب الکترون به عناصر دارند. هر کدام از این مقیاس‌ها مبتنی بر یک سری خواص بنیادی اتم است. ولی واحد آنها با هم تفاوت دارد و بنابراین، به‌طور مستقیم قابل مقایسه با یکدیگر نیستند. در جدول ۱-۱ مقادیر نسبت داده شده به‌وسیله برخی مقیاس‌ها ارائه شده است. مقادیر عددی طوری تغییر داده شده‌اند که در گستره مقادیر پاولینگ بگنجند. در این نقطه، می‌خواهیم بر سازگاری گسترده مقادیر و نه اختلاف‌ها تأکید ورزیم. هنگام بحث درباره قطبیت پیوند، از ترتیب الکترونگاتیوی عناصر به شیوه‌ای کیفی بهره می‌بریم. ولی لازم به ذکر است که مفهوم الکترونگاتیوی از یک مقیاس تجربی به مقیاسی با معنی فیزیکی مشخص تکامل یافته است. رابطه میان این مقیاس‌ها را در مبحث ویژه ۱-۵-۳ دنبال خواهیم نمود.

آشکارترین پیامدِ اختلاف الکترونگاتیوی آن است که پیوندهای کووالانسی میان عناصر متفاوت، *قطبی‌اند*. هر اتم حامل یک بار جزئی است که الکترونگاتیوی نسبی دو عنصر مشترک در یک پیوند را منعکس می‌سازد. این بارها را می‌توان برآورد کرد و مقادیر به‌دست‌آمده برای BF_3، CF_4 و NF_3 در زیر نشان داده شده‌اند[۱۱]. توجه دارید که بار منفی روی فلوئور با افزایش الکترونگاتیوی اتم مرکزی کوچکتر می‌شود:



هر کدام از پیوندهای قطبی به تنهایی در قطبیت کل مولکول سهم دارد. قطبیت کل مولکول به‌صورت ممان دوقطبی بیان می‌شوند. برای سه مولکول نشان داده شده، ممان دوقطبی کل مولکول عبارت است از صفر برای BF_3 (مسطح) و CF_3 (چهاروجهی) که این به‌دلیل تقارن مولکول‌های مذکور است ولی NF_3 دارای ممان دوقطبی 0.235D است چون مولکول به شکل هرمی است[۱۲].

جدول ۱-۱ مقیاس‌های الکترونگاتیوی.

Atom	Original Pauling[b]	Modified Pauling[c]	Allred-Rochow[d]	Luo-Benson[e]	Mulliken[f]	Allen[g]
H	2.1	2.20	2.20		2.17	2.30
Li	1.0	0.98	0.97	0.93	0.91	0.91
Be	1.5	1.57	1.47	1.39	1.45	1.58
B	2.0	2.04	2.01	1.93	1.88	2.05
C	2.5	2.55	2.50	2.45	2.45	2.54
N	3.0	3.04	3.07	2.96	2.93	3.07
O	3.5	3.44	3.50	3.45	3.61	3.61
F	4.0	3.98	4.10	4.07	4.14	4.19
Na	0.9	0.93	1.01	0.90	0.86	0.87
Mg	1.2	1.31	1.23	1.20	1.21	1.29
Al	1.5	1.61	1.47	1.50	1.62	1.61
Si	1.8	1.90	1.74	1.84	2.12	1.92
P	2.1	2.19	2.06	2.23	2.46	2.25
S	2.5	2.58	2.44	2.65	2.64	2.59
Cl	3.0	3.16	2.83	3.09	3.05	2.87
Ge	1.8	2.01	2.02	1.79	2.14	1.99
As	2.0	2.18	2.20	2.11	2.25	2.21
Se	2.4	2.55	2.48	2.43	2.46	2.42
Br	2.8	2.96	2.74	2.77	2.83	2.69
Sn	1.8	1.96	1.72	1.64	2.12	1.82
I	2.5	2.66	2.21	2.47	2.57	2.36

a. All numerical values are scaled to the original Pauling scale.
b. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Edition, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
c. A. L. Allred , *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 215 (1961).
d. A. L. Allred and E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264 (1958).
e. Y. R. Luo and S.W. Benson, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 375 (1992).
f. D. Bergman and J. Hinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 150 (1996).
g. L. C. Allen, *Int. J. Quantum Chem.*, **49**, 253 (1994).

۱-۱-٤ یکسان‌سازی الکترونگاتیوی

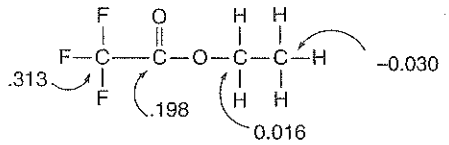
مفهوم *یکسان‌سازی الکترونگاتیوی* را آر. تی. ساندرسون ارائه کرد[۱۳]. این ایده در این مفهوم نهفته است که مولکول شامل هسته‌هایی می‌شود که در یک ابر الکترونی قرار گرفته‌اند و به این نتیجه‌گیری منتهی می‌شود که چگالی الکترونی به یک حالت تعادلی می‌رسد که در آن هیچ نیروی خالصی بر الکترون‌ها وارد نمی‌آید. ریشه‌های نظری یکسان‌سازی الکترونگاتیوی را در نظریه تابع‌گون چگالی باید جست (بخش ۱-۳). چند الگوی عددی برای نسبت‌دادن بارها براساس ایده‌ی دستیابی به یکسان‌سازی الکترونگاتیوی ارائه شده است. در روش اولیه ساندرسون، از همه اتم‌های یک عنصر در مولکول، مثلاً کربن، میانگین گرفته می‌شد و تفاوتی میان آنها در نظر گرفته نمی‌شد. این محدودیت توسط هرکولس و همکاران[۱۴] بررسی شد و آنها به گروه‌های مشخص موجود در یک مولکول مقادیر الکترونگاتیوی موسوم به SR' را نسبت دادند. برای مثال، گروه‌های متیل و اتیل به‌ترتیب از تعداد اتم‌های C و H موجود در گروه به‌دست آمدند:

$$SR'_{CH3} = (SR_C \times SR_H{}^3)^{1/4} \qquad (۶-۱)$$

$$SR'_{C2H5} = [(SR_C \times SR_H{}^2)(SR_C \times SR_H{}^3)^{1/4}]^{1/4} \qquad (۷-۱)$$

این روش توسط ام. ساستری به انواع ترکیبات آلی توسعه داده شد[۱۵].

برای مثال، بارهای محاسبه شده برای اتم‌های کربن در $CF_3CO_2C_2H_5$ در زیر نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌کنیم که کربن گروه متیل حامل یک بار منفی کوچک است حال آنکه کربن‌های متصل به عناصر الکترونگاتیوتر، مثبت هستند.



بار محاسبه شده روی کربن برای تعدادی از مولکول‌های آلی، همبستگی خوبی با انرژی‌های پیوستگی اتمی (اندازه‌گیری شده به‌وسیله طیف سنجی نشر نوری پرتو X) دارد. در بخش ۱-۴ درباره روش‌های دیگر نسبت‌دادن بار به اتم‌ها براساس شیمی محاسباتی بحث خواهیم نمود. به‌هرحال، مفهوم یکسان‌سازی حائز اهمیت است. این مفهوم به ما می‌گوید که چگالی الکترونی در پاسخ به تشکیل پیوند میان اتم‌هایی با الکترونگاتیوی متفاوت جابجا می‌شوند. این مبنایی برای اثرات استخلافی قطبی است. به‌علاوه، از آنجا که داده‌های بالا برای اتیل تری فلوئورواستات حاکی از آن هستند که استخلاف با الکترونگاتیوی بالا باعث القای بار مثبت خالصی روی کربن می‌شود (نظیر کربن‌های CF_3 و C=O در اتیل تری فلوئورواستات). اختلاف الکترونگاتیوی، منشاء قطبیت پیوند است ولی یکسان‌سازی الکترونگاتیوی نشان می‌دهد که یک *اثر القایی* نیز وجود خواهد داشت که در واقع انتشار تغییرات توزیع الکترونی به اتم‌های مجاور است.

۱-۱-۵ اختلاف الکترونگاتیوی در اتم‌های کربن

گرچه به کربن در مقیاس الکترونگاتیوی پاولینگ تنها یک مقدار عددی نسبت داده شده است، الکترونگاتیوی موثر آن به هیبریدی‌شدن آن بستگی دارد. رابطه کیفی به این ترتیب است که الکترونگاتیوی کربن نسبت به سایر اتم‌های متصل به آن با افزایش درصد خصلت s در پیوند افزایش می‌یابد یعنی $sp^3 < sp^2 < sp$. براساس روش شعاع‌های اتمی، اتم‌های کربن در متان، بنزن، اتن و اتین دارای مقادیر الکترونگاتیوی به نسبت 1 به 1.08 به 1.15 به 1.28 هستند. در مقیاس مبتنی بر قطبیت پیوند، برای کربن‌های sp^3، sp^2 و sp به‌ترتیب مقادیر 2.14، 2.34 و 2.52 به‌دست می‌آید[۱۶].

در مقیاس مبتنی بر ثابت‌های جفت شدگی NMR، مقادیر 1.07 برای متیل، 1.61 برای اتنیل و 3.37 برای اتینیل به‌دست می‌آید[۱۷]. اگر از تعریف الکترونگاتیوی در نظریه تابع گون چگالی (مبحث ویژه ۱-۵-۱) برای الکترونگاتیوی استفاده کنیم، مقادیر نسبت داده شده به متیل، اتیل، اتنیل و اتینیل به‌ترتیب عبارتند از 5.12،

4.42، 5.18 و 8.21[۱۸]. توجه دارید که با این مقیاس، متیل به‌طور چشمگیری الکترونگاتیوتر از اتیل است. با روش در نظر گرفتن اتم‌ها در مولکول (بخش ۱-۴-۳)، اعداد نسبت داده شده عبارتند از متیل: 6.84، اتینیل: 7.10 و اتینیل: 8.23[۱۹]. در جدول ۱-۲ هرکدام از این مقیاس‌ها به یک مقیاس نسبی تبدیل شده است که در آن برای متیل عدد 1 در نظر گرفته می‌شود. توجه دارید که تعاریف گوناگون به یک وفاق عددی در خصوص الکترونگاتیوی کربن sp^3، sp^2 و sp نمی‌رسند هرچند که این ترتیب همواره سازگار است. عدد دقیق اهمیت چندانی برای ما ندارد بلکه روند افزایش الکترونگاتیوی $sp^3 < sp^2 < sp$ است که اهمیت دارد. همچنین لازم به ذکر است که گستره الکترونگاتیوی‌های کربن به الکترونگاتیوی هیدروژن نزدیک است. درحالی که کربن sp^3 و هیدروژن دارای الکترونگاتیوی مشابه هستند، کربن sp^2 و کربن sp الکترونگاتیوتر از هیدروژن هستند.

جدول ۱-۲ نسبت الکترونگاتیوی‌ها برای کربن‌هایی با هیبرید متفاوت.

Methyl	Ethenyl	Ethynyl	مقایسه
1.0	1.15	1.28	شعاع‌های اتمی
1.0	1.09	1.18	قطبیت پیوند
1.0	1.50	3.15	جفت‌شدگی
1.0	1.01	1.60	نظریه تابع‌گون چگالی
1.0	1.04	1.20	اتم‌ها در مولکول

اگر مقادیر pK_a پروپانوئیک اسید (4.87)، پروپنوئیک اسید (4.25) و پرپینوئیک اسید (1.84) را با هم مقایسه کنیم، به این نتیجه می‌رسیم که هیبریدی‌شدن کربن باعث اعمال یک اثر قطبی چشمگیر می‌شود. خاصیت اسیدی با الکترونگاتیوی گروه کربن افزایش می‌یابد.

$$CH_3CH_2CO_2H \qquad CH_2{=}CHCO_2H \qquad HC{\equiv}CCO_2H$$

اوربیتال‌هایی با هیبریدهای متفاوت روی یک کربن نیز دارای الکترونگاتیوی متفاوت هستند. برای مثال، در هیدروکربن‌های تحت فشار نظیر سیکلوپروپان، پیوندهای $C-H$ از پیوندهای عادی اسیدی ترند. این اثر به خصلت s اضافی پیوندهای H نسبت داده می‌شود که خصلت p اضافی پیوندهای $C-C$ تحت کشش را جبران می‌کند[۲۰].

همچنین می‌توان به گروه‌های عاملی نیز مقادیر الکترونگاتیوی نسبت داد. برای گروه‌های آلکیل این مقادیر عبارتند از: $CH_3 = 2.52$؛ $C_2H_5 = 2.46$؛ $(CH_3)_2CH = 2.41$؛ $(CH_3)_3C = 2.38$؛ $C_6H_5 = 2.55$؛ $CH_2 = CH = 2.55$؛ $HC \equiv C = 2.79$[۲۱]. این ترتیب با این روند عمومی همخوانی دارد که گروه‌های آلکیل پر استخلاف‌تر از گروه‌های متیل قدری الکترون دهندگی بهتری دارند. افزایش الکترونگاتیوی کربن‌های sp^2 و sp نیز مشهود است. این مقادیر، مبتنی بر داده‌های انرژی پیوندی به‌وسیله رابطه‌ای هستند که اولین بار توسط پاولینگ کشف شد و سپس پژوهشگران بسیاری آن را بسط دادند. رابطه اولیه‌ای که پاولینگ به‌دست آورد، چنین بود