

تأثیر پیوند پای بر ساختار مولکول

با توجه به قواعدی که در قسمت رسم ساختارهای لوئیس به آنها اشاره شد، بررسی و تعیین ساختمان مولکولها و یونهایی که دارای پیوند p هستند، آسان می‌شود. از آنجا که در هر پیوند دوگانه، پیوند p در جهت پیوند s در فضا قرار می‌گیرد و الکترونهاي تشکیل‌دهنده پیوند p اثر تعیین‌کننده‌ای در شکل مولکول ندارد، لذا شکل مولکول اساساً توسط پیوندهای s و جفت الکترونهاي آزاد تعیین می‌شود و حضور پیوند p فقط موجب تغییر کمی در زوایای موجود بین پیوندهای عنصر مرکزی با اتمهای اطراف می‌گردد که آنهم در نتیجه افزایش دانسیته الکترونی در پیوند است.

بنابراین برای تعیین شکل یک مولکول یا یون که شامل یک یا تعداد بیشتری پیوند p باشد، ابتدا تعداد الکترونهاي را که اتم مرکزی برای تشکیل پیوند p به کار برده است، از تعداد کل الکترونها کم می‌کنیم، سپس شکل مولکول یا یون را با توجه به تعداد جفت الکترونهاي آزاد و جفت الکترونهاي مربوط به پیوندهای s اطراف اتم مرکزی تعیین می‌کنیم. برای روشن شدن مطلب به مثال زیر توجه کنید.

در مولکول اکسی کلرید فسفر $Cl_3P=O$ ، اتم مرکزی، فسفر است که دارای پیوند دوگانه با اکسیژن است. در تشکیل پیوند p ، دو الکترون شرکت دارند که یکی از فسفر و دیگری از اکسیژن است. به این ترتیب در محاسبه تعداد الکترونهاي اطراف اتم فسفر، الکترونی که در تشکیل پیوند p شرکت کرده است باید از کل الکترونها کم شود، چون همانطور که اشاره شد، این الکترون در تعیین شکل مولکول تأثیر چندانی ندارد. این کار به ترتیب زیر انجام می‌شود:

- تعداد الکترونهاى ظرفیت روی اتم فسفر = 5
- تعداد الکترونهاى پیوند S از اکسیژن = 1
- تعداد الکترونهاى پیوند S از سه کلر = 3
- تعداد الکترونی که فسفر در پیوند p به کار برده است = -1

بنابراین اطراف اتم فسفر چهار جفت الکترون وجود دارد که تعیین کننده شکل مولکول است. به

این ترتیب $POCl_3$ ، چهار وجهی است.

مثال بعدی یون کربنات CO_3^{2-} است. معقول ترین فرمول ساختمانی این یون (از جهت رعایت



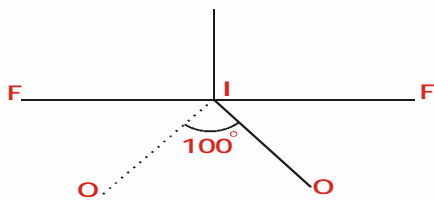
- تعداد الکترونهاى ظرفیتی کربن = 4
- تعداد الکترونهاى پیوندی S از سه اکسیژن = 3
- تعداد الکترون اتم کربن که برای تشکیل پیوند p به کار رفته است = -1

به این ترتیب سه جفت الکترون مؤثر در تعیین شکل یون وجود دارد و شکل یون، مسطح است.

در جدول بعد مثالهایی از ساختمان مولکولها یا یونهایی که دارای پیوند دوگانه هستند، آمده است.



جدول ساختمان مولکولها یا یونهای پیوند دوگانه هستند

تعداد الکترونها	تعداد پیوندهای S	تعداد پیوندهای p	شکل	ترکیب
تعداد الکترونها مرکزی	ظرفیتی اتم مرکزی			
مورد اول: جفت الکترون آزاد روی اتم مرکزی وجود ندارد.				
4	2	2	خطی	CO_2, HCN
4	3	1	مثلثی	CO_3^{2-}
5	3	2	مثلثی	NO_3^-
5	4	1	چهاروجهی	PO_4^{3-}, VO_4^{3-}
6	3	3	مثلثی	SO_3
6	4	2	چهاروجهی	CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}
7	4	3	چهاروجهی	IO_4^-, MnO_4^-
7	6	1	هشتوجهی	$IO(OH)_5$
مورد دوم: یک جفت الکترون آزاد روی اتم مرکزی وجود دارد				
5	2	1	خمیده	$NOCl, NO_2^-$
6	3	1	هرم مثلثی	$SOCl_2, SO_3^{2-}$
6	2	2	خمیده	SO_2
7	3	2	هرم مثلثی	IO_3^-, XeO_3
7	4	1	تغییر شکل یافته	$IO_2F_2^-$
				
شکل				
مورد سوم: دو جفت الکترون آزاد روی اتم مرکزی وجود دارد				
7	2	1	خمیده	ClO_2

مسئله اصلی در بررسی مولکولها یا یونهای پیوند دوگانه هستند، تعیین تعداد الکترونها

است که اتم مرکزی برای تشکیل پیوند p به کار می‌رود.

همانطور که دیدیم، معمولاً کافی به نظر می‌رسد که در مورد هر یون یا مولکولی که دارای پیوندهای s و p است، با رعایت ظرفیت معمولی اتمهای شرکت‌کننده در ساختمان یون یا مولکول، تعداد اینگونه پیوندها را تعیین کنیم و سپس طبق قواعدی که به آنها اشاره شد، ساختمان آن یون یا مولکول را مشخص کنیم. ولی در مواردی از قبیل اوزن (O_3) و یون نیترات (NO_3^-) در می‌یابیم که برای رعایت ظرفیت معمولی اتمها یا رعایت قانون هشتایی، لازم است بعضی از پیوندها را به صورت پیوند کوئوردینانسی بنویسیم. با استفاده از اینگونه پیوندها بهترین فرمولی که می‌توانیم برای ترکیباتی نظیر اوزن و یون نیترات ارائه دهیم، به شکل زیر خواهد بود:



(برخلاف آنچه که ممکن است از این فرمولها استنباط شود، تجربه نشان می‌دهد که در هر دو مورد فوق تمام پیوندها با هم معادلند. بنابراین پیوند کوئوردینانسی نمی‌تواند توجیه‌کننده مشاهدات ما در این مورد باشد. به کار بردن این فرمولها فقط برای آسانی تعیین شکل مولکول است).

چگونگی شمارش و تعیین تعداد الکترونهاى اتم مرکزی در این دو مورد به ترتیب زیر است:

- NO_3^- در
- تعداد الکترونهاى ظرفیتی روی اتم نیتروژن = 5
 - تعداد الکترونهاى دو اکسیژنی که پیوند کوالانسی دارند = 2
 - تعداد الکترونی که نیتروژن در پیوند p به کار برده است = -1

مجموع الکترونها = 3 جفت

در O_3

- تعداد الکترونهاى ظرفیتی روی اکسیژن مرکزی = 6
- تعداد الکترونهاى اکسیژنی که پیوند کوالانسی دارد = 1
- تعداد الکترونی که اکسیژن مرکزی در پیوند p به کار برده است = 1 -

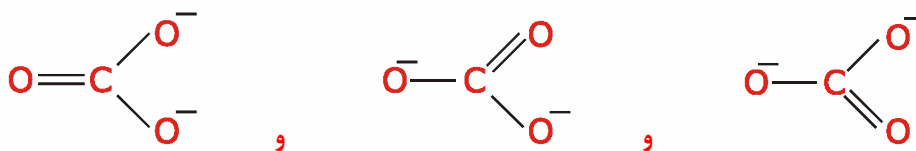
مجموع الکترونها = 3 جفت

بنابراین در یون نیترات تعداد جفت الکترونهاى اتم مرکزی سه و طبق جدول، این مولکول V شکل است. به همین ترتیب در مولکول O_3 نیز تعداد جفت الکترونهاى اتم مرکزی سه و دارای شکل مولکولی مسطح است. توجه داشته باشید که در این دو مثال چون جفت الکترون اتم مرکزی پیوند کوئوردینانسی را می‌سازد، لذا اکسیژنی که از طریق این پیوند به اتم مرکزی متصل شده است، سهمی در تعداد الکترونهاى اطراف اتم مرکزی ندارد.

اگرچه برای آسانی محاسبات، جای پیوند دوگانه را در فرمولهایی که به کار بردیم ثابت و مشخص فرض کردیم، معهذنا نباید تصور کرد که این نوع فرمول، توصیفی واقعی از چگونگی پخش الکترون روی مولکول یا یون بدست می‌دهد. اگر اتمهای متصل به اتم مرکزی یکسان باشند، پیوندهای دوگانه و بارهای الکترونی روی تمام مولکول یا یون پخش می‌شوند (غیر متمرکز). به عنوان مثال در یون کربنات سه

آرایش ساختمانی زیر:





با احتمال برابر پیش‌بینی می‌شوند و تجربه هم نشان داده است که طول هر سه پیوند $C - O$ با یکدیگر

برابر و بار مستقر روی هر اتم اکسیژن برابر $\frac{2}{3} e$ است.

وقتی الکترونها پیوند p غیرمتمرکز باشند، تنها تأثیر آن در شیمی فضایی مولکول، کوتاه

شدن طول پیوندها در مقایسه با طول پیوند یگانه است. ولی اگر پیوند دوگانه جای معینی داشته باشد

(متمرکز)، مثل مولکول $Cl_3P=O$ ، این امر طبعاً در شکل مولکول تأثیر خاص خود را خواهد داشت.

چون پیوند دوگانه دارای دو جفت الکترون است و طول این پیوند هم کوتاهتر از پیوند یگانه است، در

نتیجه دانسیته الکترونی در این پیوند بیشتر است و بنابراین نیروی دافعه بین دو پیوند دوگانه یا بین

یک پیوند دوگانه و یک پیوند یگانه بیشتر از نیروی دافعه بین دو پیوند یگانه خواهد بود. به این ترتیب

نیروی دافعه بین پیوندهای یگانه و دوگانه به ترتیب زیر کاهش می‌یابد:

پیوند دوگانه - پیوند دوگانه < پیوند دوگانه - پیوند یگانه < پیوند یگانه - پیوند یگانه

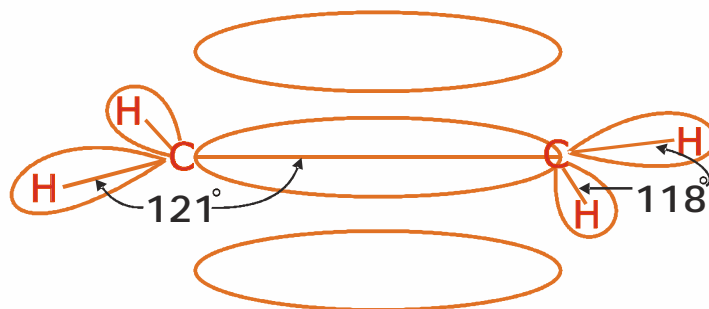
بنابراین اثر پیوند دوگانه متمرکز در شیمی فضایی مولکول، تقریباً مانند اثر جفت الکترون آزاد

است و وجود آن سبب می‌گردد که زوایای بین پیوندهای یگانه موجود در مولکول، (به دلیل نیروی دافعه

ناشی از پیوند دوگانه) کوچکتر (بسته‌تر) شود. به عنوان مثال در مولکول $POCl_3$ زاویه $Cl - P - Cl$

از زاویه یک چهاروجهی کوچکتر شده و برابر $103\frac{1}{2}$ درجه می‌شود.

حال به ساختار اتیلن C_2H_4 توجه کنیم.



آرایش الکترونی اتیلن، اوربیتالهای s در جهت محور پیوند و ماکزیمم دانسیته اوربیتال p در بالا و پایین صفحه‌ای که در آن اتمها قرار دارند وجود دارد.

برای توجیه آرایش الکترونی مولکول اتیلن، از اوربیتالهای هیبرید شده sp^2 اتم کربن شروع می‌کنیم. دو تا از این اوربیتالها با هم آمیخته شده و پیوند s را بوجود می‌آورند که درست در بین دو اتم کربن قرار می‌گیرد و حال آنکه چهار پیوند s دیگر که از امتزاج چهار اوربیتال هیبرید شده sp^2 دو اتم کربن با 4 اوربیتال $1s$ اتمهای هیدروژن بوجود می‌آید، چهار اتم هیدروژن را به مولکول پیوند می‌دهند. بدین ترتیب پیوندهای s ده الکترون از 12 الکترون ظرفیتی مولکول را مصرف می‌کنند. دو الکترون باقیمانده الکترونها اوربیتال p_x^1 هر اتم کربن بوده که از تداخل آنها اوربیتال مولکولی p بوجود می‌آید.

بنابراین، در مولکول اتیلن پیوند دوگانه عبارتست از یک پیوند s و یک پیوند p و به علت وجود این دو پیوند است که انرژی تفکیک $C = C$ برابر با 145 کیلوکالری بر مول است. اختلاف انرژی تفکیک $C = C$ با $C - C$ به علت وجود همین پیوند دوگانه در $C = C$ است. پیوند اوربیتالهای sp^2 اتم کربن با اوربیتال اتمی هیدروژن زاویه 120 درجه را بوجود می‌آورد که در شکل مشخص شده است.

برای وجود آمدن پیوند p بایستی دو اوربیتال p_x اتمهای کربن در صفحه باشند. بنابراین، گردش حول پیوند دوگانه، باعث شکستن پیوند p می‌شود. حقیقتی که کاملاً به وسیله تجزیه روشن شده، این است که، مولکول اتیلن در صفحه قرار دارد و در مقابل گردش اطراف پیوند $C = C$ مقاومت می‌کند.

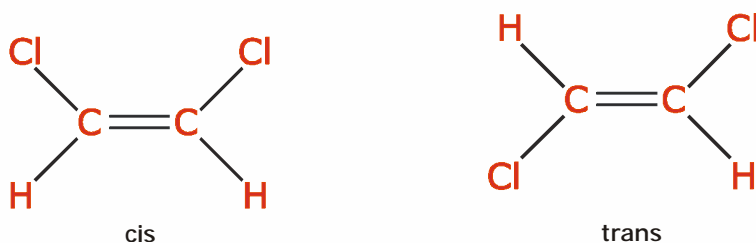
استحکام پیوند دوگانه نتیجه بسیار جالبی در بر دارد و چگونگی آن در N_2F_2 ظاهر می‌شود. دو اتم ازت که با پیوند دوگانه S و P بهم پیوند شده و نیز هر اتم دارای دو اوربیتال هیبرید شده sp^2 می‌باشد، که یکی از آنها پیوند نیتروژن و فلورین را تشکیل می‌دهد و دیگری اوربیتال غیر پیوندی را تشکیل می‌دهد.



همانطور که ملاحظه می‌گردد، اتمهای فلورین می‌توانند در دو جهت متشابه و یا در دو جهت غیرمتشابه نسبت به اتمهای ازت قرار گیرند، در این حالت دو آرایش ایزومری بوجود می‌آید، که می‌توان به کمک روشهای فیزیکی این دو نوع مولکول را از هم جدا نمود، و چون علت بوجود آمدن این ایزومری آرایش الکترونی است نه تقدم و تأخر اتمها، لذا این نوع ایزومر آرایش هندسی را ایزومر *geometric isomer* گویند. ترکیبی که در آن اتمهای فلورین در یک جهت مشابه قرار دارند *Cis isomer* نامیده شده و ترکیبی که در آن اتمهای فلورین در جهت مخالف هم قرار دارند، *trans isomer* نامیده می‌شوند. این دو ایزومر بسهولة به کمک روشهای فیزیکی از هم جدا می‌شوند.

زیرا این دو ایزومر نمی‌توانند بسهولت به یکدیگر تبدیل شوند، چون جهت تبدیل این دو ایزومر مولکول باید کاملاً تفکیک شود و چون پیوند دوگانه ازت - ازت محکم است لذا مولکول بسهولت تجزیه نشده و در نتیجه می‌توان به آسانی این دو ایزومر را از هم مجزا نمود. در مورد ترکیبات اتیلن وضعیت مشابهی مشاهده می‌شود.

در مورد کلرور اتیلن ایزومرهای سیس و ترانس وجود دارد.



dichloroethylene

ایزومر ترانس مولکول دی کلرور اتیلن، آرایش ساختمانی قرینه دارد که برای آن گشتاور قطبی مولکول در جهت مخالف هم است و در نتیجه تأثیر هم را خنثی می‌نمایند. یعنی گشتاور قطبی مولکول برابر با صفر است. ($MP = 0$) ولی در مورد ایزومر سیس مولکول دی کلرور اتیلن، گشتاور قطبی دو پیوند $C - Cl$ و دو پیوند $C - H$ در دو جهت متفاوت بوده و در نتیجه مولکول دارای گشتاور قطبی است.

