

تئوری دافعه الکترونی

یک مدل نوین برای ساختمان اتم و بند شیمیایی

نوشته

دکتر فرخ فرحان

استاد دانشکده فنی تهران

چنین مینمایند که برای توضیح خواص بند شیمیایی و ساختمان اتم امروزه استفاده از تئوری های پیچیده و دشوار رفته رفته رو به کاهش است. R. J. Gillespie در مقاله ای که به سال ۱۹۶۳ منتشر کرد (۱) چنین اظهار نظر کرد که هیبریداسیون (دورگه شدن) اربیتال های اتمی همیشه ضروری نمی باشد. H.A. Bent (۲) درستی و صدق مکانیک موجی را برای تعبیر ساختمان ملکولهای مفصل مورد بحث دانست و چنین نوشت: «مکانیک کوانتمی نتوانسته است تا به امروز خود را به صورت یک نظریه عملی جهت توضیح ساختمان ملکولها نمایان سازد. کوششهای بسیار شده است تا مسئله ای را که از نظر فلسفی قابل بحث است با روش های تقریبی حل کنند و هنوز معلوم نیست که اگر به جوابی برسند قابل استفاده خواهد بود یا نه». E.A. Walters (۳) اثبات کرد که برای بند دوگانه میان دو کربن $>C=C<$ فرمول قدیمی مزایائی نسبت به تئوری اربیتالهای ملکولی MO در بردارد. شدیدترین ایرادها به تئوری های پیچیده مکانیک موجی از طرف پروفیسور J. W. Linnett استاد دانشگاه Queen's College لندن در کتاب معروف خود «ساختمان الکترونی ملکولها» (۴) وارد آمد.

W.F. Luder (۵) نظریات Linnett را گسترش داده پیشنهاد کرده است که هیبریدهای رزنانسی

ملغی شود. ما در این مقاله خلاصه ای از افکار لینت ولودر را شرح میدهم.

تئوری دافعه الکترونی برای آرایش الکترونی اتمها و ملکولها

چون الکترون های والانسی یعنی الکترون های آخرین پوسته باید طوری در اطراف هسته مثبت قرار

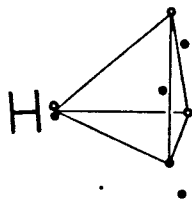
گیرند که انرژی اتم حداقل شود، پس باید آرایش الکترون های ظرفیتی بر طبق سه اصل مسلم (postulate) زیرین باشد:

۱- همه الکترون ها نسبت به یکدیگر دافعه الکتروستاتیک دارند.

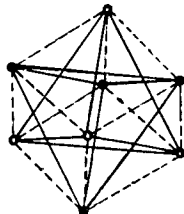
۲- در دوفاصله متساوی، دو الکترونی که اسپین های مخالف دارند، بعلت اثرات مغناطیسی نسبت بهم دافعه کمتری دارند از دو الکترونی که اسپین های مشترک دارند.

۳- الکترون هایی که در پوسته بیرونی هستند سعی دارند دافعه متقابل بین یکدیگر را کاهش دهند. اصل مسلم ۲ معادل است با اصل انحصار Pauli که میگوید دو الکترونی که اسپین های مشترک دارند نمی توانند جفت نزدیک close-pair درست کنند.

در شکل ۱ کاربری سه اصل بالا را درباره آتم نئون Ne، آنیون فلوئور F^- و آنیون دوظرفیتی اکسیژن O^{2-} که هر سه هشت الکترون در قشر خارجی دارند نمایش داده ایم.



شکل ۱



شکل ۲

شکل ۳

چهار الکترونی که اسپین های موافق دارند با دایره های کوچک (خال سفید) و چهار الکترونی که اسپین های مخالف آنها دارند با نقاط سیاه (خال سیاه) نشان داده شده است. جای گرفتن هشت الکترون در هشت گوشه مکعب سبب میشود که نیروهای دافعه میان آنها می نیمم شود. دو الکترونی که اسپین های مخالف دارند نسبت بهم دافعه کمتری دارند از دو الکترون هم اسپین. پس طبیعی است که دو الکترون هم اسپین با قرار گرفتن در دو طرف یک قطر فاصله بیشتری پیدا کنند از دو الکترون با اسپین های مخالف که در طرفین ضلع مکعب هستند. هیچیک از الکترون ها به صورت جفت نزدیک close-pair نمیباشد.

میتوان وجود هشت الکترون از دو نوع مخالف را در پوسته خارجی آتم یا ین بصورت زیر نمایش داد:



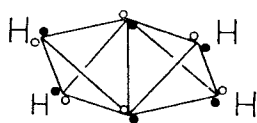
در شکل ۲ مکعب قبلی را از زاویه دید متفاوتی نشان داده ایم. مشاهده میشود که مثلاً در ین F^- هر چهار الکترون هم اسپین چهار رأس یک چهار وجهی منتظم را اشغال کرده است و دو چهار وجهی نسبت به هم وارونه هستند و ارتفاع آنها در یک امتداد است تفکیک به دو چهار وجهی که نتیجه ای از اصلهای گفته شده میباشد تا موقعی که ین F^- تنها است تغییری نمی کند.

ولی هنگامیکه یک پرتون به مکعب F^- نزدیک میشود و ملکول HF درست میشود دو الکترون با اسپین های مخالف که دافعه کمتری نسبت بهم دارند مجذوب بار مثبت پرتون شده به یکدیگر نزدیک میشوند و یک بند شیمیایی با یک جفت نزدیک ایجاد میکنند (شکل ۳). دو چهار وجهی شکل ۲ اکنون در یک رأس بر هم منطبق اند. ولی بعلت وجود دافعه الکتروستاتیک شش الکترونی که در دو چهار وجهی باقی مانده اند با یکدیگر جفت نزدیک تشکیل نمی دهند و از هم جدا هستند. و این شش الکترون در یک صفحه یک در میان

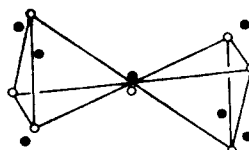
قرار میگیرند. این وضع را میتوان با علائم الکترونی زیر نشان داد:



شش خال طرف راست دو قاعده مشترک دو چهاروجهی را نمایش میدهد. چون مجسم کردن چهار وجهی ها برای فهم مطالب دیگر این تئوری لازم است دوباره تایید میکنیم سه خال سفیدی که بصورت مثلث متساوی الاضلاع کشیده شده است (شکل ۳) نمایش سه الکترون هم اسپین واقع در قاعده چهار وجهی است. سه خال سیاه دیگر در رئوس مثلث متساوی الاضلاع دیگری است (در شکل دیده نمیشود) که در قاعده همان چهاروجهی واقع است. دو مثلث تودرتو قرار گرفته اند، در یک صفحه هستند و فاصله میان شش الکترون متساوی است.

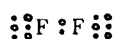


شکل ۵- اتیلن



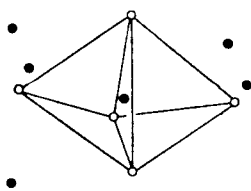
شکل ۴- ملکول فلورین

شکل ۴ ملکول فلورین F_2 را می نمایاند. در اینجا نیز تنها جفت نزدیک جفت الکترون هایی است که میان دو اتم به اشتراک موجود است. فرمول الکترونی مطابق با آن به قرار زیر است:

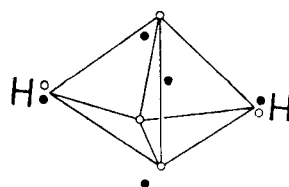


که در آن شش الکترون موجود در طرفین عبارت است از دو قاعده دو چهاروجهی برای دو دسته اسپینهای مخالف. در شکل ۴ دیده میشود که در ملکول F_2 هفت الکترون هم اسپین دو چهاروجهی با یک رأس مشترک تشکیل میدهند. دو چهاروجهی حاصل از هفت الکترون سیاه در شکل دیده نمیشود. بهمین ترتیب شش الکترون تشکیل دو چهاروجهی میدهد که در یک ضلع مشترک اند (شکل ۵- اتیلن)، و پنج الکترون هم اسپین دو چهاروجهی به وجود میآورند که در یک سطح مشترکند (شکل ۶- استیلن).

اتیلن که در شکل ۵ نمایانده شده است دارای بند دو گانه $>C=C<$ است که در آن دو جفت الکترون معادل موجود است. بالعکس استیلن (شکل ۶) دارای بندی بین دو کربن است که هیچ جفت نزدیکی در آن دیده نمیشود و میتوان آنرا بند شش الکترونی محسوب داشت که هر شش الکترون بندی در یک سطح هستند و هر کدام به فواصل متساوی از هسته های همسایه قرار گرفته اند.



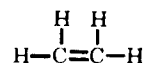
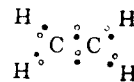
شکل ۷- ملکول اکسیژن



شکل ۶- استیلن

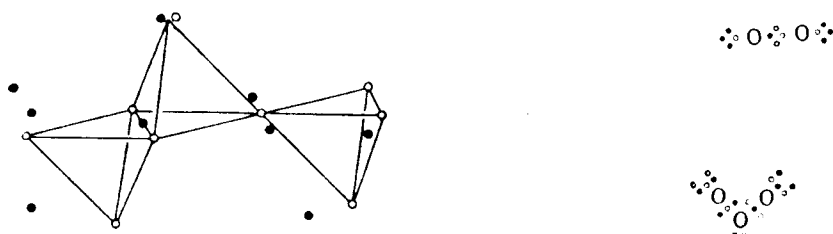
در فرمولهای ساختمانی اتیلن و استیلن (شکلهای ۵ و ۶) در هیچ کدام الکترونهای π ضرورت ندارد

وساختمان این دو جسم بدون قبول وجود الکترونیهای پی قابل توضیح است. فرمولهای الکترونی اتیلن و استیلن بقرار زیر است:



بزرگترین موفقیت Linnett فرمولهای فضائی وی جهت نمایش O_3 ، O_2 و بنزن میباشد.

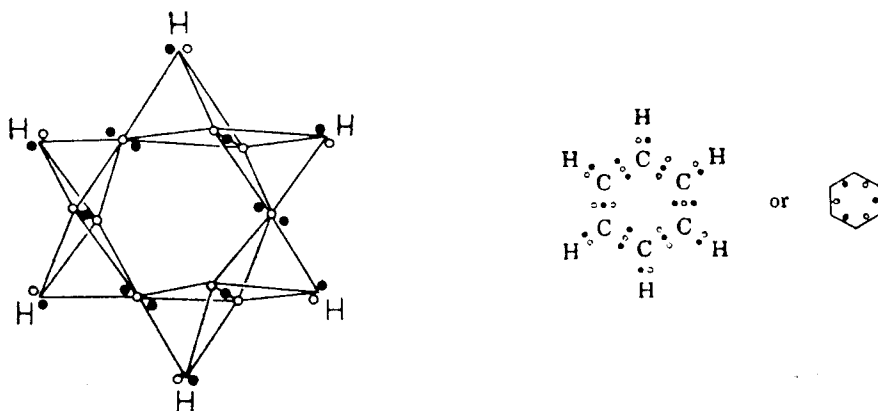
فرمول O_2 (شکل ۷) نمایش ساده‌ای است از سلکولی که دو الکترون از یک نوع اسپین بیشتر دارد. هرچند بند میان دو اتم اکسیژن یک بند چهار الکترونی است ولی هیچکدام از الکترون‌ها بصورت جفت نزدیک نمیشدند. بند میان دو اتم عبارت است از چهار الکترون واقع در یک صفحه که از دو هسته به فواصل متساوی است. از چهار الکترون سه تا از یک نوع و چهارمی از نوع مخالف است. گشتاور مغناطیسی سلکول اکسیژن نشان میدهد که این سلکول از یک نوع اسپین دو الکترون بیشتر دارد. از اینرو پنج الکترون هم اسپین (خالهای سفید) دو چهاروجهی با یک وجه مشترک درست میکنند و هفت الکترون مخالف (خالهای سیاه) دو چهاروجهی با رأس مشترک ایجاد میکنند که در شکل رسم نشده است. فرمول الکترونی سلکول اکسیژن را میتوان به صورت زیر نوشت:



شکل ۸- فرمولهای فضائی و الکترونی ازن

فرمول پیشنهاد شده برای ازن نیز جالب توجه است. زاویه میان دو بند $O-O-O$ که از راه تجربه بدست آمده 116° است. بموجب شکل ۸ این زاویه باید 120° باشد. در این شکل سه چهار وجهی دیده میشود که از الکترونها نظیر با خالهای سفید رسم شده. الکترونها اسپین مخالف (خالهای سیاه) نیز سه چهاروجهی تشکیل میدهند. دو چهاروجهی میانی در رأس فوقانی مشترکند. هر بند از سه الکترون حاصل شده که هیچکدام بصورت جفت نزدیک $close-pair$ نیست. کاهش مختصر زاویه بین دو بند را میتوان به آسانی از روی دافعه الکترون‌ها توضیح داد.

در فرمولهای ساختمانی که لینت برای O_3 و O_2 پیشنهاد کرده است پدیده رزونانس دخالتی ندارد. از سوی دیگر فرمولهای وی با طول بندها سازگاری دارد. 1.21 \AA در O_2 (بند چهار الکترونی)، 1.28 \AA در O_3 (بند سه الکترونی) و 1.48 \AA در آب اکسیژنه $HO-OH$ (بند دو الکترونی).



شکل ۹- فرمولهای فضائی و الکترونی بنزن

بهمان اندازه که پاسخ لینت به مسئله ساختمان ملکولی اکسیژن وازن که از دیرباز مورد بحث است جالب بود، فرمول پیشنهادی وی برای ملکول بنزن نیز موفقیت آمیز بود و ساختمان ملکولی این جسم مهم را روشن کرد. شکل و فرمول ساختمانی و الکترونی C_6H_6 را نمایش میدهد. مشاهده میشود که در این فرمولها وجود رزنانس یا ابرالکترونهای پی ضرورتی ندارد. درون شش چهاروجهی حاصل از الکترونهای سفید که در شکل نشان داده شده، شش چهاروجهی دیگر با الکترونهای مخالف (خالهای سیاه) وجود دارد. بند بین کربنها همه دارای سه الکترون است که هیچکدام جفت نزدیک نمیشدند. تنها جفت‌های نزدیک الکترونی هستند که شش اتم هیدروژن را به حلقه وصل میکنند. در اینجا نیز طول بندها با بند سه الکترونی توافق دارد: 134 \AA در اتیلن (بند چهار الکترونی)، 139 \AA در بنزن (بند سه الکترونی) و 154 \AA در اتان (بند دو الکترونی). درباره تأثیر این ساختمان نوین در تئوری ترکیبات معطره رجوع شود به کتاب Linnett.

فهرست منابع

- 1) R.J. Gillespie, J. Chem. Educ. **40**, 295 (1963).
- 2) H.A. Bent, J. Chem. Educ., **40**, 446, (1963).
- 3) E.A. Walters, J. Chem. Educ., **43**, 134, (1966).
- 4) J.W. Linnett, "The Electronic Structure of Molecules. A New Approach", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1964.
- 5) W.F. Luder, J. Chem. Educ., **44**, 206, (1967).