

## ملکول‌های ایزوالکترنی (هم‌الکترن)

نوشته

فرخ فرحان

استاد دانشکده فنی

گاهی دیده میشود میان چند جسم که ترکیب‌های کاملاً متفاوت دارند شباهت‌های زیادی موجود است. مثلاً در آلن  $C_4H_4$  و اکسید نیترو  $N_2O$  که از دو دسته مختلف هستند شکل ملکول، ساختمان الکترنی و طیف جذبی زیرسرخ یکسان است. همچنین متان، آمونیاک، آب و اسید فلوئوریدریک که ملکول آنها ده الکترنی است دارای شکل و ساختمان الکترنی مشابهی هستند. در این اجسام از انتقال یک پرتون وارد کردن آن در هسته مرکزی، ملکول دیگر حاصل میشود. چنین ترکیب‌هایی را ایزوالکترنی گویند. در تعریف دقیق‌تر دو ملکول را هنگامی ایزوالکترنی نامند که در آنها تعداد کلی الکترن‌ها، عدد اتم‌های سنگین و شکل هندسی ملکول یکسان باشد. منظور از اتم سنگین همه عناصرها بجز هیدروژن، هلیوم و لیتیم است.

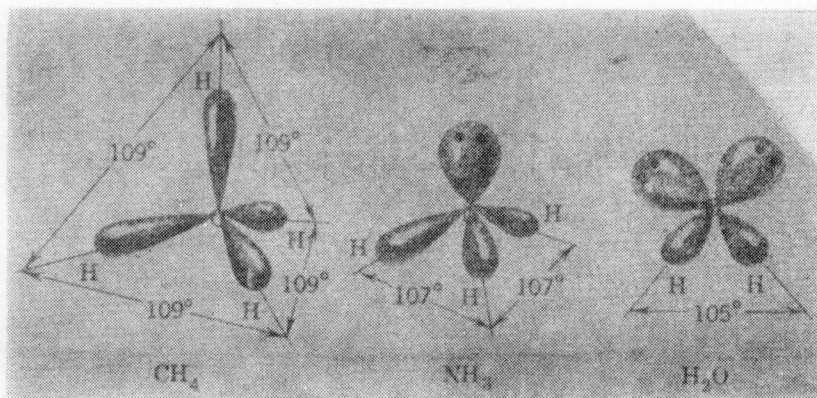
یک دسته از ترکیب‌های ایزوالکترنی سه‌سری آلن - دی‌آزومتان است که هر کدام دارای ۲۲ الکترن و ۳ اتم سنگین بوده فرمول همه آنها خطی است. این سری بقرار زیر است:

۱- آلن  $H_2C=C=CH_2$  ، ۲- ستن  $H_2C=CO$  ، ۳- اسید ایزوسیانیک  $HN=CO$  ، ۴- آنیدرید کربنیک  $O=C=O$  ، ۵- اکسید نیترو  $N=N=O$  ، ۶- اسید هیدرازینیک  $H-N=N=N$  و ۷- دی‌آزومتان  $H_2C-N=N$  .

یک دسته مهم دیگر سری ایزوبوتیلن - نیترومتان میباشد. این ترکیب‌ها همه دارای ۳۲ الکترن و چهار اتم سنگین بوده ملکول آنها به شکل ایگرگ Y است و عبارتند از:

۱- ایزوبوتیلن  $(CH_3)_2C=CH_2$  ، ۲- استون  $(CH_3)_2CO$  ، ۳- اوره  $(H_2N)_2CO$  ، ۴- اسید کربنیک  $(HO)_2CO$  ، ۵- اسید استیک  $CH_3(OH)CO$  ، ۶- فلوئورور کربنیل  $F_2CO$  ، ۷- فلوئورور نیتریل  $FNO_2$  ، ۸- اسید نیتریک  $HONO_2$  ، ۹- نیتروآمید  $H_2N-NO_2$  ، ۱۰- نیترومتان  $CH_3-NO_2$  .

در سری ایزوالکترنی با انتقال یک یا چند پرتون در داخل جسم ملکول دیگری بدست میآید. پرتون جابجا شده ممکن است هسته هیدرژن متصل به اتم سنگین باشد و یا از هسته یک اتم سنگین بدست آید. انتقال گاهی به طرف مرکز است و گاهی به سوی خارج. واضح است که با جابجا کردن پرتون تعداد و محل الکترونها فرق نمی کند. مثلاً سری متان، آمونیاک، آب و اسید فلوئوریدریک را به نظر میآوریم که همه ده الکترون دارند (شکل ۱).



شکل ۱- ملکولهای متان، آمونیاک و آب

در ملکول متان چهار بنده سیگما به چهار رأس یک چهاروجهی منتظم وصل شده که همه با هم مساوی بوده و با یکدیگر زاویه  $109^{\circ}28'$  را تشکیل میدهند. اکنون فرض میکنیم یکی از پرتونها یا هسته های هیدرژن را از یک رأس برداشته در هسته کربن وارد کنیم. به این ترتیب شماره اتمی Z کربن یکی بیشتر شده تبدیل به آزت میشود. از تعداد نوترنهای هسته ها بحث نمیکنیم زیرا از نظر شیمیایی نقشی ندارند. در ضمن جفت الکترونهایی که بنده سیگما را تشکیل داده بود حالا به یک جفت تنها (lone pair یا lp) تبدیل میشود. پس در ملکول آمونیاک بدست آمده سه بنده سیگما و یک جفت تنها با همدیگر زاویه های مساوی درست میکنند. جابجا کردن پرتون نباید تغییر قابل ملاحظه ای در شکل و حجم ملکول بدهد زیرا میدانیم که شعاع پرتون در حدود صد هزار مرتبه از شعاع اتم هیدرژن کمتر است. ولی جفت تنهایی که پس از رفتن پرتون باقی میماند چون فقط تحت اثر جاذبه هسته آزت است حجم بیشتری را اشغال میکند. از اینرو میتوان گفت که نیروی دافعه بین دو جفت تنهای الکترونها بیشتر از نیروی دافعه میان دو جفت بندی (bp, bond pair) است و یا بطور دقیقتر:

$$lp - lp > lp - bp > bp - bp$$

(مثلاً منظور از lp-lp یعنی دافعه بین دو جفت تنها)

پس نتیجه میگیریم که بواسطه نیروی دافعه یک جفت تنها بندهای سیگما در ملکول آمونیاک اندکی بهم نزدیکتر شده زاویه  $107^{\circ}$  را تشکیل میدهند.

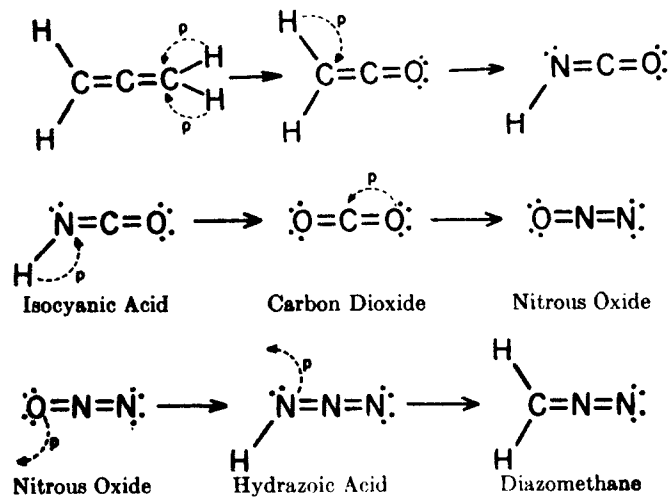
اکنون اگر یک پرتون دیگر از بنده سیگمای آمونیاک برداشته آنرا در هسته آزت داخل کنیم شماره اتمی عنصر مرکزی باز هم یکی بیشتر شده و آزت به اکسیژن تبدیل و جفت تنهای جدیدی تشکیل میشود.

پس ملکول آب نیز تقارن چهاروجهی دارد و قسمت خارجی آن از دو جفت تنها و دو بند سیگما که پیرامون هسته اکسیژن به صورت تقریباً متفاوتی قرار گرفته اند درست شده است ولی چون دافعه بین دو Ip بیشتر از دافعه میان دو جفت الکترون بندهای هیدرژن ها است زاویه  $\angle \text{HOH}$  به  $104.3^\circ$  تنزل کرده است.

سرانجام اگر در ملکول آب یکی از پرتون های هیدرژن را برداشته وارد هسته کنیم ملکول HF بدست می آید. بالاخره با انتقال آخرین پرتون به هسته اتم، عنصر نئون حاصل میشود. هر چند تشکیل جفت های تنها زاویه های بین بندها را اندکی تغییری دهد ولی شکل کلی تقریباً ثابت است.

هفت جسم سری آلن - دی آزومتان نیز به شیوه مشابهی یکی از دیگری به طوریکه در شکل زیر دیده

میشود بدست می آیند:



شکل ۲- سری ایزوالکترنی آلن - دی آزومتان

۱- اگر در ملکول آلن دو پرتون طرف راست را وارد هسته کربن بکنیم اتم اکسیژن بدست می آید و جسم به ستن تبدیل میشود بدون اینکه تعداد الکترون ها تغییر کرده باشد. ۲- با انتقال یک پرتون به کربن چپ اسید ایزوسیانیک حاصل میشود. ۳- با وارد کردن آخرین پرتون بندی به هسته آزت ملکول  $\text{CO}_2$  درست میشود. ۴- حال اگر از هسته یکی از دو اکسیژن یک پرتون برداشته به هسته کربن داخل کنیم اکسید نیترو حاصل میشود. ۵- با خارج کردن یک پرتون از هسته اکسیژن دیگر اسید هیدرازوئیک  $\text{NH}$  تشکیل میشود. ۶- بالاخره با خارج کردن پرتون دیگری از آزت متصل به H دی آزومتان بدست می آید. این جابجا کردن پرتونها همه فرضی هستند و چنین واکنش هایی عملاً امکان پذیر نیست ولی در این جابجا شدن ها شکل ملکول، مقدار الکترون ها و حتی اتمهای هیدرژن موجود در ملکول تغییری نمی کند. مثلاً پرتونهای بندی یا (H-) ها در ملکول ستن در همان محلی هستند که در ملکول آلن بودند. همچنین جای (H-) در اسید ایزوسیانیک با آلن یا ستن یکی است.

بطور خلاصه اصل ایزوالکترنی را میتوان به ترتیب زیر بیان کرد:

در ملکولهایی که تعداد کلی الکترونها وعده اتمهای سنگین مساوی است بطور کلی ساختمان الکترونی و شکل هندسی نیز همانند است.

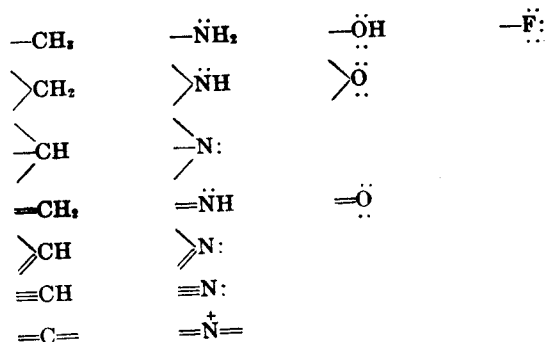


شکل ۳- ساختمان الکترونی در سری های آلن - دی آزوتان (چپ) و ایزوبوتیلن - نیترومتان (راست)

مثلاً برای دوسری شرح داده شده ساختمان الکترونی مطابق شکل بالا است.

× علامت اتم سنگین، - جفت الکترون بندی بین دو اتم سنگین و دو نقطه نشانه جفت الکترون تنها یا جفت پرتون دار است.

گروه های عاملی ایزوالکترونی در شیمی آلی اهمیت زیاد دارند و میتوانند بدون تغییر شکل ملکول اصلی جای یکدیگر را بگیرند. مثلاً اگر در ملکول آستن بجای دو گروه  $-\text{CH}_3$  - مجموعه های ایزوالکترونی آنرا مانند  $-\text{OH}$ ،  $-\text{NH}_2$  یا  $-\text{F}$  بگذاریم، اوره، اسید کربنیک یا فلوئورور کربنیل بدست می آید که همه ساختمان و شکل هندسی مشابهی دارند. همچنین میتوان بجای گروه  $=\text{CH}_2$  = گروه های هشت الکترونی  $=\text{NH}$  یا  $=\text{O}$  را قرار داد بدون اینکه شکل ملکول اولیه تغییر کند. ذیلاً مجموعه های ایزوالکترونی مهم شیمی آلی را ذکر میکنیم:



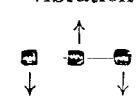

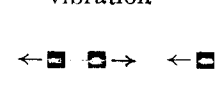
شکل ۴- سطرها گروه های عاملی ایزوالکترونی را نمایش میدهند

اصل ایزوالکترونی بر مبنای تجربه و آزمایش بوده هنوز قطعیت پیدا نکرده است ولی موارد استعمال آن زیاد است این اصل از پاره ای نظرها شباهت به قاعده هشت تایی (octet rule) دارد که میگوید: اگر تعداد الکترونهای لایه خارجی اتم در واکنش های شیمیائی به هشت برسد اتم پایدارترین وضع را خواهد داشت. هر دو قاعده از معادله شرودینگر بی نیاز هستند و هر دو در شیمی معدنی و نیز در شیمی آلی قابل استفاده میباشند. اگر در قاعده هشت تایی ایزوالکترونی موجود در پیرامون اتم یعنی از جفت های مشترک و جفت های مستقل آخرین لایه بحث میکنیم، در اصل ایزوالکترونی از وضع کلی ابرهای الکترونی در ملکول و توزیع چگالی آنها گفتگو میشود. اینک چند مورد از کاربرد این اصل را شرح میدهیم.

اگر ملکول A با ملکول B از حیث تعداد الکترونها و شماره اتمهای سنگین برابر باشد ممکن است از نظر خواص دیگر نیز با آن شباهت داشته باشد. در حدود پنجاه سال پیش Irving Langmuir به این امر پی برده بود. جدول زیر خواص اکسید نیترو و آیدرید کربنیک را که هر دو از سری  $\gamma\gamma$  الکترونی هستند بایکدیگر مقایسه میکند و از مقاله: I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1543 (1919) استخراج شده است.

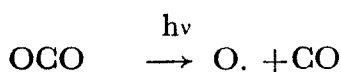
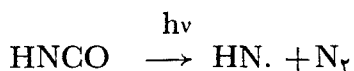
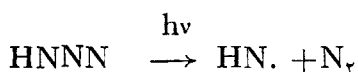
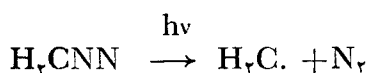
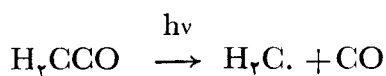
Property	Molecule	
	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Critical pressure (atm.)	75	77
Critical temperature	35.4°	31.9°
Viscosity at 20°	$148 \times 10^{-6}$	$148 \times 10^{-6}$
Heat conductivity at 10°	0.0506	0.0506
Density of liquid at -20°	0.996	1.031
Density of liquid at +10°	0.856	0.858
Refractive index of liquid, D line, 16°	1.193	1.190
Dielectric constant of liquid at 0°	1.598	1.582
Magnetic susceptibility of gas at 40 atm.	$0.12 \times 10^{-6}$	$0.12 \times 10^{-6}$
Solubility in water at 0°	1.305	1.780
Solubility in alcohol at 15°	3.25	3.13

امروزه میتوانیم به شباهتهای موجود میان این سری از اجسام بسامدهای ارتعاشی را نیز علاوه کنیم. میدانیم که این فرکانسها تابع توزیع بار الکترونی و جرم ملکولی هستند و نزدیک بودن فرکانسها دلیل است بر همانندی توزیع دانسیته الکترونی و جرمی در ملکولهای سری.

Molecule	Bond bending vibration	Symmetric	Asymmetric
		bond stretching vibration	bond stretching vibration
			
N <sub>2</sub> O	589	1285	2223
CO <sub>2</sub>	667	1388	2349
H <sub>2</sub> CCO	588	1120	2152
H <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	564	1170	2102
HN <sub>3</sub>	...	1269	2140
HNCO	572	1327	2274
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	630	1348	2080
NCO <sup>-</sup>	629	1205	2170
BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	610	1070	1970
NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	538	1400	2375

Frequencies are for heavy-atom skeletal modes only, in cm<sup>-1</sup>.

ملکول ستن تحت تأثیر تابشهای فرابنفش به اجزای کوچکتر و ریشه‌های آزاد شکسته میشود که عبارتند از اکسید کربن و متیلن . دی‌آزومتان ، اسید هیدرازوئیک ، اسید ایزوسیانیک و انیدرید کربنیک نیز خاصیت همانندی دارند:

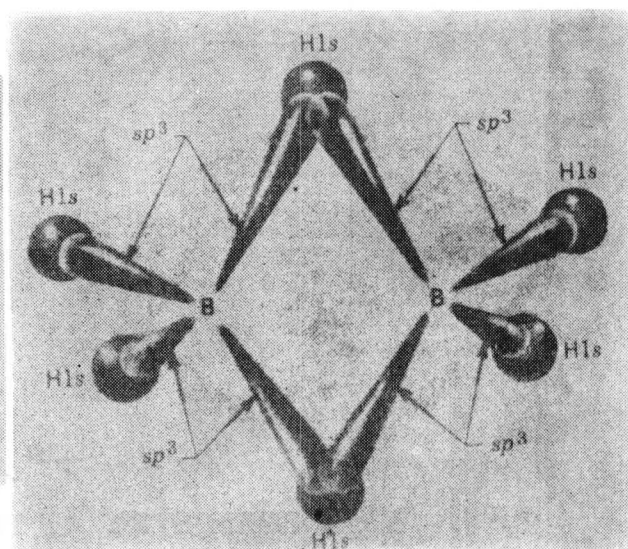
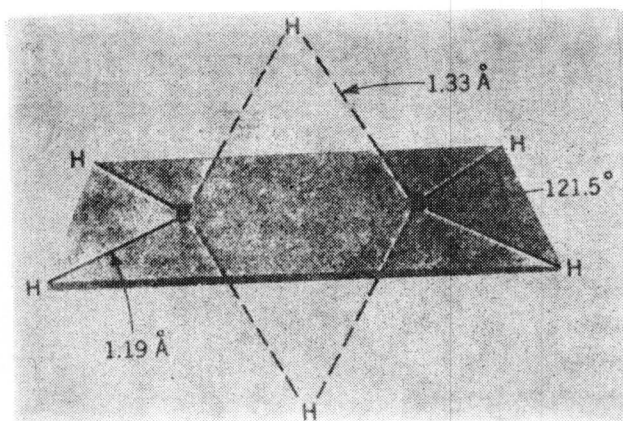


ریشه‌های آزاد  $\text{H}_r\text{C} \cdot$  ،  $\text{HN} \cdot$  و  $\text{O} \cdot$  که ایزوالکترنی هستند شباهتهای گوناگونی با یکدیگر دارند . همچنین شباهت بین خواص آزت و اکسید کربن که هر دو  $\epsilon$  الکترون دارند توجه لانگمیر را جلب کرده بود . جدول پائین از مقاله : I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **41**, 868 (1919) گرفته شده است .

Property	Molecule	
	CO	N <sub>2</sub>
Freezing point (°K)	66	63
Boiling point (°K)	83	78
Critical temperatur (°K)	122	127
Critical pressure (atm.)	35	33
Critical volume	5.05	5.17
Solubility in H <sub>2</sub> O, 0°C	3.5	2.4
Density at boiling point	0.793	0.796
Viscosity × 10 <sup>6</sup> at 0°C	163	166

طبیعت بند دوگانه را نیز میتوان از اصل ایزوالکترنی نتیجه گرفت . همانطوری که ساختمان ملکول آب را از ساختمان متان که با آن هم الکترون است بدست آوردیم میتوان ساختمان اتیلن را نیز از روی یک ملکول ایزوالکترنی با آن پیش بینی کرد . این جسم دی‌بران B<sub>r</sub>H<sub>r</sub> است که فرمول فضائی آن مطابق شکل‌های زیر است .

دیده میشود که دوچاروجهی BH<sub>3</sub> از یک ضلع با هم مربوط هستند . حال اگر دو تا پرتون موجود در میان ملکول (واقع در صفحه تقارن) را برداشته هر کدام را با یک هسته بر ترکیب کنیم اتیلن بدست می‌آید



شکل ه- ساختمان فضائی سلکول دی‌بوران

و دو جفت الکترون مشترک بین دو کربن به صورت دو بند شکسته ظاهر میشوند. پس نظریه قدیمی و انتهای (۱۸۷۴) که میگوید بند دوگانه بین دو کربن عبارت است از دو بند ساده خمیده باین ترتیب تأیید میشود و این تئوری از بسیاری جهات بر نظریه جدید  $\sigma$ - $\pi$  برتری دارد.

### منابع

- 1) H.A. BENT, Chem. Educ., **43**, 170, (1966).
- 2) P. ANDER & A. J. SONNESA, "Principles of Chemistry", Collier-McMillan, 1966.
- 3) B.H. MAHAN, "College Chemistry", Addison-Wesley Publ. Comp., 1966.
- 4) A.L. COMPANION, "Chemical Bonding", McGraw-Hill Book Comp., 1964.