

دانشگاه پیام نور

شیمی آلی پیشرفته

(کارشناسی ارشد شیمی)

دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

«عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی اصفهان»

دکتر عباس تیموری

«عضو هیأت علمی دانشگاه پیام نور»

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پر بار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار	یازده
فصل اول. ساختار و تشکیل پیوند	۱
هدف کلی	۱
هدف‌های یادگیری	۱
مقدمه	۱
۱-۱ ساختار اتمی	۳
۲-۱ بارهای فرمال	۴
۳-۱ گسترش نظریه پیوند شیمیایی	۷
۴-۱ ایزومرها	۱۱
۵-۱ استثنای قاعده هشت تایی	۱۲
۶-۱ رزونانس	۱۳
۱-۶-۱ قوانین برای شکل‌های رزونانس	۱۵
۲-۶-۱ رسم شکل‌های رزونانس	۱۷
۷-۱ طبیعت پیوندهای شیمیایی: نظریه پیوند ظرفیت	۲۰
۸-۱ هیبریداسیون	۲۳
۱-۸-۱ اوربیتال‌های هیبرید sp^3 و ساختار متان	۲۳
۲-۸-۱ اوربیتال‌های هیبرید sp^3 و ساختار اتان	۲۴
۳-۸-۱ اوربیتال‌های هیبرید sp^2 و ساختار اتیلن	۲۵
۴-۸-۱ اوربیتال‌های هیبرید sp و ساختار استیلن	۲۸
۵-۸-۱ هیبریداسیون نیتروژن، اکسیژن، فسفر و گوگرد	۳۱
۹-۱ ماهیت پیوندهای شیمیایی: نظریه اوربیتال مولکولی	۳۳
۱۰-۱ پیوندهای کووالانسی قطبی: الکترونگاتیویته	۳۵

۳۸	۱۱-۱ پیوندهای کووالانسی قطبی، ممان‌های (گشتاورهای) دوقطبی
۴۰	۱۲-۱ روش اوربیتال مولکولی اختلال PMO
۴۳	خلاصه فصل اول
۴۳	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل اول
۴۴	خودآزمایی تشریحی فصل اول
۵۱	فصل دوم. شیمی فضایی و انتخابگری فضایی
۵۱	هدف کلی
۵۱	هدف‌های یادگیری
۵۱	مقدمه
۵۲	۱-۲ ایزومر
۵۹	۲-۲ کایرالیته
۶۰	۱-۲-۲ ترکیب‌های کایرال
۷۲	۳-۲ تعیین کانفیگوراسیون مولکول
۷۷	۴-۲ مولکول‌هایی با مراکز فضایی چندگانه
۹۱	۵-۲ کانفورمرها
۹۸	۱-۵-۲ کانفورماسیون‌های حلقوی
۱۱۶	۶-۲ واکنش‌های فضاگزین و فضاویژه
۱۱۶	۱-۶-۲ واکنش‌های فضاگزین
۱۲۸	۲-۶-۲ واکنش‌های فضاویژه
۱۳۲	خلاصه فصل دوم
۱۳۳	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل دوم
۱۳۴	خودآزمایی تشریحی فصل دوم
۱۴۱	فصل سوم. آثار ساختار روی پایداری و فعالیت
۱۴۱	هدف کلی
۱۴۱	هدف‌های یادگیری
۱۴۱	مقدمه
۱۴۲	۱-۳ پایداری ترمودینامیکی
۱۴۲	۱-۱-۳ راه‌های بدست آوردن آنتالپی
۱۴۵	۲-۳ سینتیک شیمیایی
۱۴۹	۱-۲-۳ نمایش تغییرات انرژی پتانسیل در واکنش
۱۴۹	۱-۱-۲-۳ نمایش انرژی واکنش در یک بعد
۱۵۱	۲-۱-۲-۳ نمایش انرژی واکنش در دو بعد یا چند بعد
۱۵۱	۲-۲-۳ عبارت‌های سرعت برای واکنش
۱۵۶	۳-۳ رابطه بین پایداری واکنش و سرعت واکنش

۱۵۶	۳-۳-۱ کنترل سینتیکی و کنترل ترمودینامیکی
۱۵۹	۳-۳-۲ اصل کرتین-هاموند
۱۶۱	۳-۴-۴ آثار الکترونی روی حدواسط‌ها
۱۶۴	۳-۴-۱ کربوکاتیون‌ها
۱۷۱	۳-۴-۲ کربانیون‌ها
۱۷۳	۳-۴-۳ حدواسط‌های رادیکالی
۱۷۵	۳-۴-۴ حدواسط افزایش کربونیل
۱۸۲	۳-۵ اثر ایزوتوپی
۱۸۶	۳-۶ روابط خطی انرژی آزاد برای اثرهای استخلافی
۱۸۶	۳-۶-۱ عبارت‌های عددی برای روابط خطی انرژی آزاد
۱۹۶	۳-۶-۲ انرژی آزاد در تعیین مکانیسم واکنش
۱۹۶	۳-۷ کاتالیست‌ها
۲۰۷	۳-۸ حلال
۲۱۵	خلاصه فصل سوم
۲۱۵	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل سوم
۲۱۶	خودآزمایی تشریحی فصل سوم
۲۱۹	فصل چهارم. واکنش‌های هسته‌دوستی
۲۱۹	هدف کلی
۲۱۹	هدف‌های یادگیری
۲۱۹	مقدمه
۲۲۰	۴-۱ مکانیسم واکنش‌های جانشینی هسته‌دوستی
۲۲۱	۴-۱-۱ واکنش‌های جانشینی با مکانیسم S_N1
۲۲۳	۴-۱-۲ بررسی واکنش S_N2
۲۲۸	۴-۱-۳ اهمیت حلال در واکنش‌های شامل حدواسط S_N1 و S_N2
۲۳۰	۴-۱-۴ واکنش‌های جانشینی یون‌های آلکیل دی‌آزونیوم
۲۳۱	۴-۲ آثار ساختاری و حلال بر روی واکنش‌پذیری
۲۳۱	۴-۲-۱ مشخصات هسته‌دوست
۲۳۵	۴-۲-۲ اثر حلال‌پوشی بر خصلت هسته‌دوستی
۲۳۷	۴-۲-۳ اثر گروه ترک‌کننده
۲۳۹	۴-۲-۴ آثار فضایی و فشارها در واکنش‌های جانشینی
۲۴۱	۴-۲-۵ اثر مزدوج‌شدن بر روی واکنش‌پذیری
۲۴۳	۴-۳ اثر گروه‌های همسایه
۲۴۹	۴-۴ کربوکاتیون‌ها
۲۵۷	۴-۴-۱ نوآرایی کربوکاتیون‌ها
۲۶۱	۴-۴-۲ کربوکاتیون‌های غیر کلاسیک یا پل‌دار

خلاصه فصل چهارم.....	۲۶۴
خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل چهارم.....	۲۶۴
خودآزمایی تشریحی فصل چهارم.....	۲۶۵
فصل پنجم. واکنش‌های افزایش قطبی و حذفی.....	۲۶۹
هدف کلی.....	۲۶۹
هدف‌های یادگیری.....	۲۶۹
مقدمه.....	۲۶۹
۱-۵ افزایش هیدروژن هالید (HX) به آلکن‌ها.....	۲۷۰
۲-۵ بررسی انواع واکنش‌ها.....	۲۷۲
۳-۵ واکنش‌های افزایش آب کاتالیز شده به وسیله اسید.....	۲۷۷
۴-۵ سولفنیل‌دار کردن و سلنیل‌دار کردن.....	۲۸۴
۴-۵-۱ سولفنیل‌دار کردن.....	۲۸۴
۴-۵-۲ سلنیل‌دار کردن.....	۲۸۵
۵-۵ واکنش‌های افزایشی شامل اپوکسیدها.....	۲۸۷
۶-۵ واکنش‌های الکترون‌دوستی افزایشی شامل یون‌های فلزی.....	۲۹۱
۶-۵-۱ جیوه‌دار کردن.....	۲۹۱
۷-۵ واکنش‌های آلکیل بوران‌ها.....	۲۹۴
۷-۵-۱ هیدروبوردار کردن.....	۲۹۵
۷-۵-۲ واکنش‌های آلکیل بوران‌ها.....	۲۹۷
۷-۵-۳ انتخاب انانتیومری هیدروبوردار کردن.....	۲۹۹
۸-۵ افزایش به آلکین‌ها و آلکن‌ها.....	۲۹۹
۸-۵-۱ هیدروهالوژن‌دار کردن و آبدار کردن آلکین‌ها.....	۳۰۱
۸-۵-۲ هالوژن‌دار کردن آلکین‌ها.....	۳۰۴
۸-۵-۳ جیوه‌دار کردن آلکین‌ها.....	۳۰۷
۸-۵-۴ مهم‌ترین کاربرد سنتزی.....	۳۰۷
۹-۵ واکنش‌های حذفی.....	۳۰۹
۹-۵-۱ مکانیسم E1، E2 و E1cb.....	۳۱۱
۹-۵-۲ شیمی واکنش‌های حذفی.....	۳۱۴
۹-۵-۳ شیمی فضایی حذف E2.....	۳۱۵
۹-۵-۴ آب‌زدایی الکل‌ها.....	۳۱۹
۹-۵-۵ واکنش‌های حذفی بدون مشارکت پیوند C-H.....	۳۲۱
خلاصه فصل پنجم.....	۳۲۴
خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل پنجم.....	۳۲۴
خودآزمایی تشریحی فصل پنجم.....	۳۲۵

فصل ششم. کربانیون‌ها.....	۳۳۱
هدف کلی.....	۳۳۱
هدف‌های یادگیری.....	۳۳۱
مقدمه.....	۳۳۱
۱-۶ پایداری کربانیون‌ها و هسته‌دوست‌های کربنی دیگر.....	۳۳۲
۲-۶ کربانیون‌ها به عنوان هسته‌دوست در واکنش‌های SN_2	۳۴۸
۳-۶ واکنش‌های افزایشی، تراکمی و جایگزینی ترکیبات کربونیل.....	۳۵۲
۴-۶ واکنش‌های تراکمی آلدئیدها و کتون‌ها با هسته‌دوست‌های نیتروژن‌دار.....	۳۶۳
۵-۶ واکنش‌های جایگزینی مشتقات اسیدهای کربوکسیلیک.....	۳۶۷
۶-۶ هیدرولیز استرها و تبادل.....	۳۶۷
۷-۶ آمینولیز استرها.....	۳۷۲
۸-۶ هیدرولیز آمیدها.....	۳۷۴
۹-۶ آسیل‌دارکردن گروه‌های نیتروژن و اکسیژن هسته‌دوست.....	۳۷۶
۱۰-۶ افزایش واکنشگرهای آلی-فلزی به گروه‌های کربونیل.....	۳۸۲
۱۱-۶ فضاگزینی واکنش‌های افزایشی آلی فلزی.....	۳۸۳
۱۲-۶ افزایش انولات‌ها و انول‌ها به ترکیبات کربونیل: واکنش‌های تراکم و افزایش آلدولی.....	۳۸۴
۱-۱۲-۶ مکانیسم‌های عمومی.....	۳۸۴
۲-۱۲-۶ مکانیسم کاتالیزشده با اسید.....	۳۸۶
۱۳-۶ تراکم‌های آلدولی مخلوط با آلدئیدهای آروماتیک.....	۳۸۸
۱-۱۳-۶ کنترل جهت‌گیری و شیمی فضایی واکنش‌های آلدولی کتون‌ها.....	۳۹۱
۲-۱۳-۶ واکنش‌های آلدولی سایر ترکیبات کربونیلی.....	۳۹۴
خلاصه فصل ششم.....	۳۹۷
خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل ششم.....	۳۹۷
خودآزمایی تشریحی فصل ششم.....	۳۹۸
فصل هفتم. آروماتیسیته.....	۴۰۳
هدف کلی.....	۴۰۳
هدف‌های یادگیری.....	۴۰۳
مقدمه.....	۴۰۳
۱-۷ ساختار بنزن.....	۴۰۵
۲-۷ رزونانس.....	۴۰۵
۳-۷ هیبرید شدن اوربیتال‌ها.....	۴۰۶
۴-۷ پایداری غیرمعمول بنزن.....	۴۰۷
۵-۷ ضوابط برای آروماتیک بودن-قاعده هاکل.....	۴۰۹
۱-۵-۷ ترکیبات آروماتیک با یک حلقه یگانه.....	۴۱۲
۲-۵-۷ هموآروماتیسیته.....	۴۱۳

۴۱۵	۷-۵-۳ ترکیبات آروماتیک با بیشتر از یک حلقه
۴۱۶	۷-۵-۴ مبنای قاعده هوکل
۴۱۷	۷-۶-۶ اوربیتال‌های پیوندی و ضدپیوندی
۴۲۰	۷-۷-۷ جانشینی الکترون‌دوستی آروماتیک
۴۲۴	۷-۷-۱ هالوژن‌دار کردن
۴۲۵	۷-۷-۲ نیتراسیون و سولفون‌دار کردن
۴۲۷	۷-۷-۳ آلکیل‌دار کردن و آسیل‌دار کردن فریدل-کرافتس
۴۳۳	۷-۸-۸ بنزن‌های استخلاف‌دار
۴۳۴	۷-۸-۱ آثار القایی
۴۳۴	۷-۸-۲ آثار رزونانس
۴۳۶	۷-۸-۳ در نظر گرفتن آثار رزونانسی و القایی با هم
۴۳۷	۷-۹-۹ جانشینی الکترون‌دوستی آروماتیک در بنزن‌های استخلاف‌دار
۴۴۰	۷-۹-۱ دلیل اینکه استخلاف‌ها، حلقه بنزن را فعال یا غیرفعال می‌کنند
۴۴۲	۷-۹-۲ آثار جهت‌گیری در بنزن‌های استخلاف‌دار
۴۴۳	۷-۹-۲-۱ گروه متیل - یک هدایتگر ارتو، پارا
۴۴۴	۷-۹-۲-۲ گروه NH_2 - یک هدایتگر ارتو، پارا
۴۴۵	۷-۹-۲-۳ گروه NO_2 - یک هدایتگر متا
۴۴۶	۷-۹-۳ محدودیت‌های واکنش‌های جانشینی الکترون‌دوستی با بنزن‌های استخلاف‌دار
۴۴۶	۷-۹-۳-۱ هالوژن‌دار کردن بنزن‌های فعال‌شده
۴۴۷	۷-۹-۴ بنزن‌های دو استخلافی
۴۵۰	۷-۱۰-۱۰ سنتز مشتقات بنزن
۴۵۱	۷-۱۰-۱ مکانیسم حذف - افزایشی
۴۵۳	۷-۱۰-۲ واکنش‌های جانشینی هسته‌دوستی
۴۵۵	خلاصه فصل هفتم
۴۵۶	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل هفتم
۴۵۷	خودآزمایی تشریحی فصل هفتم
۴۶۷	پاسخنامه خودآزمایی‌های چهارگزینه‌ای
۴۶۸	منابع

پیشگفتار

سپاس و ستایش خداوند بزرگ را که توفیق عنایت فرمود تا این کتاب را در اختیار دانشجویان و سایر علاقه‌مندان قرار دهیم. اولین هدف از تألیف، تدوین و ترجمه کتاب‌ها در زمینه‌های مختلف علمی و فنی دستیابی به منابع و مراجعی است که بتواند کارمایه اولیه را در اختیار دانشجو قرار دهد و وی را در شروع کار با یک منبع و مرجع جامع و معتبر که به آسانی قابل استفاده باشد مواجه سازد. شک نیست که این امر در عین حالی که خواننده را با کاربردها و واقعیت‌های یک موضوع علمی خاص آشنا می‌سازد او را از مراجعه به سایر منابع و کتب موجود جهت بارورتر شدن و گسترش دامنه آگاهی‌های علمی‌اش بی‌نیاز نخواهد ساخت بلکه از این طریق خواهد توانست با داشتن زمینه‌ای مساعدتر و کلی‌تر که از موضوع پیدا کرده است با سرعت برداشت و فراگیری بیشتری به سایر منابع مراجعه و از آنان بهره‌برداری کند. منبع درسی دانشگاهی یکی از مهم‌ترین ارکان هر نظام آموزشی و هر دانشگاهی است. در این میان دانشگاه پیام نور با ویژگی خاص آموزش آن با ماهیت همه‌جا، همه وقت و همه زمان، رسالتی مضاعف بر عهده دارد. با توجه به علاقه و انگیزه زیاد بر آن شدیم کتابی در زمینه شیمی آلی پیشرفته تألیف کنیم و آن را در هفت فصل تقدیم مشتاقان نماییم. مطالب کتاب به خوبی، مدوّن و شیوا بیان شده است و دانشجو بدون حضور استاد هم قادر به فهمیدن مطالب است. امید است این کتاب در رفع پاره‌ای از نیاز دانشجویان در مورد شیمی آلی پیشرفته مفید باشد. دیدگاه‌ها و بازخوردهای استادان و صاحب نظران در

جهت ارتقا و رفع کاستی‌های این کتاب راه‌گشا خواهد بود. در ضمن جا دارد از مسئولین دانشگاه پیام نور و انتشارات پیام نور که در نشر این کتاب ما را یاری کردند تقدیر و تشکر نماییم و مدت زمانی را که صرف تهیه این کتاب به خانواده گرامی‌مان تعلق داشته، از خانواده‌های خود صمیمانه سپاسگزاریم.

دکتر عباس تیموری

دکتر علیرضا نجفی چرمهینی

فصل اول

ساختار و تشکیل پیوند

هدف کلی

هدف کلی در این فصل آشنایی با پیوندهای شیمیایی و ساختار مولکولی و تئوری اوربیتال مولکولی است.

هدف‌های یادگیری

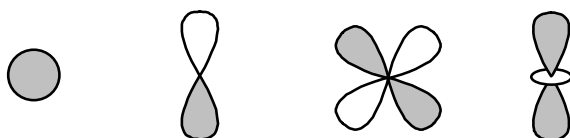
- دانشجویان عزیز پس از مطالعه و یادگیری مطالب این فصل، مفاهیم و اصطلاحات زیر را باید به خوبی بدانند و در صورت لزوم آن‌ها را به کار ببرند.
۱. پیوندهای شیمیایی و ساختار مولکولی توضیح داده شود.
 ۲. تئوری اوربیتال مولکولی توضیح داده شود.
 ۳. توزیع دانستیه الکترونی توضیح داده شود.
 ۴. تئوری اغتشاش توضیح داده و بررسی شود.

مقدمه

الکترون‌ها چگونه در یک اتم توزیع می‌شوند؟ شما ممکن است از درس شیمی عمومی خود به یاد آورید که براساس مدل مکانیکی کوانتوم، حرکت یک الکترون خاص در یک اتم را می‌توان براساس یک عبارت ریاضی با نام معادله موج (همان عبارت استفاده شده برای حرکت امواج در مایع) شرح داد. راه حل برای یک معادله موجی، اوربیتال نامیده می‌شود و با حروف یونانی ψ یا Ψ مشخص می‌شود.

با رسم مربع تابع موج، Ψ^2 در فضای سه‌بعدی، اوربیتال حجم فضای دور تا دور یا اطراف یک هسته را شرح می‌دهد که به احتمال بیشتر به وسیله الکترون اشغال می‌شود. بنابراین شما اوربیتال‌ها را به عنوان چیزی شبیه به عکسی از الکترون‌ها در نظر خواهید گرفت که با سرعت کند گرفته شده است. اوربیتال مثل یک ابر کدر که نشان دهنده منطقه‌ای از فضای اطراف هسته که الکترون‌ها در آن بوده‌اند به نظر می‌رسد. این ابر الکترونی حد مشخصی ندارد اما ما برای هدف‌های کاربردی می‌توانیم محدودیت‌هایی را تعیین کنیم با گفتن اینکه یک اوربیتال معرف فضایی است که یک الکترون بیشتر از ۹۵ تا ۹۰ درصد زمانش را در آن سپری می‌کند.

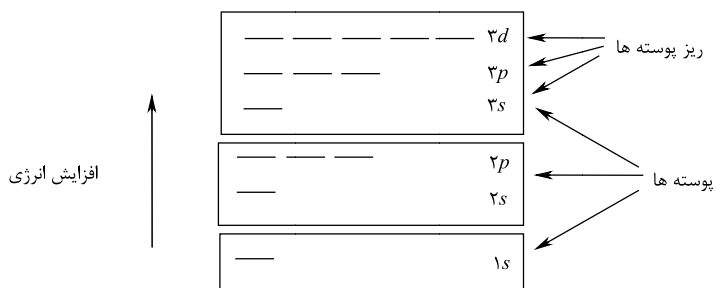
اوربیتال‌ها به چه چیزی شبیه هستند؟ چهار نوع اوربیتال متفاوت با علامت‌های s و p و d و f هر کدام با شکل‌های گوناگون وجود دارند. از بین این چهار اوربیتال ما اول به اوربیتال‌های s و p می‌پردازیم، زیرا این دو اوربیتال، متداول‌ترین در شیمی آلی و زیست‌شیمی هستند. اوربیتال‌های s کروی با هسته مرکزی هستند؛ اوربیتال‌های p دمبل شکل و چهار تا از پنج اوربیتال d به صورت برگ شبدری هستند که در شکل ۱-۳ آمده است و اوربیتال پنجم d شبیه دمبل بلند و لاغر با حلقه گردی دور آن است (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱. مثال اوربیتال‌های s, p, d, f

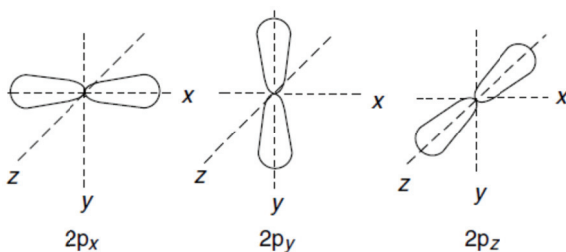
اوربیتال‌ها در یک اتم در لایه‌های متفاوت یا پوسته‌های الکترونی به ترتیب دارای انرژی و اندازه بزرگ‌تر سازماندهی می‌شوند. پوسته‌های متفاوت دارای تعداد انواع متفاوتی از اوربیتال‌ها است بنابراین پوسته اول تنها ۲ الکترون می‌گیرد. پوسته دوم شامل یک اوربیتال s و سه اوربیتال p است بنابراین در مجموع ۸ الکترون می‌گیرد. پوسته سوم شامل یک اوربیتال s، سه اوربیتال p و پنج اوربیتال d، مجموعاً ۱۸ الکترون است. این گروه‌بندی‌های اوربیتالی و سطوح انرژی آن‌ها در (شکل ۱-۲) نشان داده می‌شود.

۳ ساختار و تشکیل پیوند



شکل ۱-۲. سطح انرژی الکترون‌ها در یک اتم

سه ارییتال p متفاوت داخل یک پوسته داده شده در فضا در طول جهت‌های عمودی متقابل با علایم p_x ، p_y و p_z نشان داده می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است دو لب هر ارییتال p به وسیله یک منطقه از تراکم الکترون‌های صفر با نام گره^۱ جدا می‌شوند. علاوه بر این در منطقه ارییتال‌ی جدا شده به وسیله گره جبریک متفاوت + و -، دو تابع موج دارند.



شکل ۱-۳. شکل اورییتال‌های p

۱-۱ ساختار اتمی

آرایش یا ترکیب، کمترین انرژی یا پیکربندی الکترون حالت پایه اتم، فهرستی از ارییتال‌های اشغال شده به وسیله الکترون‌های آن است.

قانون ۱. اول اورییتال‌های با پایین‌ترین انرژی براساس ترتیب $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d$ عبارت‌ی که اصل بناگذاری نامیده می‌شود پُر می‌شود. اشاره کنیم که ارییتال $4s$ از نظر انرژی بین $3d$ و $3p$ قرار می‌گیرد.

قانون ۲. الکترون‌ها به گونه‌ای عمل می‌کنند گویا آن‌ها در محوری می‌چرخند همان گونه که زمین دور محور خود می‌چرخد. این زمان می‌گویند دو جهت دارد که با علائم بالا $\uparrow$ و پایین $\downarrow$ مشخص می‌شود و تنها دو الکترون می‌توانند یک اوربیتال را اشغال کنند (آن‌ها باید با نوسان یا چرخش ضدهم باشند عبارتی که اصل طرد پاولی^۱ نامیده می‌شود).

قانون ۳. اگر دو یا مقدار بیشتری اوربیتال خالی با انرژی مساوی در دسترس باشند یک الکترون یک اوربیتال با اسپین‌های موازی را اشغال می‌کند تا اینکه همه اوربیتال به صورت نیمه‌پر درآیند که این عبارت قانون هوند^۲ نامیده می‌شود. تعدادی مثال درباره اینکه این قانون‌ها چگونه به کار می‌روند در جدول ۱-۱ نشان داده می‌شود. برای نمونه هیدروژن تنها یک الکترون دارد که باید اوربیتالی با پایین‌ترین انرژی را اشغال کند. بنابراین هیدروژن یک پیکربندی حالت پایه $1s$ دارد. کربن ۶ الکترون و پیکربندی حالت پایه $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ دارد و غیره. اشاره کنیم که بالانویس برای نشان دادن مقدار الکترون‌ها در یک اوربیتال خاص استفاده می‌شود.

جدول ۱-۱. پیکربندی الکترون حالت پایه تعدادی عناصر

عنصر	عدد اتمی	پیکربندی	عنصر	عدد اتمی	پیکربندی
هیدروژن	۱	$1s \uparrow$	فسفر	۱۵	$3p \uparrow \uparrow \uparrow$
کربن	۶	$2p \uparrow \uparrow _$			$3s \uparrow \downarrow$
		$2s \uparrow \downarrow$			$2p \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$
		$1s \uparrow \downarrow$			$2s \uparrow \downarrow$
					$1s \uparrow \downarrow$

۱-۲ بارهای فرمال

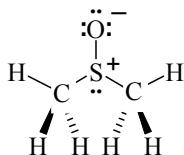
یک مفهوم دقیقاً مرتبط قطبیت پیوند و ممان دوقطبی، مفهوم نسبت دادن به بارهای فرمال^۳ به اتم‌های خاص داخل یک مولکول به خصوص مولکول‌هایی که به‌طور واضح

1. Pauli

2. Hund

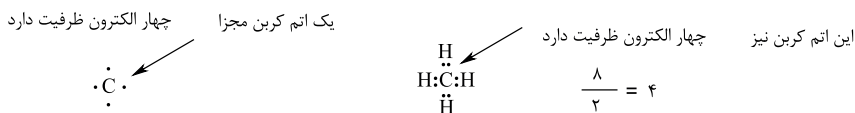
3. Formal Charges

تعداد پیوندهای غیرمعمول (غیرفرمال) دارند است. برای نمونه به دی‌متیل سولفوکسید (حلال معمولاً استفاده شده برای نگهداری مولکولی زیست‌شناختی در درجه حرارت پایین، عامل ضدآتش‌گیری و یک بی‌حس کننده موضعی با فرمول اختصاری DMSO) نگاه کنید (شکل ۱-۴). اتم گوگرد در دی‌متیل سولفوکسید به جای دو پیوند معمول دارای سه پیوند است و بار مثبت فرمال دارد. اتم اکسیژن، در مقایسه بجای دو پیوند معمول دارای یک پیوند است و بار منفی فرمال دارد.



شکل ۱-۴. ساختار دی‌متیل سولفوکسید

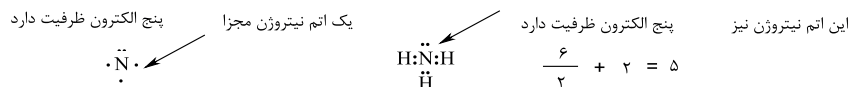
بارهای فرمال، همان‌طور که از نامشان بر می‌آید، صورت‌گرایی هستند و دلالت بر وجود بارهای یونی حقیقی در یک مولکول ندارند. در عوض آن‌ها وسیله‌ای برای دفتربرداری الکترونیکی هستند و می‌توانند به روش زیر فرض شوند: یک پیوند کووالانسی معمول وقتی رسم می‌شود که هر اتم یک الکترون اهدا می‌کند. برای نمونه در متان، اتم کربن صاحب یک الکترون در هر کدام از چهار پیوند هیدروژن - کربن است (در مجموع چهار). بخاطر یک اتم جدا و خنثی، کربن چهار الکترون ظرفیت دارد و به‌خاطر اینکه اتم کربن در متان هنوز صاحب چهارتای دیگر است اتم کربن متان، خنثی است و هیچ بار فرمال ندارد (شکل ۱-۵).



شکل ۱-۵. محاسبه بارهای فرمال در اتم کربن

این تغییر برای اتم نیتروژن از آمونیاک که سه پیوند نیتروژن - هیدروژن کووالانسی و دو الکترون ناپیوندی (زوج الکترون تنها) دارد نیز صدق می‌کند. اتم

نیتروژن پنج الکترون ظرفیت را در آمونیاک دارد (یکی در هر کدام از سه پیوند اشتراکی نیتروژن - هیدروژن و دو زوج الکترون تنها) بنابراین اتم نیتروژن در آمونیاک هیچ بار فرمال ندارد (شکل ۱-۶).



شکل ۱-۶. محاسبه بارهای فرمال در اتم نیتروژن

این وضعیت روی دی‌متیل سولفوکسید متفاوت است. گوگرد اتمی ۶ الکترون ظرفیت دارد اما گوگرد در دی‌متیل سولفوکسید فقط دارای پنج الکترون ظرفیت است؛ یکی در هر کدام از پیوندهای یگانه کربن - گوگرد یکی در پیوندهای یگانه اکسیژن - گوگرد و دو زوج الکترون تنها. بنابراین اتم گوگرد به‌طور فرمال یک الکترون از دست می‌دهد و بنابراین یک بار مثبت فرمال دارد. محاسبه مشابه برای اتم اکسیژن نشان می‌دهد که آن به‌طور فرمال یک الکترون به‌دست آورده است و یک بار منفی دارد. اکسیژن اتمی ۶ الکترون ظرفیت دارد اما اکسیژن در دی‌متیل سولفوکسید دارای ۷ الکترون ظرفیت است (یکی در پیوند گوگرد - اکسیژن و دو تا در هر کدام از زوج الکترون‌های تنها).

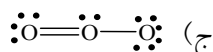
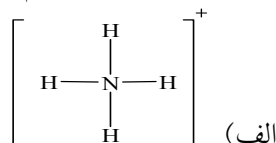
جدول ۱-۲. محاسبه بارهای فرمال در اتم گوگرد و اکسیژن

برای گوگرد	برای اکسیژن
الکترون‌های ظرفیت گوگرد=۶	الکترون‌های ظرفیت اکسیژن=۶
الکترون‌های پیوندی گوگرد=۶	الکترون‌های پیوندی اکسیژن=۲
الکترون‌های غیرپیوندی گوگرد=۲	الکترون‌های غیرپیوندی اکسیژن=۶
بار فرمال=+۱	بار فرمال=-۱

برای بیان کردن محاسبات به‌طور کلی، بار فرمال روی اتم مساوی با تعداد الکترون‌های ظرفیت در یک اتم خنثی و مجزا منهای (-) تعداد الکترون‌های مورد مالکیت آن اتم در یک مولکول است. تعداد الکترون‌های مورد مالکیت یک اتم در یک مولکول، مساوی نیمی از تعداد الکترون‌های پیوندی به‌علاوه (+) زوج الکترون‌های تنها (غیرپیوندی) است.

خودآزمایی ۱

بار فرمال را روی هر اتم در ردیف دوم جدول تناوبی معین کنید:



خودآزمایی ۲

یک ساختار لوئیس (قسمت ۴.۱ دیده شود) برای هر یون رسم نمایید:



۱-۳ گسترش نظریه پیوند شیمیایی

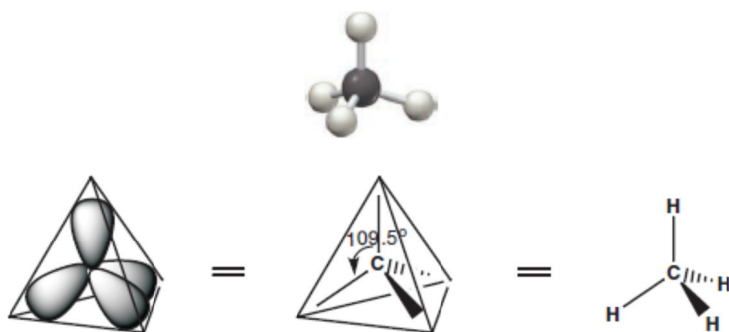
تا اواسط ۱۸۰۰ میلادی، علم جدید شیمی به سرعت در حال پیشرفت بود و شیمی‌دان‌ها بررسی نیروهایی که ترکیبات را کنار یکدیگر نگاه می‌داشتند شروع کردند. در ۱۸۵۸ میلادی آگوست ککوله و آرچیبالد کوپر جداگانه پیشنهاد کردند که کربن در همه ترکیباتش چهار ظرفیتی است بدین معنی که همیشه چهار پیوند تشکیل می‌دهد وقتی که برای شکل دادن ترکیبات ثابت به عناصر متصل می‌شود. علاوه بر این ککوله گفت که اتم‌ها برای شکل دادن زنجیره‌های طولانی اتم‌های مرتبط می‌توانند با هم دیگر پیوند تشکیل دهند.

مدت کوتاهی بعد از اینکه خاصیت ۴ ظرفیتی کربن پیشنهاد داده شد، توسعه‌هایی به نظریه ککوله - کوپر اضافه گشت وقتی که احتمال پیوند چندگانه بین اتم‌ها پیشنهاد شد. امیل اِرلن‌مایر یک پیوند سه‌گانه کربن را برای استیلن پیشنهاد داد و الکساندر کِرام براون هم یک پیوند دوگانه کربن برای اتیلن پیشنهاد داد. در ۱۸۷۴ میلادی ککوله باعث پیشرفت دیگری شد وقتی او پیشنهاد داد زنجیره‌های کربن برای شکل دادن حلقه‌های اتم به صورت دولا بر روی خودشان قرار گیرند.

اگرچه ککوله و کوپر در شرح دادن ماهیت چهار ظرفیتی کربن درست عمل کردند شیمی تا سال ۱۸۷۴ میلادی هنوز به عنوان یک روش دو بُعدی منظور می‌شد. در آن سال یاکوبس وانتهوف و جوزف لِبِل بُعد سوم را به پندار ما درباره ترکیبات آلی

اضافه کردند وقتی که پیشنهاد دادند چهار اتمی که کربن به صورت متعارفی جهت داده می‌شوند جهت‌های فضایی خاصی دارند. و انتهوف حتی از این هم پیش رفت با این پیشنهاد که چهار اتمی که کربن به آن‌ها پیوند تشکیل می‌دهد در گوشه‌های چهار وجهی با قاعده مثلث، با کربنی که در مرکز آن قرار می‌گیرد می‌نشیند.

نمایش یک اتم کربن چهاروجهی در شکل ۱-۷ نشان داده شده است. توجه کنید که قراردادهایی برای این حالت سه‌بُعدی استفاده شده است: خطوط تیره بیانگر پیوندهایی در صفحه کاغذ هستند و خط برآمده (گوه) از کاغذ بیانگر پیوند نزدیک شده به طرف بیننده و خط نقطه‌چین بیانگر دور شدن از بیننده و پشت صفحه کاغذ است.



شکل ۱-۷. یک نمایش اتم کربن چهاروجهی و انت هوف

در هر حال، الف) چرا اتم‌ها به یکدیگر پیوند می‌خورند و ب) چگونه می‌توانند پیوندها از لحاظ الکترونیکی توصیف شوند؟ سؤال قسمت الف) به نسبت به راحتی جواب داده می‌شود. اتم‌ها به یکدیگر پیوند می‌خورند، زیرا ترکیبی که تشکیل می‌شود انرژی کمتری دارد و بنابراین از اتم‌های مجزا پایدارتر است. انرژی (معمولاً به صورت حرارت) همیشه به بیرون سیستم شیمیایی جریان پیدا می‌کند وقتی یک پیوند شیمیایی تشکیل می‌شود. به طور معکوس، انرژی باید به سیستم داده شود تا یک پیوند شیمیایی بشکند. سؤال قسمت ب) اندکی مشکل است. برای جواب دادن به آن ما نیاز داریم که در مورد خواص الکترونیکی اتم‌ها بیشتر بدانیم.

ما می‌دانیم که هشت الکترون در خارجی‌ترین لایه اتم یا لایه ظرفیت، پایداری ویژه‌ای برای عناصر گازهای نجیب در گروه ۸A جدول تناوبی آشکار می‌کند: $\text{Ne}(2+8)$ ، $\text{Ar}(2+8+8)$ ، $\text{Kr}(2+8+18+8)$ ، $\text{Xe}(2+8+18+18+8)$ و

$Rn (2+8+18+32+18+8)$. ما همچنین می‌دانیم که شیمی عناصر گروه اصلی با تمایل آن‌ها برای رسیدن به صورت‌بندی نزدیک‌ترین گاز نجیب هدایت می‌شود. برای مثال فلزات قلیایی در گروه ۱A صورت‌بندی یک گاز نجیب را با از دست دادن تک الکترون s از لایه ظرفیت خود و تشکیل یک کاتیون به دست می‌آورند درحالی‌که هالوژن‌ها در گروه ۷A یک صورت‌بندی گاز نجیب را با دادن یک الکترون از اوربیتال p برای پر کردن لایه ظرفیت خود به دست می‌آورند و بدین‌وسیله یک آنیون تشکیل می‌دهند. یون‌های نتیجه‌شده در ترکیبات نظیر Na^+Cl^- به‌وسیله یک جذب الکترواستاتیکی که ما پیوند یونی می‌نامیم به یکدیگر نگه داشته می‌شوند (ساختر نمک طعام را در شکل ۱-۴۰ ببینید). ولی چگونه عناصر نزدیک به وسط جدول تناوبی تشکیل پیوند می‌دهند؟ برای مثال به متان CH_4 (ترکیب اصلی گاز طبیعی است و بی‌رنگ، بی‌بو و سبک‌تر از هوا است و متیل هیدرید هم نام دارد) نگاه کنید. پیوند در متان یونی نیست، زیرا انرژی زیادی برای کربن ($1s^2 2s^2 2p^6$) لازم است که چهار الکترون بگیرد یا از دست بدهد تا به صورت‌بندی یک گاز نجیب برسد. به‌عنوان یک نتیجه، پیوندهای کربن با دیگر اتم‌ها با از دست دادن یا گرفتن الکترون انجام نمی‌شود بلکه به اشتراک گذاشته می‌شود. چنین پیوند با به اشتراک گذاشتن الکترون برای اولین بار توسط جی. ان. لوئیس در سال ۱۹۱۶ میلادی پیشنهاد شد و یک پیوند کووالانسی^۱ یا پیوند زوج الکترون نام گرفت. مجموعه‌ی خنثی از اتم‌ها که با پیوندهای کووالانسی به یکدیگر پیوند می‌خورند یک مولکول نامیده می‌شوند که می‌توانند به تنهایی وجود داشته باشند و تمام خواص شیمیایی خود را حفظ کنند.

یک راه ساده مشخص کننده پیوندهای کووالانسی در مولکول‌ها برابر استفاده از آن چیزی است که ساختارهای لوئیس یا ساختارهای الکترون - نقطه نام دارند که الکترون‌های ظرفیت یک اتم به‌عنوان نقطه نشان داده می‌شوند. بنابراین هیدروژن یک نقطه دارد و می‌توان این است که الکترون ۱s دارد، کربن چهار نقطه‌ای است ($2s^2 2p^2$) و اکسیژن دارای شش نقطه است ($2s^2 2p^4$) و غیره. یک مولکول پایدار نتیجه می‌شود آنجایی که یک صورت‌بندی گاز نجیب برای همه اتم‌های هشت نقطه‌ای برای اتم‌های گروه اصلی یا دو نقطه برای هیدروژن حاصل شود (قاعده هشت‌تایی^۲). استفاده از