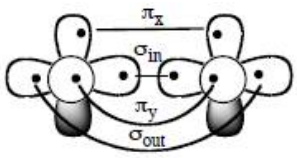
پیوند چهارگانه کربن - کربن (Quadruple Bond)

شایان نصرالهی @shimidanha

بعد از آن که کاتن ، برای نخستین بار ، پیوند چهارگانه Re-Re را در $Re_2Cl_8^{2-}$ معرفی کرد ، موجی از توجهات به سمت پیوندهای چندگانه معطوف شد ؛ این پژوهش ها به جایی رسید که پیوندهای پنجگانه و حتی هفتگانه در کمپلکسها و دیمرهای Cr_2 ، W_2 و U_2 مورد شناسایی قرار گرفت . اما برخلاف این پیوندهای با مرتبه بالا که در فلزهای واسطه و عناصر خاکهای کمیاب مشاهده می شدند ، بالاترین مرتبه پیوند بین دو عنصر اصلی ، کماکان پیوند سه گانه بود ؛ همچون پیوند سه گانه بین دو اتم کربن در مولکول اتین .

اما در مورد C_2 وضعیت چگونه است ؟ این سوال اساسی ، دانشمندان را به سمت مطالعه C_2 و گونه های هم الکترون با آن سوق داد . در این میان ، C_2 ، به خاطر ویژگی های شیمیایی و طیف سنجی اش جذاب تر به نظر می رسید . این مولکول ، عامل ایجاد نور آبی (نوارهای سوان) در شعله هیدروکربن ها و نور ستاره های دنباله دار است . C_2 یکی از اجزای تشکیل دهنده کربیدهای جامد است و در رشد الماس و تشکیل فولرن ها دخالت دارد . این مولکول همچنین یکی از مولکول های دو اتمی موجود در طبیعت است که قویترین پیوندها را دارا هستند . اما در مورد این مولکول با پارادوکس رو به رو هستیم : علیرغم وجود پیوند قوی ، این مولکول واکنش پذیری بسیار زیادی دارد و قابل جداسازی نیست . چنین واکنش پذیری فوق العاده ای می تواند ناشی از حضور یک حالت دی رادیکالی باشد ، و یا ناشی از وجود پیوندی چندگانه (حاوی پیوند σ ضعیف وارونه) . البته بر مبنای تجربیات گذشته می دانیم که واکنش پذیری مولکول هایی با پیوندهای چندگانه کربن-کربن ، با افزایش چندگانگی پیوند افزایش می یابد ؛ مثلاً پیوندهای سه گانه واکنش پذیرتر از پیوندهای دوگانه هستند و هر دوی این پیوندها از پیوند یگانه واکنش پذیرترند .



در پژوهش هایی که در سال 2012 میلادی و پس از آن انجام گرفت ، دانشمندان دریافتند که اتم های کربن در C_2 به وسیله یک پیوند چهارگانه به یکدیگر متصل شده اند ؛ پیوندی که وجود آن هم با محاسبات پیوند-ظرفیت (VB) و هم با محاسبات اوربیتال مولکولی (MO) اثبات شد . ساختار این پیوند چهارگانه ، از دو پیوند قوی π و یک پیوند قوی σ و یک پیوند ضعیفتر از نوع σ برگشتی (که انرژی آن در حدود 17 تا 21 کیلوکالری بر مول تخمین زده شده است) تشکیل می شود . البته پیوند σ برگشتی ، از پیوند هیدروژنی و همچنین پیوندهای δ و φ موجود در دیمر فلزها قوی تر است .

در گذشته ، برای مولکول C_2 ، ساختاری با پیوند دوگانه ، شامل دو پیوند π و یا یک پیوند π و یک پیوند σ در نظر گرفته می شد که این ساختارها ، به ترتیب دارای سطح انرژی در حدود 129/5 و 106/1 کیلوکالری بر مول بالاتر از ساختار دارای پیوند چهارگانه می باشند و با برقراری پیوند داتیو σ ، ساختار خود را اصلاح می کند .

اما با آن که ساختار پیوند چهارگانه در C_2 نسبت به سایر ساختارها پایدارتر است ، چرا واکنش پذیری این مولکول بسیار زیاد است ؟ پاسخ این سوال در ضعف پیوند چهارم (σ برگشتی) نهفته است ؛ این پیوند به راحتی می شکند و می تواند با اتم های دیگری را تشکیل شود .

نتایج پژوهش ها نشان می دهد که پیوند چهارگانه در گونه های دیگری از عنصرهای اصلی ، مثل N_2^{2+} ، NO^{3+} و BO^+ نیز وجود دارد . بنابراین ، کربن و عناصر اصلی هم دوره آن ، دریچه ای به سوی پیوند چهارگانه گشوده اند .

(انرژی پیوند چهارگانه : 134/9 کیلوکالری بر مول ، طول پیوند چهارگانه : 1/244 آنگستروم ، ثابت نیروی پیوند : 13/59 نیوتن بر سانتی متر)

Shaik *etal*, " **Quadruple bonding in C2 and analogous eight-valence electron species** " , Nature , 2012 .

www.ShimiPedia.ir