

عوامل موثر بر الکترونگاتیوی

با توجه به اینکه مقدار انرژی هر پیوند، مقدار انرژی یونیزاسیون، مقدار انرژی الکترونخواهی، بار موثر هسته و شعاع کووالانسی اتم مقدار ثابتی است، چنین به نظر می آید که الکترونگاتیوی هر اتم، خاصیتی تغییر ناپذیر و مقدار آن همواره ثابت است. ولی این تصویری بیش نیست. زیرا بررسیها نشان داده است که الکترونگاتیوی اتم خصلتی تغییرپذیر است و چگونگی و میزان این تغییر به وضعیت اوربیتالهای اتم، یعنی به نوع هیبریداسیون اوربیتالهای آن و نیز به تعداد و نوع اتمها یا گروههای اتمی که در ترکیبات با آن پیوند دارند (یعنی در حقیقت به مقدار بار الکتریکی جزئی آن در ترکیب مورد نظر) بستگی دارد. با توجه به اهمیت این موضوع، به بررسی آن می پردازیم.

I تاثیر هیبریداسیون اوربیتالها در مقدار الکترونگاتیوی اتم

اصولاً هیبرید شدن اوربیتالهای یک اتم ضمن ترکیب شدن آن با اتمهای دیگر، موجب افزایش مقدار الکترونگاتیوی آن می شود. زیرا، اوربیتال s لایه ظرفیت آن اتم در تشکیل اوربیتالهای هیبریدی همراه با اوربیتالهای p و d شرکت می کند. چون سطح انرژی تراز s لایه ظرفیت از سطح انرژی ترازهای p و d (در عناصر اصلی) پایین تر است، اوربیتالهای هیبریدی حاصل، نسبت به اوربیتالهای اتمی خالص p و d تحت تاثیر نیروی جاذبه بیشتری از طرف هسته اتم قرار می گیرد. در نتیجه، اتم به جذب الکترونها پیوندی تمایل بیشتری پیدا می کند. به بیانی دیگر، الکترونگاتیوی آن بیشتر می شود. بر این اساس، می توان پیش بینی کرد که هر چه سهم اوربیتال s در تشکیل اوربیتالهای هیبریدی بیشتر باشد

(به بیانی دیگر، هر چه اوربیتالهای هیبریدی دارای خصلت s بیشتری باشند)، الکترونگاتیوی اتم در

پیوندی که با چنین اوربیتال هیبریدی تشکیل می‌شود، بیشتر خواهد بود.

دانشمندانی چون بنت، مولیکن، یافه و هینس چگونگی و میزان تاثیر هیبرید شدن اوربیتالها را

بر الکترونگاتیوی اتم، مورد بررسی قرار دادند. در جدول زیر، به عنوان نمونه، مقادیر الکترونگاتیوی

اتمهای کربن، نیتروژن و اکسیژن در ترکیبات مختلف آنها در ارتباط با هیبریداسیون اوربیتالها که توسط

هینس و یافه در سال 1962 به دست آمد، نشان داده شده است.

با توجه به داده‌های جدول، الکترونگاتیوی 3 در مورد اتم نیتروژن را باید به حالت حد واسطی بین

اوربیتال خالص p و اوربیتال هیبریدی sp^3 و الکترونگاتیوی 3/5 برای اتم اکسیژن را نیز باید به حالت

حد واسطی بین اوربیتال p خالص و اوربیتال هیبریدی sp^3 نسبت داد.

قابل توجه است همان‌طور که داده‌های جدول نشان می‌دهد، میزان تاثیر هیبریداسیون اوربیتالها

در تغییر الکترونگاتیوی عناصر مختلف یکسان نیست. بلکه، هر چه اتم کوچکتر و الکترونگاتیوی آن

بیشتر باشد، شدت این تاثیر بیشتر است.

جدول: مقادیر الکترونگاتیوی اتمهای کربن، نیتروژن و اکسیژن در ارتباط با نوع هیبریداسیون

اوربیتالهای آنها در ترکیبات مختلف.

مقدار الکترونگاتیوی	درصد S	ترکیب نمونه	هیبریداسیون	عنصر
1/75	0	رادیکال CH	p	کربن
2/48	25	اتان	sp^3	
2/75	33/33	اتیلن	sp^2	
3/29	50	استیلن	sp	
2/28	0	رادیکال NH	p	نیتروژن
3/68	25	الکیل آمین	sp^3	
4/13	33/33	پیریدین	sp^2	

5/07	50	الکیل نیتریل	sp	اکسیژن
3/04	0	رادیکال OH	p	
4/93	25	آب	sp^3	

II) تاثیر بار الکتریکی جزئی اتم ($d \pm$) بر الکترونگاتیوی آن

هینس و یافه در سال 1962 و هیویی در سال 1965 با بررسیهای دقیقی که انجام داده بودند، دریافتند که الکترونگاتیوی عناصر نه تنها بر حسب نوع هیبریداسیون اوربیتالهای لایه ظرفیت آنها در یک ترکیب تغییر می کند، بلکه از تغییرات بار الکتریکی جزئی اتم در آن ترکیب نیز پیروی می کند. به طوری که مجموع مقادیر انرژیهای یونیزاسیون (E_I) و الکتروخواهی (E_{EA}) اتم، نسبت به بار الکتریکی آن در آن ترکیب، همواره به صورت یک سهمی تغییر می کند. یعنی می توان نوشت:

$$E = IE + E_{EA} = \beta\delta^2 + \alpha\delta$$

III) تاثیراتمهای دیگر در الکترونگاتیوی اتم مرکزی، الکترونگاتیوی گروهها و

رادیکالها

با توجه به آنچه که گفته شد، بدیهی است که مقدار مشخصی از الکترونگاتیوی اتم را نمی توان به آن اتم در ترکیبات مختلف آن نسبت داد. مثلاً حتی با وجود اینکه هیبریداسیون اوربیتالهای اتم کربن در ترکیباتی نظیر $CHI_3, CHBr_3, CHCl_3, CHF_3, CH_4$ و غیره از نوع sp^3 است، اما الکترونگاتیوی کربن در پیوند $C-H$ در آنها برابر نیست زیرا در گروههای CH_3, CBr_3, CCl_3 و CI_3 پیوندهای

$X - C$ قطبی بوده و میزان قطبیت آنها، در این گروهها یکسان نیست. در نتیجه مقدار بار الکتریکی که بر روی هر اتم کربن القا می کنند، متفاوت است و با توجه به الکترونگاتیوی کربن در آنها با یکدیگر تفاوت دارد. بر این اساس انتظار می رود که الکترونگاتیوی کربن در گروههای نامبرده به ترتیب زیر تغییر کند:

