

الباب الأول

مقدمة في الكيمياء العضوية

الباب الأول

" مقدمة في الكيمياء العضوية "

التركيب الإلكتروني للأيونات :-

تحتوي المركبات العضوية على الكربون والهيدروجين والأكسجين بصورة رئيسية بالإضافة إلى بعض العناصر الأخرى كالنتروجين - والهالوجين - والكبريت - والفسفور . وهناك مجموعة من المركبات العضوية الخاصة تسمى بالمركبات العضوية الفلزية التي تحتوي إضافة إلى ما ذكر من عناصر مع أحد الفلزات المتوفرة في الطبيعة . ولتوضيح طبيعة تركيب المركبات العضوية سوف نحاول توضيح أولاً التركيب الإلكتروني لمعظم الذرات الداخلة في تكوين المركبات العضوية التي سنتطرق إليها في هذا الكتاب . وفي الجدول الدوري المصغر التالي ندرج بعض الذرات المهمة حيث يظهر لنا أيضاً موقع الكربون في الجدول .

موقع الكربون في الجدول الدوري والعناصر المهمة الداخلة في تكوين المركبات العضوية

I	II	VII	IV	V	VI	VIII	العناصر النبلية
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca				Se	Br	Kr
Rb		العناصر الانتقالية				I	Xe
CS							

إذا ابتدأنا بالهيدروجين فإنه يمكن اعتبار أي عنصر آخر ناتج من إضافة

إلكترون واحد وبروتون واحد إلى العنصر الذي يليه .

والإلكترونات أي عنصر من العناصر توجد في أغلفة ترقم أبتداً من النواة بـ 1 ، 2 ، 3 ، الخ ويحتوي كل من هذه الأغلفة علي عدد من مدارات يساوي مربع رقم الغلاف / تعرف بـ f, d, p, s وعلي الرغم من أن كلا من هذه المدارات يستوعب إلكترونين متعاكسي البرم إلا أنها تختلف في شكلها . فشكل المدار S كروي متمائل حول النواة ويتألف كل مدارات p الثلاث من فصين تقع النواة بينهما ، مدارات p الثلاث متعامدة . وتمتد علي طول المحاور (z, y, x) أما مدارات f, d فسوف لا نتطرق لها . يحتوي الغلاف الأول (K) علي مدار واحد من نوع S يعرف بـ 1S . ويحتوي الغلاف الثاني (L) علي نوعين من المدارات p, S ويعرفان بـ $2p, 2s$. وهكذا فان كل غلاف يحتوي علي نوع من مدار واحد أكثر من الغلاف الذي قبله فالأغلفة التالية تحتوي علي مدارات من نوع f, d, p, s الخ .

ويوجد في أي غلاف مدار واحد من نوع S وثلاثة مدارات من نوع p (p_x, p_y, p_z) وخمسة مدارات من نوع d وسبعة مدارات من نوع f ، إذا كان الغلاف يحتوي علي هذه الأنواع من المدارات .

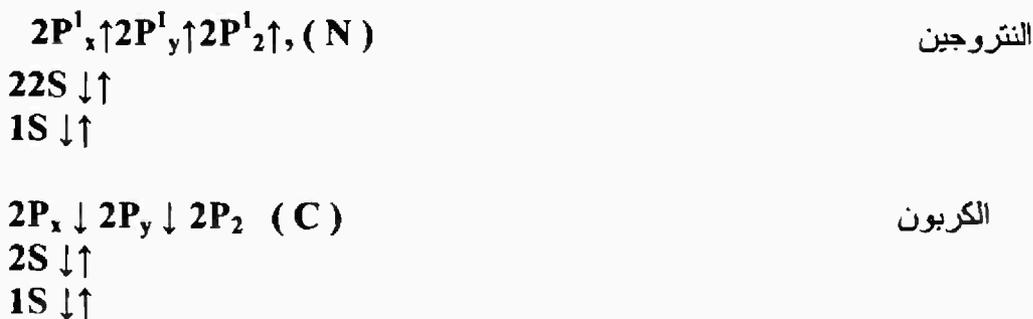
وعند وصفنا توزيع الإلكترونات في الذرة فإننا نضع رقم الغلاف إلي يسار رمز المدار ورقماً فوق رمز المدار يشير إلي عدد الإلكترونات فيه . فذرة الهيدروجين تحتوي علي إلكترون واحد ترتيبها الإلكتروني هو $1S^1$ لاحتمال تواجده في المدار 1S ويبدل الرقم فوق الرمز 1S علي أن المدار 1S يحتوي علي إلكترون واحد . وتحتوي ذرة الهليوم علي إلكترونين ويصبح ترتيبها الإلكتروني $1S^2$ وهكذا نجد أن الذرة التالية الليثيوم التي تحتوي علي ثلاث إلكترونات يكون ترتيبها الإلكتروني $1S^2 2S^1$. وابتداءً هذا الأسلوب يصبح الترتيب الإلكتروني في الذرات كما معين في الجدول التالي :

التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر الثمانية عشر الأولى من الجدول الدوري :

توزيع الإلكترونات	العدد الذري	الرمز	العنصر
$1S^1$	1	H	الهيدروجين
$1S^2$	2	He	الهيليوم
$1S^2 2S^1$	3	Li	الليثيوم
$1S^2 2S^2$	4	Be	البريليوم
$1S^2 2S^2 2P^1$	5	B	البورون
$1S^2 2S^2 2P^2$	6	C	الكربون
$1S^2 2S^2 2P^3$	7	N	النيتروجين
$1S^2 2S^2 2P^4$	8	O	الأكسجين
$1S^2 2S^2 2P^5$	9	F	الفلور
$1S^2 2S^2 2P^6$	10	Ne	النيون
$1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$	11	Na	الصوديوم
$1S^2 2S^2 2P^6$	12	Mg	المغنيسيوم
$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^1$	13	Al	الألمونيوم
$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^2$	14	Si	السليكون
$1S^1 2S^2 2P^6 3S^2 3P^3$	15	P	الفوسفور
$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4$	16	S	الكبريت
$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6$	17	Cl	الكلور
$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6$	18	Ar	الأرگون

وتتل النظريات والتجارب العملية في هذا الصدد أن الإلكترونات في مدارات p الثلاثة لا تزوج بل تتوزع بصورة منفردة إلا إذا توفر عدد الإلكترونات يكفي للزوج في أي مدار منها أو أكثر احدها فارغاً . لذا فإن توزيع الإلكترونات لذرة النتروجين الذي يكتب عادةً $1s^2 2s^2 2p^3$ للسهولة (لاحظ الجدول السابق) يجب أن يكون كما يلي : $1s^2 2s^2 2p^1_x 2p^1_y 2p^1_z$

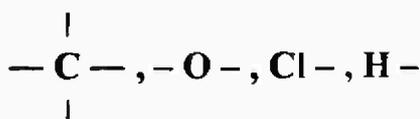
ويمكن توضيح ترتيب الإلكترونات بشكل أدق باستعمال سهم يشير اتجاه بـرم
الإلكترون . فالسهم ↑ تشير إلي وجود إلكترون غير مزدوج والسهمان المتعاكسان ↑ ↓
يشير إلي وجود إلكترونين في نفس المدار متعاكسي البرم .
ولو نظرنا إلي توزيع الإلكترونات في ذرة الكربون مثلاً فيصبح بالشكل التالي :



النظرية التركيبية للمركبات العضوية :-

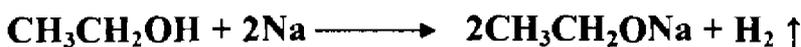
لقد وضع كل من كيكولي (Kekule) وكوبر (Couper) وبرتليروف
(Butlerov) القواعد لأحدي أهم النظريات الأساسية في الكيمياء العضوية : النظرية
التركيبية (Structural theory) معتمدين علي فكرتين هما :

1 - أن العناصر المكونة للمركبات العضوية يمكنها أن ترتبط بعدد ثابت من الروابط
يسمي بالتكافؤ . فالكربون مثلاً ، رباعي التكافؤ : أي أن ذرة الكربون قادرة علي
تكوين أربع روابط . والأوكسجين ثنائي التكافؤ ، فذرة الأوكسجين تستطيع تكوين
رابطتين . أما الهيدروجين والهالوجينات فهي أحادية التكافؤ فنراتها ترتبط برابطة
واحدة :



2- أن أية ذرة الكربون مثلاً يمكن أن ترتبط مع ذرات أخرى من الكربون بواسطة
واحد أو أكثر من روابط التكافؤ . وتظهر أهمية هذه النظرية من خلال المثال المبسط
التالي :

عند النظر إلى أصيغة الجزئية C_2H_6O نجد أننا يمكن كتابة صيغتين بنائيتين لمركبين لهما نفس الصيغة الجزئية إلا أنهما يختلفان في صفاتهما : أحد المركبين يعرف بنثاني مثيل أيثر له درجة غليان منخفضة (24.9°) - غاز في درجة حرارة الغرفة - ، أما المركب الأخر ويسمى بالكحول الإيثيلي وهو سائل درجة غليانه (78°) م . وعند مفاعلة هذين المركبين مع فلز الصوديوم نجد أن الكحول يتفاعل بشدة محرراً غاز الهيدروجين . أما الأثير فلا يتفاعل ز وتوضح لنا الصيغة التركيبية للمركبين هذا الاختلاف بوضوح . فالذرات في الكحول مرتبطة بشكل يختلف كما هو الأثير . ففي الكحول ترتبط احدي ذرات الهيدروجين بالأكسجين لكن في الأثير ترتبط جميع ذرات الهيدروجين بذرتي الكربون . فعند تفاعل الكحول مع الصوديوم تراح ذرة الهيدروجين المرتبطة بالأكسجين من قبل الصوديوم .



المدارات الذرية للعناصر الأساسية في المركبات العضوية :-

سوف نحاول توضيح المدارات الذرية لكل من الهيدروجين والكربون والنتروجين والأكسجين والهالوجينات حيث تعتبر هذه العناصر الأكثر تواجداً في الجزئيات العضوية . وأن كل إلكترون في الذرة يوجد في حيز حول النواة يعرف بالمدار ولا يمكن للمدار أن يستوعب أكثر من إلكترونين كحد أقصى وهناك أنواع مختلفة من المدارات تعرف بـ s, p, d, f : يهمننا في كل المركبات العضوية هما مدارات s, p . ولقد وجد أن المدار s كروي والمدار p أشبه بفصين متماسين علي طول المحور . والمدارات P الثلاث الموجودة في أي من مستويات الطاقة متعامدة فيما بينهما . وعلي الرغم من أن الحسابات تصف لنا الحيز المحدد لكل إلكترون إلا أنها لا تستطيع تحديد موقع الإلكترون بالضبط في أي لحظة لأن الإلكترون يتحرك بسرعة كبيرة جداً (تساوي سرعة الضوء تقريباً) . لذلك فإن المدار غالباً ما يوصف بـ ' السحابة الإلكترونية '

ولنتعرف إلى المدارات الذرية وترتيبها في العناصر الذرية الأساسية في المركبات العضوية .

الهيدروجين (H) :-

للهدروجين عدد ذري واحد وذرة الهيدروجين تحتوي علي إلكترون واحد يمثل الغلاف ذا الطاقة الأقل (K) ويتواجد في المدار $1s$ الكروي . وللسهولة فإن مثل هذا المدار يرسم بشكل دائرة نصف قطرها يمثل احتمال وجود الإلكترون في ذلك الحيز في الفراغ .

الكربون (C) :-

إن التوزيع الإلكتروني للكربون يوضح أن الإلكترونات الأربعة في الغلاف الثاني (الخارجي) موزعة بشكل $2s^2 2p^2$ ولكن بسبب التناظر بين إلكترونين المستوي p فإن كلا منها يحتل مدار p مستقل وبذلك يكون التوزيع الإلكتروني في الغلاف الثاني لذرة الكربون هو $2s^2 2p^1_x 2p^1_y 2p_2$

النيتروجين (N) :-

ان التوزيع الإلكتروني لذرة النيتروجين هو $2s^2 2p^1_x 2p^1_y 2p^1_2$ ويظهر وجود ثلاثة إلكترونات منفردة في مدارات p الثلاث . وبما أن مدارات p الثلاث متعامدة يتوقع من التوزيع الإلكتروني أعلاه أن تكون زوايا الروابط في جزيئة الأمونيا (90°) . ولكن قياسات الزوايا في الواقع تختلف في الجزيئات عن قيمتها هذه لأن المدارات الذرية البسيطة تتغير عند تكوينها للروابط الكيميائية .

الأكسجين (O) :-

وتتبع نفس الطريقة في توزيع الإلكترونات علي مدارات الغلاف الخارجي للأكسجين الذي يحتوي علي ستة إلكترونات ($2s^2 2p^4$) . ان أحد مدارات p يحتوي علي إلكترونين مزدوجا البرم .

الهالوجينات (X) :-

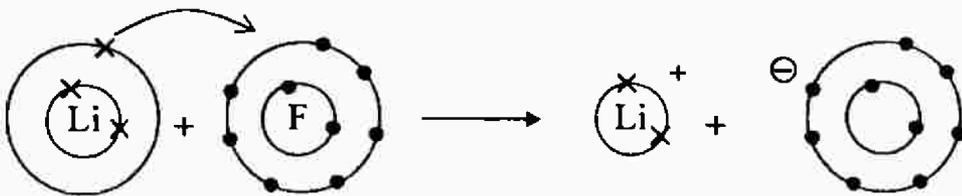
تحتوي الهالوجينات في غلافها الخارجي علي خمسة إلكترونات في مدارات P موزعة بحيث يحتوي مدار p علي مزدوج إلكترونين أما مدار p الثالث فيحتوي علي إلكترون منفرد لذلك فإن الهالوجينات تكون أحادية التكافؤ .

الروابط الكيميائية :-

عند النظر إلي الجدول الدوري نجد أن عناصر المجموعات الأولى والثانية والثالثة بسبب طبيعتها الإلكترونية تميل لفقدان الإلكترونات مكونة أيونات لها الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل وعلي العكس تميل عناصر المجموعات الخامسة والسادسة والسابعة إلي اكتساب الإلكترونات وتكون أيونات سالبة لها الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل . أما العناصر في وسط الجدول الدوري فلا تميل لاكتساب أو فقدان إلكترونات مثل الكربون ولذلك لا يعطي أيونات موجبة أو سالبة . لقد وضعت أولي الأفكار عن طبيعة الترابط الكيميائي من قبل لويس Lewis وكوسال Kossal حيث اقترحا نوعين رئيسيين للروابط الكيميائية هما : (الرابطة الأيونية) و (الرابطة التساهمية) .

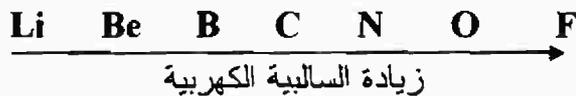
أولاً : الرابطة الأيونية :-

لنأخذ التفاعل التالي بين فلز الليثيوم وعنصر الفلور



ان انتقال إلكترون من ذرة الليثيوم إلي ذرة الفلور يؤدي إلي تكون أيونين متعاكسي الشحنة تربطهما معاً قوة التجاذب . ويمكن علي هذا الأساس تعريف الروابط الأيونية بأنها :

" قوة التجاذب بين شحنتين متعاكستين . ويحدث هذا بسبب اختلاف السالبية الكهربية للذرتين المتحدتين (الليثيوم والفلور في هذا المثال) . والسالبية الكهربية هي قابلية الذرة في الجزئية علي جنب الإلكترونات نحوها . ان السالبية الكهربية تزداد بالذهاب من اليسار إلي اليمين في أي صف أفقي في الجدول الدوري .



وتقل من الأعلى إلي الأسفل في عناصر أية طائفة من طوائف الجدول الدوري

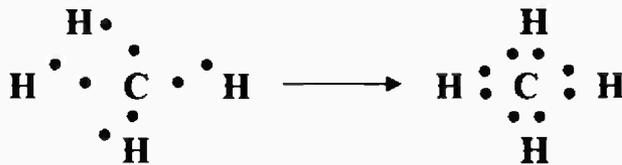


يحاط أيون الفلوريد السالب بعدد من أيونات الليثيوم الموجبة في فلوريد الليثيوم كما يحاط أيون الليثيوم الموجب بعدد من أيونات الفلوريد السالبة . لذلك لا يمكن أن كل أيونين متعاكسين (Li^+ , F^-) ترتبطان مع بعضهما لتكوين جزيئة LiF كما هو موضح أعلاه بصورة مستقلة عن بقية الأيونات . أن هذا الترتيب المنتظم لأيونات المركب معاكسة الشحنة يعطيه الخاصية البلورية .

ثانياً : الروابط التساهمية :-

عند اتحاد ذرتين متشابهتين في السالبية الكهربية فإننا لا نتوقع أن تنتقل إلكترونات احدي الذرتين إلي الأخرى كما في حالة فلوريد الليثيوم . ففي هذه الحالات تصل كلتا الذرتين إلي الترتيب الإلكتروني لغاز نبيل عن طريق مشاركة كل منهما بإلكترون لتكوين الرابطة التساهمية بينهما . تحتوي ذرة الهيدروجين علي إلكترون واحد وعند تكوين جزيء هيدروجين تشارك الذرتان كل بإلكترون في تكوين الرابطة

بينهما بالحصول علي الترتيب الإلكتروني المستقر " وبنفس الطريقة ، يمكننا تصور كيفية تكوين جزيئات CH_4 , HF , F_2



وفي بعض الحالات قد تتكون بين ذرتين تساهمية مضاعفة كما في حالة جزيئة النيتروجين



السالبية الكهربائية وقطبية الرابطة :-

عرفنا السالبية الكهربائية بقابلية الذرة في الجزيئة علي جذب إلكترونات الرابطة نحوها . فإذا بدأنا بالفلور كقاعدة فإن الذرات علي يساره في الجدول الدوري تكون أقل كهروسالبية فيه . لذا فإن هذه الذرات تحتاج إلي طاقة أقل لبلوغ حالة الغاز النبيل عند إعطائها إلكتروناتها . أما العناصر تحت الفلور في نفس طائفته فإنها الأخرى تكون أقل سالبية كهربائية مع زيادة العدد الذري لأن حجم الذرة يصبح أكبر

ويزداد عدد الإلكترونات حول النواة مما يؤدي إلى حجب جذب النواة للإلكترونات .
 فلنواة كل ذرة قدرة معينة علي جذب الإلكترونات لذلك فإن الذرات المرتبطة بروابط
 تساهمية تتفاوت درجة جذبها للإلكترونات . ولمعظم الذرات في الجزيئات العضوية
 (عدا الهيدروجين) سالبية كهربائية أكبر مما للكربون . لذا نتوقع أن يكون زوج
 إلكترونات الرابطة بين ذرة الكربون وأية ذرة (عدا الهيدروجين) لها سالبية كهربائية
 أعلى من الكربون في جزيئة المركب العضوي . ولذلك تزاح الإلكترونات نحو الذرة
 الأعلى سالبية كهربية . ويطلق علي مثل هذه الروابط التساهمية بـ " الرابطة القطبية "
 أما عندما تكون ذرة الكربون مرتبطة مع ذرة كربون أخرى أو مع الهيدروجين فإن كل
 من الذرتين تجذبان زوج إلكترونات الرابطة بنفس القوة تقريباً وتسمى مثل هذه الرابطة
 التساهمية بـ " الرابطة غير القطبية " ويوضح الجدول التالي السالبة الكهربائية لبعض
 العناصر التي لها أهمية كبيرة في بنية المركبات العضوية .

السلبية الكهربائية لبعض العناصر

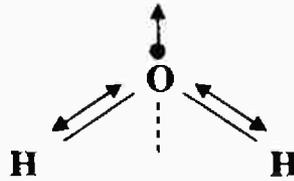
<u>H</u>						
2.1						
<u>Li</u>	<u>Be</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>
1.0	1.5	2.0	2.5	3.1	3.5	4.1
<u>Na</u>	<u>Mg</u>	<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>
1.0	1.2	1.5	1.7	2.1	2.4	2.8
<u>K</u>		<u>Zn</u>				<u>Br</u>
0.9		1.7				2.7
		<u>Cd</u>				<u>I</u>
		1.5				2.2
		<u>Hg</u>				
		1.4				

ثنائيات الأقطاب وعزم ثنائي القطب :-

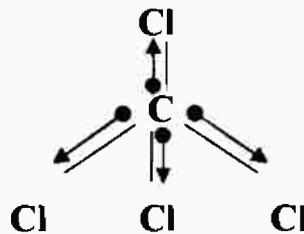
علمنا أن الكثافة الإلكترونية للرابطة التساهمية بين ذرتين مختلفتين في السالبية الكهربائية تزداد نحو الذرة الأعلى منها في سالبيتها الكهربائية مما يولد شحنة جزئية سالبة عليها وشحنة جزئية موجبة على الطرف الآخر للرابطة التساهمية ويشير إلى ذلك بـ δ^+ , δ^- وتسمى مثل هذه الرابطة برابطة ثنائية القطب . ويوضح اتجاه حركة الإلكترونات بسهم يشير رأسه إلى الطرف السالب من الرابطة التساهمية القطبية .



وقد تحتوي الجزيئة العضوية على أكثر من رابطة قطبية واحدة وتكون محصلة عزوم هذه الروابط هي عزم ثنائي القطب للجزيئة ككل ويعبر عنه بوحدات الديباي (Debye) . ففي جزيئات الماء مثلاً تكون الكثافة الإلكترونية أقرب إلى الأكسجين منها إلى الهيدروجين بسبب السالبية الكهربائية الأعلى للأكسجين . وتحتوي جزيئة الماء على رابطتين قطبيتين محصلتهما هي عزم ثنائي القطب للجزيئة .

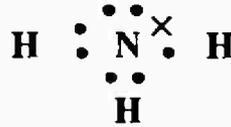


وقد تكون الجزيئة غير القطبية رغم احتوائها على عدد من الروابط القطبية وذلك لأن محصلة عزوم الروابط للجزيئة تساوي صفراً كما هي الحال في رابع كلوريد الكربون :

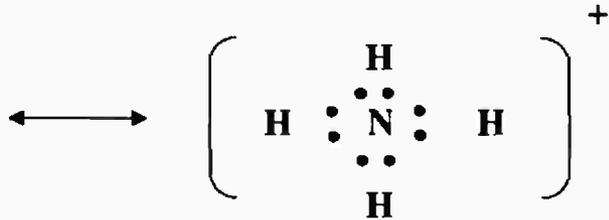


مثال آخر أيون الأمونيوم NH_4^+

لذرة النتروجين خمسة إلكترونات في غلافها الخارجي وبتحاديها مع ثلاث ذرات هيدروجين يتكون الأمونيا .

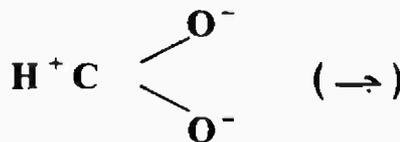
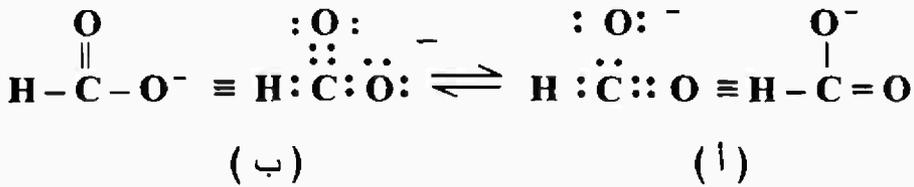


وعندما تشارك جزيئة أمونيا مزدوجها الإلكتروني مع بروتون يتكون أيون الأمونيوم .

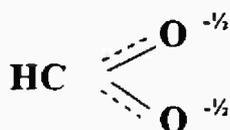


الرزوناتس : Resonance :-

يمكن أن تكتب لكثير من الجزيئات وخاصة العضوية أكثر من صيغة لويس واحدة . فيمكن كتابة أيون الفورمات بصيغتين متكافئتين في التوزيع الإلكتروني (أ ، ب) . وإضافة إلي هاتين الصيغتين يمكن كتابة صيغة ثالثة (ج) ولكنها غير مهمة بالمقارنة مع (أ) و (ب) بسبب انفصال الشحنات الذي يحتاج إلي طاقة عالية .



يطلق علي مثل هذه التراكيب بالتراكيب الرزوناتية أو التراكيب الواهبة لا يمثل أي من هذين التركيبين التركيب الحقيقي لأيون الفورمات . ولذلك يعتبر التركيب الفعلي هجيناً يهب إليه التركيبات (أ) و (ب) . ان التراكيب الرزوناتية لا تمثل تراكيب حقيقية للجزيئات أو الأيونات وإنما هي تراكيب فرضية ليس لها معني فيزيائي . بالإضافة إلي أن الهجين يكون اثبت من أي من التراكيب الواهبة إليه . كيف نكتب إذن الصيغة التركيبية لأيون الفورمات بحيث إنها توضح لنا تركيبه الفعلي ؟ أمامنا احتمالين : أما أن نكتب جميع الصيغ الرزوناتية ونضع سهماً ذا رأسين (↔) كما فعلنا في حالة التركيبين أ ، ب أو أن نكتب صيغة - لا تطابق قاعدة لويس ولكنها محاولة لتمثيل الهجين كما مبين في أدناه .



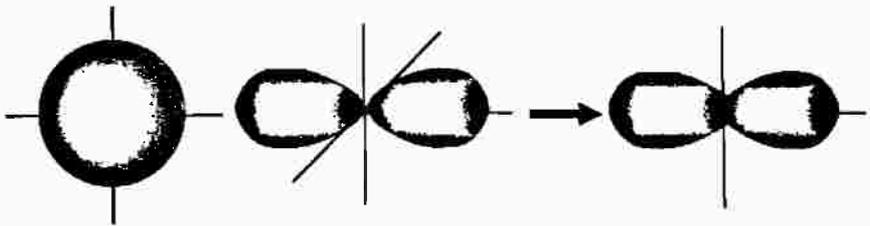
حيث تمثل الرابطة بين الكربون والأكسجين فيها بخط متصل وآخر متقطع للدلالة علي أنها وسط بين الأربطة المزدوجة الصرفة ولأربطة المنفردة الصرفة . وتحمل كل من نرتي الأكسجين فيها نصف الشحنة السالبة الكلية لأيون الفورمات .

تكوين الرابطة التساهمية :-

الرباط التساهمي يحدث عندما يتداخل مدار ذري له إلكترون منفرد من ذرة ما مع مدار ذري له إلكترون منفرد من ذرة أخرى . والتداخل هذا يولد مداراً جديداً يحتوي علي كلا الإلكترونين المشتركين يعرف بـ " مدار جزيئي " . ومثال علي ذلك هو تداخل المدار 1s لكل من نرتي هيدروجين لتكوين جزيئة H₂ . وأن السحابة الإلكترونية حول النواتين قادرة علي ربطهما في مدار جزيئي . وإذا أخذنا مقطع عرضي لهذه السحابة الإلكترونية نجد أن شكل المدار الجزيئي هذا اسطواني مع تخرص في الوسط . ويطلق علي هذه الرابطة الجزيئية " برابطة سيجمما (σ) . نستنتج مما ذكر أن التداخل الملائم لمداري 1s الذرية لذرتي هيدروجين يؤدي إلي تكوين

مدار جزيئي . وإن هذا المدار لا يستوعب لأكثر من إلكترونين متعاكسي البرم ($\uparrow\downarrow$) .

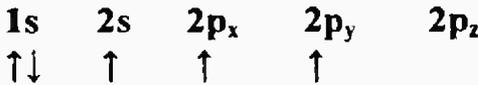
ويمكن أيضاً لنوعين مختلفين من المدارات الذرية أن تتداخلوا معاً لتكوين مدار جزيئي - رابطة سيجما (σ) ففي حالة تكوين فلوريد الهيدروجين (HF) يتداخل مدار $1s$ من ذرة الهيدروجين مع مدار $2p_x$ من ذرة الفلور ويؤدي ذلك إلى تكوين مدار جزيئي - رابطة سيجما بينهما . وهذه الرابطة الناتجة من تداخل مدار s و مدار p تختلف تماماً من حيث الشكل عن الرابطة المتكونة من تداخل مداري $1s$.



أوربيتال جزيئي رابطة σ أوربيتال $2p_x$ للفلور أوربيتال $1s$ للهيدروجين

المدارات المهجنة في الكربون :-

والآن لنطبق مبادئ تكوين الرابطة التساهمية التي ذكرناها في الفقرة السابقة علي تكوين الروابط في مركبات الكربون . لتأخذ الميثان (CH_4) مثلاً علي ذلك ان الكربون يقع في الدورة الثانية من الجدول الدوري . يحتوي الغلاف الأول علي إلكترونين ويحتوي في غلافه الخارجي علي أربع إلكترونات (إلكترونات التكافؤ) موزعة كما يلي :

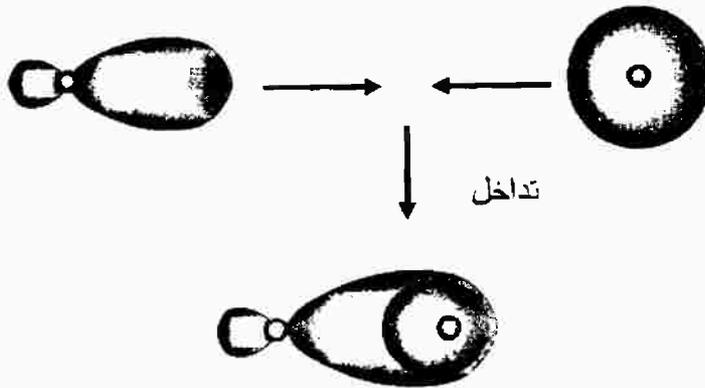


ويظهر من أن إلكتروني المدار الذري $2s$ مزدوجان ولا يستطيعان الاشتراك في تكوين روابط . ويحتوي كل من المدار $2p_x$ و $2p_y$ علي إلكترون واحد مما يدل علي أن الكربون ثنائي التكافؤ في حالته الأساس . إذا كيف يمكن لنظرية المدار الجزيئي أن تفسر لنا تكوين أربع روابط متكافئة في الميثان ؟

ان إبعاد أحد إلكتروني المدار $2s$ إلى المدار $2p_z$ الفارغ يؤدي إلى حصول أربع إلكترونات غير مزدوجة (أربع إلكترونات تكافؤ) إلا أن هذا يفسر تكوين الأربع روابط جزيئية متكافئة في الميثان وذلك لاختلاف هذه المدارات في الشكل والحجم والطاقة . فالرابطة الجزيئية الناتجة من تداخل $2s$ للكربون مع مدار $1s$ للهيدروجين تختلف بالتأكيد من تلك الناتجة عن تداخل مدار $2p$ للكربون مع $1s$ للهيدروجين ويعني هذا سوف تكون في جزيئة الميثان ثلاث روابط جزيئية متكافئة ($p-s$) ورابطة جزيئية مختلفة ($s-s$) .

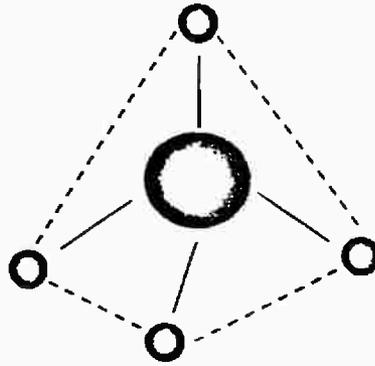
وتقدم لنا نظرية تهجين المدار حلاً لهذه المشكلة : فالمدارات الأربعة تتهجن مولدة أربع مدارات جديدة متكافئة من حيث الشكل والطاقة تسمى مدارات sp^3 المهجنة تعمل فيما بينها زاوية 109.5° وتشير إلى رؤوس هرم رباعي منظم . ولكل مدار sp^3 محور ينصف المدار ماراً بالنواة يحدث عليه تداخل المدار في الغالب .

فعند ترابط الكربون مع ذرة أخرى كثرة الهيدروجين فإن الفصل الكبير للمدار sp^3 يسهل تداخلاً أفضل وبالتالي ينتج رابطة قوية . والشكل التالي يوضح تكوين المدار الجزيئي بين الكربون - الهيدروجين ($C-H$) حيث يمثل احدي روابط سيجما الكربون - الهيدروجين الأربعة في الميثان .



الترتيب الرباعي السطوح للمدارات الجزيئية للكربون :

ان الإلكترونات الأربعة في مدارات الكربون تتناثر مع بعضها لذلك فإن الفصوص الكبيرة لروابط سيجما (σ) في الميثان مثلاً تنتشر في حيز الجزيئية لكي يكون الواحد أبعد ما يمكن من الآخر . والتناثر هذا يحدد شكل الجزيئة . وعند تحديد المحور (أي الخط الرابط بين نواة الكربون ونواة الهيدروجين) لكل من روابط سيجما فإن الزاوية بين أي اثنين من هذه الروابط تكون 109.5° ويمكن توضيح ذلك بالنموذج التالي :-

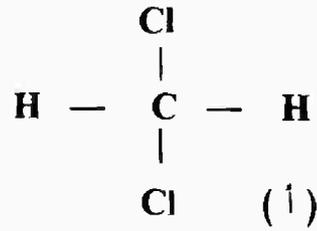
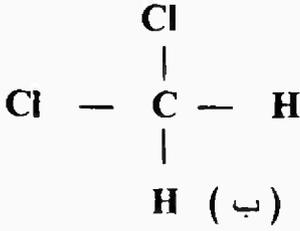


وإذا رسمنا خطأ وهمياً منقطعاً بين ذرات الهيدروجين يحصل شكل هرم رباعي السطوح (تحتل نواة الكربون مركز الهرم وتتجه الروابط الأربعة نحو الزوايا الأربعة للهرم) . لهذا السبب نسمي ذرة الكربون المحتوية على أربعة روابط سيجما بـ ذرة كربون رباعي السطوح . وبصورة أدق نعني : أن الذرات الأربعة المرتبطة بالكربون موزعة في حيز الجزيئية بحيث تعمل زوايا تقدر بـ 109.5° .

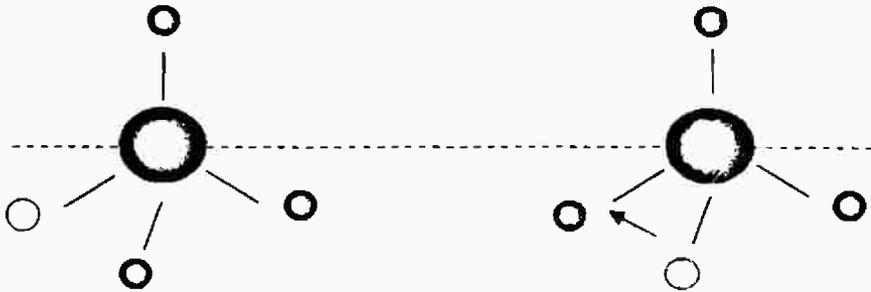
الصيغة التركيبية والمركبات الحقيقية :

من الممكن كتابة أكثر من صيغة مسقط واحد لثنائي كلور وميثان CH_2Cl_2

كما يتضح فيما يلي :



ففي (أ) نجد أن ذرتي الكلور متقابلتين . لكن في (ب) نجدهما متجاورتين ومتقاربتين ان الشكلين المستويين الجزيئية CH_2Cl_2 لا يظهر أن التركيب الحقيقي للذرات في حيز الجزيئية . ففي الترتيب الرباعي السطوح للروابط تكون الزاوية بين الرابطين اللتين تربطان ذرتي الكلور 109.5° وليس 108° أو 90° دائماً فالتركيب المجسم (الهرم الرباعي) يوضح أنه لا يمكن كتابة أكثر من صيغة تركيبية واحدة لـ CH_2Cl_2 كما في الشكل التالي :



الدوران حول محور الرابطة :

لقد ذكرنا سابقاً أن معظم المركبات العضوية تحتوي علي أكثر من ذرة كربون واحدة . وان الكربون في هذه الجزيئات ترتبط مع بعضها بروابط تساهمية تتكون من تداخل مدار sp^3 لذرة كربون مع مدار sp^3 لذرة كربون أخرى (sp^3-sp^3) كما لجزيئة الإيثان . يمكن لإحدى ذرتي الكربون وذرات الهيدروجين الثلاث المرتبطة بها أن تدور بحرية حول محور الرابطة بالنسبة لذرة الكربون الأخرى . ان الدوران حول محور الرابطة لا يؤثر في قوة ($C_2 - C_1$) فإن تداخل مداري sp^3 الذي نتجت عنه

الرابطة سيجما هو نفسه في أي من وضعيات الدوران لأن شكل المدار الجزيئي هذا أسطواني وإن إمكانية الدوران حول الرابطة سيجما (C-C) خاصة مهمة جداً لكل مركبات الكربون .

تصنيف المركبات العضوية :-

تصنف المركبات العضوية إلى ثلاث مجاميع رئيسية :-

1- الأليفاتية :

أ- غير الحلقية : سلسلة الكربون مفتوح .

ب- الحلقية : سلسلة كربون مغلقة . وتشابه المجموعة الأولى (أ) في معظم خواصها .

2- المركبات الأروماتية : هي مركبات حلقية تحتوي علي حلقة بنزين علي الأقل وتدخل أيضاً تحت هذه المجموعة من المركبات ، مركبات أروماتية لابنزينية .

3- الحلقية (غير المتجانسة) : هذه المركبات حلقية الشكل تحتوي في الحلقة ذرات عناصر أخرى بجانب الكربون وفي بعض الحالات قد لا تحتوي الحلقة علي أي ذرة كربون .

ميكانيكية التفاعلات العضوية :-

لقد أجريت دراسات عديدة حول ميكانيكيات التفاعلات الكيميائية العضوية . والميكانيكية خطوط فعلية أو فرضية يتبعها التفاعل الكيميائي . ان المعادلة الكيميائية تبين المواد المتفاعلة والنتيجة للتفاعل ولكنها لا تعطي فكرة عن كيفية حدوث التفاعل . ويحدث كثير من التفاعلات عن طريق نواتج وسطية يمكن أو لا يمكن عزلها . وعندما يتكون ناتج من جراء تصادم المواد المتفاعلة ولا تتكون النواتج النهائية عن طريق نواتج وسطية تعرف مثل هذه التفاعلات بأنها ذات خطوة واحدة . الا ان معظم التفاعلات معقدة حيث يتم خلال عدة خطوات تفاعل .

والميكانيكيات عموماً هي نظريات وضعت لتفسير الحقائق التي يتم الحصول عليها عن طريق التجارب . والدراسات الميكانيكية تتضمن أيضاً طبيعة " الحالة الانتقالية " التي تؤدي إلي تكوين نواتج وسطية ومن ثم إلي النواتج النهائية . ويمكن تفسير المعلومات العملية المستقاة من التجارب بأكثر من ميكانيكية واحدة قد تبدو جميعها مقبولة . وعلى أي حال فإن قبول أية واحدة منها يعتمد على مدى اتفاق النتائج من الناحيتين النظرية والعملية . وتوجد في الوقت الحاضر عدة طرق عملية يمكن من خلالها تشخيص الميكانيكية المقبولة . وتتضمن هذه :

- 1- الحركيات : الدراسات الحركية تهتم بسرعة التفاعلات وتعتبر من أكثر الطرق العامة في تشخيص ميكانيكية التفاعل .
- 2- تشخيص جميع نواتج التفاعل .
- 3- الكشف عن أو فصل النواتج الوسيطة ومن الطرق الخاصة في الكشف عن النواتج الوسيطة تجارب كمش " تصيد النواتج الوسيطة " .
- 4- تأثير تغيير تركيب المواد المتفاعلة على سرعة التفاعل .
- 5- تأثير تغيير المذيب على سرعة التفاعل .
- 6- الأدلة من الكيمياء الفراغية .
- 7- استعمال النظائر . هذه الطرق مفيدة جداً خاصة في تتبع الدور الذي تلعبه ذرة معينة في التفاعل .
- 8- استعمال تجارب العبور .

لنفحص بصورة مفصلة ما يحدث لمركب يحتوي على روابط تساهمية عندما يعاني تفاعلاً كيميائياً :

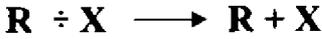
نأخذ التفاعل التالي :-



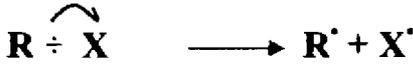
حيث كل من YR , RX جزئية تساهمية . ويتضح من هذا التفاعل أن الرابطة $(R - X)$ قد انكسرت وتكونت محلها الرابطة الجديدة $(Y - R)$. ان ميكانيكية

التفاعل هذه تعتمد علي الطريقة التي يتم فيها انكسار الرابطة . وهناك ثلاثة احتمالات لحدوث الانكسار . ونتيجة للدراسات العديدة فقد ظهر أن الطريقة التي يتم خلالها انكسار الرابطة تعتمد علي طبيعة (R), (X), (Y) وكذلك علي ظروف التجربة :-

أولاً : احتفاظ كل من الذرتين بأحد الكتروني الرابطة التساهمية R₁ :



ولتوضيح هذا النوع من انكسار الرابطة يمكن استعمال سهم مقوس بنصف رأس للدلالة علي انتقال إلكترون واحد (\curvearrowright)



ان هذه الطريقة في انكسار الروابط تؤدي إلي ما يسمى "بالجنر الحر" والانكسار من هذا النوع يسمى "بالإنشطار المتجانس" Homolytic cleavage . والجنور الحرة هي ذرات أو جزيئات تحتوي علي إلكترون منفرد مثل المثل (CH₃•) . ان معظم هذه الجنور تكون متعادلة كهربائياً وتسلك ككواشف باحثة عن الإلكترونات وهي فعلاً جداً . وعندما تكون هذه الجنور الحرة مستقرة فإن استقرارها يرجع الي الرزونانس . أن الجنور الحرة تكون باراً مغناطيسياً أي أنها تمتلك عزوماً مغناطيسية دائمة صغيرة ، وذلك بسبب وجود الإلكترون المنفرد . ويستفاد من هذه الصفة في الكشف عن الجنور الحرة . والجنور ثنائية الإلكترون معروفة أيضاً . وهذه الأنواع من الجنور تحتوي علي زوج من الإلكترونات المنفردة (غير المزدوجة) مثل جنر المثليين (: CH₂) .

وبصورة عامة : ان تفاعلات الجذر الحر تحدث بمساعدة مركبات من شأنها توليد جذور حرة ، أو بواسطة الضوء أو بالحرارة . علاوة علي ذلك فإن التفاعلات التي تتبع ميكانيكية الجذر - الحر تنتشط بوجود مركبات تعرف بقابليتها علي الاتحاد السريع مع الجذور الحرة .

ثانياً : ذرة أو مجموعة (R) تحتفظ بالمزدوج الإلكتروني :

هذه التفاعلات يمكن وصفها بالشكل التالي :



ويعرف مثل هذا التفاعل " بالانتشار غير المتجانس " ويطلق علي Y كاشفاً (باحثاً عن الإلكترونات) أو كاشف كاتنويد حيث يحاول تقبل إلكترونين من R ومشاركتها معه . كذلك فإن الكاشف الباحث عن الإلكترونات يهاجم الجزيئة في النقطة التي تكون فيها الكثافة الإلكترونية في أعلاهما فعندما يثار تفاعل الإحلال لكاشف باحث عن الإلكترونات يعرف التفاعل بتفاعل إزاحة باحث عن الإلكترونات SE (Substitution = S , إحلال = Electrophilic = E = إلكتروفيلي) وعندما تحمل R⁻ شحنة سالبة علي ذرة كربون أي أن يكون له مزدوج إلكتروني غير مشترك ، فإن هذه المجموعة تدعي بـ " كاربانيون " Carbanion . ان المعلومات العملية الكثيرة تؤكد أن الكاربانيون هو رباعي السطوح يحتل زوج الإلكترونات أحد أوربيتالات SP³ الأربعة فيه .

والمتميز بين هذا النوع من انكسار الرابطة يستعمل سهم برأس كامل (↷) للدلالة علي انتقال مزدوج إلكتروني .



ثالثاً : ذرة أو مجموعة R تفقد المزدوج الإلكتروني المشترك :-

ويمكن توضيح ذلك بالمثال الثاني :-



أي أن المزدوج الإلكتروني يبقى مع X يعكس ما يحدث في تفاعلات من النوع .

ثانياً : أن هذا النوع من انكسار الرابطة يعرف أيضاً " بالإنشطار غير المتجانس " ويسمي Y كاشفاً باحثاً عن النوواة أو كاشف " أنيونويد " Anioniod قادراً علي تجهيز المزدوج الإلكتروني .

والكاشف الباحث عن النوواة يهاجم عادة نقطة ذات كثافة منخفضة في الجزيئة . تعرف التفاعلات التي تثار بكاشف باحث عن النوواة بتفاعلات إزاحة باحثة عن النوواة (SN) (Substitution = s = إحلال ، Nucleophilic = باحث عن النوواة) وتسمي المجموعة R^+ أيون كاربونيوم Carboniumion . وأيون الكاربونيوم مثلث مستوي تحصر المدارات الثلاث فيما بينها زاوية 120° . وبسبب الشحنة التي يحملها الكاربونيونات (R^-) وأيونات الكاربونيوم (R^+) تكون عادة فعالة جداً وغير مستقرة . واعتماداً علي طبيعة الكاشف الذي يثير التفاعل وعلي طبيعة المادة المتفاعلة معه . يمكن تمييز ثلاثة أنواع رئيسية من التفاعلات الكيميائية العضوية هي : تفاعلات إضافة وإزاحة وحذف وندرج أدناه بعض الأمثلة المبسطة لكل نوع من أنواع التفاعلات .

أ- تفاعلات الإضافة :-

تتم تفاعلات الإضافة مع المركبات غير المشبعة . فالجزيئات غير المشبعة تكون قادرة علي تقبل إلكترونات (أي ذرات أو مجموعات لها شحنة سالبة _ كما في (Y^-, R^-)) دون أن تؤثر علي أعداد مدارات غلاف التكافؤ أو التوزيع الإلكتروني

الأسئلة

- 1- ما هي الخاصيتين الأساسيتين للمجموعة الفعالة ؟
- 2- ارسم تراكيب لويس للجزيئات التالية : $F_2, H_2S, H_2, HCl, HCCH$ موضعاً الروابط القطبية واتجاه الاستقطاب وذلك بوضع δ^- ، δ^+ علي الذرتين المناسبين .
- 3- اشرح سبب الاختلاف الكبير بين درجة غليان كحول الايثيلي (78°) م وثنائي مثيل الأثير (-24°) م علي الرغم من أن لهما نفس الصيغة الجزيئية C_2H_6O .
- 4- لأي من المركبين في كل من أزواج المركبات التالية أصرة هيدروجينية أقوى :
 أ - H_2O, H_2S ب - HCl, HF ج - HF, H_2O
- 5- ما هو عدد المدارات المهجنة المتكونة من تهجين المدارات الذرية التالية . ثم ارسم الشكل الهندسي لهذه المدارات .
 أ - واحد s وثلاثة p
 ب- واحد s واثنان p
 ج- واحد s وواحد p
- 6- للأكسجين التوزيع الإلكتروني التالي :-

$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	\uparrow	\uparrow

 استنتج زوايا الروابط في HOH مفترضاً أن المدارات الذرية غير مهجنة .
 ان زوايا الروابط الحقيقية في HOH هي 105° وهي مقاربة لزوايا هرم رباعي السطوح المنتظم 109° وضح ذلك .
- 7- عرف المصطلحات التالية :
 أ- المدار الذري
 ب- مزدوج إلكتروني غير مشترك
 ج- مدار هجيني .
- 8- بين تهجين وشكل مدار الذرة التي تحتها خط في كل من المركبات التالية :
 أ - CF_4 ب- H_2S ج- NF_3
 د- BCl_3 هـ- OF_2

9- وضح بصيغ المفاهيم المتوفرة لديك ، كيف تعلق ان المدارات sp^3 شكلاً (ذا أبعاد ثلاثة) و sp^2 مسطحاً و sp خطياً .

10- تحتوي المركبات العضوية التالية علي مجاميع فعالة ، عين كل من المجاميع وأذكر اسم المجموعة .

