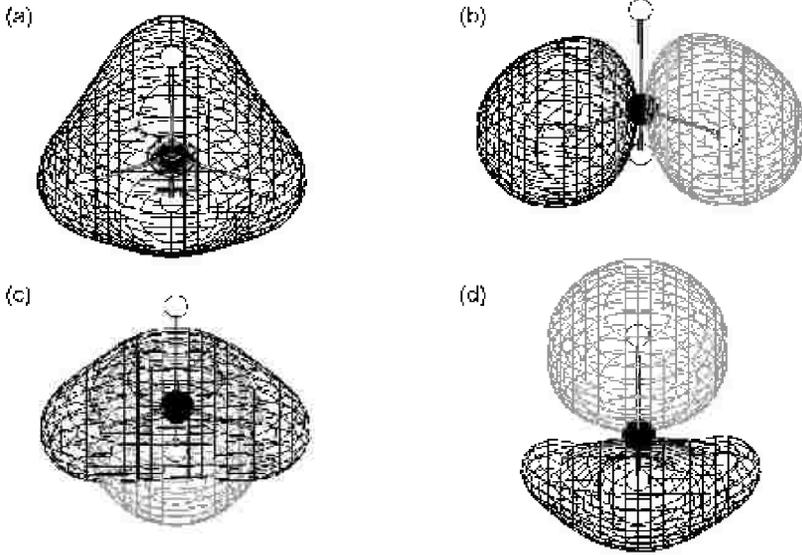


الإلكترونات في جزيئات أكبر Electrons in Larger Molecules

نهج المدار الجزيئي ليس مقصوداً على وصف الربط في الجزيئات ثنائية الذرة، بل يمكن تطبيقه على أي جزيء نهتم بالتفكير فيه. في الجزيئات الأكثر تعقيداً، تستطيع المدارات الذرية على مختلف الذرات المساهمة في كل مدار جزيئي، ويصبح، بسرعة، صعباً رسم مخطط المدار الجزيئي "يدوياً".

لحسن حظنا، تم تطوير كثير من برامج الكمبيوتر لحساب أشكال وطاقات المدارات الجزيئية. كل ما علينا فعله هو تحديد نوع ومكان الذرات، ويعمل البرنامج الباقي. بالنسبة للجزيئات الصغيرة والمتوسطة الحجم، فإن مثل هذه الحسابات يمكن عملها بواسطة الكمبيوترات المكتنية.

يوضح (الشكل رقم 6.1)، المدارات الجزيئية الأربعة المشغولة للميثان (CH_4) محسوبة (وموضحة) بواسطة أحد هذه البرامج. من أشكالها، نستطيع تخمين أي من المدارات الذرية يساهم في بعض هذه المدارات الجزيئية. مثلاً، المدار الجزيئي (a)، هو بوضوح اندماج المدار الذري $2s$ على الكربون والمدارات الذرية الأربعة $1s$ على ذرات الهيدروجين كلها؛ يبدو المدار الجزيئي (b) كاندماج بين موحد من المدارات الذرية $2p$ للكربون مع اثنين فقط من المدارات الذرية $1s$ للهيدروجين. الشيء الملاحظ، أن عدة مدارات ذرية تساهم في كل مدار جزيئي.



الشكل رقم (٦,١). رسم بياني سطحي للمدارات الجزيئية الأربعة المشغولة للميثان. يبدو السطح "محصلة" شفافة؛ لذا نستطيع أن نرى من خلالها نموذج الجزيء والذي يوضح أماكن الذرات والروابط؛ ذرة الكربون باللون الأسود وذرات الهيدروجين بالأبيض. الشبكة السوداء توضح أجزاء موجبة من المدار والبيضاء توضح أجزاء سالبة. المدار الجزيئي الأقل في الطاقة هو (a)؛ المدارات (b)، (c) و (d) كلها منحلة.

تقليل الطاقة Energy minimization

عملياً، وجد أن جزيء الميثان رباعي الوجوه من ناحية الهندسة الفراغية، بزاوية رابطة تساوي 109.5° ، وطول رابطة C - H تساوي 1.089 أنجستروماً؛ لذلك، هذه الهندسة الفراغية يجب أن تكون هي الترتيب الأقل في الطاقة بالنسبة لذرة كربون واحدة وأربع ذرات هيدروجين.

عادة ما تحتوي برامج الكمبيوتر التي تستخدم لحساب المدارات الجزيئية على خيار إيجاد هذا الترتيب الأقل في الطاقة (أو هندسة الاتزان *equilibrium geometry*)

كما تطلق عليها عادة، لجزيء معطى. كل ما على البرنامج عمله هو حساب المدارات الجزيئية لترتيب ذرات معطاه، تحديد الإلكترونات في المدارات الجزيئية وبالتالي إيجاد الطاقة الكلية للجزيء. بعدها تُحرك الذرات ثم تعاد الحسابات حتى إيجاد الترتيب الأقل في الطاقة – تدعى العملية *تقليل الطاقة energy minimization*.

استخدام الكمبيوترات يعتبر جيداً في هذا النوع من الحسابات المتكررة. وقد طورت خطوات ذكية لتمكين البرنامج من إيجاد الطاقة الأقل بطريقة فعالة. لذا؛ حتى لو لم نعرف الهندسة الفراغية للجزيء، كل ما نحتاجه هو عمل تخمين مبدئي معقول ثم سؤال البرنامج لتحديد هندسة الاتزان.

لنعمل مما نعرف مسبقاً *Working from what we already know*

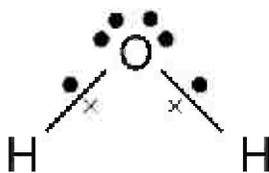
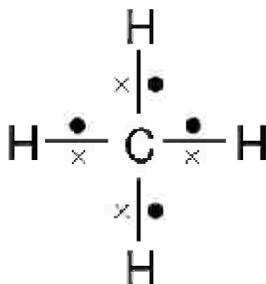
برامج الكمبيوتر هذه متطورة ومقنعة على الرغم من أننا فعلاً نحتاج لوصف الربط بطريقة أبسط نستطيع استخدامها على أساس يومي بدون استعادة لبرامج الكمبيوتر. النقطة الرئيسية التي تساعدنا هنا هي، أنه لمعظم الجزيئات لدينا مسبقاً في كرة جيدة جدا عن شكلها. لذا؛ لا نحتاج للعمل على هندسة الاتزان – كل ما نحتاجه هو إيجاد وصف الربط لجزيء معروف الشكل.

على سبيل المثال، نحن نعلم أن الروابط الأربع حول الكربون المشبع مرتبة على شكل رباعي الوجوه، وأن الإيثين (C_2H_4) مستوي بزواوية رابطة تساوي 120° ، وأن زاوية الرابطة في الماء تساوي 104.5° . ونعلم أيضاً أن للنيتروجين رابطة ثلاثية، وأن هناك رابطة مضاعفة تربط ذرتي الكربون في الإيثين. ما نحتاجه هو طريقة بسيطة جدا لتحديد المدارات الجزيئية لجزيئات مثل هذه والتي نعرف هندستها الفراغية. عندها نستطيع استخدام هذه المدارات الجزيئية للتفكير حول تفاعلات هذه الجزيئات، وهو ما نهدف إليه في نهاية المطاف.

(٦, ١) مركزان، رابطتان الكترونيتان

Two- Centre, Two-Electron Bonds

عندما تعلمنا أولاً حول تكون روابط التكافؤ، فإنه من المألوف أن نستخدم مخططات "النقطة والتقاطع" "dot and cross"، مثل ما هو للميثان والماء والموضح في (الشكل رقم ٦.٢). يوضح مخطط الميثان كيف أن إلكترونات الكربون الأربعة كل منها متزاوج مع إلكترون من الهيدروجين، لإعطاء أربعة أزواج رابطة من الإلكترونات. وكما توحى أسماؤها، يشترك كل زوج برابطة بين الكربون والهيدروجين والتي تمثلها بخط يربط الذرتين. تسمى مثل هذه الرابطة: رابطة مركزين، إلكترونين ($2e - 2e$)، حيث تتضمن ذرتين وإلكترونين. للماء، هناك فقط زوجان رابطان، وبالتالي رابطتان $2e - 2e$. تكون الأربعة إلكترونات المتبقية زوجاً حراً أو زوجاً غير رابط على الأكسجين.

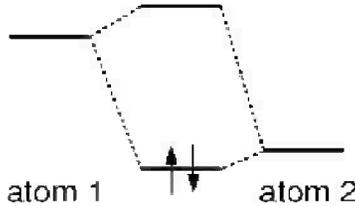


الشكل رقم (٦, ٢). صورتان "نقطة وتقاطع" للربط في الميثان والماء. تمثل النقاط الإلكترونات من الكربون (أو الأكسجين) وتمثل التقاطعات الإلكترونات من الهيدروجين. تشير الخطوط إلى وجود رابطتي مركزين رابطتين؛ يوجد للماء أيضاً زوج إلكترونين حر. الميثان، بالطبع، رباعي الوجوه بدلا من الشكل رقم المنبسط.

مشكلتنا هي كيفية التوفيق بين هذه الصورة البسيطة (ولكن المفيدة) للربط في الميثان مع وصف المدار الجزيئي. الفرق الجوهرى بين النموذجين هو أن صورة المدار الجزيئي لا موضعية *delocalized* بمعنى أن المدارات الجزيئية (وأيضاً الإلكترونات) منتشرة فوق عدة ذرات، بينما تظهر صورتها في (الشكل رقم ٦.٢) أنها موضعية *localized* حيث الإلكترونات متمركزة بين الذرتين مكونة روابط $2c - 2e$ أو على الذرات كأزواج حرة.

في صورة المدار الجزيئي، يتراكب مداران لتكوين مدار جزيئي رابط ومدار جزيئي غير رابط، وإذا كان هناك إلكترونان فقط في المدار الجزيئي، نقول عندها إن هناك رابطة بين الذرتين. هذا التراكم الناتج من مدارين فقط هو أساساً صورة المدار الجزيئي للرابطة $2c - 2e$ كما هو موضح في (الشكل رقم ٦.٣).

لنفترض أننا نحاول تطبيق صورة المدار الجزيئي هذه للروابط $2c - 2e$ على الميثان. لدينا أربعة مدارات تكافؤ على الكربون (واحد $2s$ وثلاثة $2p$)؛ لذا يمكن أن يتراكب كل واحد مع مدارات $1s$ من الهيدروجين. سوف يعطينا هذا أربع روابط $2c - 2e$ كل منها يمكن وصفه بواسطة مخطط المدار الجزيئي، كما هو في (الشكل رقم ٦.٣).



الشكل رقم (٦,٣). يعطي التراكم الناتج عن مدار من الذرة ١ مع مدار من الذرة ٢ مداراً جزيئياً رابطاً ومداراً جزيئياً غير رابط. يعطي إشغال المدار الجزيئي الرابط بالإلكترونين وصف المدار الجزيئي للرابطة $2c - 2e$ بين الذرتين ١ و ٢.

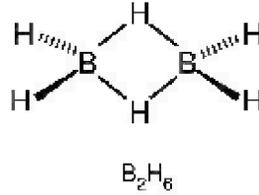
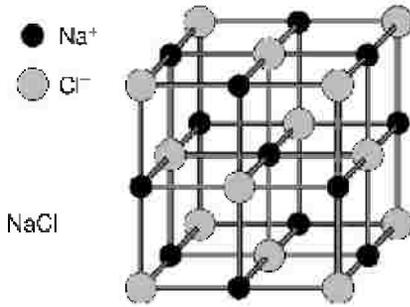
المشكلة في هذا النهج هي أن المدارات الذرية للكربون لا تشير إلى الاتجاهات الصحيحة لعمل تراكب جيد مع المدارات الذرية للهيدروجين. تذكروا أن الشكل الفراغي للجزيء هو رباعي الوجوه، ولكن المدارات الثلاثة $2p$ تشير على طول المحاور x, y, z ؛ المدار $2s$ كروي؛ لذا فهو "لا يشير" أبداً لأي اتجاه معين. إنه من الصعب، مع مثل هذه المجموعة من المدارات، أن نرى كيف نستطيع أن نكون أربع روابط $2c - 2e$ بشكل معقول.

للخروج من هذه المشكلة، نضم المدارات الذرية للكربون في مدارات جديدة تدعى *المدارات الذرية المهجنة* (HAOs) *hybrid atomic orbitals*. هذه المدارات المهجنة مصممة للإشارة إلى الاتجاه المناسب لتتراكب مع المدارات الذرية للهيدروجين. يتراكب كل مدار جزيئي مهجن مع مدار ذري واحد $1s$ من الهيدروجين لتكوين مدار جزيئي رابطة وآخر غير رابطة؛ يحتل إلكترونان المدار الجزيئي الرابطة؛ ولهذا تتكون رابطة $2c - 2e$.

موضوع القسم التالي هو كيفية بناء هذه المدارات الذرية المهجنة، ولكن قبل أن نمضي قدماً لذلك، نحتاج أن نحذر عن كيفية تمثيلنا للجزيئات.

ليست كل الخطوط روابط Not all lines are Bonds

في الشكل رقم ٦.٣، تدل الخطوط التي تربط الذرات بالتأكيد على وجود روابط $2c - 2e$ ، ولكن يجب أن نكون حذرين، عندما نرسم خطوطاً على تركيب كيميائي، لانعني دائماً أن هذا يدل على وجود رابطة $2c - 2e$. لتأخذ، على سبيل المثال، التركيب البنائين الموضحين في (الشكل رقم ٦.٤).



الشكل رقم (٤, ٦). موضح على الشمال جزء من الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم الصلب الأيوني. وموضح على اليمين تركيب ثنائي البورين (B_2H_2) الغازي. في ثنائي البورين، تقع ذرتا الهيدروجين والوسطيتان وذرتا البورون في نفس المستوى، وتقع ذرتا الهيدروجين المرتبطتان بالشرط أعلى هذا المستوى، وتلك المرتبطة بالأوتاد أسفل هذا المستوى. لكلا التركيبين، الخطوط التي تربط الذرات، ليست روابط $2e - 2e$.

كلوريد الصوديوم الصلب هو شبكة بلورية ضخمة تتكون من أيونات Na^+ و Cl^- غالباً ما نرسمها كما في (الشكل رقم ٤, ٦)، بخطوط تربط الذرات معاً؛ على كل حال، لا تمثل هذه الخطوط روابط $2e - 2e$. على الأصح، الخطوط موجودة هناك لتدلنا فقط وتشير إلى العلاقة المكانية (في الفضاء) بين الأيونات. في الحقيقة، كما ناقشنا في الفصل الثالث، إنها القوى الكهربائية (الإلكتروستاتيكية) بين جميع الأيونات (ليس فقط المتجاورة منها) هي المسؤولة عن طاقة الترابط لهذه الشبكة البلورية.

يقدم ثنائي البورين (B_2H_6) مثلاً آخر؛ لهذا الجزيء ١٢ إلكترون تكافؤ، مع ذلك، يوجد في التركيب، (الشكل رقم ٤, ٦)، ثمانية خطوط، وإذا كان كل خط يمثل رابطة $2e - 2e$ ، فهناك أربعة إلكترونات ناقصة. في الحقيقة، كما هو الحال في كلوريد الصوديوم، الخطوط هناك لتساعدنا فقط على فهم الترتيب الفراغي للذرات - ولا تمثل روابط $2e - 2e$.

لذا؛ يجب أن نكون حذرين: ليس كل خط مرسوم على التركيب الكيميائي يمثل رابطة $2e - 2e$. على كل حال، لكثير من المركبات البسيطة، خصوصاً تلك التي تتضمن الكربون وعناصر أخرى من الصف الأول للجدول الدوري، فالغالب أن الخطوط لا تمثل روابط $2e - 2e$. الآن نوجه اهتمامنا إلى وصف الربط في مثل هذه المركبات.

(٦, ٢) المدارات الذرية المهجنة

Hybrid Atomic Orbitals (HAO)

لنتذكر أن ما نحاول عمله هو أن نجد وصف مدار ربط في الميثان والذي يتسق مع وجهة النظر التي تقول إن هناك أربع، روابط $2e - 2e$. المشكلة التي نواجهها هي أن المدارات الذرية للكربون لا "تشير" إلى الاتجاه الصحيح لتتراكب مع المدارات الذرية للهيدروجين؛ سوف تغلب على هذا بواسطة دمج المدارات الذرية للكربون لعمل مدارات ذرية مهجنة، والتي تشير إلى المدارات الذرية للهيدروجين.

تتكون المدارات الذرية المهجنة بواسطة عمل دمج خطي للمدارات الذرية، بالضبط كما نفعل عندما نكون مدارات جزيئية. على كل حال، الاختلاف المهم هو أننا لعمل مدارات ذرية مهجنة ندمج المدارات الذرية على نفس الذرة. وهذا عكس حالة المدارات الجزيئية حيث تتكون بدمج المدارات الذرية على ذرات مختلفة.

يبني كل مدار ذري مهجن بإضافة المدارات الذرية معاً:

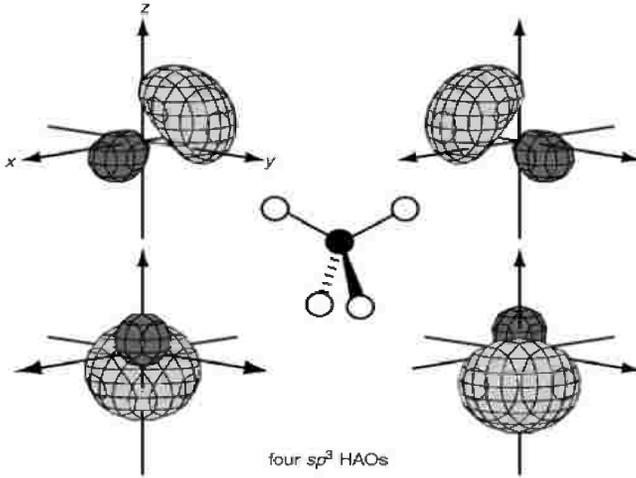
$$HAO = c_1 \times AO_1 + c_2 \times AO_2 + c_3 \times AO_3 + \dots$$

حيث c_1 ، c_2 ... إلخ، هي ببساطة معاملات عديدة تحدد خصائص الاتجاه للمدارات الذرية المهجنة؛ AO_1 هو المدار الذري الأول، وهكذا. كما في حالة المدارات الجزيئية، يعادل عدد المدارات الذرية المهجنة عدد المدارات الذرية المندمجة. لذا؛ مثلاً، إذا دمجتنا المدارين $2s$ مع $2p$ ، سوف نحصل على أربعة مدارات ذرية مهجنة.

تحدد أشكال وطاقات المدارات الذرية المهجنة بواسطة قيم المعاملات c_1 ، c_2 ،... إلخ. بشكل عام ، لن تتمكن من تخمين أين تقع هذه المعاملات. لذا ؛ بدلاً من ذلك ، سننظر إلى بعض الحالات الخاصة التي تتكون فيها مدارات ذرية مهجنة مفيدة لوصف الربط في جزيئات نواجهها بشكل عام.

مدارات sp^3 المهجنة

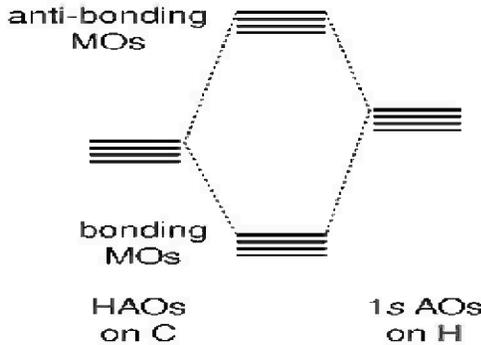
إذا أخذنا المدارات الجزيئية $2s$ والمدارات الثلاثة $2p$ ، نستطيع أن نكون مجموعة من أربعة مدارات تكافؤ ذرية مهجنة ، والتي تشير إلى زوايا الشكل رقم رباعي الوجوه ؛ هذه المدارات الذرية المهجنة الموضحة في (الشكل رقم ٦،٥) ، تدعى مدارات sp^3 المهجنة ؛ يشير الاسم إلى أي من المدارات الذرية استخدمت لبناء المدارات المهجنة.



الشكل رقم (٦،٥). رسم بياني سطحي للمدارات الذرية المهجنة sp^3 الأربعة؛ يشير كل مدار مهجن إلى واحدة من زوايا رباعي الوجوه. أيضا موضح التمثيل التقليدي للكربون رباعي الوجوه للإشارة إلى الاتجاهات التي تشير إليها المدارات الذرية المهجنة.

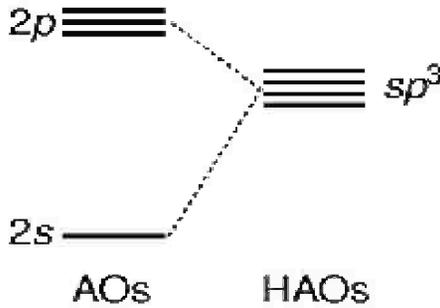
غالباً ما يقال إن المدارات الذرية المهجنة ؛ أكثر اتجاهية " more directional " من المدارات الذرية. نستطيع أن نفهم ماذا يعني هذا بالتفكير حول الخصائص الاتجاهية للمدارات الذرية التي تستخدم لبناء هذه المدارات الذرية المهجنة : لا يشير المدار $2s$ إلى أي اتجاه معين ، وكل مدار $2p$ يشير إلى اتجاهين (مثلاً ، على طول x و $x -$ للمدار $2p_x$). بالمقابل ، كما نرى من (الشكل رقم ٦،٥) ، يشير الفص الرئيسي لكل مدار مهجن إلى اتجاه واحد فقط.

باستخدام هذه المدارات الذرية المهجنة ، فإن وصف الربط في الميثان يأتي مباشرة كما هو موضح في (الشكل رقم ٦،٦). يتراكب كل مدار ذري مهجن sp^3 مع واحد من مدارات الهيدروجين $1s$ ، مكوناً المدار الجزيئي الرابط والمدار الجزيئي غير الرابط ؛ بوضع إلكترونين في كل مدار جزيئي رابط ؛ لهذا يتولد أربع روابط $2e - 2c$ وتستخدم كل إلكترونات التكافؤ الثمانية. سمح لنا استخدام المدارات الذرية المهجنة بتطوير وصف مدار جزيئي بسيط للربط في الميثان والذي يتوافق مع وصف رابطة $2e - 2c$.



الشكل رقم (٦،٦). مخطط المدار الجزيئي للميثان. موضح على الشمال المدارات الذرية المهجنة المتكافئة الأربعة sp^3 على الكربون، وعلى اليمين المدارات الأربعة $1s$ على الهيدروجين. يتراكب واحد من المدارات الذرية المهجنة مع مدار واحد على الهيدروجين ليعطي مداراً جزيئياً رابطاً ومداراً جزيئياً غير رابط؛ يشغل المدار الجزيئي الرابط إلكترونين ليعطيا رابطة $2e - 2c$. تتراكب بقية المدارات الذرية المهجنة، واحد-فوق-واحد، مع مدارات الهيدروجين الأخرى؛ من المهم أن نفهم أن كل مدار ذري مهجن يتراكب فقط مع مدار هيدروجين واحد.

مثلما أن طاقات المدارات الجزيئية مختلفة عن تلك المدارات الذرية التي تكونت منها، فإن طاقات المدارات الذرية المهجنة مختلفة عن المدارات الذرية التي كونتها. تقع طاقة المدارات الذرية المهجنة المتكافئة الأربعة sp^3 بين تلك التي لـ $2s$ و $2p$ ولكن أقرب إلى $2p$ من $2s$ ، كما هو موضح في (الشكل رقم ٦,٧).

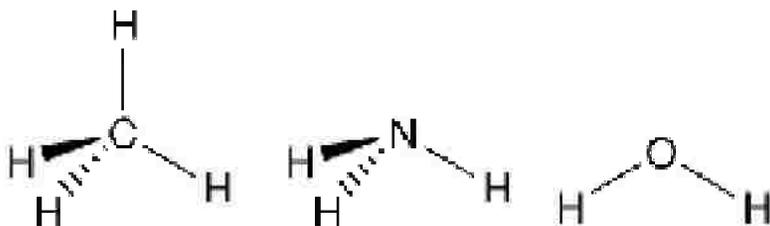


الشكل رقم (٦,٧). توضيح للطاقات النسبية للمدارات الذرية المهجنة sp^3 والمدارات الذرية التي تكونت منها. لاحظوا أن المدارات الثلاثة $2p$ منحلّة، ولكنها تبدو منفصلة قليلاً على هذا المخطط؛ ونفس الشيء صحيح بالنسبة للمدارات الذرية المهجنة الأربعة sp^3 .

النشادر والماء Ammonia and water

يمكن أيضاً استخدام المدارات المهجنة sp^3 لإعطاء وصفاً تقريبياً للربط في النشادر (NH_3) و الماء (H_2O). الوصف الأمثل للنشادر أنها هرم ثلاثي *trigonal pyramidal*، وهو الشكل الذي يمكن أن نتخيله على أنه مشتق من رباعي الوجوه للميثان، ببساطة، بواسطة "إزالة" واحد من الهيدروجين، كما هو موضح في (الشكل رقم ٦,٨). هذا يعطينا فكرة عن كيفية وصف الربط في النشادر: نكون أربعة مدارات مهجنة sp^3 على النيتروجين وندع ثلاثة من هذه المدارات تتراكب مع المدارات الذرية $1s$

للهدروجين لتكوين ثلاث روابط $2e - 2c$. للنشادر ثمانية إلكترونات تكافؤ؛ لذا نفسر الزوج الأخير غير المستخدم للروابط N-H للمدارات المهجنة sp^3 الأربعة، ونصنفه على أنه زوج إلكتروني حر.



الشكل رقم (٦,٨). يمكن اعتبار التراكيب البنائية للنشادر والماء على أنها مبنية على الشكل رقم رباعي الأوجه للميثان، ولكن بإزالة رابطة ورابطتين مع الهيدروجين، على التوالي.

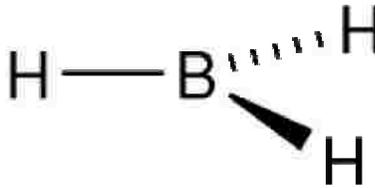
هناك بالطبع مشكلة مع هذا الوصف، وهي أن زاوية الرابطة H-N-H في النشادر هي 106.7° ، ليست مثل زاوية رباعي الوجوه بين المدارات المهجنة sp^3 109.5° . الفرق قليل؛ لذا فإن وصفنا ليس بعيداً كثيراً عن الحقيقة وسوف نرى لاحقاً كيف ننقح النموذج لإنتاج زاوية الرابطة الصحيحة.

يمكن استخدام نفس النهج للماء؛ نتخيل تركيبه كما لو كان مشتقاً من الميثان بعد إزالة اثنتين من ذرات الهيدروجين. كما في السابق، كونا أربعة مدارات مهجنة sp^3 على الأكسجين، وتراكب اثنان منهما مع الهيدروجين لتكوين رابطتي $2e - 2c$. تعزى الإلكترونات الأربعة المتبقية إلى المدارين الهجينين الآخرين sp^3 ، مكونة زوجين إلكترونين حرين. مرة أخرى، لا تتطابق زاوية الربط المقاسة عملياً، وهي 104.5° ، تماماً مع الزاوية الموجودة بين المدارات المهجنة sp^3 ، ولكنها قريبة جداً.

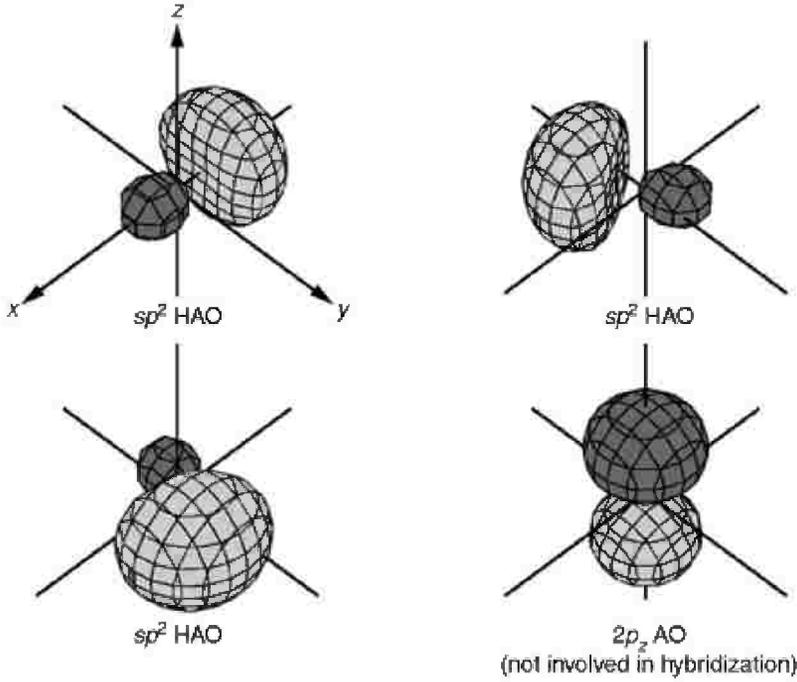
هذه المدارات المهجنة sp^3 ، ليست مفيدة فقط في وصف الربط في الميثان ، ولكن تعطينا أيضا بداية لوصف الربط في جزيئات أخرى. في هذه الجزيئات ، لا نستخدم المدارات المهجنة فقط لتكوين روابط ، ولكن نستخدمها أيضاً لاستقبال أزواج إلكترونية. سوف نعود الآن لكيفية تكوين المدارات المهجنة الأخرى التي تشير إلى زوايا مختلفة لرباعي الوجوه للمدارات المهجنة sp^3 .

أنواع أخرى من المدارات الذرية المهجنة **Other kinds of hybrid atomic orbitals**

للجزيء BH_3 شكل مستوٍ ثلاثي الزوايا trigonal planar ، حيث تقع ذرات الهيدروجين الثلاث في مستوى واحد وفي زوايا مثلث متساوي الساقين ، وذرة البورون في مركزه ، الشكل رقم (٦,٩). بوضوح ، فإن المدارات المهجنة sp^3 لن تكون مفيدة في وصف الربط في هذا الجزيء - في الواقع ، ما نريده هي المدارات المتكافئة المهجنة الثلاثة sp^2 والمتكونة من المدار $2s$ و مدارين من المدارات الذرية $2p$. هذه المدارات المهجنة مصورة في (الشكل رقم ٦,١٠) إلى جانب المدارين المتبقيين $2p_z$ والتي لا تشترك في تكوين المدارات المهجنة (خيار أن المدار المتبقي يشير على طول المحور z هو خيار اعتباطي).

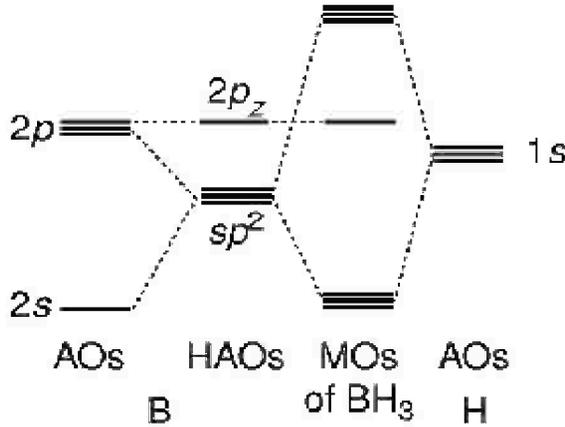


الشكل رقم (٦,٩). BH_3 هو جزيء مستوٍ ثلاثي الزوايا؛ تقع جميع الذرات في مستوى واحد ، والهيدروجين على زوايا المثلث متساوي الساقين.



الشكل رقم (٦،١٠). رسومات بيانية سطحية للمدارات المهجنة المتكافئة الثلاثة sp^2 المتكونة من المدارات الذرية $2s$ ، $2p_x$ و $2p_y$ ؛ موضع أيضا المدار الذري $2p_z$ والذي لا يشارك في التهجين. تشير المدارات المهجنة الثلاثة من واحد للآخر بزوايا قدرها 120° ، وكلها تقع في المستوى xy .

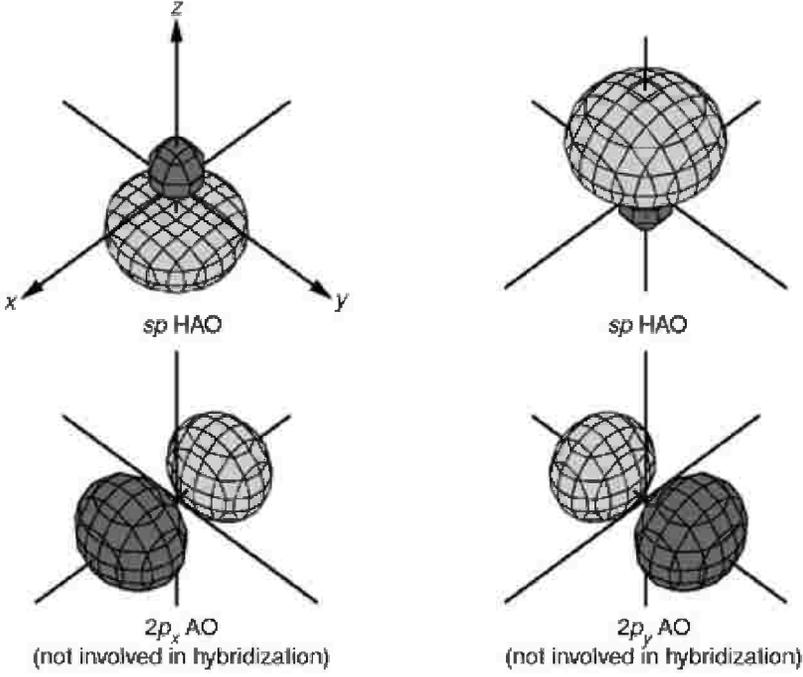
يتراكب كل مدار مهجن sp^2 مع المدار الذري للهيدروجين $1s$ لتكوين مدار جزيئي رابط وآخر غير رابط؛ يعزى الزوج الإلكتروني لكل مدار جزيئي رابط، مكوناً ثلاث روابط $2e - 2c$ ، BH_3 ، له ستة إلكترونات تكافؤ؛ لذا فهي كافية فقط لهذه الروابط الثلاث $2e - 2c$. المدار المتبقي $2p_z$ ، والواقع خارج المستوى، ليس مشغولاً، ولكننا سنرى لاحقاً أن هذا المدار يلعب دوراً مهماً في التفاعلات الكيميائية لـ BH_3 . المخطط الكامل للمدار الجزيئي موضح في (الشكل رقم ٦،١١).



الشكل رقم (٦،١١). مخطط الجزيء BH₃؛ يشاهد على اليسار المدارات الذرية للبورون مندمجة لتعطي ثلاثة مدارات مهجنة sp^2 ، بينما المدار $2p_z$ غير مهجن. تتراكب المدارات الذرية المهجنة واحد - فوق - الآخر مع مدارات الهيدروجين الذرية الثلاثة $1s$ الموضحة على اليمين. يوجد للجزيء ستة إلكترونات تكافؤ تحمل المدارات الجزيئية الرابطة الثلاثة؛ المدار $2p_x$ فارغ.

نستطيع أيضاً تكوين مدارات مهجنة من المدار $2s$ مع مدار واحد فقط من $2p$ (اختير المدار $2p_z$ عشوائياً) ليعطي مدارين مهجنين متكافئين sp ؛ هذا مصور في (الشكل رقم ٦،١٢) بالإضافة إلى المدارين $2p$ غير المهجنين. تشير المدارات sp المهجنة من واحد للآخر بزواوية قدرها 180° .

يبرز الآن نمط: الزواوية بين المدارات المهجنة sp^3 هي 109.5° ، وبين المدارات المهجنة sp^2 180° . كلما زادت نسبة خصائص المدار s في المدارات الذرية المهجنة زادت الزاوية بينها. بعبارة أخرى، كلما زادت نسبة خصائص المدار p في المدارات الذرية المهجنة نقصت الزاوية بينها. لذا؛ نستطيع بتغيير نسبة المدار s إلى p في المدارات الذرية المهجنة تغيير الزاوية بينها.



الشكل رقم (١٢، ٦). رسوم بيانية سطحية للمدارين الهجينين sp المتكونين من تراكب المدارين الذريين $2s$ و $2p_z$ ؛ موضح أيضا المداران الذريان $2p_x$ و $2p_y$ اللذان لا يشاركان في التهجين. يشير المداران الهجينان بزاوية 180° الواحد للآخر، ويشير المداران غير المهجينين $2p$ باتجاهين عموديين على المدارين الهجينين.

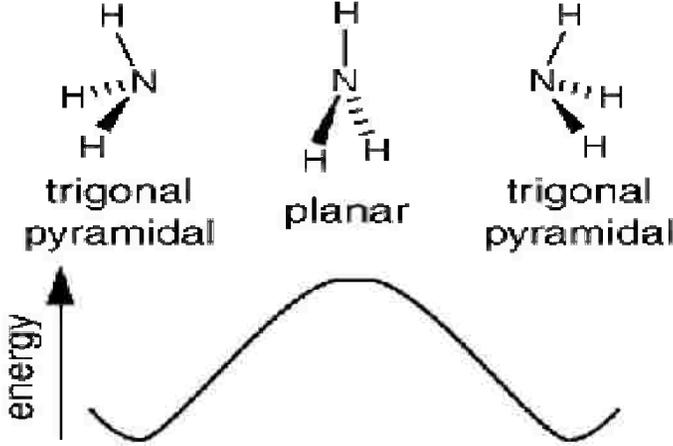
عندما دمجنا المدار $2s$ مع المدارات الذرية الثلاثة $2p$ ، وصفنا المدارات المهجنة الناتجة sp^3 ، بأنها متكافئة *equivalent*؛ مما يعني أن كلا منها له نفس خصائص s و p ؛ وهذا سبب أن الزاوية بينها كلها متساوية. على كل حال، إذا زدنا خصائص s في واحد من المدارات المهجنة، وبالتناسب أنقصنا خصائص s في المدار الآخر، فإننا نتوقع انخفاض قيمة الزاوية بين المدارات التي لها خصائص s أقل (وبالتالي زيادة خصائص p). بقي هناك أربعة مدارات ذرية مهجنة، لكنها لم تعد متكافئة.

مجموعة المدارات الذرية المهجنة غير المتكافئة هي فقط ما نريد لوصف الربط في النشادر. تستخدم المدارات المهجنة الثلاثة التي لها خصائص p أكثر لعمل الروابط مع الهيدروجينات، ويستقبل الهجين الرابع (الذي له خصائص s أكثر) الزوج الإلكتروني الحر. بالمثل، لوصف الربط في الماء، نريد خصائص p في المدارين المهجنين حتى تصل الزاوية بينهما إلى القيمة المطلوبة وهي 104.5° ثم نستخدم هذه المدارات لعمل روابط $2e - 2c$. يستخدم المداران الهجينان المتبقيان (الليذان لهما خصائص s أكثر) لاستقبال الزوج الحر.

الفكرة القائلة بأن نسبة خصائص المدارات الذرية s و p في المدارات الذرية المهجنة يمكن أن تختلف من أجل أن حساب الفرق في زوايا الروابط موضحة بشكل جميل في انقلاب النشادر.

انقلاب النشادر Inversion of ammonia

بالرغم من أن هندسة الاتزان في النشادر هي هرم ثلاثي، يتضح أن هذا الجزيء يخضع باستمرار لعملية تدعى انقلاباً *inversion* حيث تُسحب "من الداخل للخارج" "inside out" مثل ما يحدث للمظلة في يوم ريح، (الشكل رقم ٦،١٣). يبدأ الجزيء من شكله الهندسي ذي الطاقة الأقل (هرم ثلاثي) وبعدها تبدأ زاوية رابطة N-H بالانفراج حتى يصبح الجزيء مستويًا. إحدى الطرق لوصف ما يحدث هي القول بأن ذرات الهيدروجين الثلاث تحركت من مستوى تحت النيتروجين إلى مستوى يحتوي على النيتروجين. بعدها تتواصل العملية وتتحرك ذرات الهيدروجين إلى مستوى فوق النيتروجين، حيث تعود زوايا الروابط إلى قيم اتزانها. نستعيد الشكل رقم الهندسي الأصلي، ولكن ذرات الهيدروجين تكون على الجانب الآخر من الجزيء بالمقارنة مع ما كانت عليه.



الشكل رقم (١٣، ٦). يمارس النشادر عملية انقلاب حيث تحدث عملية سحب " من الداخل للخارج " ثم من الشكل الهندسي الهرم الثلاثي إلى الشكل المستوي ثم إلى الشكل الهرم الثلاثي مرة أخرى، وهو صورة مرآة للشكل الأصلي. تكون الطاقة في حالتها القصوى في الشكل رقم المستوي، وتساوي ٢٤ كيلو جولاً / مول فوق الطاقة في حالة هندسة الاتزان.

وصفنا سابقاً الربط في النشادر بأنه قائم على أساس تهجين sp^3 ، ولكن بوجود زوج إلكتروني حر يشغل مدار هجين له خصائص s أكثر. يمكن وصف الشكل المستوي للنشادر بشكل أفضل بأن له تهجين sp^2 على النيتروجين. تتراكب المدارات المهجنة الثلاثة مع مدارات $1s$ للهيدروجين ، وتعزى الإلكترونات الكلية الستة إلى المدارات الجزيئية الناتجة و الزوج الإلكتروني الحر المتبقي إلى المدار الذري خارج المستوى $2p_z$.

لذا ؛ فكلما سار الانقلاب كان لدينا تقدم مهم للربط. للبدء بزواج إلكتروني حر في مدار ذري هجين من نوع sp^3 له خصائص s أكثر ؛ كلما تقدم الانقلاب فإن خصائص p لهذه المدارات الذرية المهجنة تزداد حتى تصل إلى ١٠٠ ٪ في حالة الشكل الهندسي المستوي. في نفس الوقت ، تتناقص خصائص p للمدارات الذرية المهجنة المشاركة في الربط مع الهيدروجين كلما انتقلت من تهجين sp^3 إلى sp^2 . بعدها ، وعند استعادة الشكل

الهندسي الهرم الثلاثي في الجهة الأخرى، تزداد خصائص s مدار الزوج الإلكتروني الحر وتتناقص لتلك المدارات الذرية المهجنة المشاركة في الربط.

أيونات رباعي الوجوه Tetrahedral ions

الجسيمن الأيونيان BH_4^- و NH_4^+ كلاهما رباعي الوجوه ولكل ثمانية إلكترونات تكافؤ. في حالة NH_4^+ ، هناك خمسة إلكترونات من النيتروجين وأربعة من أربعة هيدروجينات و $1-$ للشحنة الموجبة، مما يعطي محصلة ثمانية إلكترونات. في حالة BH_4^- ، هناك ثلاثة إلكترونات من البورون وأربعة إلكترونات من أربعة هيدروجينات و $1+$ للشحنة السالبة، مما يعطي محصلة ثمانية إلكترونات.

لوصف الربط في كلا الأيونين، تشكل أربعة مدارات مهجنة sp^3 متكافئة على الذرة المركزية ونسمح لها بالتراكب (واحد فوق الآخر) مع المدارات الذرية للهيدروجين $1s$ الأربعة. وضع إلكترونين في كل مدار جزيئي رابط، يستهلك جميع الإلكترونات الثمانية لتكوين أربع روابط $2e-2e$.

ربما نسأل على أي ذرة توجد الشحنة: من صورة المدار الجزيئي، من الواضح أن الشحنة لا يمكن أن تكون مرتبطة مع أي ذرة واحدة، ولكنها تشارك حول كل الروابط. هذه نقطة مهمة سنعود إليها عند الأخذ في الاعتبار تفاعلات هذين الجسيمين.

(٦، ٣) استخدام المدارات الذرية المهجنة لوصف الجزيئات ثنائية الذرة

Using Hybrid Atomic Orbitals to Describe Diatomic

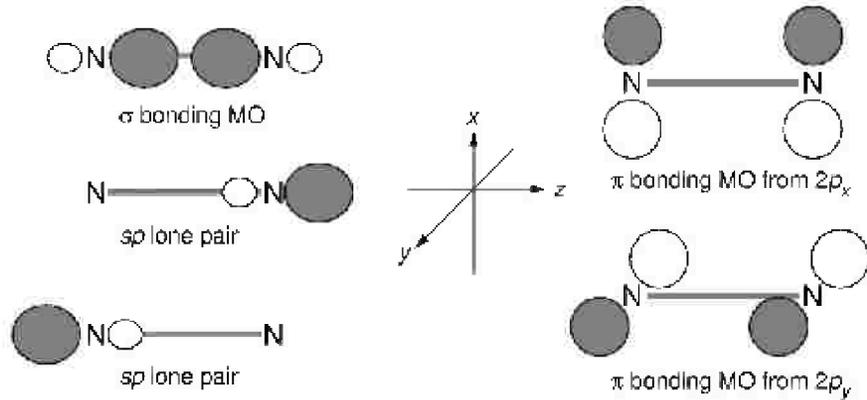
يمكن استخدام المدارات الذرية المهجنة لوصف الربط في الجزيئات ثنائية الذرة، وفي بعض الأحيان ينتج عن ذلك وصف أكثر ملاءمة من المعالجة الكاملة للمدار الجزيئي التي شرحناها في الفصل الخامس. سوف نصف مثلاً واحداً فقط: N_2 .

سوف نبدأ بافتراض أن تهجين النيتروجين هو sp ، وأن المدارات المهجنة تشير على طول اتجاه المحور بين النووي (z). يتراكب المداران الذريان المهجنان sp ، اللذان يشيران لبعضهما بعضا ، ليكونا المدارين الجزيئيين σ الرابطة وغير الرابطة ؛ نضع إلكترونين في المدار الجزيئي الرابطة. ويُشغل المداران الذريان المهجنان الآخران ، واللذان يشيران بعيدا عن الرابطة ، بالزوج الإلكتروني الحر.

هناك مجموعتان من مدارات p خارج المستوى ؛ يتراكب المداران $2p_x$ ليكونا المدار الجزيئي الرابطة π والمدار الجزيئي غير الرابطة المقابل ؛ يتراكب المداران الذريان $2p_y$ بنفس الطريقة. يوضع الإلكترونان في كل مدار جزيئي رابطة π باستخدام جميع إلكترونات التكافؤ العشرة.

وصفنا للربط في N_2 هو أن هناك رابطة σ ورابطتي π بين ذرتي النيتروجين ؛ بالإضافة إلى أن كل ذرة لديها زوج إلكتروني حر ، والذي يوجه بعيدا عن المحور بين النووي. ملخص الصورة في (الشكل رقم ٦.١٤).

في الحقيقة ، هذه الصورة ليست متباينة كثيرا لوصف المدار الجزيئي للربط في النيتروجين المعطاة في صفحة ١٤٧ (انظروا مخطط المدار الجزيئي (للكل رقم ٥.١٨ (b)). في صورة المدار الجزيئي ، يتسبب مزج $s-p$ في جعل المدار الجزيئي $1\sigma_u$ غير رابطة أقل ؛ يتضح أن إشغال هذه المدارات يسهم قليلا في محصلة الربط ، لذا يمكن وصفها بأنها تقريبا غير رابطة ؛ إن إشغال المدار الجزيئي $1\sigma_g$ (إلكترونان) والمدارين الجزيئيين $2\pi_u$ (أربعة إلكترونات) هو المسئول عن غالبية الربط في النيتروجين ؛ بعبارة أخرى ، هناك رابطة σ ورابطتا π ، بالضبط كما في الوصف المعطى في (الشكل رقم ٦.١٤).



الشكل رقم (٦, ١٤). رسومات توضح وصف الرابطة في N_2 باستخدام تهجين sp . يتراكم مداران هجينان لتكوين مدار جزيئي رابطة، ويصبح المداران الهجينان المتبقيان زوجاً إلكترونياً حرّاً. يتكون المدار الجزيئي الرابطة π من تراكب المدارين الذريين $2p_x$ ، وبالمثل، يتكون مدار جزيئي رابطة π آخر من تراكب المدارين الذريين $2p_y$. وصف N_2 ، بهذه المصطلحات، هو أن هناك رابطة σ ورابطتي π وزوجين إلكترونين حريين. لاحظوا أنه لتراكم σ للمدارين الهجينين sp فإن فصي المدارين الذريين الهجينين موضحان بإشارات سوف تؤدي إلى مدار جزيئي رابطة؛ لا تنسوا لذلك، أن مداراً جزيئياً غير رابطة سيكون. ينطبق هذا على تراكب π الذي يعطي مداراً جزيئياً رابطةً وغير رابطة.

(٦, ٤) جزيئات عضوية بسيطة

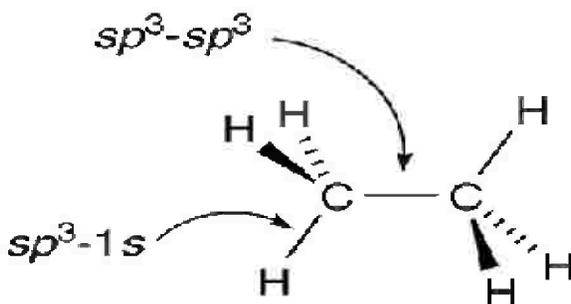
Simple Organic Molecules

المدارات الذرية المهجنة هي طريقة ملائمة لوصف الرابطة في الجزيئات العضوية البسيطة؛ لذا سنستخدم هذا النهج، في كثير من الأحيان، في الفصول التالية. عموماً، واضح من التركيب أي نوع من التهجين يجب أن نستخدم للكربون معين: إذا كان التناسق رباعي الوجوه فإننا نحتاج تهجين sp^3 ، إذا كان الكربون به رابطة مضاعفة فإننا نحتاج تهجين sp^2 وإذا كان به رابطة ثلاثية فإننا نحتاج تهجين sp . لذرات أخرى، مثل

النيتروجين والأكسجين، فإن الاختيار، في بعض الأحيان، أقل وضوحاً، وسوف نناقش ذلك لاحقاً في هذا القسم. أولاً، على كل حال، سوف ننظر لوصف الربط في ثلاثة هيدروكربونات بسيطة.

الإيثان، الإيثين والإيثان *Ethane, ethene and ethyne*

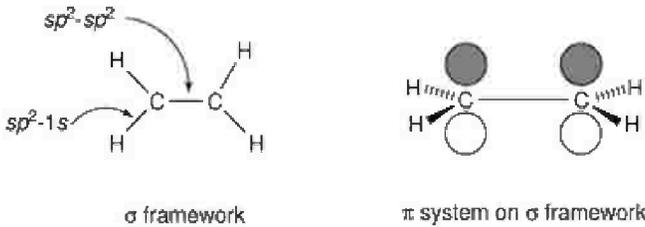
في الإيثان، C_2H_6 ، ذرتا الكربون رباعيتا الوجوه، ولذلك من الواضح أننا يجب أن نستخدم تهجين sp^3 لوصف الربط. من المدارات المهجنة الأربعة على كل ذرة كربون، يتراكب واحد مع مدار مهجن على ذرة الكربون الأخرى، وتتراكب الثلاثة الباقية مع مدارات الهيدروجين $1s$. كل تراكب هو فقط بين مدارين، وينتج عن ذلك مدار جزيئي رابط σ ومدار جزيئي غير رابط σ . نضع إلكترونين في كل مدار جزيئي رابط؛ لذا تتكون رابطة $2c - 2e$ ؛ ملخص الصورة الكاملة موجود في (الشكل رقم ٦،١٥). هناك ١٤ إلكترون تكافؤ في الإيثان (أربعة من كل ذرة كربون وستة من الهيدروجينات)، وهذه تملأ جميع المدارات الجزيئية الرابطة σ .



الشكل رقم (٦،١٥). تركيب تخطيطي للإيثان، حيث يمثل كل خط رابطة $2c - 2e$. يمكن وصف كل رابطة بأنها نتيجة تراكب إما بين المدارين المهجنين sp^3 (لرابطة C-C) وإما بين المدار المهجن sp^3 و المدار الذري $1s$ على الهيدروجين (لرابط C-H).

الإيثين، C_2H_4 ، منبسط بزواوية 120° للروابط $H-C-H$ و $H-C-C$ ؛ ولذا فإن اختيار التهجين sp^2 للكربون واضحاً. ينقسم الربط في هذا الجزيء إلى قسمين: الأول، إطار سيجما σ framework، والذي يشارك في تهجين sp^2 والمدارات الذرية $1s$. والثاني، الربط π بين ذرتي الكربون. إطار σ يشبه كثيراً ما هو للإيثان باستثناء شيء واحد هو أن المساهمة في التهجين تأتي من sp^2 بدلاً من sp^3 . للرابطة $C-C$ ، يتراكب هجينان sp^2 ليكونا مداراً جزيئياً رابطاً وآخر غير رابط σ ؛ للروابط $C-H$ ، يكون التراكب بين المدار الهجين sp^2 ومدار الهيدروجين $1s$. بملاً جميع المدارات الجزيئية الرابطة σ تكون المحصلة عشرة إلكترونات.

يشير المداران الذريان للكربون $2p_z$ ، واللذان لا يشاركان في التهجين، إلى خارج مستوى الجزيء (انظروا الشكل رقم ٦،١٠). يتراكب هذان المداران ليعطيا المدار الجزيئي الرابط وغير الرابط π . بوضع إلكترونين في المدار الجزيئي الرابط، مع تلك التي في الإطار σ ، يكون العدد الكلي في الإيثان هو ١٢ إلكترون تكافؤ (أربعة من كل ذرة كربون وأربعة من ذرات الهيدروجين الأربع). يلخص (الشكل رقم ٦،١٦) صورة الربط التي طورناها: ترتبط ذرتا الكربون برابطة σ ورابطة π لتتكون رابطة مضاعفة (ثنائية) $double\ bond$ والتي نتوقعها في الإيثين.

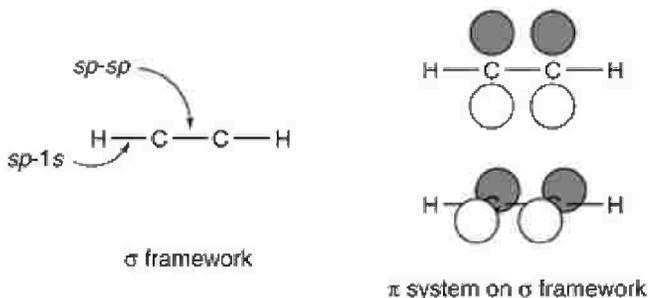


الشكل رقم (٦،١٦). يمكن تقسيم الربط في الإيثين إلى: إطار σ ، والذي يشارك في التراكب بين المدارات الهجينة sp^2 على الكربون والمدارات الذرية $1s$ على الهيدروجين، ونظام π والذي يقع خارج مستوى الإطار σ . المدارات خارج المستوى $2p$ موضحة بإشارات تؤدي إلى المدار الجزيئي الرابط π ، ولكن لا تنسوا أن هناك مداراً جزيئياً غير رابط π يتكون من التراكب الهدام بين هذين المدارين $2p$.

يفسر هذا المخطط أيضاً فارقاً واضحاً بين الإيثان والإيثين. ففي حين أن للإيثان حاجز طاقة صغيراً تماماً للدوران حول الرابطة C-C ، فإن الدوران حول الرابطة المضاعفة في الإيثين يحتاج إلى طاقة كبيرة جداً – لذا نستطيع أن نقول بأمان إنها ثابتة. سبب الدوران السهل حول الرابطة الأحادية في الإيثان أن الرابطة تتكون بواسطة المدار الجزيئي σ حيث يتراكب المداران وجهاً – لوجه head – on . لا يؤدي الدوران حول محور الرابطة إلى فرق في التراكب ؛ ولذا لا يؤثر على الربط.

في المقابل ، يحتاج تكوين رابطة π في الإيثين أن يقع المداران الذريان $2p$ في نفس المستوى ، كما هو موضح في (الشكل رقم ٦،١٦). سينتج عن الدوران حول المحور C-C فقدان هذا التراكب ؛ لذا ستتكسر رابطة π ؛ لهذا السبب يحتاج الدوران حول هذه الرابطة طاقة كبيرة جداً.

أخيراً ، نأتي للإيثين (أسيتلين) ، C_2H_2 ، وهو جزيء خطي ؛ لذا فالتهجين المناسب على ذرتي الكربون هو sp ، وهو ما يؤدي إلى مخطط الربط الموضح في (الشكل رقم ٦،١٧). كما في حالة الإيثين ، نستطيع تقسيم الربط إلى إطار σ ونظام π .

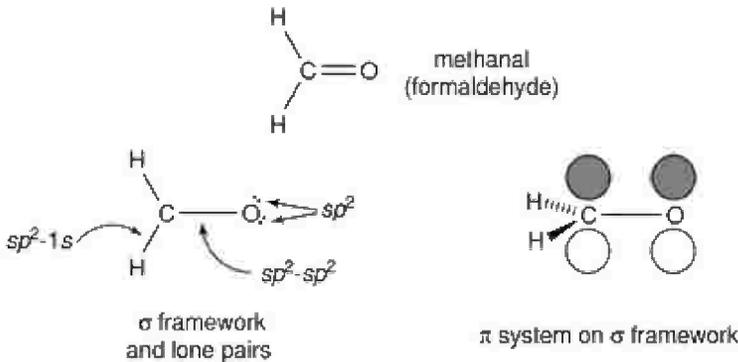


الشكل رقم (٦،١٧). يشابه الربط في الإيثين (الأسيتلين) مع الإيثين ، ما عدا أن التهجين على ذرة الكربون هنا هو sp ، بينما هناك تتداخل مجموعة π .

هذه المرة، لكل ذرة كربون مدارا $2p$ خارج المستوى (انظروا الشكل رقم ٦.١٢) حيث التراكب بين زوجين إلكترونين حرين لتكوين مدارين جزيئيين رابطين وآخرين غير رابطين π . إشغال جميع المدارات الجزيئية الرابطة σ و π يعطي محصلة ١٠ إلكترونات تكافؤ.

مركبات الكربونيل Carbonyl Compounds

مركب الكربونيل الأبسط هو الإيثانال (الفورمالدهيد)، CH_2O ، الموضح في (الشكل رقم ٦.١٨). الجزيء مسطح flat وزوايا الروابط على الكربون تساوي حوالي 120° ؛ لذا فالاختيار الطبيعي للتهجين لهذه الذرة هو sp^2 . الاختيار للأكسجين أقل وضوحاً؛ نحن نعلم أن هناك رابطة مضاعفة بين الكربون والأكسجين؛ لذا نحتاج أن يكون هناك على الأقل مدار واحد sp^2 غير هجين على الأكسجين والذي يمكن استخدامه لتكوين رابطة π . لذا فالتهجين يحتاج أن يكون إما sp^2 وإما sp ؛ سوف نختار لهذه اللحظة sp^2 .

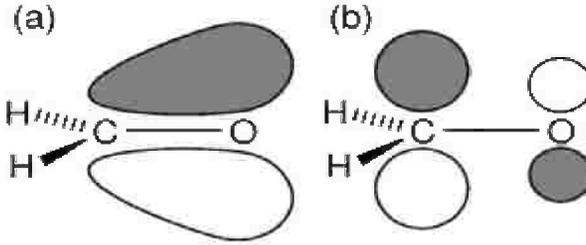


الشكل رقم (٦.١٨). للميثانال (فورم ألدهيد) مجموعة كربونيل، $\text{C}=\text{O}$. يتضمن أحد أوصاف الربط تهجين sp^2 لكل من الكربون والأكسجين. يكون واحد من المدارات المهجنة على الأكسجين رابطة σ ، والمداران الآخران مشغولان بزوجين إلكترونين حرين.

من السهل وصف إطار σ . يتراكب واحد من مدارات الكربون المهجنة sp^2 مع مدار الهيدروجين $1s$ ؛ يوضع إلكترونين في المدار الجزيئي الرابط لتكوين رابطة σ C-H. وتتكون الرابطة C-H بنفس الطريقة. يتراكب المدار المهجن الثالث sp^2 للكربون مع واحد من المدارات المهجنة sp^2 للأكسجين ليعطي مداراً جزيئياً رابطاً وآخر غير رابط σ ؛ يشغل إلكترونان المدار الجزيئي الرابط لتكوين رابطة σ C-H.

وحيث أن المدارات الذرية للأكسجين أقل في الطاقة من تلك التي على الكربون، فإن المدارات الذرية المهجنة على الأكسجين ستكون أيضاً أقل في الطاقة من تلك التي على الكربون؛ لذا فإن المساهم الأكبر في المدار الجزيئي الرابط σ سيكون المدار الأساسي للأكسجين؛ نتوقع إذن أن تكون الرابطة σ مستقطبة تجاه الأكسجين. المداران المهجانان sp^2 المتبقيان على الأكسجين ليسا ضروريين للربط؛ كل واحد مشغول بإلكترونين؛ لذا يكونان زوجين إلكترونين حرين.

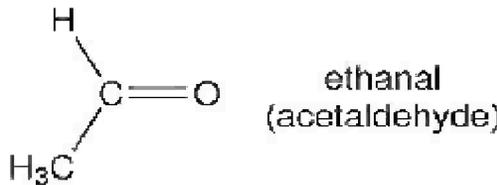
نظام π هو أساساً نفسه كما في الإثين، مع تراكب المدارات خارج المستوى $2p$ من الأكسجين والكربون لتكوين المدار الجزيئي الرابط وغير الرابط π ؛ يشغل المدار الجزيئي الرابط إلكترونان، ليكونا الرابطة π بين الكربون والأكسجين. الفرق بين رابطة π في الإثين والميثانال، أنه بينما للمدارين الذريين في الإثين نفس الطاقة فإن للمدار الذري في الأكسجين $2p$ في الميثانال طاقة أقل من تلك التي للكربون. ونتيجة لذلك؛ فإن المدار الذري للأكسجين هو المساهم الأكبر في المدار الجزيئي الرابط، ورابطة π الناتجة (مثل رابطة σ) مستقطبة تجاه الأكسجين. المساهم الأكبر في المدار الجزيئي غير الرابط π هو الكربون، وسوف نرى فيما بعد أن هذا سيكون حاسماً في تفسير جزء كبير من كيمياء مجموعة الكربونيل. صور هذه المدارات الجزيئية موضحة في (الشكل رقم ٦.١٩).



الشكل رقم (٦, ١٩). يمثل الرسم (a) المدار الجزيئي الرابط π ، أما الرسم (b) فيمثل المدار الجزيئي غير الرابط π^* في مجموعة الكربونيل. المدار الذري على الأكسجين أقل في الطاقة من ذلك الذي على الكربون؛ لذا فإن المدار الذري على الأكسجين هو المساهم الأكبر في المدار الجزيئي الرابط؛ أما المساهم الأكبر في المدار الجزيئي غير الرابط فهو المدار الذري على الكربون.

يجب علينا التحقق من حساب كل الإلكترونات : للميثانال ١٢ إلكترون تكافؤ (اثنان من الهيدروجين ، أربعة من الكربون وستة من الأكسجين). في وصفنا هناك ثلاثة أزواج إلكترونية حرة في المدارات الجزيئية الرابطة σ ، زوج حر في المدار الجزيئي الرابط π وزوجان حران في المدارات المهجنة sp^2 على الأكسجين ؛ لهذا فكل الإلكترونات قد حسبت.

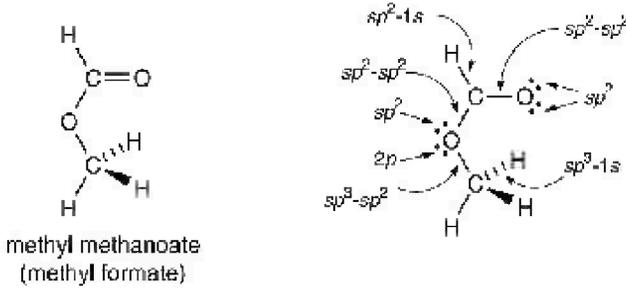
وصف الربط في الإيثانال (الأستألدهيد ، الشكل رقم ٦, ٢٠) ، CH_3CHO ، مختلف قليلاً عن الميثانال. لمثيل الكربون تهجين sp^3 وتستخدم هذه المدارات الذرية المهجنة لتكوين روابط σ لكربونيل الكربون والهيدروجينات الثلاث. وصف الربط في مجموعة الكربونيل هو كما في السابق.



الشكل رقم (٦, ٢٠). التركيب البنائي للإيثانال (الأستألدهيد).

يمكن أن نختار أكسجين الكربونيل ليكون بتهجين sp ، وفي هذه الحالة ، يشغل واحد من الأزواج الحرة المدار الذري المهجن sp ، وواحد سيشغل المدار الذري للأكسجين $2p$ وهو الذي على الزوايا اليمنى للذي يكون الرابطة π . حالة التهجين التي اخترناها للأكسجين كخصائص مهمة للربط في مجموعة الكربونيل ، ستؤدي إلى فرق عملي بسيط ولن تتأثر بهذا الاختيار.

الاستر الأبسط هو مثيل ميثانويت (فورمات المثيل) ، الموضح في (الشكل رقم ٦.٢١). كما في حالة الميثانال ، فإن تهجين كربون الكربونيل وأكسجين الكربونيل هو sp^2 ؛ مما يؤدي إلى نفس وصف الرابطة المضاعفة في C-O . زاوية الرابطة في أكسجين الاستر هي 127° ؛ لذا فإن تهجين sp^2 هو غالبا الاختيار الأنسب لهذه الذرة. تهجين كربون المثيل ، كما في السابق ، هو sp^3 .

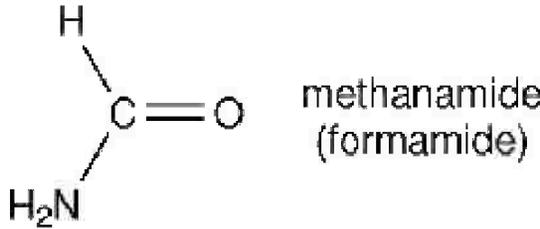


الشكل رقم (٦.٢١). وصف الربط في مثيل ميثانويت (فورمات المثيل)؛ الموضح فقط هما إطار σ والأزواج الحرة، نظام π هو نفسه كما في الميثانال (الشكل رقم ٦.١٨). تهجين أكسجين الاستر هو sp^2 ، لذا واحد من الأزواج الحرة في المدار $2p$ يشير خارج المستوى حيث تقع المدارات المهجنة.

لذا ، يتكون إطار σ من الرابطة C-O في مجموعة الكربونيل ، الرابطة C-H إلى كربون الكربونيل والتداخلات الإضافية التالية: ثلاث روابط C-H في مجموعة

الكربونيل ، تتكون كل واحدة منها بتراكب مدار هجين sp^3 ومدار $1s$ في الهيدروجين ؛ تتكون رابطة بين كربون الميثيل وأكسجين الاستر بتراكب المدار الهجين sp^3 للكربون والمدار الهجين sp^2 للأكسجين ؛ ورابطة بين كربون الكربونيل وأكسجين الاستر ، تتكون من تراكب المدارات الهجينة sp^2 على كل منهما. المدار الهجين المتبقي sp^2 والمدار الذري غير الهجين $2p$ على أكسجين الاستر مشغولان بزواج إلكترونين حر. يلخص (الشكل رقم ٦.٢١) الوصف.

وصف الأميدات ، مثل الميثان أميد (الشكل رقم ٦.٢٢) ، أكثر تعقيداً بعض الشيء ، حيث يتضح أن الزوج الحر على النيتروجين يتداخل مع نظام π للكربونيل. سوف نناقش كيف يحدث هذا ، وعواقب ذلك على كل من التركيب البنائي وتفاعلات الأميدات ، في القسم ١٠.٢ .

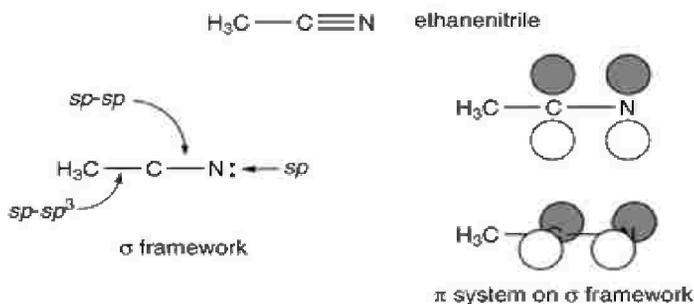


الشكل رقم (٦,٢٢). التركيب البنائي للميثان أميد (فورم أميد).

النتريلات Nitriles

للنتريلات ، مثل إيثان نتريل (أسيتونتريل) ، CH_3CN ، الموضح في (الشكل رقم ٦.٢٣) ، رابطة ثلاثية بين الكربون والنيتروجين ؛ كما في حالة الإيثاين ، فإن كلا من الكربون والنيتروجين له تهجين sp . يتراكب المداران الذريان الهجينان اللذان يشيران لبعضهما على طول المحور C-N لتكوين المدارين الجزيئيين الرابطين وغير

الرابطين σ ؛ يشغل المدار الجزيئي الرابط إلكترونات لتكوين الرابطة σ C-N. يتراكب الزوجان الحران للمدارين خارج المستوى $2p$ لتكوين مدارين جزيئيين رابطتين π ومدارين جزيئيين غير رابطتين π . انشغال المدار الجزيئي الرابط σ والمدارين الجزيئيين الرابطتين π معاً يكون الرابطة الثلاثية.



الشكل رقم (٦،٢٣). تتكون الرابطة σ C-N في الإيثان نتريل باستخدام المدارين المهجين sp على الكربون والنيتروجين، كما في حالة الإيثانين (الشكل رقم ٦،١٧)؛ ينشغل المدار المهجن الثاني sp على النيتروجين بزوج إلكترونين حر. يكون المداران خارج المستوى $2p$ رابطتين π .

ينشغل المدار المهجين المتبقي sp على النيتروجين بإلكترونين مكوناً زوجاً حرّاً؛ يشارك المدار المهجين المتبقي sp على الكربون بتكوين رابطة σ مع كربون الميثيل.

(٦،٥) التوفيق بين المدار غير المتمركز والمدار الذري المهجن

Reconciling the delocalized and the hybrid atomic orbital approaches

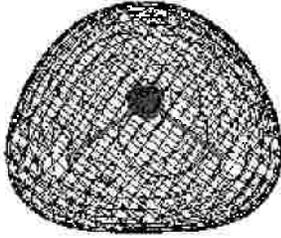
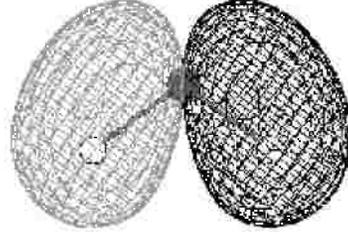
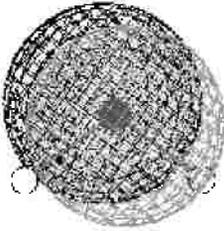
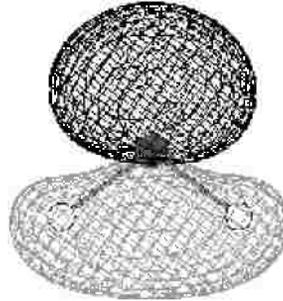
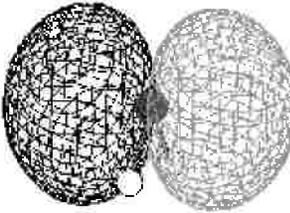
يأخذ نهجاً المدار الجزيئي والمدار الذري المهجن نظرة مختلفة جداً للربط في الجزيء. بينما تجمع صورة المدار الجزيئي المدارات الذرية من عدة ذرات، فإن صورة المدار الذري المهجن متمركزة تماماً، حيث يكون الربط بين زوجين من الذرات؛ تعزى

الإلكترونات غير المشاركة في الربط (الأزواج الحرة) إلى المدارات التي تتمركز في ذرة واحدة. السؤال هو ، هل يعطينا النهجان نفس الصورة للربط في الجزيء؟ سوف نستعرض هذا السؤال باعتبار حالة الماء ، والتي أعطي وصف ربطها المتمركز في صفحة ٠٠٠ . في هذا الوصف ، المدارات المشغولة هي : (١) المدار الجزيئي الرابط σ بين الأكسجين وواحدة من الهيدروجينات ؛ (٢) مدار جزيئي متماثل بين الأكسجين وذرة الهيدروجين الأخرى ؛ (٣) مداران من نوع sp^3 على الأكسجين غير متضمن أي منها في الربط.

تعطي حسابات الكمبيوتر المدارات الجزيئية الموضحة في (الشكل رقم ٦.٢٤) ؛ هذه ، من النظرة الأولى ، لا تظهر أنها تتعلق بالصورة المتمركزة ، ولكن من النظرة المتعمقة يتبين أن هناك تشابهاً.

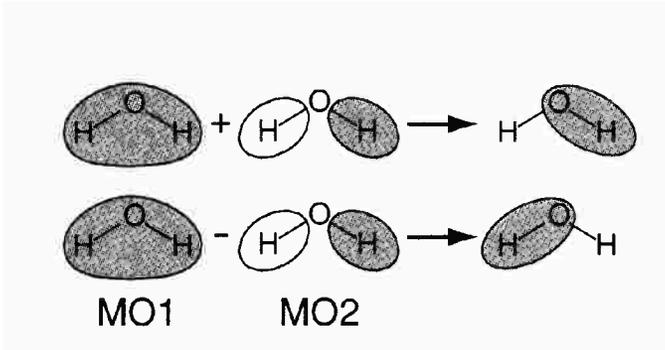
نأخذ في الاعتبار أولاً المدارين الجزيئيين الأقل في الطاقة : المدار ١ والمدار ٢. إذا عملنا الدمج (المدار الجزيئي $1 + 2$) ، سيكون هناك تعزيز على الجهة اليمنى ، حيث كلا المدارين موجب ، ولكن على الجهة اليسرى ، سيلغي الجزء السالب للمدار الجزيئي ٢ الجزء الموجب للمدار الجزيئي ١ ؛ العملية موضحة كرسوم في الشكل رقم (٦.٢٥). النتيجة ستكون مدارا يكون أساسا بين الأكسجين و الهيدروجين على الجهة اليمنى ؛ هذا هو المدار المتمركز بين هاتين الذرتين. بطريقة مشابهة ، إذا عممنا الدمج (المدار الجزيئي $1 - 2$) ، سوف ننتهي بمدار يكون أساساً بين الأكسجين والهيدروجين على الجهة اليسرى. لذا يمكن التفكير بأن المدار الجزيئي ١ و ٢ تمثلهما الرابطتان المتمركزتان σ بين الأكسجين وذرتي الهيدروجين. وهذا يترك المدارين الآخرين ، المدار الجزيئي ٣ و ٤ اللذين ، في الصورة المتمركزة ، يجب أن تمثلا الزوجين الحرين. المدار الجزيئي ٣ هو أساساً مدار خارج المستوى $2p$ ، الذي هو بوضوح مدار غير رابط. على أي حال ،

المدار الجزيئي ٤ هو مدار رابط ، حيث له بعض الكثافة الإلكترونية المشتركة بين ذرات الهيدروجين وذرة الأكسجين. إذن، واضح أن المدارين الجزيئيين ٣ و ٤ ، ببساطة ، لا يمثلان المدارين المهجنين sp^3 من وصف المدار الذري المهجن.

MO1
view AMO2
view AMO3
view AMO4
view AMO3
view BMO4
view B

الشكل رقم (٦, ٢٤). رسومات بيانية سطحية محسوبة بالكمبيوتر للمدارات الجزيئية المشغولة للماء. المدار الجزيئي ١ هو الأقل في الطاقة ، المدار الجزيئي ٢ هو التالي، وهكذا للمدار الجزيئي ٣ والمدار الجزيئي ٤؛ المدار الأخير هذا هو HOMO . كل المدارات الأربعة موضحة بالنظر لأسفل مستوى الجزيء (المشهد A) ؛ موضح أيضا منظر جانبي للمدار الجزيئي ٣ والمدار الجزيئي ٤ (المشهد B).

في نهج التهجين، جعلنا المدارات المهجنة sp^3 الأربعة متماثلة؛ لذا من المحتمل، عند استخدامنا هذه المدارات الذرية المهجنة لوصف الربط في الماء، أن المدارين المشغولين بالزوج الإلكتروني الحر سيكون لهما نفس الشكل والطاقة. يفترض وصف المدار الجزيئي ألا يكون هناك مثل هذه القيود؛ لذا يجب ألا نستغرب إذا وجدنا أن المدارين المشغولين بالزوج الحر ليسا متشابهين. أكدت التجارب أن هذا التوقع من حسابات المدار الجزيئي هو صحيح تماماً كما في (الشكل رقم ٦,٢٥).



الشكل رقم (٦,٢٥). رسومات توضح الطريقة التي يندمج فيها المداران الجزيئيان ١ و ٢ من الماء (موضح في الشكل رقم ٦,٢٤) والتي تؤدي إلى ظهور مدارين رابطتين متمركزين σ . ينتج عن دمج المدارين الجزيئيين ١ + ٢ إلغاء الجانب الأيسر؛ ولذا يتكون مدار، هو غالباً بين الأكسجين وذرة الهيدروجين اليمنى. بالمثل، يعطي دمج المدارين الجزيئيين ٢-١ مداراً هو غالباً بين الأكسجين وذرة الهيدروجين اليسرى.

المدارات الجزيئية التي يولدها الكمبيوتر هي بالتأكيد وصف أكثر دقة للتركيب الإلكتروني للماء من نهجنا البسيط للمدار الذري المهجن. يمكننا بالكاد أن نتوقع الأمر خلاف ذلك، حيث إن نهج المدار الذري المهجن نوعي بحت ويرتكز على تقريبات بسيطة مثل السماح بالتداخل بين زوج من المدارات فقط. ومع ذلك، فإن نهج المدار

الذري المهجن لا يعكس جوهر الربط في الماء، أي أن روابط σ بين الأكسجين وذرتي الهيدروجين، مع وجود كثافة إلكترونية إضافية على الأكسجين. إذا أردنا التفكير بشكل جزئي الماء أو طريقة تفاعله، فإن صورة المدار الذري المهجن تعتبر نقطة انطلاق جيدة تماماً.

الخلاصة، على الرغم أننا ندرك أوجه القصور في نهج المدار الجزيئي المهجن، فإنه يسمح لنا ببداية معقولة لوصف كيفية ارتباط الجزيئات معاً، وشكل المدارات المشاركة، بدون الحاجة للبحث عن حسابات الكمبيوتر. فائدة إضافية لنهج المدار الذري المهجن، أنه يشرك المدارات الجزيئية بروابط معينة – الفكرة التي تتطابق جيداً مع الطريقة التي نفكر بها حول التفاعلات.

عندما يتعلق الأمر بوصف الربط في جزيئات أكبر، سنجد أن النهج المناسب هو استخدام المدارات الذرية المهجنة لوصف إطار σ ، وبعدها نستخدم نهج المدار الجزيئي المتمركز الكلي لوصف بقية الربط. عادة، هذا يعني استخدام نهج المدار الجزيئي لوصف نظام π . غالباً، لا يشارك إطار σ في التفاعلات؛ لذا لا يهتم كثيراً إذا كان وصفنا للإطار تقريبياً. يُدخِر نهج المدار الجزيئي الأكثر دقة للتعامل مع الجزء من الجزيء الذي يشارك فعلاً في التفاعلات. سوف نستخدم هذا النهج على نطاق واسع في الفصلين العاشر والحادي عشر.

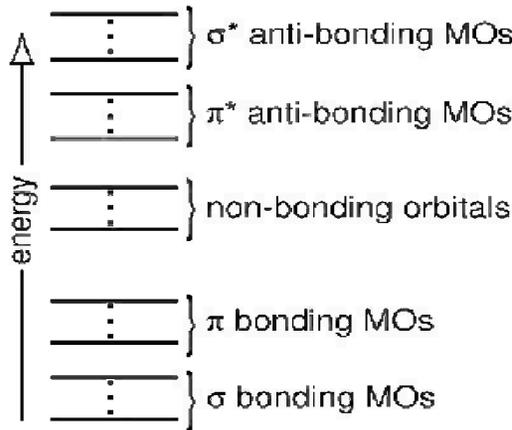
(٦، ٦) طاقات المدار: تحديد أعلى مدار جزيئي مشغول و الفارغ الأدنى

Orbital Energies: Identifying the HOMO and LUMO

عندما يتعلق الأمر بالتفاعلات الكيميائية، فمن المهم جداً تحديد أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) وأدنى مدار جزيئي فارغ (LUMO). هذا بسبب، كما سنرى في الفصل القادم، أن هذه المدارات هي المشاركة مباشرة بشكل أكبر في

التفاعلات. بالطبع نستطيع دائماً استخدام برنامج كومبيوتر لحساب المدارات الجزيئية، وبالتالي تحديد أعلى مدار جزيئي مشغول و الفارغ الأدنى ، ولكن في كثير من الحالات ، ليس من الضروري حقاً الذهاب إلى هذا المستوى من التكلفة. لحاجتنا ، سيكون استخدام نهج المدار الذري المهجن كافياً لرسم صورة للربط. كما رأينا في هذا الفصل ، للجزيئات البسيطة ، يسمح لنا هذا النهج بتحديد الزوج الإلكتروني كما هو مشارك في رابطة $2c - 2e$ (في المدارات الجزيئية الرابطة σ أو π) أو متمركز على الذرات كزوج حر. كل ما نريد عمله هو إيجاد طريقة لترتيب هذه المدارات من ناحية الطاقة حتى نتمكن من تحديد أعلى مدار جزيئي مشغول وذاك الفارغ الأدنى.

عادة ، ترتيب الطاقات هو ذاك الموضح في (الشكل رقم ٦.٢٦). تأتي المدارات الجزيئية الرابطة σ الأدنى ، متبوعة بالمدارات الذرية الرابطة π ؛ كما علقنا أعلاه ، التراكب جنباً لجنب ، والذي يؤدي إلى تكوين المدارات الجزيئية π ، ليس فعالاً عادة مثل التراكب وجها لوجه ، والذي يؤدي إلى تكوين المدارات الجزيئية σ .



الشكل رقم (٦،٢٦). الترتيب التقريبي لطاقات المدارات الموجودة في الجزيء؛ المدارات الجزيئية غير الرابطة موضحة بالرمز الفوقي* .

ليس من المستغرب أن تأتي بعد المدارات الرابطة المدارات غير الرابطة، والتي يمكن أن تكون مدارات ذرية، مدارات ذرية مهجنة أو، كما سنرى، مدارات جزيئية. أخيراً، لا زالت المدارات الجزيئية غير الرابطة هي الأعلى (موضحة بالحرف الفوقي *). لنفس سبب أن المدار الجزيئي الرابط σ يقع تحت المدار الجزيئي الرابط π ، يقع المدار الجزيئي σ^* فوق المدار الجزيئي π^* .

ترتيب الطاقات هذا ليس ثابتاً، ولكنه نقطة بدء جيدة؛ لذا، مثلاً، نستطيع بسهولة تحديد أعلى مدار جزيئي مشغول في الميثانال والإيثانال كزوج حر على الأكسجين وأدنى مدار جزيئي فارغ كمدار جزيئي غير رابط π^* بين الكربون والأكسجين.