كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء عضوية١

المحاضرة : الاولى/نظري/د.سلمان نصر

{{ مكتبة A to Z }}

2024 2025

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

15

2025

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

Periodic Table of the Elements

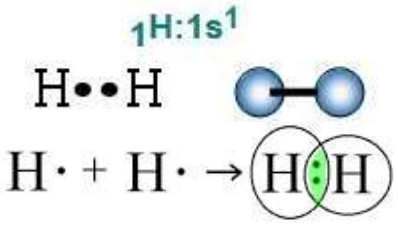
Alkali Metals
Alkaline Earth Metals
Transition Metals
Other Metals
Nonmetals
Noble Gases

C	Br	He	Tc
solid	liquid	gas	synthetic

key: element name / atomic number / symbol / atomic weight

hydrogen 1 **H** 1.00794																	helium 2 **He** 4.002602
lithium 3 **Li** 6.941	beryllium 4 **Be** 9.012182											boron 5 **B** 10.811	carbon 6 **C** 12.0107	nitrogen 7 **N** 14.00674	oxygen 8 **O** 15.9994	fluorine 9 **F** 18.9984	neon 10 **Ne** 20.1797
sodium 11 **Na** 22.98977	magnesium 12 **Mg** 24.3050											aluminium 13 **Al** 26.981538	silicon 14 **Si** 28.0855	phosphorus 15 **P** 30.97376	sulphur 16 **S** 32.065	chlorine 17 **Cl** 35.453	argon 18 **Ar** 39.984
potassium 19 **K** 39.0983	calcium 20 **Ca** 40.078	scandium 21 **Sc** 44.95591	titanium 22 **Ti** 47.867	vanadium 23 **V** 50.9415	chromium 24 **Cr** 51.9961	manganese 25 **Mn** 54.93805	iron 26 **Fe** 55.845	cobalt 27 **Co** 58.9332	nickel 28 **Ni** 58.6934	copper 29 **Cu** 63.546	zinc 30 **Zn** 65.409	gallium 31 **Ga** 69.723	germanium 32 **Ge** 72.64	arsenic 33 **As** 74.9216	selenium 34 **Se** 78.96	bromine 35 **Br** 79.904	krypton 36 **Kr** 83.798
rubidium 37 **Rb** 85.4678	strontium 38 **Sr** 87.62	yttrium 39 **Y** 88.90585	zirconium 40 **Zr** 91.225	niobium 41 **Nb** 92.90638	molybdenum 42 **Mo** 95.94	technetium 43 **Tc** [98]	ruthenium 44 **Ru** 101.07	rhodium 45 **Rh** 102.9055	palladium 46 **Pd** 106.42	silver 47 **Ag** 107.8682	cadmium 48 **Cd** 112.411	indium 49 **In** 114.818	tin 50 **Sn** 118.710	antimony 51 **Sb** 121.760	tellurium 52 **Te** 127.60	iodine 53 **I** 126.9045	xenon 54 **Xe** 131.293

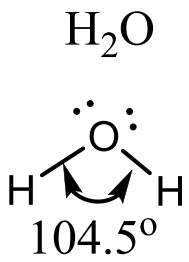
لابد من الإشارة أن جميع العناصر الكيميائية تسعى لتحقيق بنية أحد الغازات النبيلة ، أي إما أن تأخذ بنية الهليوم He أو أن تحقق بنية الثمانية إلكترونات في الطبقة السطحية



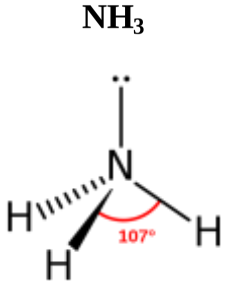
جزيء الهيدروجين

جزيء الأكسجين

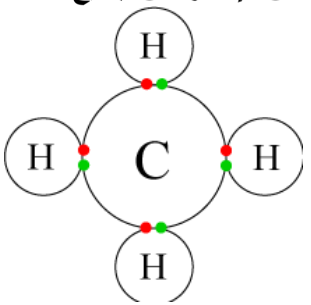
جزيء الآزوت



الماء



النشادر (الأمونيا)



الميتان

مدخل في الكيمياء العضوية

1 – 1 . تعريف الكيمياء العضوية

أطلق الاسم (كيمياء العضوية) عام 1807م على الفرع من الكيمياء الذي يتناول المركبات النباتية والحيوانية، مُشبهاً أجسام النباتات والحيوانات بورشة عمل كيماوية تقوم الأعضاء المختلفة فيها بصنع منتجات جاهزة مثل (الدم والبول أو الصموغ والسكريات) ، لكن هذا المفهوم بدأ بالانحسار عام 1848 عندما لاحظ العالم الألماني فوهلر أن تبخير محلول مائي من سيانات الأمونيوم NH_4OCN (ملح لاعضوي) يؤدي إلى ظهور اليوريا (البولة) التي تطابق في خواصها وصفاتها اليوريا الطبيعية .

$$(O=C=N)^{-}\,\overset{+}{N}H_4 \xrightarrow{\sim 100^{o}\,C} O=C(NH_2)(NH_2)$$

والآن يفوق عدد المركبات العضوية الاصطناعية الستة ملايين مركب: المواد البلاستيكية والمطاطية والخيوط النسيجية والأصبغة العضوية والعقاقير والمواد الصيدلانية والإضافات الغذائية والمنظفات والمبيدات الحشرية والفطرية ومبيدات الأعشاب ومسرعات النمو ....

هكذا فقدت الكيمياء العضوية تعريفها القديم ، **وهي الآن كيمياء الكربون ، أو كيمياء مركبات الكربون** . وقد فصل هذا التعريف ، الكيمياء العضوية عن الكيمياء اللاعضوية ، التي تهتم بدراسة مركبات بقية عناصر الجدول الدوري كلها ، رغم أننا ندرس في الكيمياء اللاعضوية ، عنصر الكربون ومركباته اللاعضوية مثل : CO_2 , CS_2 , H_2CO_3 , Na_2CO_3 ... إلخ . أي أن المركب العضوي يحتوي بالضرورة على عنصر الكربون ، إلا أن العكس ليس صحيحاً في الحالة العامة.

تدخل بعض العناصر الكيميائية مع الكربون لتشكيل المركبات العضوية بنسب مختلفة :

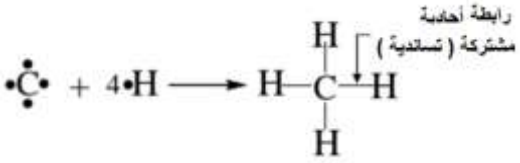
- الهيدروجين ، الأكسجين ، الآزوت .
- عناصر لامعدنية : الكلور ، البروم ، اليود ، الكبريت ، الفوسفور .
- عناصر معدنية : الصوديوم ، الليثيوم ، المغنيزيوم ، التوتياء ، الكادميوم.

إن موقع عنصر الكربون في الجدول الدوري وبنيته الذرية جعلت منه العنصر الوحيد في هذا الجدول القادر على تشكيل العدد الهائل من المركبات العضوية المختلفة ، حيث إنه يتمتع بكهرسلبية متوسطة (2.5) إذا ما قورنت مع بقية العناصر ، الجدول (1 – 2) ، لذا فهو لا يتشرد بسهولة من خلال فقد الإلكترونات أو اكتسابها ، أضف إلى ذلك أن طبقته الإلكترونية الخارجية تحتوي على أربعة إلكترونات ، يستطيع كل منها الإشتراك بإلكترون مع ذرة أخرى مشكلاً ما يسمى بالرابطة المشتركة ويحصل الكربون نتيجة ذلك على وضع إلكتروني يشبه الغاز الخامل (النادر) . ويستطيع كلٌ من الهيدروجين والأكسجين والآزوت الارتباط مع الكربون بهذه الطريقة (أي بواسطة روابط مشتركة).

الخاصة الأساسية للكربون التي تميزه عن بقية العناصر الأخرى ، هي مقدرته على الاشتراك بأزواج إلكترونية بين ذراته مشكلاً روابط مشتركة C – C قوية ، تؤلف هذه الظاهرة البسيطة أساس الكيمياء العضوية . فهي تسمح بتشكيل عدد هائل من السلاسل الكربونية الخطية أو المتفرعة أو الحلقية والتي تكون مطعمة بذرات من الهيدروجين والأكسجين والآزوت وبعض العناصر الأخرى التي تستطيع أن تسهم في تشكيل الروابط المشتركة .

- **الكربون مع الهيدروجين تتشكل مجموعة الهيدروكربونات :**

الميتان

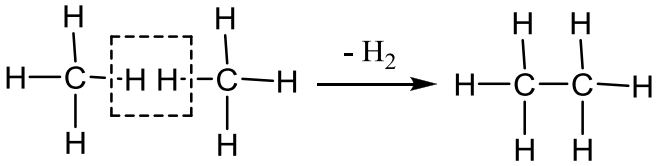


CH_4

methane

يمكن تقريب تصور تشكيل السلاسل الكربونية بتنامي (تضاعف) الميتان بالتالي :

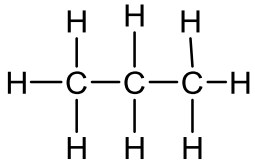
الإيتان



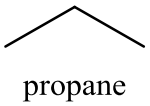
CH_3CH_3

ethane

البروبان



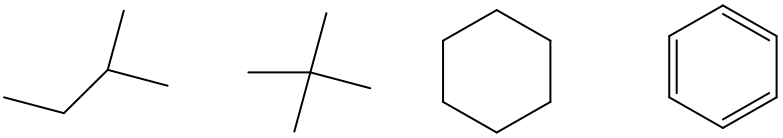
$CH_3CH_2CH_3$



propane

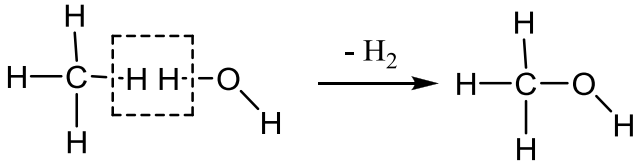
تمرين :

اكتب الصيغ البنيوية والمنشورة المقابلة للصيغ الهيكلة الآتية



- **الكربون مع الهيدروجين والأكسجين تتشكل مجموعة الأغوال مثلاً :**

يمكن تقريب تصور الترابط بين عنصر الكربون مع كل من الأكسجين والهيدروجين انطلاقاً من جزيء الماء وأحد الهيدروكربونات (مثلاً مع الميتان):



CH_3OH

methanol

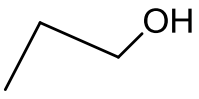
اي يمكن القول أن الأغوال هي عبارة عن هيدروكربون مستبدل به زمرة هيدروكسيلية بأحد ذرات الهيدروجين

CH_3CH_2OH

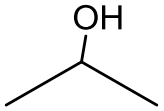
ethanol

$CH_3CH_2CH_2OH$

propan-1-ol

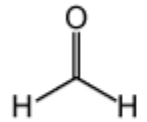


propan-1-ol



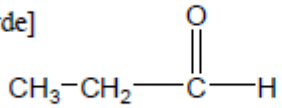
propan-2-ol

من المعلوم أن ترابط الأكسجين ثنائي ، أي هناك الزمر الوظيفية الأخرى التي تحتوي على الأوكسجين برابطة مضاعفة مع الكربون : **المركبات الكربونيلية (الألدهيدات والكيتونات) ، الحموض الكربوكسيلة ، .....وغيرها**



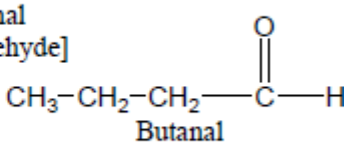
methanal
(formaldehyde)

CH_3-CHO
Ethanal
[Acetaldehyde]

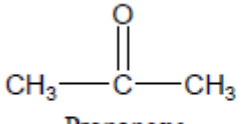


Propanal
[Propionaldehyde]

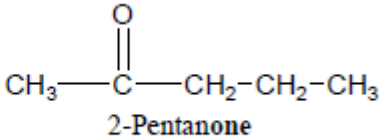
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$
Pentanal
[Valeraldehyde]



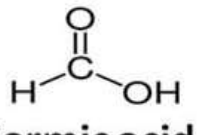
Butanal
[Butyraldehyde]



Propanone
[Acetone]



2-Pentanone



Formic acid

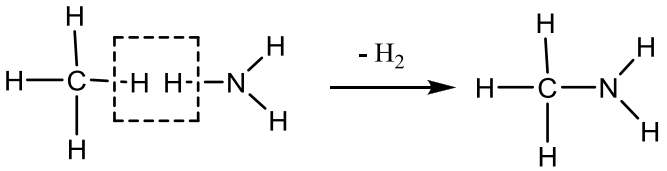
CH_3COOH CH_3CH_2COOH $CH_3CH_2CH_2COOH$

acetic acid propionic acid butyric acid

HCOOH

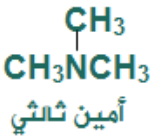
- **الكربون مع الهيدروجين والآزوت تتشكل مجموعة الأمينات مثلاً :**

يمكن تقريب تصور الترابط بين عنصر الكربون مع كل من الآزوت والهيدروجين انطلاقاً من جزيء النشادر وأحد الهيدروكربونات (مثلاً مع الميتان):



CH_3NH_2

methanamine



أمين ثالثي

CH_3NHCH_3

أمين ثانوي

CH_3NH_2

أمين أولي

$CH_3CH_2NH_2$

ethanamine

CH_3NHCH_3

dimethylamine

تمرين: اقترح تشكيل مجموعة هالوجينات الألكانات (كلورو الميتان مثلا) :

1 – 2 . مصادر المركبات العضوية

تتم باستمرار بنتيجة عمليات بناء المواد العضوية المختلفة في أعضاء الحيوانات والنباتات وفي العضويات الحية الدقيقة . وتصنع المركبات العضوية في النباتات الخضراء القادرة على الاستفادة من طاقة ضوء الشمس في تحويل ثنائي أكسيد الكربون إلى مركبات عضوية معقدة، وتعرف هذه العملية باسم (الاصطناع الضوئي). وما ينتج من مواد عضوية في أعضاء النباتات هي المواد الأولية لاصطناع مركبات عضوية أشد تعقيداً منها بكثير في أعضاء الحيوانات .

وفي الاصطناع العضوي ينطلق الكيميائيون في معظم الأحيان. ليس من الكربون بل من المركبات العضوية الناتجة بالتقطير الجاف للفحم الحجري والنفط والخشب. وتعد هذه المصادر أساسية في الاصطناع العضوي الصناعي. كما يعد النفط من أكثر مصادر المواد العضوية أهمية. فهو يعطي بتكريره بالإضافة إلى ضروب الوقود المختلفة غازات تستخدم في صناعة اللدائن والإيتانول والمطاط ... إلخ .

1 – 3 . الصفات المميزة للمركبات العضوية وأهميتها

تتصف المركبات العضوية بخواص فيزيائية وكيميائية ، تميزها بشكل واضح عن المركبات اللاعضوية، و**المركبات اللاعضوية** بشكل عام تكون على الأغلب صعبة الانصهار وقليلة التطاير، غير قابلة للانحلال في المذيبات اللاقطبية لكنها ذوابة في الماء ، إذ أنها تمتاز بالترابط الشاردي بين ذراتها .

أما **المركبات العضوية** فتختلف في كون الترابط بين ذراتها من نمط الروابط المشتركة عموماً .، والذي يجعل درجات انصهار معظم المركبات العضوية ودرجات غليانها منخفضة نسبياً ، لذا تصادف أغلب المركبات العضوية عند الدرجة العادية من الحرارة في الحالة السائلة .

تمتاز المركبات العضوية بكثافة تكون دوماً قريبة من الواحد ، وغالباً غير ذوابة في الماء ، غير أنها تذوب في المذيبات اللاقطبية مثل البنزن والهكسان والايتر، وإن كان هناك بعض المركبات التي تذوب في الماء مثل معظم الأغوال ، فهي قليلة ويعود سبب ذوبانها إلى قطبيتها . كما أن معظم المركبات العضوية تتفكك بسهولة تحت تأثير الحرارة ، وهي قابلة للاحتراق بشكل عام .

تكون تفاعلات المركبات العضوية بطيئة نسبياً إذا ما قورنت بالتفاعلات اللاعضوية وتتعلق سرعة تفاعلاتها بدرجة الحرارة إلى حد كبير ، وتحتاج إلى حفاز (وسيط) في أغلب الأحيان ، أضف إلى ذلك أن مردود التفاعل العضوي أقل من القيمة النظرية وهذا نتيجة اتجاهات جانبية للتفاعل .

1 – 4 . الذرة والمدارات الذرية والتوزع الإلكتروني

تتكون الذرة من إلكترونات ونوعين آخرين من الجسيمات هما: النترونات والبروتونات . النترونات جسيمات لا تمتلك شحنات ، بينما تمتلك البروتونات شحنات موجبة (وعددها يدل على العدد الذري). يشكل كل من النترونات والبروتونات نواة الذرة (ومجموع عددهما يدل على الوزن الذري)، أما الإلكترونات فعددها يساوي عدد البروتونات وتحمل شحنات سالبة وتتحرك في مدارات حول النواة وضمن سويات طاقية متتابعة .

اقترح العالم الفرنسي دوبري في ضوء فكرة الازدواج في طبيعة الضوء – الطبيعة الموجية والطبيعة الجسيمية – إن الإلكترون ذو طبيعة موجية ، وله طبيعة الدقائق الصغيرة .

يعرف المدار الذري في ميكانيك الكم على أنه تابع موجي $\psi (x , y , z)$ لإلكترون واحد ، أي أن المدار هو تابع رياضي له قيمة محددة في كل مكان من الفراغ ، أي يمكن أن نتصور المدار مثل غمامة مشحونة بشحنة سالبة، تختلف كثافتها من نقطة إلى أخرى، وذلك تبعاً لاحتمال وجود الإلكترون.

يحدد التابع الموجي للإلكترون بأربعة أعداد كمية n , ℓ , m , s ؛ حيث

n : عدد الكم الرئيس (طاقة السوية الرئيسية المؤلفة من مجموعة مدارات، تمتلك طاقات متقاربة)، وتأخذ n القيم 1، 2، 3، 4 ،... والتي يشار إليها بالأحرف $K , L , M , N , \ldots$ إلخ.

ℓ : عدد الكم الثانوي (شكل المدار)، والذي يأخذ القيم من صفر وحتى $n - 1$ ، ($\ell = 0 , 1 , \ldots , n - 1$)، ويشار إليها بالأحرف $s , p , d , f , \ldots$

m : عدد الكم المغناطيسي (اتجاهالمدار) ويأخذ القيم ما بين $-\ell$ و ℓ ($m = -\ell , -\ell + 1 , \ldots , 0 , \ldots , \ell - 1 , \ell$).

s : عدد الكم للف السبين (يحدد جهة دوران الإلكترون حول نفسه ويأخذ القيم ($s = \pm 1/2$) .

يخضع التوزّع الإلكتروني إلى ثلاث قواعد:

مبدأ الاستبعاد : لا يمكن أن يكون لإلكترونَين في ذرّةٍ واحدة الأعدادَ الكموميّة الأربعة ذاتها.

مبدأ البناء : إنّ الإلكترونات تملأ المدارات بدءا من المدار ذي السويةّ الطاقية الأدنى وبالتدريج.

قاعدة هوند : لا يمكن لحُجيرة كمّية في أيّ مدار أن تضمَّ إلكترونيَن معا قبل أن تضمَّ كلّ حُجيرات المدار إلكترونا واحدا.

أولاً :العدد الكمّي الرئيسي n

- العدد الكمي الرئيسي يُحدِّد البُعد الأكثر احتمالاً للإلكترون عن النواة، ويُحدِّد سويات الطاقة الرئيسة للمدرات التي يتحرّك عليها الإلكترون.

ويأخذ القيم المبيّنة في الجدول الآتي:

n	1	2	3	4	5	6	7
رمز السويّة الطاقية الرئيسية	K	L	M	N	O	P	Q

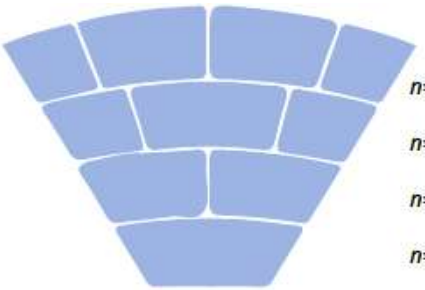
وتُعطى السعة العظمى من الإلكترونات في سويّات الطاقة الرئيسية حسب مبدأ باولي بالعلاقة: $2n^2$ حيث n رقم السويّة الطاقية الرئيسية.

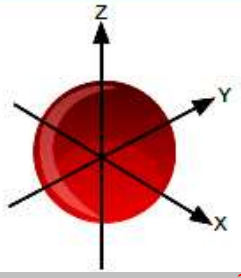
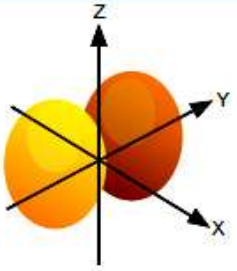
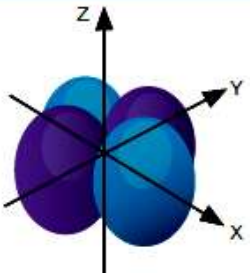
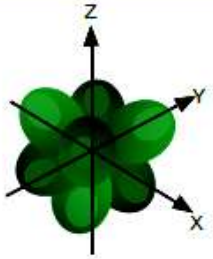
تمرين : **ما قيمة العدد الكمّي الرئيسي للسويّة الرئيسية M ؟ وما السعة العظمى للإلكترونات في هذه السوية؟**

ثانياً :العدد الكمي الثانوي ℓ :

يُحدَّد عدد سويّات الطاقة الفرعيّة في كلّ سويّة رئيسية وهي: f ، d ، p ، s ، ويُحدَّد الشكل الهندسي لهذا المدار، ويأخذ القيم الصحيحة التي تتراوح بين الصفر و $n-1$.

$$\ell = 0,1,2,3 \ldots\ldots\ldots n-1$$



عندما $\ell = 0$ نوع المحط s شكله كروي	عندما $\ell = 1$ نوع المحط p شكله مغزلان يلتقيان بالرأس	عندما $\ell = 2$ نوع المحط d شكله معقّد	عندما $\ell = 3$ نوع المحط f شكله أكثر تعقيداً
			

ثالثاً :العدد الكمي المغناطيسي m:

يحدّد عدد الاتجاهات والأوضاع التي يمكن أن يأخذها محطّ إلكتروني عند خضوعه لحقل مغناطيسي خارجي، ويأخذ أعداداً صحيحة تتراوح بين:

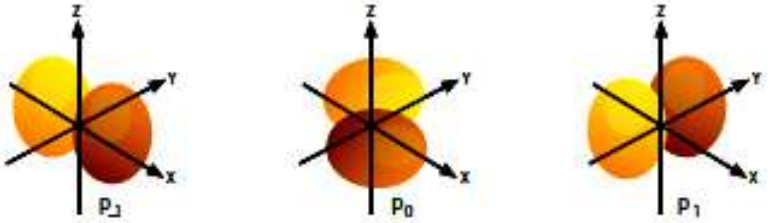
$m = (-\ell \ldots\ldots 0 \ldots\ldots +\ell)$ أي مجموع قيمه $(2\ell+1)$

$\ell = 0$ $m = 0$ مَحطّ واحد من النوع s.

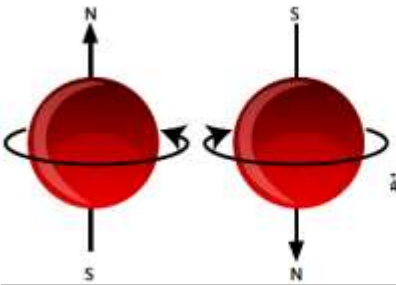
$\ell = 1$ $m = -1, 0, +1$ ثلاثة محطّات مُتكافِئة بالطاقة من النوع p.

$\ell = 2$ $m = -2, -1, 0, +1, +2$ خمسة محطّات مُتكافِئة بالطاقة من النوع d.

$\ell = 3$ $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ سبعة مَحطّات مُتكافِئة بالطاقة من النوع f.

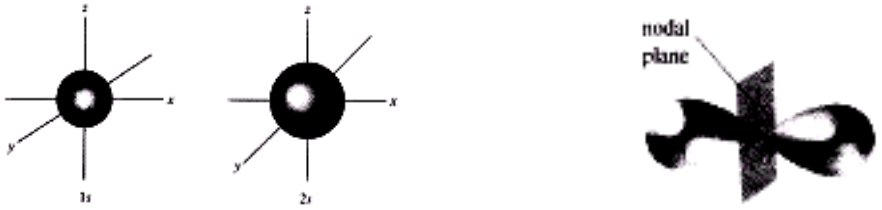


رابعاً :العدد الكمومي للف الذاتي s (Spin):



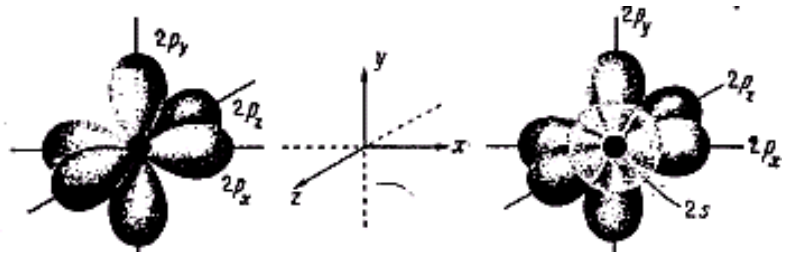
- يُحدَّد جهة دوران الإلكترون حول محوَر مار بمركزه.
- يُمثَّل الإلكترون برسم سهم يشير إلى جهة دورانه حولَ مُحوَره.
- تتَّسعُ كلّ حجيرة (مَحطّ) في مَدارٍ لزوج من الإلكترونات المُتعاكِسة بجهةِ دورانها حول محور كلّ منها.

يتضح مما سبق أنه عندما n = 1 يكون هناك مدار وحيد يعبر عنه بـ 1s حيث إن (m = 0 , ℓ = 0 , n = 1) . ويصف حل المعادلة الموجية لهذا المدار على أنه عبارة عن غمامة كروية مركزها النواة وذات نصف قطر r واحتمالية وجود إلكترون في هذا المجال أكثر من 95 % الشكل (1 – 1)



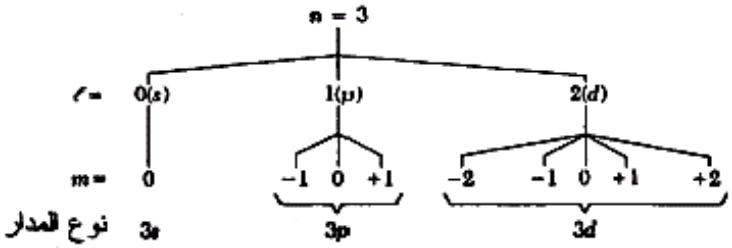
الشكل (1 – 1) شكل المدارات الذرية s و p

وعندما n = 2 تأخذ ℓ القيمتين 0 ، 1 من أجل ℓ = 0 يوجد المدار 2s ذات غمامة بسطح كروي محيط بالنواة ، وبنصف قطر 2r ، ومن أجل ℓ = 1 توجد ثلاثة مدارات وهي $2p_{-1}$, $2p_0$, $2p_{+1}$ تبعاً لقيم m (- 1 , 0 , 1) على الترتيب ويمثل كل مدار بكرتين متماثلتين متناظرتين دورانياً ، وتتعامد محاور هذه المدارات فيما بينها وتتوجه باتجاه محاور الإحداثيات الثلاثة ، لذا يشار إليها بـ (p_z , p_y , p_x) ، كما في الشكل (1 – 2) .



الشكل (1 – 2) شكل المدارات الذرية 2p و 2s

ويوضح الشكل (1 – 3) المدارات الداخلية التي يمكن أن تتشكل عندما n = 3 ، وكما هو مبين يوجد في هذه السوية مدار واحد من النوع s وثلاثة مدارات من النوع p وخمسة مدارات من النوع d.



الشكل (1 – 3) المدارات الداخلية الموجودة في السوية الطاقية الرئيسة الثالثة

1 – 5 . الروابط الكيميائية : Chemical Bonds

عندما تدخل العناصر الكيميائية (المتماثلة أو المختلفة) في التفاعل بعضها مع بعض، فإن إلكترونات الطبقة السطحية (إلكترونات التكافؤ) في كل عنصر تتكيف بفقد أو كسب إلكترون (أو أكثر) ، ليصبح العدد الكلي لتلك الإلكترونات وترتيبها موافقاً للبنية الإلكترونية السطحية للغاز الخامل (النادر) ، إذ إنه من المعروف أن الغازات الخاملة عناصر ثابتة غير قابلة للتفاعل ، وسبب ثباتها يعود إلى أن المدارات الخارجية لديها (خاصة المدارات s أو s , p) مملوءة بالإلكترونات : إلكترونين في حالة الهليوم وثمانية إلكترونات في حالة الغازات الأخرى (.. Kr , Ar , Ne).

$He : 1s^2$ $Ne : 1s^2 , 2s^2\ 2p^6$ $Ar : 1s^2 , 2s^2\ 2p^6\ , 3s^2\ 3p^6$

$Kr : [\ Ar\ ]\ 3d^{10}\ , 4s^2\ 4p^6$

هذا ونتيجة لتفاعل الذرات أو العناصر بعضها مع بعض يحدث اتحاد كيميائي ترتبط فيه العناصر المختلفة ، إما برابطة شاردية أو مشتركة ويمكن أن تكون رابطة تساندية .

1 – 5 – 1 . الرابطة الشاردية Ionic Bond .

تنشأ الرابطة الشاردية بين ذرات عناصر تختلف كثيراً في كهرسلبيتها الجدول (1 – 2) ؛ حيث ينتقل إلكترون (أو أكثر) من ذرة ذات كمون تشرد IP منخفض انتقالاً كلياً إلى ذرة أخرى ذات ألفة إلكترونية EA مرتفعة .

فمثلاً تميل ذرات العناصر كالمعادن القلوية لفقدان إلكترون (أو أكثر) .

$$Li^{\bullet} \longrightarrow Li^{+} + e^{-} \qquad IP = 417.3\ KJ\ .mol^{-1}$$

$$Na^{\bullet} \longrightarrow Na^{+} + e^{-} \qquad IP = 493.8\ KJ\ .mol^{-1}$$

وتصل بذلك إلى البنية الإلكترونية السطحية للغاز الخامل الذي يسبقها في الجدول الدوري لتعطيه إلى ذرة عنصر من العناصر ذات الكهرسلبية المرتفعة كالهالوجينات (لتصل إلى البنية الإلكترونية السطحية للغاز الخامل الذي يليه).

$$:\dot{F}\cdot + e^{-} \longrightarrow [:F:]^{-} \qquad EA = 327.7\ KJ\ .\ mol^{-1}$$

$$:\dot{Cl}\cdot + e^{-} \longrightarrow [:Cl:]^{-} \qquad EA = 348.6\ KJ\ .\ mol^{-1}$$

بذلك تكتسب ذرة الصوديوم الترتيب الإلكتروني لذرة النيون بفقد إلكترون واحد. كما أن ذرة الكلور تكتسب الترتيب الإلكتروني لذرة الأرغون عندما تأخذ هذا الإلكترون كما في التفاعل التالي :

$$Na + Cl \longrightarrow [Na]^{\oplus} \quad [Cl]^{\ominus}$$

$$\underbrace{1s^2\ ,\ 2s^2\ ,\ 2p^6}_{Ne} \qquad \underbrace{1s^2\ ,\ 2s^2\ ,\ 2p^6\ ,\ 3s^2\ ,\ 3p^6}_{Ar}$$

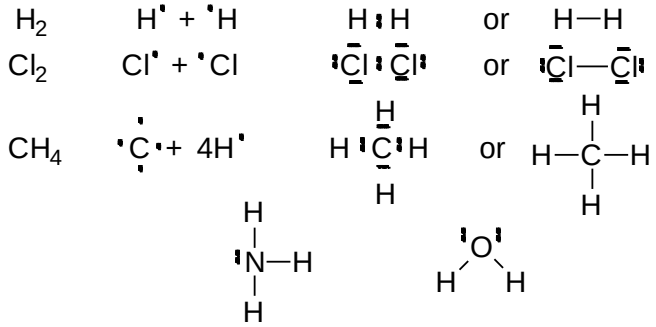
ليس لملح كلوريد الصوديوم في الحالة الصلبة بنية جزيئية بل نجده متشكلاً من شبكة بلورية ثلاثية الأبعاد ، تتألف من شوارد موجبة وسالبة متماسكة تحت تأثير قوى الجذب الكهربائي الساكن ، ومتجمعة على التناوب بحيث تحاط كل شاردة على مسافات متساوية بشوارد ذات شحنة مخالفة ، ويسبب هذا التجمع مقاومة عالية للتفكك بفعل الحرارة فيجعل ذلك الأملاح بصورة عامة ذات درجات انصهار وغليان مرتفعة . وعندما تنحل هذه البلورات في مذيب قطبي كالماء ، تحاط الشوارد بجزئيات المذيب ، وتتميه على الأغلب ، فتنفصل وتبدي فعالية كبيرة جداً .

1 – 5 – 2 . الرابطة المشتركة Covalent bond .

تنشأ هذه الرابطة نتيجة اشتراك ذرتين بزوج من الإلكترونات ، أي أن الذرات في مثل هذا النوع من الترابط (الروابط المشتركة) لاتفقد الإلكترونات بصورة كاملة ولا تكسبها ؛ حيث تكون الطاقة اللازمة لفقد إلكترون (كمون التشرد) أو اكتساب هذه الإلكترون (الألفة الإلكترونية) عند هذه الذرات مرتفعة جداً ، لذا تميل إلى المشاركة بين إلكتروناتها التكافؤية لتصل إلى البنية الإلكترونية السطحية للغاز الخامل .

فمثلاً تتحد ذرتا الهيدروجين لتكوين جزيء الهيدروجين ، وذلك بأن تشارك كل منها بإلكترون واحد ليمتلئ المدار الوحيد الموجود عند ذرة الهيدروجين (1s) بإلكترونين ويصبح مماثلاً لذرة الهليوم .

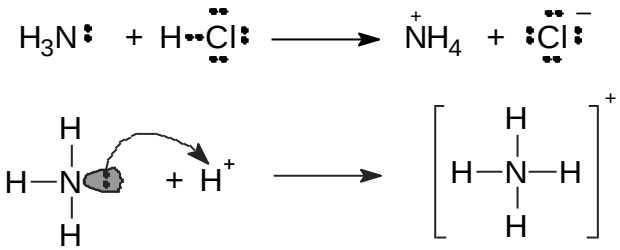
كما يرتبط جزيء الفلور لتصبح كل ذرة محاطة بثمانية إلكترونات مشابهة بذلك ذرة النيون أو الأرغون . إذن تعمل الذرات بشكل عام على أن تحيط نفسها بطبقة إلكترونية محيطة ، تتشكل من أربعة أزواج إلكترونية (ثمانية) مشتركة أو غير مشتركة ، باستثناء الهيدروجين :



ووفق نظرية لويس للترتيب الإلكتروني تمثل الرابطة البسيطة الأحادية بزوج من الإلكترونات ويعبر عنها بنقطتين أو إشارتي x ، لكن من الطبيعي أن يكون تمثيلها بخط تكافؤ (–) أكثر بساطة

1 – 5 – 3 . الرابطة التساندية

تدعى الرابطة التساندية بالرابطة نصف القطبية أو الرابطة المانحة – المتقبلة. وتنشأ هذه الرابطة نتيجة اشتراك ذرتين بزوج من الإلكترونات تقدمه إحدى الذرتين فقط ، وتصادف هذه الرابطة بين ذرتين تحتوي إحداهما في طبقتها الإلكترونية الخارجية زوجاً (أو أزواجاً) إلكترونياً حراً (لا رابطي) ويشترط أن تمتلك الذرة الثانية مداراً إلكترونياً فارغاً حيث تقدم الذرة الأولى الزوج الإلكتروني الحر لتشكيل الرابطة التساندية مع الذرة الثانية ، وبذلك تدعى الذرة الأولى بالذرة المانحة والذرة الثانية بالذرة المتقبلة ، ومن هنا جاء الاسم بالرابطة المانحة – المتقبلة ، فمثلاً تتشكل شاردة الأمونيوم من تداخل مدار الزوج الإلكتروني الحر عند الآزوت في النشادر مع المدار الفارغ عند بروتون الحموض (حمض كلور الماء مثلاً)



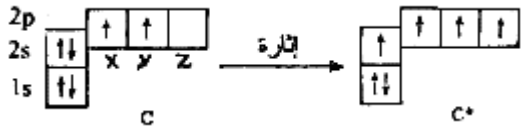
تكون الروابط الأربع بأجمعها في شاردة الأمونيوم روابط تشاركية متماثلة تماماً بغض النظر عن اختلاف منشئها ، وتتوضع الشحنة الموجبة بكاملها على ذرة الآزوت .

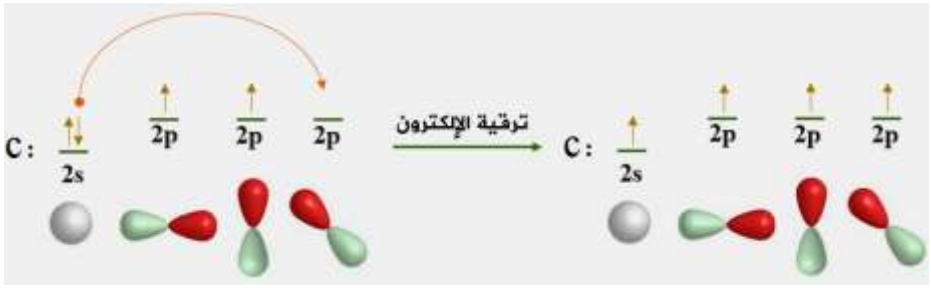
1 –6. المدارات الهجينة والترابط

إن الروابط المشتركة الموجودة في مركبات بعض العناصر مثل Be , B , C لا يمكن وصفها وفق تداخل المدارات الذرية البسيطة (مفاهيم الفقرة السابقة) لذا طورت صورة معدلة للترابط بعد إدخال فكرة المدارات الهجينة، ونصادف ثلاثة أنواع من المدارات الهجينة لذرة الكربون في مركباتها وهي : SP و SP^2 و SP^3 .

1 –6– 1 . الكربون رباعي الوجوه – المدارات الهجينة SP^3 .

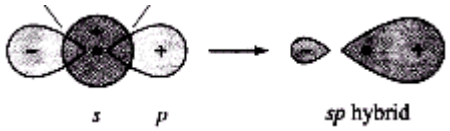
يعد الميتان أبسط الفحوم الهيدروجينية وتكون فيه ذرة الكربون مرتبطة بأربع ذرات هيدروجين بروابط C – H متماثلة ، غير أن الترتيب الإلكتروني لذرة الكربون الحرة (الحالة الغازية) - $1S^2$, $2S^2$, $2\ P^1_x$, $2\ P^1_y$, P^0_z - يوحي بأن لذرة الكربون تكافؤاً ثنائياً ، نتيجة وجود إلكترونين غير متزاوجين (أعزبين) فقط . والواقع يشير إلى غير ذلك فقد دلت الدراسات والتجارب أن روابط جزيء الميتان الأربع متماثلة تماماً، ولحل هذا التناقض افترض باولينغ (Pauling) أن الطاقة الضرورية للكربون في حالته الأساسية ليرتبط مع ذرّتي الهيدروجين الأخريين تعمل على إثارة إلكترون واحد ويقفز من المدار 2S ويستقر في المدار $2P_z$ ، (الشكل 1 – 5)، وتكون الطاقة المنتشرة عن تشكيل رابطتين إضافيتين C – H كافية لتعويض الطاقة المقدمة (طاقة الإثارة). وبذلك تصبح جميع إلكترونات الكربون الأربعة عازبة (غير متزاوجة) وجاهزة لتشكيل روابط مع ذرات الهيدروجين الأربع (عبر ثلاث مدارات من P ومدار واحد من S بالنسبة لذرة الكربون) .

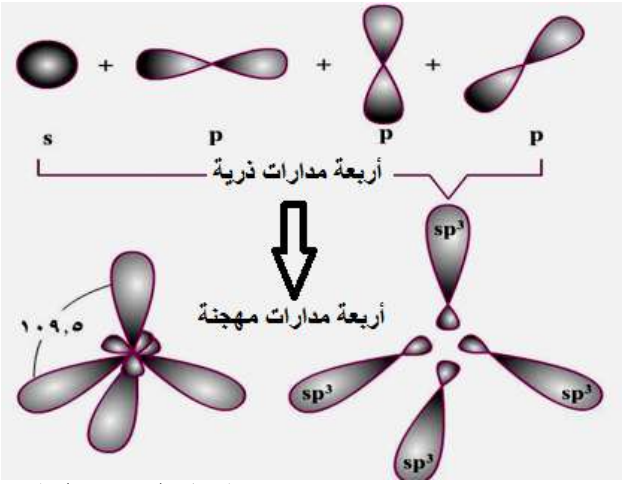




الشكل (1 – 5) ارتقاء الإلكترون إلى المدار الذري $2p_z$ عند ذرة الكربون

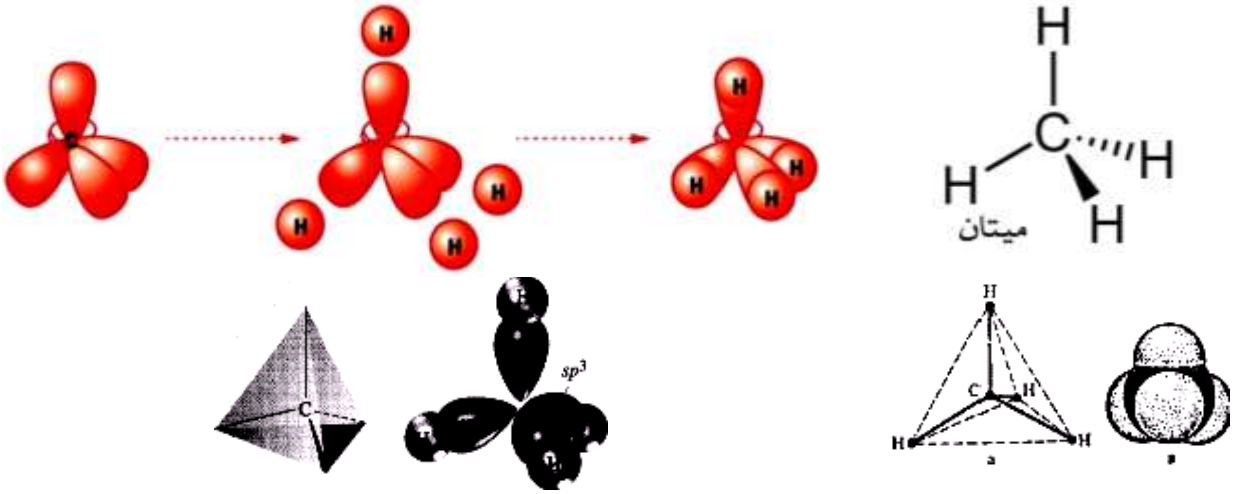
إلاّ أن القياسات الطيفية والدراسات التجريبية تشير إلى أن هذه الروابط الأربع في جزيء متطابقة في الطول وفي طاقة الارتباط ، وتتجه في الفراغ بحيث تساوي كل زاوية من الزوايا الأربع `109°, 28 ولذلك اقترح باولينغ لتفسير هذا التباين أن المدارات الأربعة لذرة الكربون تندمج نتيجة الإثارة وفق عملية يقال لها عملية التهجين (Hypridization) لتعطي أربعة مدارات ذرية هجينة SP^3 (ويتكون كل مدارمنها من 75 % من P و 25 % من S) جاهزة للتفاعل فوراً ومتجهة في الفراغ بحيث تكون الزاوية بين كل اثنين منها `109°, 28. الشكل (1 – 6).





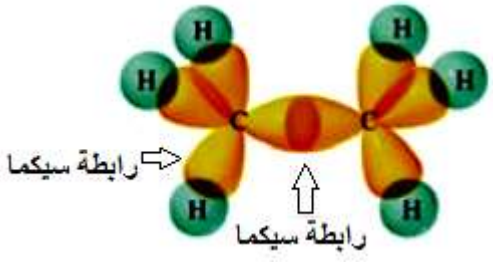
الشكل (1 – 6) التهجين sp^3 في الكربون

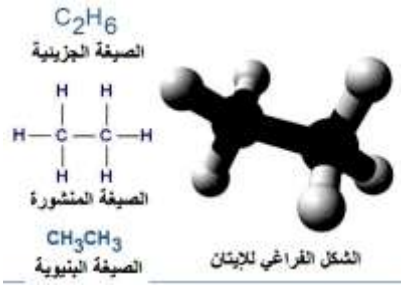
تتكون الرابطة المشتركة الأحادية كربون – هيدروجين في الميتان من تداخل إلكترون المدار الهجين SP^3 مع إلكترون المدار 1S على الترتيب تداخلاً محورياً، ويبين الشكل (1 – 7) بنية الميتان رباعية الوجوه ، وكل رابطة C–H يمكن وصفها **كرابطة** σ : $C_{SP^3} - H_{1S}$.



الشكل (1 – 7) الروابط الأربعة في الميتان

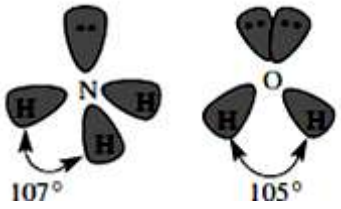
أما الرابطة المشتركة الأحادية σ كربون – كربون في الفحوم الهيدروجينية الأخرى فتنتج عن تداخل المدار الهجين SP^3 من الكربون مع المدار الهجين SP^3 من كربون آخر .





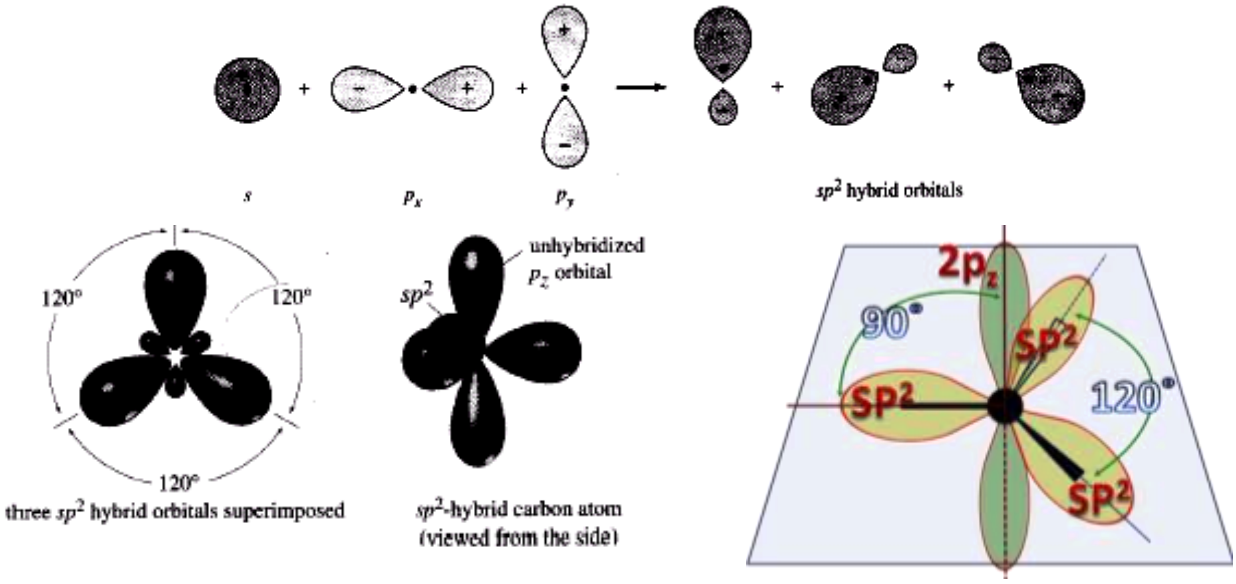
الترابط في الأمونيا والماء

التهجين حول ذرة الأكسجين والنتروجين في الماء والأمونيا هو أيضا من النوع SP^3 ، إذ يوجد عند الكربون أربعة إلكترونات في طبقة التكافؤ
عند الآزوت خمسة إلكترونات في طبقة التكافؤ
عند الأكسجين ستة إلكترونات في طبقة التكافؤ



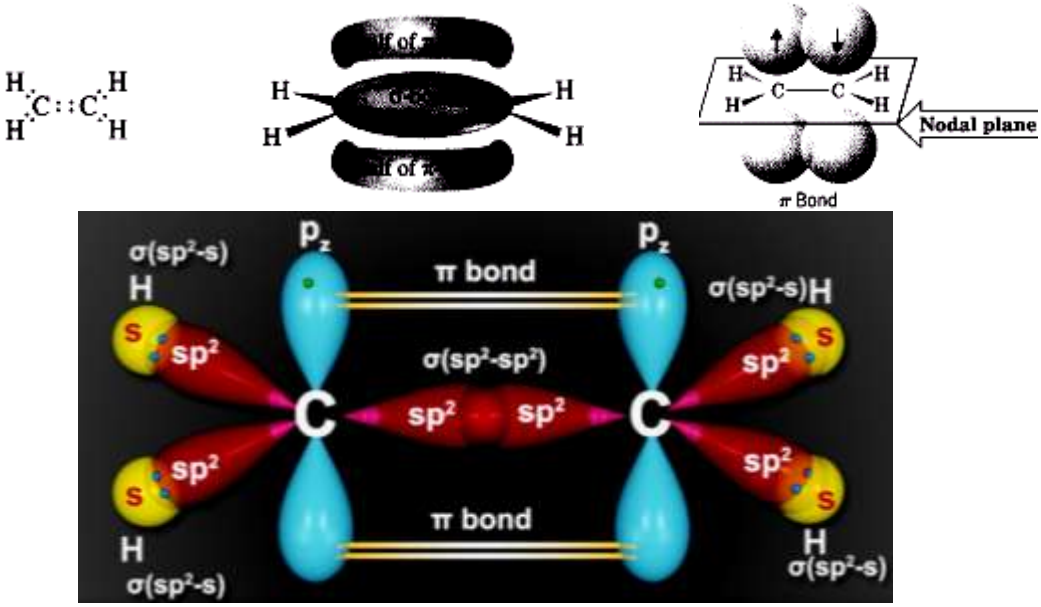
1 –6– 2 . التهجين من النوع SP^2

ينتج التهجين من نوع SP^2 عندما يكون هناك مداران فقط من 2P (2Px , 2Py) مسموحاً لهما بالتهجين مع المدار 2S أثناء إثارة ذرة الكربون، وينتج عن ذلك ثلاثة مدارات ذرية هجينة متكافئة ، ويتميز كل منها بخصائص P , S (حيث تبلغ نسبة 2/3 p ونسبة 1/3 S) ، ولذلك يرمز لهذه المدارات بالرمز SP^2 ، وتأخذ المدارات SP^2 الثلاثة والمدار 2Pz غير المهجن وضعها في الفراغ ؛ بحيث يكون التنافر فيما بينهما أقل ما يمكن ، كما يبدو في الشكل (1 – 8) . ويوافق ذلك توضع معظم الكثافة الإلكترونية للمدارات الهجينة من النمط SP^2 في مستوٍ واحد وتكون الزواية بين كل مدارين تساوي 120^o ويكون المدار الذري غير المهجن 2Pz عمودياً على مستوى المدارات الثلاثة SP2.



الشكل (1 – 8) التهجين sp^2 في الكربون

يصادف هذا النوع من التهجين في المركبات العضوية غير المشبعة كالإيتلن $CH_2 = CH_2$ ، ويعطي تداخل المدارين الهجينين SP^2 (مدار من كل ذرة كربون) المدار الجزيئي للرابطة σ : C - C، بينما ينتج المدار الجزيئي للرابطة π (پاي) من تداخل جانبي متوازي للمدارين $2P_z$ (مدار من كل ذرة كربون) لذرتي الكربون ، والذي يكون على شكل غمامة (سحابة) إلكترونية متعامدة مع مستوى المدار الجزيئي σ السابق ، أي واقعة فوق وتحت الرابطة σ أما الروابط المشتركة σ : C – H الأربع في جزيء الإيتلن فتتشكل من تداخل أربع مدارات هجينية من النمط SP^2 مع أربع مدارات 1s لذرات الهدروجين الأربع (الشكل 1 – 9) .



الشكل (1 . 9) المدارات الجزيئية σ و π في الإيتلن وكيفية تداخل المدارات الذرية

تتكون الرابطة الثنائية إذن من رابطة مشتركة σ ورابطة مشتركة π ، حيث تكون الكثافة الإلكترونية التي توافق الرابطة π فوق المستوي (الذي يحوي ذرات الجزيء الست) وتحته . أي تكون الرابطة π مكشوفة بشكل ملحوظ ، ويفسر ذلك الفعالية الكيميائية الكبيرة التي تتميز بها المركبات العضوية التي تحوي روابط ثنائية (مراكز غير مشبعة) وبذلك تدخل في تفاعلات الضم بسهولة ، فالوصول إلى الرابطة π سهل وميسر .

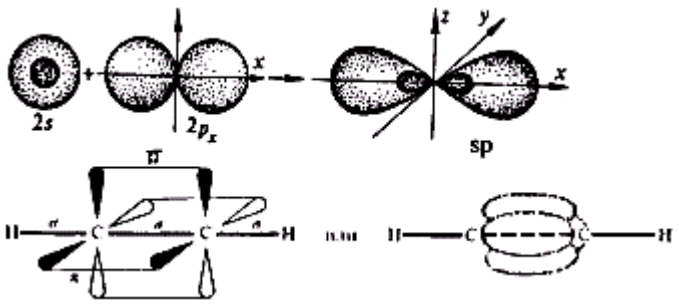
إن حرية الدوران النسبية المتاحة لذرات الكربون المرتبطة بروابط مشتركة أحادية ، تصبح غير متاحة في المركبات ثنائية الترابط كربون . كربون ، فدوران إحدى ذرتي الكربون بالنسبة للأخرى يتطلب في هذه الحالة كسر الرابطة π ، بحيث يتم التغلب على التداخل بين المدارين المتوازيين $2p_z$. لا يحدث ذلك في الشروط العادية ، إلا أنه يمكن حدوثه بعد تزويد الجزيء بمقدار كاف من الطاقة.

تتوضع الذرات الست في جزيء الإيتلن (ذرتا كربون وأربع ذرات هيدروجين) في مستوٍ واحد ، وتساوي الزاوية الرابطية H–C–H أو C–C–H 120° تقريباً. يساوي طول الرابطة الثنائية كربون . كربون 134 بيكومتر وهي أقصر من الرابطة المشتركة الأحادية كربون – كربون (154 بيكومتر).

1 – 6 – 3 . التهجين من نوع SP

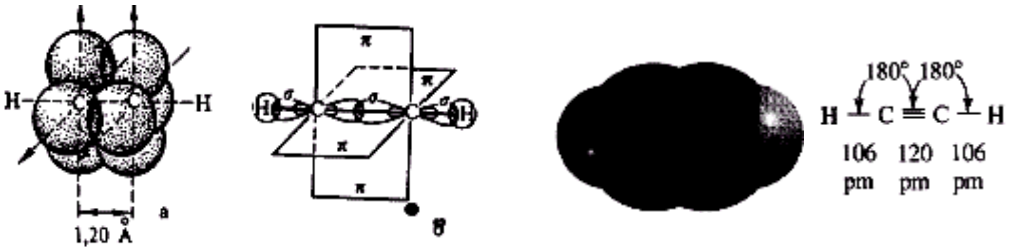
يكون التهجين في هذا النوع بين مدار 2S ومدار $2P_x$ في ذرة الكربون مما يؤدي إلى تشكيل مدارين هجينين SP (50 % S و 50 % P) بين محوريهما زاوية تساوي 180° .

ويبقى المداران $2P_y$, $2P_z$ غير مهجنين، متوضعين على محوريهما، أي بزاوية مقدارها 90° فيما بينهما ، وعلى أن يكون كل منهما عمودياً على المدار SP . وبأخذ الاستيلين $HC \equiv CH$ كمثال ، نجد أنه يتكون من ثلاث روابط مشتركة واحدة من النوع σ ورابطتين من النوع π وكلها تقع في استقامة واحدة الشكل (1– 10) .



الشكل (1 – 10) التهجين sp والمدارات الجزيئية في الاستلين

ينتج المدار الجزيئي σ عن تداخل مدارين SP (مدار من كل ذرة كربون). أما التداخل المتوازي للمدارين $2P_y$ (مدار من كل ذرة) فإنه يعطي مداراً جزيئياً لرابطة مشتركة π تكون عمودية على المدار الجزيئي π الآخر الذي يتشكل عبر تداخل المتوازي للمدارين $2P_z$ ، الشكل (1 – 11) .



الشكل (1–11) الشكل الفراغي للمدار σ والمدارين π في الاستلين

هذا وتتعامد كل من الرابطتين π مع محور الرابطة σ . كما تتشكل الرابطة الأحادية σ : C – H من تداخل المدار الهجين SP من ذرة الكربون والمدار 1S من ذرة الهيدروجين .

1 – 7 . قطبية الرابطة المشتركة والجزيئات القطبية

تبرز أهمية قطبية الرابطة المشتركة في كونها تقودنا إلى معرفة الخواص الفيزيائية للمركبات العضوية ، كدرجة الغليان أو الانصهار أو الذوبان كما أن لها أهمية كبيرة في معرفة الخواص الكيميائية للمركبات العضوية ؛ حيث تحدد نوع ومكان التفاعل في جزئ المركب العضوي. ولفهم القطبية في الجزيئات العضوية يجدر بنا معرفة كهرسلبية العناصر (أي ميل هذه العناصر لجذب الإلكترونات) .

تتصف العناصر التي تقع أعلى ويمين الجدول الدوري بكهرسلبية عالية ، وبتعبير آخر تزداد كهرسلبية عناصر الجدول الدوري كلما اتجهنا نحو اليمين ، وتتناقص كهرسلبيتها إذا ما اتجهنا من الأعلى إلى الأسفل ، ويبين المخطط التالي تدرج تغير الكهرسلبية عند الانتقال من جهة إلى أخرى في الجدول الدوري ، ويحوي الجدول (1 – 1) قيم كهرسلبية بعض العناصر ، وتعبّر هذه الأرقام عن ميل هذه العناصر لكسب الإلكترونات الرابطة المشتركة .

الجدول (1 – 1) كهرسلبية بعض العناصر

تزايد الكهرسلبية

			H 2.1			
Li 1.0	**Be** 1.5	**B** 2	**C** 2.5	**N** 3	**O** 3.5	**F** 4
Na 0.9	**Mg** 1.2	**Al** 1.5	**Si** 1.8	**P** 2.1	**S** 2.5	**Cl** 3
K 0.8						**Br** 2.8

تناقص الكهرسلبية

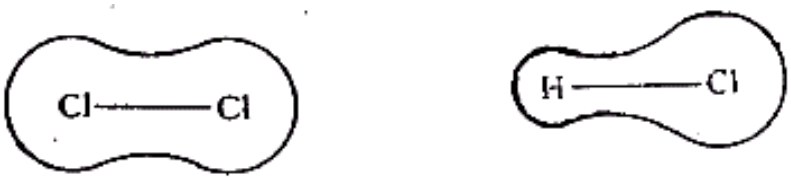
يكفينا في دراستنا هذه أن نعرف كيف تتغير هذه الخاصية في حالة ذرات العناصر التي توجد بكثرة في المركبات العضوية ، حيث تتناقص كهرسلبية هذه العناصر من الفلور إلى الهيدروجين كما يلي :

$$F > O > Cl \sim N > Br > I > S \sim C > H$$

تكون الرابطة المشتركة في كل من الجزيئات التي تحوي ذرتين متشابهتين (O_2 , $C\ell_2$, H_2) متساوية الكثافة الإلكترونية حول كل ذرة ، وتدعى مثل هذه الرابطة بالرابطة المشتركة اللاقطبية .

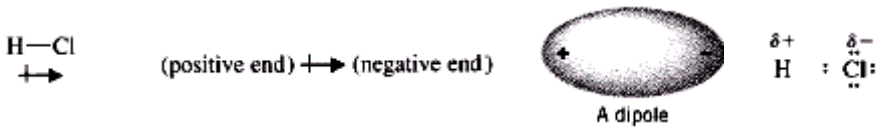
إن الكثافة الإلكترونية التي تشكل الرابطة في الجزيئات المؤلفة من ذرتين مختلفتين (كلور الهيدرجين مثلاً: H–Cℓ)،

(مختلفتان في الكهرسلبية حتماً) تكون منزاحة قليلاً نحو الذرة الأكثر كهرسلبية، فيؤدي هذا إلى تشكيل شحنة جزئية موجبة على ذرة وشحنة جزئية سالبة على الذرة الأخرى ($H^{\delta+} - C\ell^{\delta-}$).



يرمز لهذه الشحنة الجزئية بـ δ ، وهذا يعني أن الإلكترون لم ينتقل إنتقالاً كاملاً، بل إن الغمامة الإلكترونية الرابطية انزاحت قليلاً على محور الرابطة ، فلا تكون بالتالي متطابقة مع مركز شحنة النواة الموجبة . تُعرف هذه الظاهرة تحت اسم قطبية الرابطة المشتركة .

تشكل الرابطة المشتركة في جزيء كلور الهيدروجين (وفي جميع الجزيئات التي ترتبط ذراتها برابطة مشتركة قطبية) ثنائي قطب dipole ، متعاكس الشحنة ، وتفصل بينها مسافة معينة . يملك الجزيء في هذه الحالة ما يسمى بعزم ثنائي القطب dipole moment .



ويعد عزم ثنائي القطب ثابتة فيزيائية للمركب ، ويمكن أن يقاس ويعبر عنه بوحدات الديباي (D) . يساوي هذا العزم **μ** جداء مقدار شحنة أحد القطبين **q** (esu إلكتروستاتيك) في المسافة الفاصلة بين الشحنتين **d** (A^o أنغستروم) :

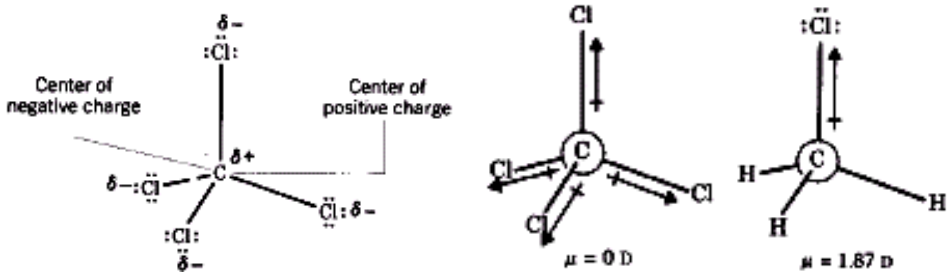
$$\mu = q \times d$$

يشار إلى اتجاه استقطاب الرابطة المشتركة أحياناً بسهم ($+\!\!\rightarrow$) يتجه من النهاية الموجبة إلى النهاية السالبة ، كما هو مبين في الشكل (1 – 12) ، وتظهر عزوم ثنائي القطب أحياناً في الجزيئات التي تختلف طبيعة الذرات المكونة لها كما هو مبين في الجدول (1 . 2) ، وفي هذه الحالة ينبغي معرفة بنية الجزيء الهندسية لتعيين ما إذا كان الجزيء ككل قطبياً أم لا .

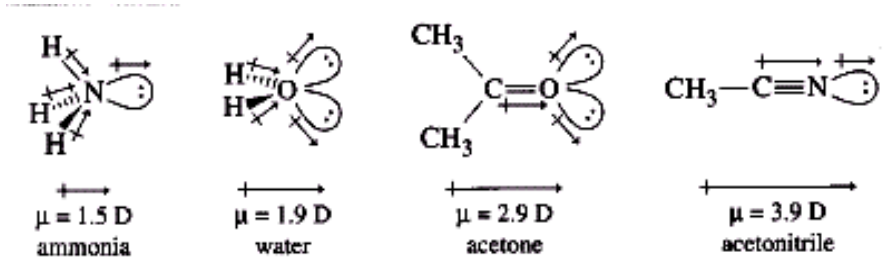
الجدول (1 . 2) قيم عزوم ثنائي القطب في بعض الجزيئات

μ (D)	المركب	μ (D)	المركب	μ (D)	المركب
0.0	CH_4	1.75	HF	0.0	H_2
1.86	CH_3Cl	1.90	H_2O	0.0	O_2
0.0	CCl_4	1.50	NH_3	0.0	N_2
1.82	CH_3F	0.24	NF_3	0.0	Cl_2
1.79	CH_3Br	0.0	CO_2	0.0	Br_2
1.64	CH_3I	0.0	BF_3		

ينشأ عزم ثنائي القطب في كلور الميتان ($CH_3C\ell$) نتيجة وجود رابطة مشتركة قطبية واحدة (C - Cℓ) كربون . كلور (μ =1.87 D) فيه ، وبسبب ارتفاع الكهرسلبية العالية للكلور تحمل ذرة الكلور شحنة جزئية سالبة وتحمل ذرة الكربون شحنة موجبة . غير أن رباعي كلور الكربون لا يملك أي عزم لثنائي قطب رغم وجود أربع روابط كربون . كلور ، وذلك نتيجة البنية الفراغية لرباعي كلور الكربون (بنية رباعي وجوه منتظم) يتطابق مركز الشحنة السالبة مع مركز الشحنة الموجبة عند هذا الجزيء ، وبالتالي ليس له عزم ثنائي قطب .



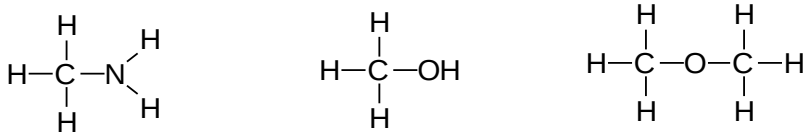
تسهم أزواج الإلكترونات اللارابطية مساهمة فعالة في عزوم ثنائي القطب كما هي الحال في جزيئات الماء والنشادر ، والأسيتون والأسيتون نتريل .



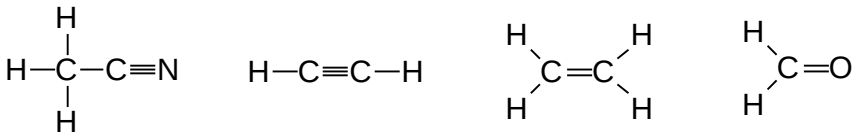
الشكل (1 – 12) عزوم ثنائي القطبي لبعض الجزيئات

1 –8. الصيغ البنيوية وأنماط ذرة الكربون

تتألف الصيغة الجزيئية (الصيغة المجملة) لمركب ما من رموز العناصر التي تدخل في تركيبه وعدد ذرات كل عنصر، ومع ذلك لا توضح هذه الصيغة كيفية ترابط الذرات في الجزيء . (فمثلاً الصيغة $C_2H_4O_2$ يمكن أن تكون لحمض النمل $CH_3\,COOH$ أو فورمات (نملات) الميتيل $H\text{-}COOCH_3$) من هنا تنبع الحاجة إلى كتابة الصيغ المنشورة المستوية (الصيغ البنيوية) ، من أجل بيان ترتيب الذرات في الجزيء ونوعية الروابط بين هذه الذرات وكيفيتها ، وذلك اعتماداً على مبدأ التكافؤ الرباعي لذرة الكربون ، والثلاثي لذرة الآزوت والثنائي لذرة الأكسجين ، والأحادي عند الهيدروجين والهالوجينات . وتمثيل الرابطة المشتركة بخط التكافؤ (–)، وفق التالي:



ميتيل أمين ميتانول ثنائي ميتيل الأيتير

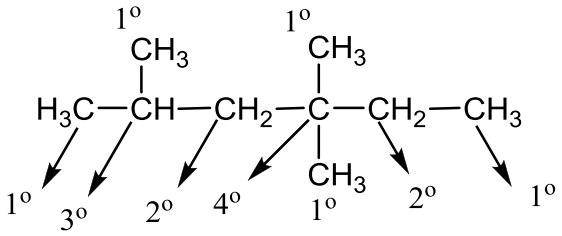


الأسيتونتريل الاستلين الإيتلن فورم الدهيد

إن كتابة هذه الصيغ المنشورة المستوية تتطلب وقتاً طويلاً ، ولهذا يمكن استخدام الصيغ المستوية نصف المنشورة أو الصيغ البنيوية الموجزة (المكثفة) وهي الصيغ الشائعة في الكيمياء العضوية، :

المركب	الصيغة (نصف المنشورة)	الصيغة (الموجزة أو المكثفة)
ن . البوتان نظامي – البوتان	CH_3-CH_2-CH_2 - CH_3	$CH_3CH_2CH_2CH_3$ أو $CH_3\,(\,CH_2\,)_2\,CH_3$
2 – ميتيل البروبان	$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}—CH_3$	$(\,CH_3\,)_2CH\,CH_3$ أو $(\,CH_3\,)_3\,CH$
الإيتانول	CH_3 - CH_2 – OH	CH_3CH_2OH
البروبانال (البربيون الدهيد)	$CH_3—CH_2—\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}H$	CH_3CH_2CHO
الأسيتون	$CH_3—\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}—CH_3$	CH_3COCH_3 $(\,CH_3\,)_2\,CO$
حلقي البروبان	$\begin{matrix} & CH_2 & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH_2 & — & CH_2 \end{matrix}$	△

نصادف في صيغ المركبات العضوية أربعة أنماط من ذرات الكربون : أولية (CH_3) ويرمز لها بـ 1^o و ثانوية (CH_2) ويرمز لها بـ2^o وثالثية (CH) ورابعية (C) ، وذلك وفق عدد ذرات الكربون المرتبطة بها ، توضح صيغة المركب (4،4،2 – ثلاثي ميتيل الهكسان) أنماط ذرة الكربون في المركبات العضوية :



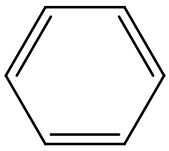
2 ، 4 ، 4 – ثلاثي ميتيل الهكسان

1 – 9. الزمر الوظيفية

الزمر الوظيفية هي الأجزاء من المركبات العضوية التي لها القدرة على التفاعل ، ويمكن أن تكون هذه الزمر إما ذرة أو مجموعة من الذرات تمنح الجزيء صفات خاصة به ، فجميع المركبات العضوية التي تمتلك الزمرة الوظيفية نفسها تصنف ضمن مجموعة وظيفية واحدة (عائلة) . بشكل عام تسلك مركبات المجموعة الواحدة تفاعلات كيميائية متشابهة . ويجمع الجدول (1 – 3) أهم الزمر الوظيفية في المركبات العضوية .

الجدير بالذكر أن أبسط المركبات العضوية (الفحوم الهيدروجينية) لا تحتوي أية زمرة وظيفية؛ إذ أن جزيئاتها تحوي الكربون والهيدروجين فقط. ولهذا تكون الروابط في الفحوم الهيدروجينية المشبعة منها (الألكانات) من أنماط الروابط المشتركة σ : H-C و C-C مع ذلك تدخل الألكانات في تفاعلات محدودة وفي شروط تفاعلية خاصة لأنها **لا تحوي** أية زمرة وظيفية .

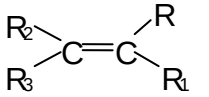
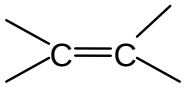
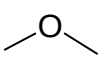
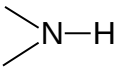
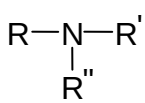
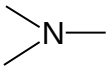
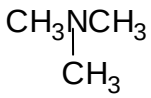
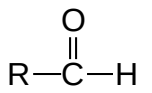
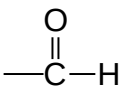
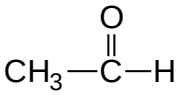
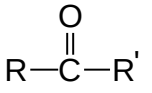
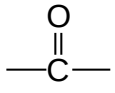
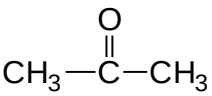
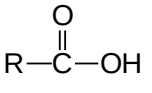
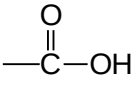
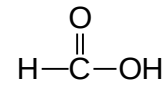
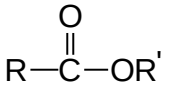
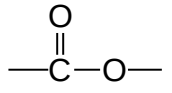
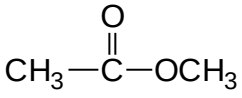
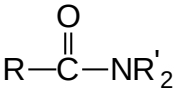
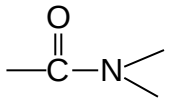
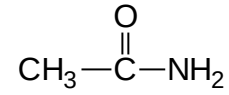
تشكل الفحوم الهيدروجينية التي تحوي رابطة كربون – كربون ثنائية أو ثلاثية (الألكنات و الألكينات على الترتيب) مجموعتين منفصلتين من المركبات ومتميزتين ؛ حيث إن لكل منها فعالية كيميائية خاصة .



تظهر الحلقة العطرية وكأنها تحوي ثلاث روابط ثنائية كربون – كربون ، وبالرغم من ذلك سنرى أن المركبات العضوية التي تحوي مثل هذا النمط من الحلقات ، (المعروفة بالمركبات العطرية) تختلف نهائياً في فعاليتها

الكيميائية عن الألكانات .

الجدول (1 – 3) بعض الزمر الوظيفية

المجموعة	الصيغة العامة	الزمرة الوظيفية	مثال
الألكانات	R—H	لا يوجد	CH_4
الألكنات			$H_3CH = CH_2$
الألكينات	R'—C≡C—R	—C≡C—	$CH_3—C≡C—CH_3$
هاليدات الألكيل	RF , RCl , RBr , RI	- Br , -Cl , -Br , -I	CH_3Br
الأغول	R—OH	—OH	CH_3OH
الإيترات	R—O—R'		CH_3OCH_3
الأمينات الأولية	$R—NH_2$	$—NH_2$	CH_3NH_2
الأمينات الثانوية	R—NH—R'		CH_3NHCH_3
الأمينات الثالثية			
التيولات	R—SH	—SH	CH_3SH
السلفيدات	R—S—R'	—S—	CH_3SCH_3
ثنائيات السلفيد	R—S—S—R'	—S—S—	CH_3SSCH_3
الألدهيدات			
الكيتونات			
الحموض الكربوكسيلية			
الاستيرات			
الأميدات			
النتريلات	R—C≡N	—C≡N	$CH_3—C≡N$

1 – 10. التصاوغ (التماكب) Isomerism

نقول بالتعريف: المتصاوغات هي مركبات كيميائية لها نفس الصيغة المجملة ، ولكن يختلف بعضها عن بعض إما في ترتيب وتسلسل ذراتها وروابطها في الجزيء ، وإما بتوضع ذراتها في الفراغ ، ويتبع ذلك بصورة طبيعية اختلاف في الخواص الفيزيائية والكيماوية . ولهذا كان من الضروري كتابة صيغ المركبات العضوية البنيوية (المنشورة) .

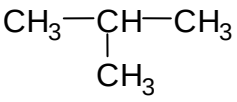
تصنف المتصاوغات في مجموعتين كبيرتين : **المتصاوغات البنيوية** ويمكن تقسيمها إلى متماكبات هيكلية ووظيفية وموضعية وتوتوميرية ، **والمتصاوغات الفراغية** وتقسم إلى دورانية (الامتثالات) وضوئية وديناستيرية وهندسية .

1 –10– 1 . التصاوغ البنيوي

يطلق أحياناً على المتصاوغات البنيوية بالمتصاوغات المستوية لأن الصيغ المستوية تكفي لوصف هذا النوع من التصاوغ وليس من الضروري اللجوء إلى التمثيل الفراغي للجزيئات (كما في المجموعة الثانية) . ونصادف فيها :

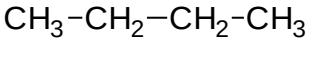
أ) التصاوغ الهيكلي أو السلسلي

تتطابق الصيغ المجملة لهذه المركبات تماماً ، ويختلف بعضها عن بعض في طريقة ترتيب ارتباط ذرات كل منها ، أو في تسلسل الذرات في الجزيء . وينتج عن ذلك أن تكون خواصها الكيميائية والفيزيائية مختلفة ، فمثلاً بأخذ الصيغة C_4H_{10} (صيغة البوتان بشكل عام) نتمكن من كتابة الصيغتين التاليتين الموافقتين لنظامي البوتان وايزو البوتان .



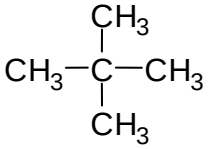
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

إيزو البوتان (د . غ = – 12 س^o)

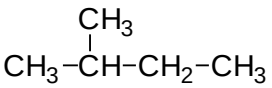


نظامي البوتان (د . غ = – 1.5 س^o)

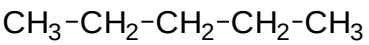
أما مركب البنتان فله ثلاثة متماكبات سلسلية هي نظامي البنتان وإيزوالبنتان و نيو البنتان.



نيو البتان
2،2– ثنائي ميتيل البروبان
د . غ = 9.4 س^o



ايزو البنتان
2 – ميتيل البوتان
د . غ = 28.8 س^o



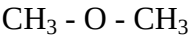
ن – البنتان
د . غ = 36 س^o

ب) التصاوغ الوظيفي

تختلف المتصاوغات في هذا النمط من التصاوغ بعضها عن بعض بالزمرة الوظيفية الموجودة عند كل مماكب ولذلك يدعى بالتصاوغ الوظيفي .

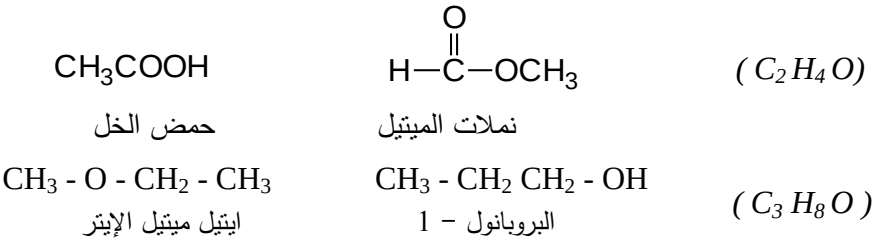
يوجد الإيتانول مثلاً (صيغته المجملة C_2H_6O) في الحالة السائلة عند الدرجة العادية من الحرارة بينما يكون ثنائي ميتيل الإيتر (صيغته المجملة أيضاً C_2H_6O) غازاً في الشروط نفسها .

الإيتانول



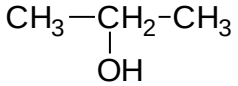
ثنائي ميتيل الإيتر

لا يقتصر الاختلاف بين المركبين بالطبع على الخواص الفيزيائية ، وإنما ينتمي كل مركب من هذين المركبين إلى مجموعة من المركبات ، لها من الفعالية الكيمائية ما يميزها . ومن الأمثلة التي يمكن أن نذكرها لهذا النمط من التصاوغ:

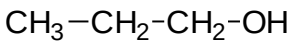


ج) التصاوغ الموضعي

تنتسب المتصاوغات في هذا النمط من التصاوغ إلى الوظيفة نفسها ، ولا تختلف إلاَّ بموقع الزمرة الوظيفة على طول السلسلة الأم ، وتتميز هذه المتصاوغات بأنها تتقارب عادة بخواصها الكيمائية ، وتختلف بخواصها الفيزيائية، فمثلاً يوافق البروبانول متصاوغين موضعيين هما :



البروبانول – 2



البروبانول – 1

وللبوتن متصاوغين هما: $CH_3 - CH = CH - CH_3$ البوتن – 2 ، $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ البوتن – 1

د) التصاوغ النزوحي (التوتوميري)

هو نوع من التصاوغ البنيوي التحريكي (الديناميكي) يتحول فيه مركب ما من صنف معين إلى صنف آخر ، كالتصاوغ الكيتوني . الإينولي الذي يتحول فيه الغول غير المشبع (الشكل الإينولي) إلى الألدهيد الموافق (الشكل الكيتوني) ، فمثلاً يتحول الغول الڤينيلي تلقائياً إلى الأسيت ألدهيد :

1 –10– 2 . التصاوغ الفراغي (التجسيمي)

هو تماكب ينشأ من اختلاف توضع ذرات الجزيئات في الفراغ مع بقاء ترتيب وتسلسل الروابط بين هذه الذرات متماثلاً . ويشتمل التصاوغ الفراغي على ثلاثة أنواع هي :

أ) التصاوغ الدوراني ب) التصاوغ الهندسي ج) التصاوغ الضوئي (سندرسها في فقرات قادمة)

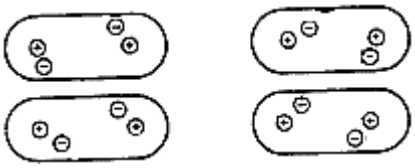
1- 10 . قوى التجاذب مابين الجزيئات

سنحاول من خلال هذه الفقرة أن نستعرض قوى التجاذب التي يمكن أن توجد مابين جزيئات مركب ما ، والتي تؤثر بشكل واضح على بعض الخواص الفيزيائية لهذا المركب .

من الطبيعي أن نتوقع ازدياد درجات انصهار وغليان المركبات العضوية بازدياد كتلتها الجزيئية، وأيضاً ازدياد قوى التجاذب مابين هذه الجزيئات. غير أنه يلاحظ وجود اختلاف كبير في درجة انصهار وغليان بعض المركبات التي لها كتل جزيئية متقاربة ، تعزى أسباب هذا الاختلاف إلى ثلاثة أنواع من القوى بين الجزيئات : **قوى تجاذب فاندرفالس ، قوى التجاذب الكهربائي الساكن الناتج عن ثنائيات القطب (قوى تجمع ثنائي القطب)، والروابط الهيدروجينية .**

1 – 10 – 1 . قوى تجاذب فاندرفالس (لندن F . London)

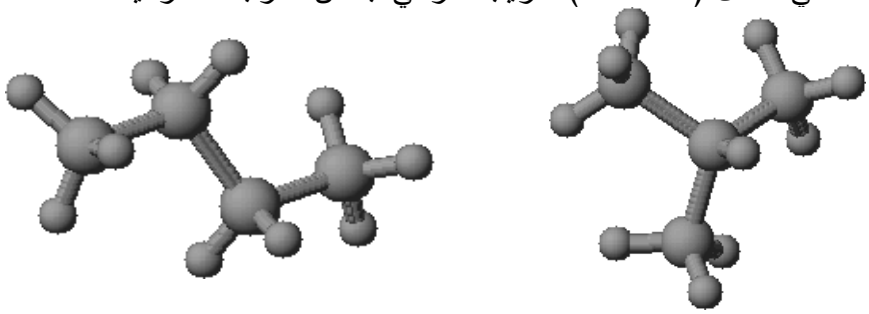
تعد قوى تجاذب فاندرفالس بين الجزيئات ذات أهمية متواضعة ، ولكنها مع ذلك تؤثر كثيراً في خواص الجزيئات اللاقطبية كالفحوم الهيدروجينية ، وتنشأ قوى التجاذب هذه عن الفعل المتبادل بين النوى والإلكترونات ، فهذه الأخيرة في أي جزيء تكون في حركة دائمة وهذا ما يؤدي إلى نشوء ثنائيات قطب آنية . (الشكل1 – 12 التخطيطي المبسط) ، حيث تسبب الشحنات المختلفة في الجملة في لحظة ما، تجاذباً صرفاً صغيراً يمكنه من ربط الجزيئات. وفي لحظة أخرى وعندما تتحرك الإلكترونات جميعها يبقى التجاذب بين الجزيئات . إن الإلكترونات طبعاً في حركة دائمة ، والصورة المعطاة هي للتبسيط فقط لبيان أن حركة إلكترونات إحدى الذرات في الجزيء لا تكون مستقلة تماماً عن حركة إلكترونات الذرات الأخرى فيه ، وهذا ما يؤدي إلى أن تكون المحصلة هي تجاذبات آنية بين الجزيئات ولكنها دائمة .



الشكل (1 – 12) قوى تجاذب فاندرفالس

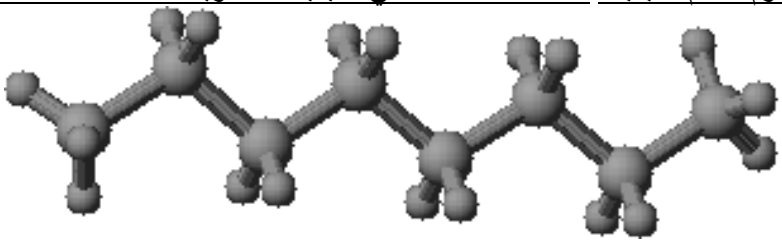
إن قوى تجاذب فاندرفالس هذه ضعيفة نسبياً ، وهي تتغير مع المسافة بين الجزيئات ، ولهذا تبقى الجزيئات اللاقطبية متقاربة فيما بينها مسافات محدودة لا تتعداها لأن قوى التنافر التي تنشأ عندئذ من تداخل الغمامات الإلكترونية ستكون مسيطرة .

تعتمد قوى تجاذب فاندرفالس على المساحة التقريبية لسطح التماس بين الجزيئات ، فكلما كانت هذه المساحة أكبر كانت قوى التجاذب أعلى ، تأخذ جزيئات الفحوم الهيدروجينية النظامية – بسبب بنية الكربون رباعي الوجوه – بنية فراغية متعرجة Zigzag ، في الشكل (1 – 13) الترتيب الفراغي لبعض المركبات الفراغية .



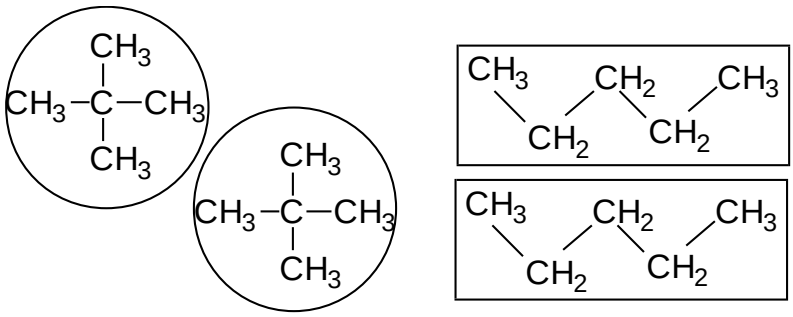
الشكل (1 – 13) التمثيل الفراغي لمتماكبي البوتان

كما أن إضافة مجموعة ميتلن CH_2 إلى السلسلة الهيدروكربونية كما هو موضح في الشكل (1 –14) يقدم مساحة إضافية لسطح التماس في السلسلة ، مما يؤدي إلى زيادة قوى تجاذب فاندرفالس الكلية بين الجزيئات ، وهذا بالطبع يعمل على ارتفاع درجة الغليان . تقدر قوى تجاذب فاندرفالس لكل مجموعة ميتلن بـ 6.4 كيلو جول مول $^{-1}$.



الشكل (1 – 14) البنية الفراغية المتعرجة للألكانات النظامية (الأوكتان)

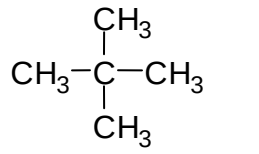
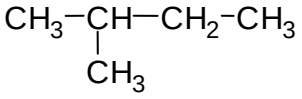
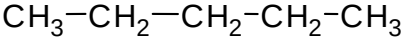
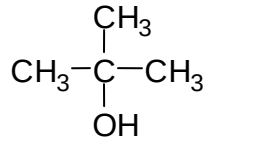
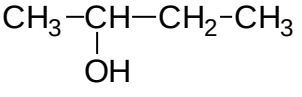
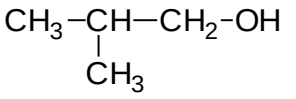
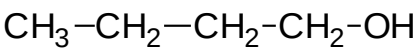
من الجدير ذكره أن سطح التماس بين الجزيئات العضوية لا يتوقف فقط على عدد ذرات الكربون الموجودة في جزيئة المركب فحسب ، بل ويتوقف على الشكل الهندسي لهذه الجزيئة ، ويبين الشكل (1 – 15) أن جزيئين من نظامي البنتان يتماسان بشكل أفضل من تماس جزيئين من نيو البنتان



الشكل (1 – 15)

في ضوء ذلك يمكن القول إن درجات الغليان عند المركبات الكربونية المتفرعة (حيث شكل الجزيئة أقرب إلى شكل الكرة) أخفض دائماً من درجات غليان مماكبتها النظامية (حيث الشكل المستوي وبالتالي التماس الأفضل) . وتبين الأمثلة الواردة في الجدول (1 – 4) صحة ذلك .

الجدول (1 – 4) درجة غليان بعض المتصاوغات

الصيغة	المركب	درجة الغليان
	نيوالبنتان	9.5^{o} س
	ايزو البنتان	28^{o} س
	نظامي البنتان	36^{o} س
	2 – ميتيل البروبانول – 2	85^{o} س
	ثانوي البوتانول	100^{o} س
	ايزو البوتانول	107^{o} س
	ن – البوتانول	117^{o} س

1- 10- 2. التجمع ثنائي القطب (قوى التجاذب الكهربائي الساكن الناتج عن ثنائيات القطب)

درسنا في الفقرة (1- 5) أنه عندما ترتبط ذرتان مختلفتان بالكهرسلبية إحداهما بالأخرى برابطة مشتركة ، فإن توزع الالكترونات التي تربط بينهما لا يكون متناظراً وتحصل الذرة الأكثر كهرسلبية على القسم الأكبر من الكثافة الإلكترونية ، مما يؤدي إلى استقطاب الرابطة المشتركة الذي يولد عزم ثنائي القطب μ .

تميل الجزيئات القطبية في الطور السائل لتتوضع بشكل معين الشكل (1 – 16) وفي بنية منتظمة تحت تأثير التجاذب الكهربي الساكن الناتج عن ثنائيات القطب .

تكون قوى التجاذب بين الجزيئات القطبية أعلى بمرتبة من قوى تجاذب فاندرفالس الموجودة بين الجزيئات القطبية ، يعزى ذلك إلى قوى تجمع ثنائيات القطب الناتجة عن التأثير المتبادل بين الأقطاب المتعاكسة .

الشكل (1 – 16) البنية المنتظمة لجزيئات سائل والناتجة عن تجاذب ثنائي القطب

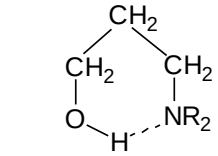
ولكي نُحوّل السائل إلى بخار لا بد أولاً من التغلب على القوى الناشئة من تجاذب الأقطاب المختلفة ، فمن الطبيعي إذن أن تكون درجات غليان الجزيئات القطبية أكبرمن درجات غليان الجزيئات اللاقطبية ذات الخواص المتشابهة ، كما في الجدول (1 – 5) :

الجدول (1 – 5) درجة غليان بعض المركبات العضوية

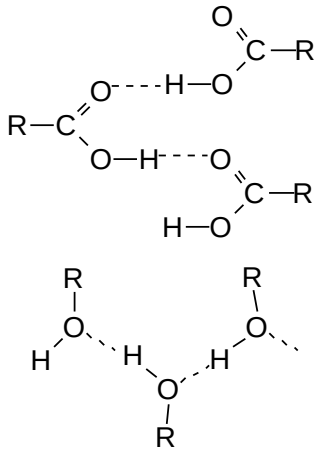
الصيغة	المركب	الوزن الجزيئي	درجة الغليان
$CH_3-CH_2-CH_3$	البروبان	44	– 45° س
CH_3-O-CH_3	الايتر الميتيلي	46	– 25° س
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_3$	ايزو البنتان	72	18° س
$CH_3-CH_2-N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$	ايتل ثنائي ميتيل أمين	73	37.5° س

1 – 10 – 3 . الروابط الهيدروجينية

لا تكفي قوى التجاذب القطبي مابين الجزيئات القطبية أن تفسر ارتفاع درجات غليان بعض المركبات مثل الماء والنشادر وفلور الهيدروجين ، والأغوال .....إلخ بمقارنتها مع المركبات القطبية الأخرى ويعزى ذلك إلى إمكانية تشكل روابط هيدروجينية بين جزيئات هذه المركبات فعندما ترتبط ذرة **هيدروجين مع ذرة ذات كهرسلبية عالية** برابطة مشتركة ، **تملك ذرة الهيدروجين هذه ألفة نحو ذرة أخرى ذات كهرسلبية مرتفعة ، ولذلك يمكن أن تلعب ذرة الهيدروجين دور الجسر بين ذرتي أكسجين** مثلاً، إن هذا النمط من قوى التجاذب هو في الحقيقة حالة خاصة من قوى تجاذب ثنائيات القطب المتعاكسة ، ولكنها أشد تأثيراً ، وتعد ذات أهمية عملية كبيرة ، وتدعى بالرابطة الهيدروجينية ، يمكن أن تكون الرابطة الهيدروجينية ضمن الجزيء أو ما بين الجزيئات المختلفة (أحادية أو مضاعفة) .



رابطة هيدروجينية ضمن الجزيء



روابط هيدروجينية مابين الجزيئات

إن قوة الرابطة الهيدروجينية (21 ك جول مول $^{-1}$) أضعف بكثير من قوة الرابطة المشتركة العادية (210 – 420 ك جول مول $^{-1}$) ، ولكنها مع ذلك أقوى من قوى تجاذب فاندرفالس بين الذرات . تظهر أهمية الروابط الهيدروجينية في المجموعات التي تحوي ذرات ذات كهرسلبية مرتفعة : الأكسجين والفلور والآزوت (ذرات صغيرة وكثافة إلكترونية مركزة) .

روابط هيدروجينية قوية : F - H ... F , O - H ...N , O -H ...O , F - H ...N

روابط هيدروجينية ضعيفة : N - H ... O , N - H ...N , O -H ...π

S - H ...S , S - H ... O , S - H ...N , C -H ...O

تؤثر الروابط الهيدروجينية إلى حد كبير في خواص المركبات التي تحويها ومن النتائج الهامة لوجودها ارتفاع درجات غليان هذه الجزيئات (الأغوال والحموض الكربوكسيلية ...) ارتفاعاً كبيراً بالنسبة للمركبات التي لها الكتلة الجزيئية نفسها، والتي لا تحوي روابط هيدروجينية، الجدول (1 – 6). يعود سبب ارتفاع درجات غليان جميع المركبات التي تحوي روابط هيدروجينية إلى أن كمية من الطاقة تلزم لتكسير الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات، بالإضافة إلى الطاقة اللازمة بالأصل للتبخر .

الجدول (1 – 6) درجة غليان بعض المركبات العضوية

المركب	الصيغة	الكتلة الجزيئية	درجة الغليان
البروبان	$CH_3CH_2CH_3$	44	−45 ^{o}س
ثنائي ميتيل الإيتر	CH_3-O-CH_3	46	−25 ^{o}س
الاسيت الدهيد	CH_3CHO	44	21 ^{o}س
الإيتانول	CH_3CH_2OH	46	78 ^{o}س
حمض النمل	HCOOH	46	100.5 ^{o}س

1 – 11 . أنماط التفاعلات العضوية

من أهم المظاهر التي تتميز بها التفاعلات العضوية هو التغير الذي يحدث في روابط ذرة الكربون ، لأن هذه التفاعلات تتضمن عادة فصم بعض الروابط وإعادة تشكيل بعضها الآخر، وتصنف التفاعلات العضوية وفق ذلك في ثلاثة أنماط أساسية : **تفاعلات الضم ، وتفاعلات التبادل ، وتفاعلات الحذف** . ويمكن التعبير عن أي تفاعل بالمعادلة العامة التالية : **ركازة + كاشف ← منتجات التفاعل**

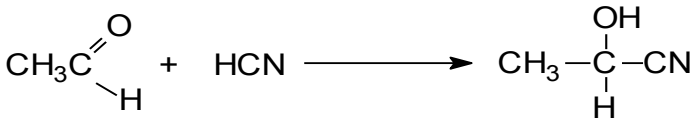
ويقصد بتعبير الركازة القسم من الجزيء الذي يكون مركز التفاعل ، وهي دائماً عبارة عن مادة عضوية يحوي ذرة (أو عدة ذرات) كربون يمكن الترابط معها أو كسر روابطها .

1 – 11 – 1 . تفاعلات الضم

تلاحظ تفاعلات الضم في حالة المركبات غير المشبعة ، التي تحوي روابط ثنائية أو ثلاثية ، حيث تستقبل جزيئات هذه المركبات ذرات (أو مجموعات من الذرات) إضافية من الكواشف ، فيؤدي ذلك إلى زيادة عدد المجموعات المرتبطة بذرة مركز التفاعل .

$$CH_3CH_2CH=CH_2+H_2 \xrightarrow{\text{وسيط}} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_2=CH_2+HCl \longrightarrow H-CH_2-CH_2-Cl$$

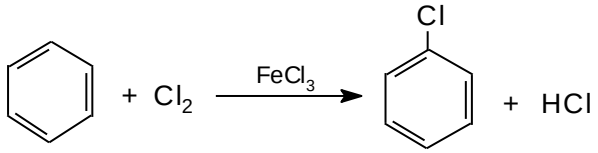


1 – 15 – 2 . تفاعلات التبادل

تحدث تفاعلات التبادل عندما تزيح ذرة (أو مجموعة) يقدمها الكاشف ذرة (أو مجموعة) مرتبطة بذرة كربون وتحل محلها، ويمكن ملاحظة تفاعلات التبادل مع ذرات الكربون المشبعة أو غير المشبعة.

$$CH_3CH_2-OH+HBr \longrightarrow CH_3CH_2-Br+H_2O$$

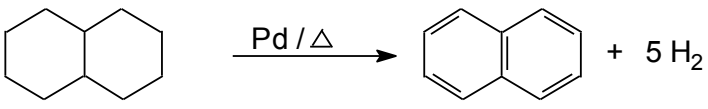
$$2CH_3CH_2CH_3+2Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3CH_2CH_2-Cl+CH_3CHClCH_3+2HCl$$



1 – 11 – 3 . تفاعلات الحذف

تتميز تفاعلات الحذف بنقصان عدد المجموعات المرتبطة بالكربون بعد رحيل ذرتين أو جزيء صغير من الركازة ، ويصحب ذلك عادة تشكيل رابطة غير مشبعة أوحلقة ، في الجزيء المتشكل .

$$CH_3CH_2CH_2CH_2-OH \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3CH_2CH=CH_2+H_2O$$



1 – 15 . أنماط الكواشف

يفضل أحياناً تصنيف التفاعلات العضوية وفق طبيعة الكاشف المستخدم لاحداث التفاعل ، ويمكن تجميع معظم الكواشف الكيميائية ضمن مجموعات ثلاث : نكليوفيلية وإلكتروفيلية وجذور حرة .

تقدم المجموعة **النكليوفيلية** . وتسمى نكليوفيل على الأغلب وهي المجموعة المحبة للنواة . زوج الإلكترونات المستخدم في تشكيل الرابطة الجديدة ، ولذا فهي تهاجم مركزاً فقيراً بالإلكترونات ، ويمكن أن تعد الكواشف النكليوفيلية من أسس لويس ، وفيما يلي بعض أمثلتها :

$$I^-, HO^-, RO^-, RS^-, CN^-, H_2O, ROH, H_3N$$

تستطيع المجموعة **الإلكتروفيلية** ، وهي المجموعة الشغوفة بالإلكترونات ، تشكيل الرابطة الجديدة ، لأنها قادرة على استقبال زوج من الإلكترونات ، لذلك فهي تفتش عن المراكز ذات الكثافة الإلكترونية العالية . إن معظم الكواشف الإلكتروفيلية حموض لويس أو أنها قادرة على أن تعطي بروتوناً .

$$H_3O^+ \ , \ R_2C{=}O^+H \leftrightarrow R_2C^+{-}OH \ ; \ BF_3 \ , A\ell Br_3$$

تُكونْ الجذور الحرة كواشف التفاعلات الجذرية ، وهي عبارة عن وحدات غير مشحونة تحمل إلكتروناً وحيداً عزباً (لا رابطي) . لهذا تكون الجذور الحرة ذات فعالية شديدة جداً ، ولها وجود عابر (نصف عمرها صغير جداً) . عندما يهاجم الجذر الحر الركازة يعمل على فصم الرابطة فصماً متجانساً أو غير قطبي (لا قطبي) ، ويسمى هذا النوع من الفصم بالفصم الرابطي المتجانس (فصم متناظر) .

$$R^{\bullet} + X{-}Y \longrightarrow R{-}X + Y^{\bullet}$$

من الممكن أيضاً ملاحظة الفصم الرابطي غير المتجانس أيضاً في بعض التفاعلات ، عندما تتعرض الركازة إلى هجوم مجموعة إلكتروفيلية أو مجموعة نكليوفيلية .

إلكتروفيل $E^+ + X{-}Y \longrightarrow E{-}X + Y^+$

نكليوفيل $Nu^- + X{-}Y \longrightarrow E{-}X + Y^-$

لقد أمكن ملاحظة طرائق الفصم جميعها ، يذهب إلكترون واحد من الزوج الإلكتروني الرابط في الفصم المتجانس مع كل من الزمرتين الراحلتين لاعطاء قسمين متعادلين ، وقد يكون القسمان ذرتين $2X^{\cdot}$ أو يكون أحدهما ذرة والآخر جذراً آخر $R^{\cdot} , X^{\cdot}$ أو يكون الجزءان جذرين $2R^{\cdot}$. أما في الانفصام الرابطي غير المتجانس فتتشكل أجزاء مشحونة ، أي الشوارد .

يقال عن الكواشف والتفاعل في الحالة الأولى : إنها جذرية ، وفي الحالة الثانية يقال عنها : إنها شاردية .

1 – 16 . المركبات الوسطية في التفاعلات العضوية

يتم تحول المتفاعلات إلى منتجات في الكيمياء العضوية عادة عبر مراحل التفاعل ويتضمن هذا التحول في بعض التفاعلات بداية تشكل مركب قابل للفصل (أو غير قابل لذلك) ، ويسمى هذا المركب الذي ينقلب في المرحلة التالية (او المراحل التالية) إلى منتج (أو منتجات) المركب الوسطي . لا يتشكل في كثير من التفاعلات مركب وسطي قابل للفصل ، بل أن المتفاعلات تتطور نحو تشكيل غني بالطاقة ، يطلق عليه اسم الحالة الانتقالية أو المعقد المنشط .

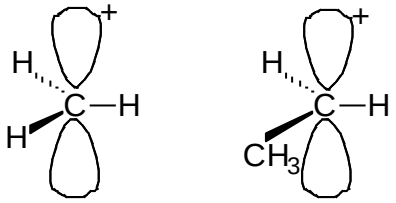
تلعب المركبات الوسطية الانتقالية في بعض التفاعلات دوراً مهماً وأساسياً خلال مجمل مراحل التفاعل ، وهي لا تعيش طويلاً في أغلب الأحيان . وتتشكل المركبات الوسطية في أثناء التفاعلات العضوية بإحدى الطرائق التالية :

- تعرض بعض المركبات إلى هجوم الكواشف المختلفة .
- تفكك المركبات العضوية .
- انتقال الجزيئات إلى حالة الإثارة الالكترونية ، نتيجة امتصاص الضوء أو التفاعل المتبادل مع الاشعاعات.

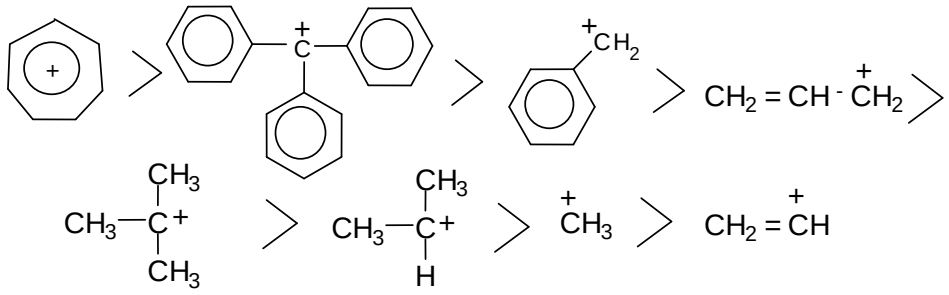
1 – 16 – 1 . الكربوكاتيون

تتكون الشاردة الكربونية المشحونة بشحنة موجبة ، والتي تعرف حالياً تحت اسم الكربوكاتيون بعد أن كانت تسمى قديماً شاردة الكربونيوم ، في أثناء بعض التفاعلات بفعل التشرد أو البرتنة أو بفعل حموض لويس أو تفكك بعض

الأملاح. يتشكل الكربوكاتيون عادة نتيجة فقدان زوج إلكترونات الرابطة ، ولذا يوافق تهجين ذرة الكربون فيه sp^2 مع وجود مدار ذري فارغ متعامد مع المستوي الذي يحوي المدارات sp^2 الثلاثة .

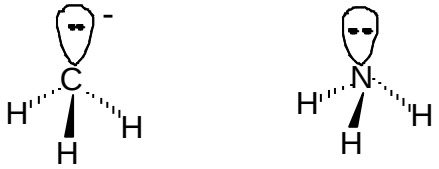


تزداد ثباتية شوارد الكربون الموجبة كلما كانت الشحنة الموجبة أقل تمركزاً (تموضعاً) ، ويمكن أن يتأمن ذلك بالفعل التحريضي أو بفعل الترافق (الطنين) . وهكذا يمكن أن يكون الكربوكاتيون أحياناً ثابتاً إلى حد يمكن أن يفصل من وسط التفاعل ودراسته (مثل شاردة التروبيليوم) ، أو أن يكون غير ثابت إطلاقاً بحيث لا يمكن كشف وجوده في وسط تفاعل عادي (مثل شاردة الميتيل) . تتدرج ثباتية الشوارد الكربونية الموجبة بين هاتين الحالتين ، ويمكن فصل بعضها أو التعرف على وجود بعضها الآخر دون التمكن من فصلها . وفيما يلي ترتيب ثباتية بعض الكربوكاتيونات :



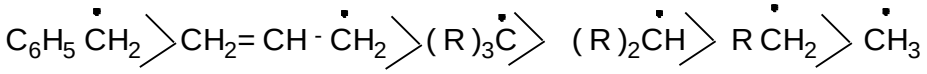
1 – 16 – 2 . الكربانيون

تتشكل الشوارد الكربونية السالبة أو الكربانيونات بعد فقدان مجموعة (أو ذرة) مرتبطة بذرة الكربون مخلفة زوج إلكترونات الرابطة على هذه الذرة ، يتكون الكربانيون عادة بدءاً من المركبات المعدنية العضوية أو بعد نزع ذرة هيدروجين حمضية بواسطة أساس ما. تزداد ثباتية الكربانيونات كلما استطاعت الشحنة السالبة أن تغير موضعها على مجمل الهيكل الكربوني ، وتشبه شرسبة الميتيل جزيء النشادر من ناحية البنية الإلكترونية ، ويعني ذلك أنها تأخذ الشكل الهرمي .



1 – 16 – 3 . جذور الكربون

تتشكل جذور الكربون نتيجة الفصم المتجانس للروابط بين عناصر متقاربة أو متطابقة في قيم كهرسلبيتها. ويتضمن ذلك رحيل المجموعة (أو الذرة) المرتبطة بذرة الكربون ، وهي تصطحب معها إلكتروناً واحداً من زوج إلكترونات الرابطة ، ويتم الفصم المتجانس تلقائياً أو تحت تأثير الحرارة أو الإشعاعات أو بوساطة المواد التي تتفكك بسهولة إلى جذور ، ويأخذ جذر الميتيل الشكل المستوي . تزداد ثباتية الجذور الألكيلية من الجذور الأولية إلى الجذور الثانوية فالثالثية ، وتكون الجذور البنزيلية والأليلية أكثر ثباتاً من الجذور الألكيلية البسيطة .



1 – 17 . الحموض والأسس

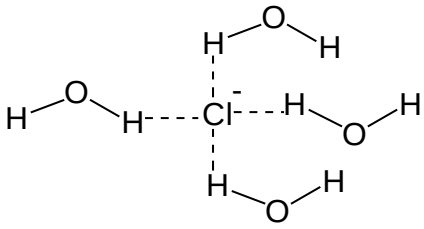
تعتبر التفاعلات المرافقة للحموض والأسس من التفاعلات الهامة في الكيمياء ، هذا وينطبق تعبير " الحموضة " على تفاعل فقدان البروتون . من الواضح أن التفاعل التالي :

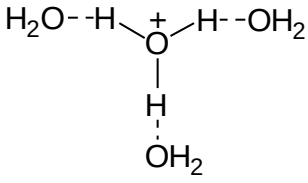
$$HCl \rightleftharpoons H^+(g) + Cl^-(g) \qquad \Delta H^\circ = 1376\ k\ J.mol^{-1}$$

في الحالة الغازية من التفاعلات الماصة للحرارة ، حيث أن فصم الرابطة H - Cl يحتاج طاقة بالإضافة إلى طاقة فصل الشحنتين . أما في المحلول المائي فإن الحموضة تنطبق على تفاعل التفكك المتوازن :

$$HCl(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

تستخدم عادة الصيغة H_3O^+ للدلالة على $H^+(aq)$ للتعبير عن محلول الحمض في الماء (ومع ذلك يستخدم الكيميائيون الرمز H^+ للدلالة على بروتون الحمض) بالرغم من أن المحلول يحوي قسيمات (دقائق) أكثر تعقيداً ترتبط مع جزيئات الماء بروابط هيدروجنية .





كما ترتبط الشاردة Cl^- مع جزيئات الماء أيضاً بروابط هيدروجنية . وتعتبر ذرات الهيدروجين هذه مستقبلات جيدة لهذا الترابط الكهربائي الساكن ، لأنها تحمل شحنة جزئية موجبة واضحة ، حيث تبدو وكأنها عارية من الإلكترونات . إن الطاقة الناتجة عن هذه التجمعات كافية لتعويض الطاقة اللازمة لفصم الرابطة ولفصل الشحنتين عن بعضهما .

لقد اقتصرت مناقشتنا للتفاعل السابق حتى الآن على الحمض HA الذي يعطي بروتوناً لجزيئات الماء في التفاعل الجاري ، ولكن هذا التفاعل كما هو واضح هو تفاعل متوازن يتضمن استقبال الشاردة A^- لبروتون من المحلول في التفاعل العكسي ، وهكذا فإن الأساسية يقصد منها تفاعل استقبال البروتون. يدعى كل من الحمض والأساس اللذين يمكن تشكيل كل منهما بدءاً من الآخر بفقدان أو اكتساب بروتون بالزوج المترافق حمض . أساس .

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

حمض مرافق أساس مرافق

من الطبيعي أنه كلما كان الحمض قوياً كان أساسه المرافق ضعيفاً ، والعكس صحيح .

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

$$H_2O + NH_2^- \rightleftharpoons NH_3 + OH^-$$

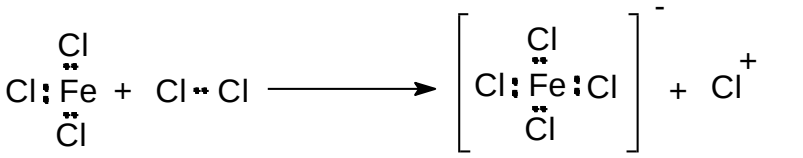
يبقى هذا المفهوم للحموض والأسس محدوداً لأنه أسير كلمة بروتون ، لذا اقترح لويس تعريفاً جديداً للحموض والأسس ، والحمض وفق هذا التعريف هو أي مركب مستقبل لزوج من الإلكترونات . يعرف التفاعل حمض . أساس وفق مفهوم لويس أنه اشتراك حمض بزوج من الإلكترونات من أساس ما ، مما يؤدي غالباً إلى تشكيل رابطة تساندية بينهما ، وهكذا فإن انتقال البروتون هو حالة خاصة لهذا التفاعل . ساعد هذا المفهوم كثيراً في توسيع مفهوم الحموض والأسس .

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow [NH_3 - Ag - NH_3]^+$$

$$NO_2^+ + CH_2 = CH_2 \rightarrow {}^+CH_2 - CH_2NO_2$$

$$CH_3^+ + CH_3OCH_3 \rightarrow (CH_3)_3O^+$$

تعد بعض المركبات التي تصنف كحموض لويس : ثلاثي كلور الحديد ، وكلور الألمنيوم وثلاثي فلور البور وكلور الزنك ، من المركبات الهامة لأنها تستخدم كحفازات في بعض التفاعلات العضوية .



$$Al Cl_3 + (CH_3)_3 C Cl \longrightarrow Al Cl_4^- + (CH_3)_3 C^+$$

$$B F_3 + (CH_3 CH_2)_2 O \longrightarrow (CH_3 CH_2)_2 \overset{+}{O} - B F_3^-$$

يمكن التعبير عن قوة الحمض في محلول مائي بثابت الحموضة k_a .

$$HA\ (aq) \overset{K_a}{\rightleftharpoons} H^+\ (aq) + A^-\ (aq)$$

$$k_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

بالتعريف : $pk_a = - \log k_a$ ، وهكذا كلما كانت قيمة k_a كبيرة كانت قيمة pk_a صغيرة وكان الحمض HA أكثر حموضة .

تُعرّف الأساسية لأساس ما بالطريقة ذاتها ، ولهذا من الممكن التعبير عن قوة الأساس A^- بحموضة الحمض المرافق HA ، حيث أنه كلما كان الأساس ضعيفاً كان الحمض المرافق قوياً والعكس صحيح .

$$A^- + H_2O \overset{K_b}{\rightleftharpoons} HA + OH^-$$

$$k_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

يرتبط ثابت الحموضة k_a بالثابت k_b . كما هو معروف . بثابت تشرد الماء الذي يساوي 1×10^{-14} عند الدرجة 25° س . سوف نستخدم في كتابنا هذا تعبيري الـ k_a والـ pk_a ، وعوضاً عن مناقشة pk_b أساس ما سنأخذ قيمة pk_a الحمض المرافق .

أسئلة وتمارين

1- ما النمط الهجيني المتوقع للذرات المشار إليها بنجمة في كل من الصيغ الآتية:

H_3C^*-H , $CH_3C^*\equiv CH$, $H_3C^*-CH_2CH_3$, $(CH_3)_2C^*=NCH_3$

2- اكتب المتصاوغات الممكنة لكل من الصيغ المجملة الآتية :

a) C_4H_8 b) C_3H_8O c) $C_3H_3F_3$ d) C_3H_6O

e) C_3H_9N f) C_3H_7N g) $C_4H_{10}O$ h) $C_5H_{11}Br$

3- رتب المركبات التالية وفق تزايد درجة غليانها ، علل ذلك مع الشرح:

CH_3COCH_3 , $CH_3CH_2CH_2CH_3$, CH_3COOH

$(CH_3)_2CHCH_3$, $CH_3CHOH-CH_3$, $CH_3CH_2CH_2OH$

4- اذكر مثالاً عن تفاعلات التبادل العضوية ، ومثالاً عن تفاعلات الضم ، واكتب معادلتي التفاعلين .

مكتبة A to Z