

البنية الإلكترونية للجزيئات والرابطة في الكيمياء العضوية

تتكون المادة من ذرات تتفاعل فيما بينها لتشكيل الجزيئات وتجمع الروابط الكيماوية هذه الذرات فيما بينها، وتتكون أي ذرة معتدلة من نواة مشحونة إيجاباً وإلكترونات تشكل سحابة مشحونة سلباً حول النواة.

يعود تنوع بنى المركبات العضوية واختلافها بقسمها الأكبر إلى الصفات الفريدة التي يتمتع بها الكربون وخاصة إلى قدرته على تشكيل روابط قوية مع نفسه ومع العناصر الأخرى بأنماط مختلفة من الروابط (البسيطة أو المزدوجة أو الثلاثية) ، يمكن وصف الجزيئة من حيث الروابط التي تشكلها ومن حيث عدد الإلكترونات التي تحويها ودورها في فعاليتها بطريقتين:

- إما أن نعتبر هذه الإلكترونات دقائق (نظرية لويس- لانغموير).

- أو نلجأ إلى نظرية الميكانيك الكوانتي ومفهوم المحطات الذرية والجزيئية.

3-1- نظرية لويس - لانغموير :

تنص هذه النظرية على أن الذرة تميل عند ارتباطها بذرة أخرى للحصول على طبقة محيطية ذات ثمانية إلكترونات (ثمانية) موزعة في أربع ثنائيات، ويتحقق ذلك بالوصول إلى بنية الغاز النادر. يمكن أن نميز وفقاً لهذه النظرية الأنواع التالية من الروابط:

(1) الروابط الشاردية :

تتشكل الرابطة الشاردية في المركبات الشاردية، ويتم الوصول إلى بنية الغاز النادر من خلال الانتقال الكلي لإلكترون أو عدة إلكترونات من ذرة لأخرى. تمتاز الرابطة هنا بصفات قطبية لأن الشحن الكهربائية، تكون مفصولة بشكل كامل بين الذرتين المكونتين للرابطة.

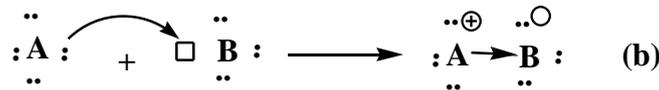
(2) الروابط المشتركة:

توافق هذه الحالة تشكل مركبات بروابط مشتركة، والرابطة في هذه الحالة، ليست إلا نتيجة الاشتراك في الثنائية الإلكترونية للذرتين المكونتين لهذه الرابطة. وهذه الثنائية يمكن أن تتكون من اجتماع إلكترونين فرديين ينتسبان إلى كلتا الذرتين:



(3) الرابطة التساندية:

عندما تأتي الثنائية الإلكترونية عند تشكيل الرابطة من إحدى الذرتين في الرابطة المتشكلة، تسمى عندئذ رابطة تساندية، أي إن إحدى الذرتين تقدم الزوج الإلكتروني والذرة الأخرى تقدم المدار الفارغ.



3-2: وصف الرابطة الكيميائية وفق نظرية المدارات الجزيئية:

لا تسمح الطبيعة الثنائية للإلكترون بتحديد مكانه بالضبط، إنما يمكننا إعطاء احتمال لتواجد الإلكترون في نقطة ما أكثر من احتمال وجوده في نقطة أخرى، ولذا فقد استخدم مفهوم الكثافة الإلكترونية الذي يعبر عن احتمال وجود الإلكترونات في مجال من الفراغ، ولفهم تشكل الرابطة المشتركة وطبيعتها، لا بد من التعرف على بعض المفاهيم التي تخص المدارات أو المحطات الذرية.

3-2-1- المدارات الذرية orbitales atomiques:

تملك الإلكترونات طاقات مختلفة في الذرة، على الرغم من أن جميعها متماثلة. يتحدد طاقة هذه الإلكترونات وتوزعها على المدارات الذرية بالأعداد الكوانتية الأربعة: n و m و l و s .

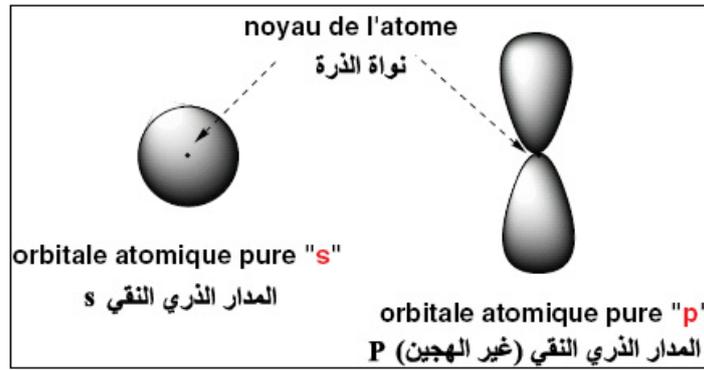
ونظراً لأن المركبات العضوية مكونة بشكل أساسي من عناصر الأدوار الثلاثة الأولى من جدول التصنيف الدوري H, C, O, N, ، لذلك سوف نهتم بقيم (n) التي تساوي 1 و 2 وما يوافقها من قيم الأعداد الأخرى.

3-2-1- المدارات الذرية S:

توافق قيمة العدد الكوانتي الرئيسي ($n=0$)، مداراً ذرياً ذا شكل كروي متجانس (**sphère**)، يسمى المدار S، تمثل كثافتها في الفراغ بكرة تشغل النواة مركزها شكل (3-1).

3-2-1- المدارات الذرية P:

عندما تكون قيمة ($n=1$)، يكون لدينا في هذه الحالة محطات ذرية نرمز لها بالرمز P والإلكترونات التي تشغلها تسمى إلكترونات P، تمثل كثافتها في الفراغ بمغزليين متناظرين حول محاور الإحداثيات الفراغية الثلاثة شكل (3-1).



الشكل (3-1) شكل المدارات الذرية S و P

وهي مدارات ليست موجودة إلا ابتداءً من الدور الثاني، ويختلف توجيهها في الفراغ باختلاف قيم العدد الكوانتي المغناطيسي m . يتسع كل مدار من هذه المدارات الذرية كحد أعظمي لإلكترونين اثنين لهما سبينان أو لف ذاتي متعاكس ($+1/2, -1/2$).

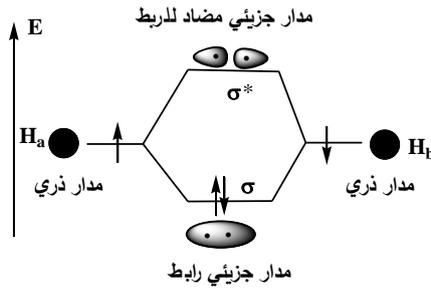
3-3 - تشكل الرابطة المشتركة وفق النظرية الكوانتية:

تتشكل الرابطة المشتركة بين ذرتين وفق النظرية الكوانتية من تداخل (تراكب) المحطات الذرية، أي عندما يتم تراكب أو تداخل المحط الإلكتروني للذرة الأولى مع المحط الإلكتروني للذرة الثانية، وتزداد الرابطة قوة كلما كان هذا التراكب أعظماً. وينتج عن ذلك محط جديد مشترك بين الذرتين هو **المحط الجزيئي**. يعرف هذا المحط الجزيئي بأنه منطقة من الفراغ التي يكون فيها احتمال وجود الزوج الإلكتروني للرابطة أعظماً.

يوافق تشكل المحط الجزيئي (المدار الرابط) انخفاض في طاقة المدارات الذرية، أما إذا لم يحدث انخفاض لطاقة المدارات فإن الرابطة لا تتشكل، تسمى المدارات في هذه الحالة مدارات مضادة للربط. وحين تتساوى طاقات المدارات الجزيئية المتشكلة مع طاقة المدارات الذرية المشكلة للجزيء فإن المحط في هذه الحالة يسمى بالمحط اللارابط أو غير الرابط.

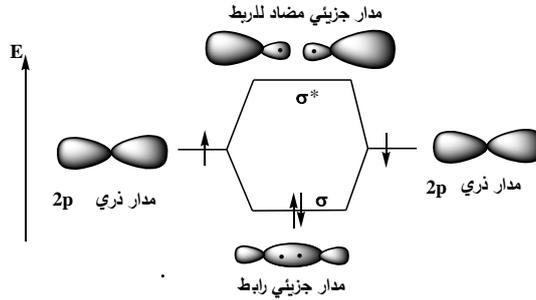
3-3-1- جزيء الهيدروجين:

يعطي تشكل جزيء الهيدروجين مثلاً نموذجياً لتشكل الرابطة المشتركة. إن تداخل محطين ذريين $1s^1$ من ذرتين من الهيدروجين H_a و H_b حسب محور يربط النواتين، يؤدي إلى تشكل محطين جزيئيين، أحدهما رابطة σ والآخر مضاد للربط σ^* . ويمكن تعميم ذلك من أجل الروابط المشتركة الأحادية جميعها. نلاحظ في الشكل (3-3) كيف أن طاقة المدار الرابطة أخفض من طاقة المدار المضاد للربط، أي هناك ربح في الطاقة، ولذلك تتشكل الرابطة $H-H$. تسمى الروابط المشتركة الناتجة من التداخل المحوري للغمامات الإلكترونية الروابط σ ، وتمتاز هذه الروابط بتناظرها المحوري الدوراني، أي أن محور التناظر فيها ينطبق على محور الرابطة.



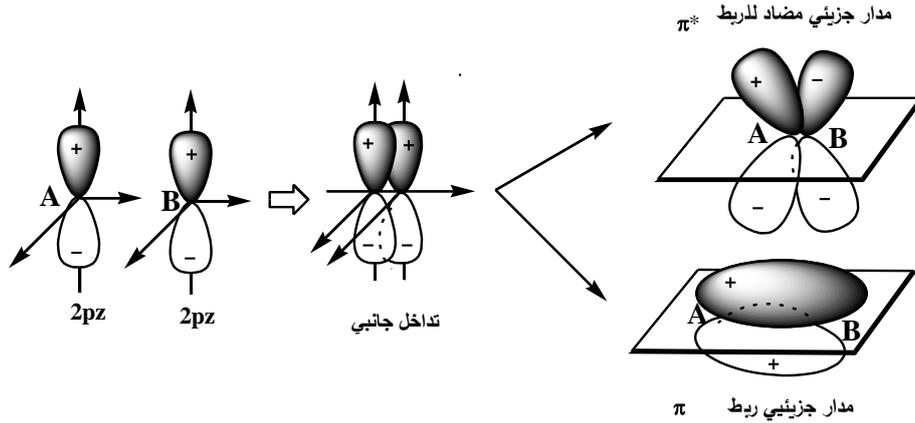
الشكل (3-3) : تمثيل المدارات الذرية و الجزيئية للهيدروجين

أما في حالة ذرة تملك إلكترونات P (لا تتواجد هذه الإلكترونات في حالة الهيدروجين) فإن التداخل المحوري للمحطات P يؤدي إلى تشكيل الرابطة σ وفق الشكل (3-4):



الشكل (3-4): تمثيل المدارات الذرية والجزيئية لجزيء P يحتوي مدارات P

أما الرابطة π ، فإنها تتشكل من التداخل الجانبي للمدارات شكل (3-5). تتوزع الشحن في هذه الرابطة في منطقتين متناظرتين تقعان أعلى المحور الواصل بين نواتي الذرتين وأسفله، وهي روابط أضعف بصورة عامة من الرابطة σ .

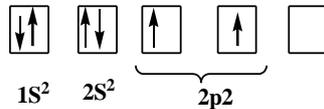


الشكل (3-4) : تمثيل المدارات الجزيئية π الناتجة من التداخل الجانبي للمدارات الذرية P

4-3-4- المدارات الذرية الهجينة في الكربون **Les orbitales hybridées du carbone**

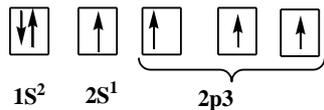
1-4-3 - نظرية باولينغ Pauling:

بيّن باولنغ أن المحطات الداخلة في تشكيل الروابط ليست لا محطات S ولا محطات P نقية، ولكنها محطات هجينة من المحطات S والمحطات P معاً، ويمكن القول إنها وسط بين المحطات S والمحطات P الشكل (3-5). ومن وجهة نظر طاقة، تكون المحطات الأربع الهجينة ذات طاقة واحدة، تشكل حداً وسطاً بين طاقة المحط 2S وتلك التي هي للمحط 2P. وكذلك فإن احتمال تواجد الإلكترونات عليها، هو وسطي بين تلك العائدة لمحط 2S وبين العائدة للمحط 2P. ويسمح شكل المحطات الهجينة بتراكب أو تداخل إلكتروني. عندما يكون الكربون في حالته المستقرة فإنه إلكتروناته السطحية تشغل الحجيرات $2P^2$ و $2S^2$.



وعندما يحرض فإن الإلكترونات تتوزع على ثلاث حجيرات في الطبقة السطحية، ويصبح التشكيل

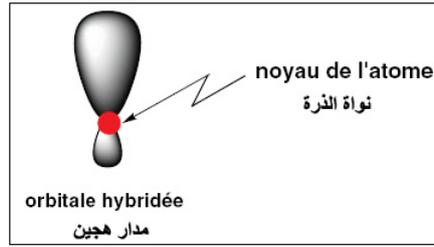
الإلكتروني للكربون:



وحسب نمط الروابط المشتركة بين الكربون والعناصر الأخرى، فإن الكربون يكون متواجداً في حالته الهجينة SP^3 (أربع روابط بسيطة) أو حالته الهجينة SP^2 (ثلاث روابط بسيطة ورابطة ثنائية)، أو حالته الهجينة SP (رابطة بسيطة و رابطتين ثنائيتين). يوافق تشكل الرابطة بين ذرتين تداخلاً للمدارات الإلكترونية الذرية لتشكيل مدارات جزيئية، فإذا كانت التغطية محورية حصلنا على رابطة σ (Sigma)، وإذا كان التداخل جانبياً حصلنا على رابطة π (Pi). وتكون قيمة الزاوية بين رابطتين في حالة التهجين SP^3 مساوية لـ 109.28° في الحالة المثالية،

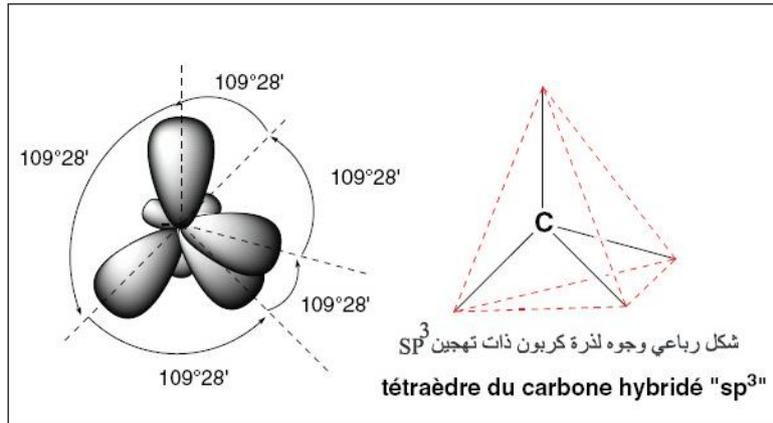
ويمكن أن تصل في بعض المركبات إلى 112° . 3-4-2- التهجين الهرمي SP^3 :

عندما يشكل الكربون أربع روابط بسيطة مع الذرات الأخرى فإنه يكون في الحالة الهجينة SP^3 . تتجهن مدارات طبقته الثانية كلها، ويصبح الشكل الهندسي لكل مدار هجين على شكل مغزلين غير متناظرين متركزين على نواة الذرة الشكل (3-5).



الشكل (3-5): شكل المدار الهجين من النمط SP^3

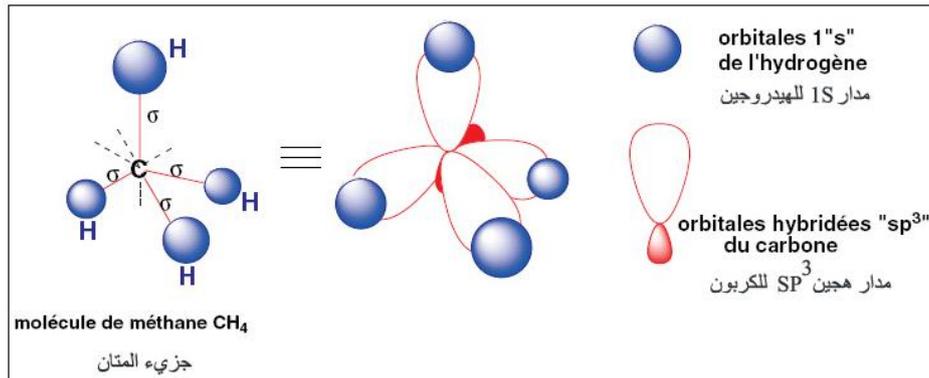
تشكل محاور تناظر هذه المدارات الهجينة فيما بينها زوايا مجسمة متساوية قيمتها $109^\circ.28'$. ويكون الشكل الهندسي لذرة الكربون هو شكل رباعي الوجوه tetrahedral، تكون ذرة الكربون في مركزه، وتكون المحطات الأربعة الهجينة ذات طاقة واحدة، وتشكل حداً وسطاً ما بين طاقة المحط $2s$ وتلك التي هي للمحط $2p$.



الشكل (3-6) : الشكل الهندسي لجزيء يشكـل أربع روابط σ

3-4-2-1- جزي المتان

يوجد في المتان أربع روابط σ تتشكل من التداخل المحوري لأربع مدارات هجينة من النمط SP^3 لذرة الكربون مع أربع مدارات ذرية لذرة الهيدروجين مشكلة بذلك جملة رباعية الوجوه.

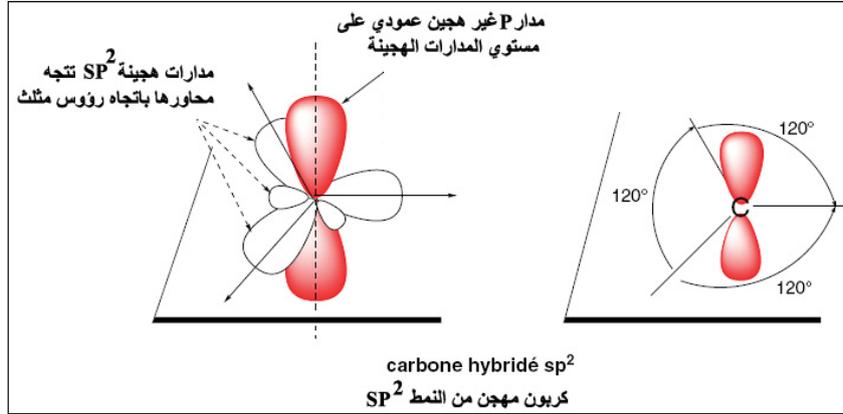


الشكل (3-7) : الشكل الهندسي لجزيء المتان

3-4-3- التهجين المثلي sp^2 :

يصادف هذا النمط من التهجين في السلاسل الكربونية الحاوية على روابط مزدوجة. يتحقق تهجين المدارات الذرية نتيجة تداخل بين المدار الذري $2s$ والمدارين $2p_x$ و $2p_y$ ، ويتشكل نتيجة ذلك ثلاث مدارات هجينة متكافئة تقع في مستوي واحد، وتحصر فيما بينها زوايا متساوية وتساوي 120 درجة، وتتجه بذلك هذه المحطات نحو رؤوس مثلث متساوي الأضلاع، ويحتوي كل مدار هجين على إلكترون واحد الشكل (3-11). يدعى كل محط

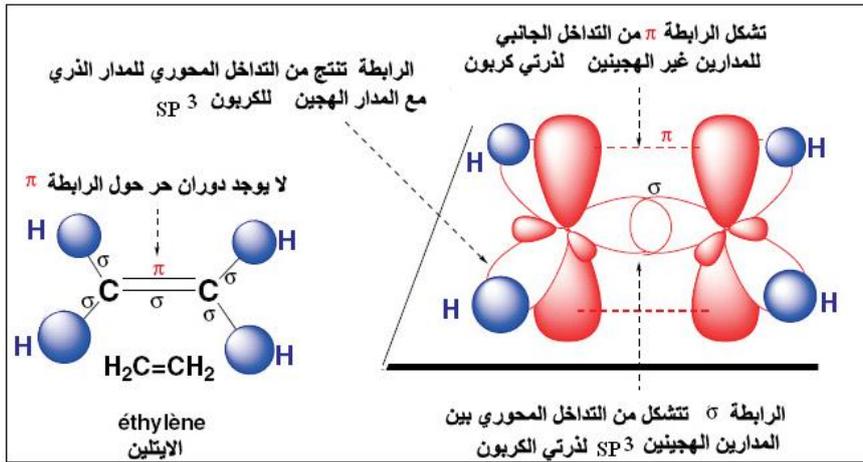
من هذه المحطات الهجينة بالمحط sp^2 (لأنه ناتج من اتحاد محط s ومداري p) أما المحط الصافي $2p_z$ فيبقى محافظاً على شكله ويكون متعامداً مع المحطات الثلاثة الهجينة.



الشكل (3-11): الشكل الهندسي لجزيء تهجينه من النمط SP^2

3-4-3-1- جزيء الإيثيلين: $CH_2=CH_2$

يتداخل أحد المحطات الهجينة من ذرة الكربون الأولى مع محط مماثل من الذرة الثانية ويشكلان الرابطة σ (كربون-كربون)، كما يعطي كل من المحطين الهجينين الآخرين لكل من ذرتي الكربون بتداخلهما مع المحطات $1s$ لأربع ذرات هيدروجين الروابط σ (كربون-هيدروجين)، ويتشكل بذلك هيكل الإيثيلين. يتداخل بعد ذلك المحطان $2p_z$ جانبياً ليعطيا الرابطة π وتكون على شكل غمامة إلكترونية أعلى وأسفل الرابطة σ (كربون-كربون). أي أن الرابطة المزدوجة مكونة من رابطة مشتركة بسيطة σ وأخرى π . تقع الذرات الأربع في مستو واحد كما أن قيم زوايا التكافؤ التي أشير إليها تساوي 120° وهي قريبة جداً من القيم المقاسة تجريبياً، يكون الشكل الهندسي للإيثيلين مستوياً كما في الشكل (3-12).

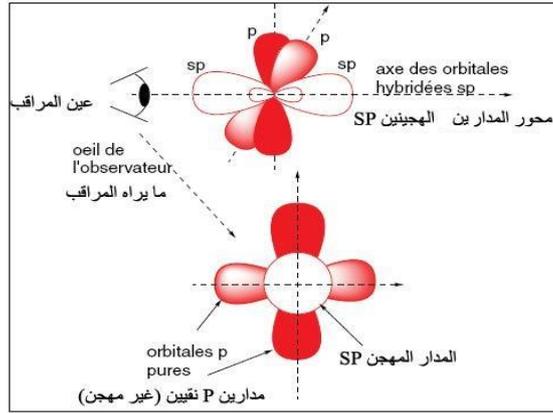


الشكل (3-12) : الشكل الهندسي لجزيء الإيثيلين

يكون دوران الذرات الكربونية الهجينة حول الرابطة المزدوجة مقيداً في الشروط العادية من الحرارة والضغط. تمثل الروابط π مناطق غنية بالإلكترونات، لذلك فهي عرضة لهجوم الكواشف، وخصوصاً الكواشف المشحونة إيجاباً مثل H^+ أو الكربانيوم C^+ وبما أن الشكل الهندسي هنا هو مستو وتتركز الإلكترونات أسفل وأعلى المستوي فإن الهجوم يتم من أعلى وأسفل المستوي وهذا ما يؤدي في بعض الأحيان إلى تشكيل مركبين مختلفين.

4-4-3 - التهجين الخطي SP :

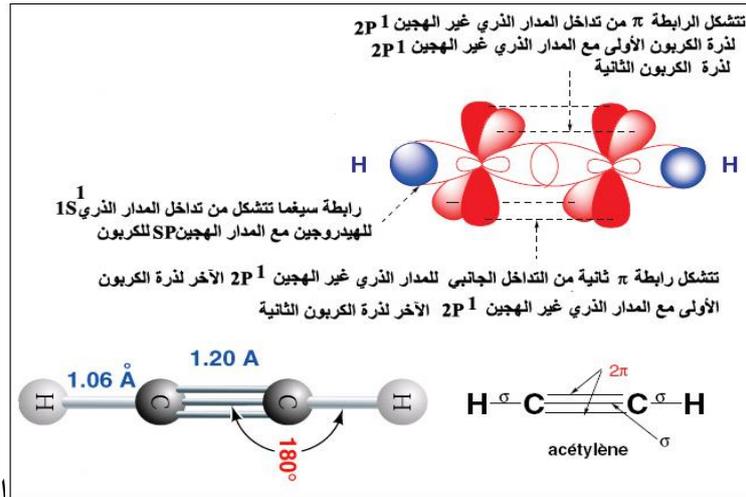
يصادف هذا النمط من التهجين في المركبات ذات الروابط الثلاثية كما هو الحال في الأستلين والبروبيلين والمركبات التي تملك زمرة نتريلية وكذلك في الالين $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. يتم تهجين المحط s في كل ذرة كربون مع المحط p_x للحصول على محطين هجينين متماثلين يقعان على استقامة واحدة، أي أن شكلهما الهندسي خطي *Colinères*، وبذلك تكون الزاوية بينهما مساوية لـ 180° ، تدعى المحطات الهجينة الجديدة بالمحطات sp (تنتج عن محط s وآخر p) الشكل (3-14). أما المحطان الصافيان p_y و p_z فيحافظان على شكلهما ويبقيان في مستويين متعامدين فيما بينهما.



الشكل (3-14): الشكل الهندسي لجزيء تهجينه SP، مع مسقطه على المستوي

1-4-4-3 - جزيء الاستلين $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$:

تساهم كل ذرة من ذرات الكربون المهجنة في الأستلين في تشكيل رابطة σ من خلال التداخل المحوري للمدارين المهجنين، كما يتداخل المحطان p_y و p_z جانبياً ليشكلا رابطتين π واقعتين في مستويين متعامدين كما في الشكل (3-15). وهكذا تتوزع الإلكترونات الستة للرابطة الثلاثية كالتالي: إلكترونان في المحط الجزيئي σ (كربون-كربون)، أربعة إلكترونات موزعة في المحطين الجزيئيين π_z و π_y ، أي أن الرابطة الثلاثية مكونة من رابطة مشتركة بسيطة σ ورابطتين متعامدتين من نوع π .

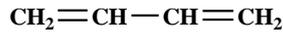


الشكل (3-15): الشكل الهندسي لجزيء الأستلين

لا تسمح الرابطة الثلاثية كما الرابطة المزدوجة بحرية الدوران حول محور الرابطة كربون-كربون، في حين تسمح الروابط البسيطة بذلك، وهذا ما سوف نعالجه في فصل الكيمياء الفراغية.

3-5- الروابط المترافقة ومفهوم عدم التوضع الإلكتروني:

لقد مثلنا الروابط بين الذرات بخط واحد أو بخطين أو بثلاث حسب ما تكون الرابطة أحادية أو ثنائية أو ثلاثية، وبيننا كيف تكون الغمامة الإلكترونية متوضعة بين الذرتين في حالة الروابط المشبعة، وفي أعلى وأسفل الرابطة في حالة الرابطة المزدوجة. يقال عن هذه الإلكترونات (الروابط) إنها متوضعة. ولكن هناك مركبات تتناوب في بنيتها رابطة مزدوجة مع رابطة أحادية، تسمى مثل هذه المركبات بالمركبات المترافقة مثل البوتاديين-1،3. يؤثر وجود هذا النمط من المركبات على خواصها بشكل كبير.



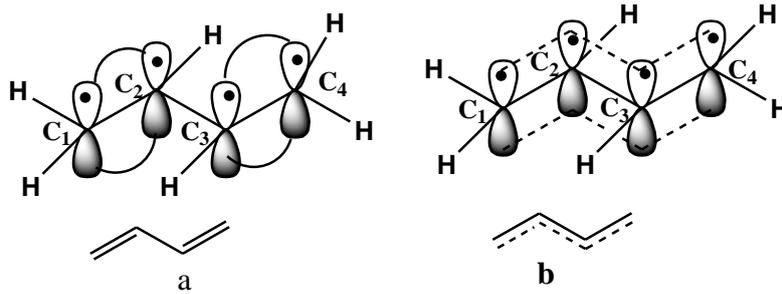
البوتاديين-1،3

عند مقارنة خواص البوتاديين-1،3 بالمركبات التي تملك روابط مزدوجة معزولة (تفصل أكثر من رابطة أحادية بين الروابط المزدوجة). سوف نجد بأن البوتاديين أكثر ثباتاً من هذه المركبات، وهذا ما يظهر جلياً عند مقارنة الطاقة المتحررة عند درجة كل من البوتاديين-1،3 والبنثاديين-1،4 والهكساديين-1،5 الظاهرة في الجدول (2-3).

الجدول (2-3): الطاقة المتحررة عند درجة بعض المركبات

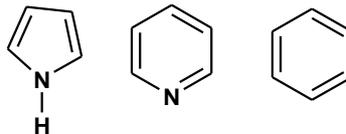
المركب	H ₂ (mol)	ΔH° (KJ/mol)
البوتن-1	1	- 127
البنتن-1	1	- 126
البوتاديين-1، 3	2	- 239
البنثاديين-1، 4	2	- 254
الهكساديين-1، 5	2	- 253

نقول عن روابط جزئي البوتاديين أنها غير متوضعة أو أنها في حالة طنين الشكل (3-17- b). يعبر الخط المنقط عن انتقال الإلكترونات على كامل السلسلة الكربونية.



الشكل (3-18): تمثيل جزئي البوتاديين (a) تمثيل لتشكل الروابط و (b) تمثيل عدم توضع الروابط (□).

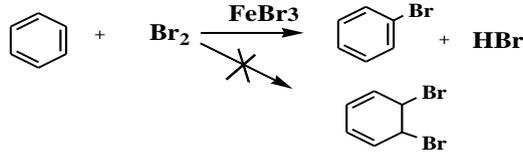
ينطبق هذا الكلام على كل المركبات التي تملك روابط مترافقة في بنيتها مثل البنزن والبيروول والبيريدين.



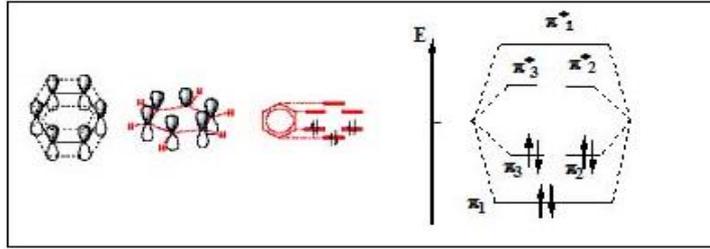
3-6 - المركبات العطرية ومفهوم عدم توضع الروابط π:

يعتبر البنزن أبسط المركبات العطرية، وقد سميت هذه المركبات بالمركبات العطرية نسبة للبنزن الذي يتمتع برائحة واخذة، وعمت هذه التسمية فيما بعد على كل المركبات التي تملك نفس بنية البنزن. تطلق صفة العطرية

في أيامنا هذه، على كل المركبات التي تملك طاقة طنين وقادرة على القيام بتفاعلات التبادل الإلكتروني، ولا تدخل في تفاعلات الضم التي تؤدي إلى تغير في خواصها العطرية إلا في شروط معينة كما هو مبين في المخطط التالي:



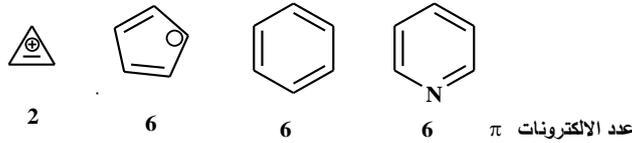
يملك البنزن بنية مستوية مكونة من ست ذرات كربون ذات تهجين sp^2 ، وترتبط كل ذرة كربون بذرة هيدروجين واقعة في نفس مستوي الحلقة. تأتي خصوصية البنزن من ثباته، وهذا ناجم من وجود ثلاثة أزواج من الإلكترونات π والتي تتوضع على المدارات الجزيئية الناتجة من تداخل المدارات الذرية الستة لذرات الكربون (الشكل 3-18)



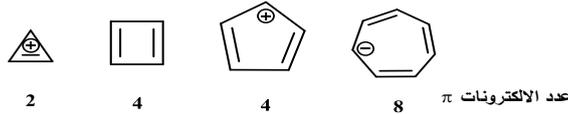
الشكل (3-18): تمثيل جزيء البنزن وطاقت الروابط π في بنيته

إن طاقة هذه المدارات موزعة على كامل الذرات وهو ما يعطي للبنزن ثباتية استثنائية. تساوي طاقة هدرجة البنزن (49.8 كيلو حريرة/مول) أما طاقة هدرجة حلقي الهكساترين (لو كان موجوداً) الناتج عن هدرجة ثلاث روابط، تساوي (85.8 كيلو حريرة/مول) وهي طاقة محسوبة نظرياً أي هناك فرق في الطاقة قدره (36 كيلو حريرة/مول)، تسمى هذه الطاقة بطاقة الطنين، وهو ما ينتج من عدم توضع إلكترونات حلقة البنزن، ويفسر الثبات الخاص بالحلقة البنزينية.

تمتاز المركبات العطرية ببنية مستوية وثبات كبير بالمقارنة مع مثيلاتها الأليفاتية، وتحقق قاعدة هيوكل Huckel التي تنص على أن عدد الإلكترونات π في المركبات العطرية تحقق العلاقة الرياضية التالية: $4n + 2$ ، حيث n يمثل عدد الإلكترونات π في المركب ويأخذ القيم ($n = 0, 1, 2, \dots$)، لذلك فإن المركبات التالية هي مركبات عطرية (تعتبر الإشارة السالبة فيما يلي عن زوج من الإلكترونات π):



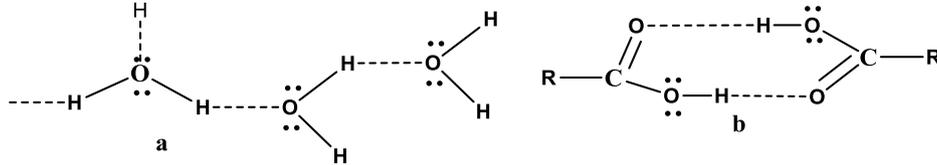
أما المركبات التالية فهي مركبات غير عطرية لأن عدد الإلكترونات π لا يحقق القاعدة السابقة:



8-3 - الروابط الهيدروجينية:

تنتج هذه الرابطة عن القطبية الدائمة لبعض الروابط H-X في الجزيئات البروتونية، وهي رابطة ذات نمط كهربائي ساكن ضعيف الطاقة تنشأ ما بين ذرتين (إحدهما الهيدروجين).

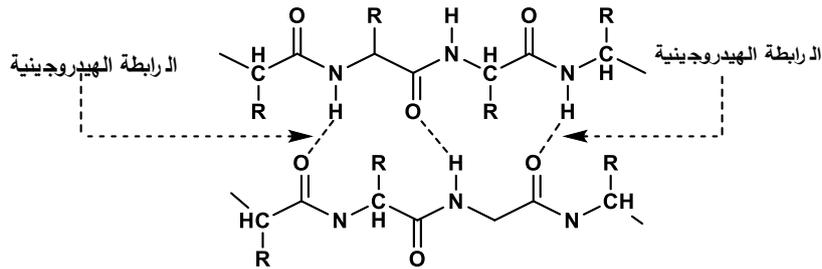
تلاحظ هذه الرابطة بصورة خاصة في حالة الروابط التي تنشأ بين الهيدروجين وذرات ذات كهربية عالية مثل O, Cl, F, S.. يعود سبب ذلك إلى نشوء ثنائي قطب نتيجة الاختلاف في الكهربية. تلاحظ عادة في الماء (a) وفي الأغوال وفي المركبات العضوية التي تحوي زمرة كربوكسيلية مثل حمض الخل (b) وحمض النمل وكذلك في حمض فلور الماء (c) والأمينات (d). تمثل عادة الرابطة الهيدروجينية بخط منقط .



يمكن أن تكون هذه الرابطة على نوعين: روابط هيدروجينية داخلية وروابط هيدروجينية خارجية (ما بين جزيئية):

1- الروابط الهيدروجينية الخارجية :

تؤثر الرابطة الهيدروجينية الخارجية في الصفات الفيزيائية للجزيئات الكيماوية ومن أهم هذه التأثيرات ارتفاع درجة الغليان بشكل كبير كما في الأغوال والحموض الكربوكسيلية مقارنة بمثيلاتها التي تملك نفس الكتلة الجزيئية والتي لا تظهر فيها روابط هيدروجينية. يعود سبب ارتفاع درجة الغليان إلى الطاقة الإضافية اللازمة لكسر هذه الرابطة.



الشكل (3-21): الروابط الهيدروجينية بين سلسلتي ببتيد في البروتينات

2- الروابط الهيدروجينية الداخلية:

تظهر بين ذرات الجزيء نفسه كما في الدهيد الساليسليك و أورثو كلور الفينول:

