

الباب الأول

مقدمة عامة

- ١ - مقدمة تاريخية .
- ٢ - الروابط الكيماوية
- ٣ - روابط ذرة الكربون .
- ٤ - الميل الكيماوي للكربون وثبات روابطه .

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

مقدمة عامة

١ - مقدمة تاريخية :

أول ما نشر عن تمييز المركبات العضوية والمركبات غير العضوية كان على يد برجمان Bergmann (١٧٨٠) ، ثم أوضح لافوزاوية Lavoisier بعد ذلك بأربعة سنوات أن كل المركبات الناتجة من النباتات الخضراء والمخلفات، الحيوانية تحتوي الكربون والأيديروجين وأحياناً النتروجين والفسفور . ولتعدد تركيب المركبات العضوية وكذلك لأنها تحترق ، بالإضافة إلى أن معظم هذه المركبات ناتجة من أصل حيواني كل هذا جعل برزيليوس Berzelius يفترض أن المركبات العضوية تحتوي على قوى حيوية " Vital forces " تجعل لا يمكن تحضيرها في المعمل . ثم جاءت تجربة فوهرل Wohler (١٨٢٨) الذي حضر فيها اليوريا (وهي مادة عضوية) من سيانات الأمونيوم (وهي مادة غير عضوية) . وكان هذا الاكتشاف أول كشف يهدم النظرية الحيوية Vitalistic theory الخاصة بتكوين المركبات العضوية . وتلا ذلك ما قام به ككولب Kolbé من تحضير حامض الخليك عام (١٨٤٥) وأخيراً قام Gmelin بأعادة تعريف الكيمياء العضوية على أنها كيمياء المركبات التي تحتوي على الكربون . وهذا هو التعريف المقبول للكيمياء العضوية حتى يومنا هذا .

ومن النظريات التي تفسر طريقة الربط الكيماوى بين عناصر المركب العضوى كانت نظرية الأزواج لبرزيليوس Berzelius' dualistic theory والذي فيها يقول أن المواد السالبة الشحنة (مثل الأكسجين أو أى حامض) تتحد مع المواد الموجبة الشحنة (مثل المعادن أو القواعد) .

أما ليبج وفوهر (Liebig and Wohler) (١٨٣٢) فقد لاحظا أن مجموعات من الذرات المختلفة يمكن أن تدخل في تفاعل معين وتخرج منه دون أى تغيير في تركيبها ، وعلى هذا فإن هذين العالمين قد فسرا المركبات على أساس أنها أصول عضوية Organic radicals . وقد بين دوماس (Dumas) (١٨٣٤) أن العنصر الساب الشحنة (الكور) يمكن أن يحل محل الأيدروجين الموجب الشحنة في الشمع وهذا قد جعله يقترح نظرية الأشكال Theory of types . وهذه النظرية تنص على أن المركبات العضوية تشتق من مركب غير عضوى له شكل خاص، والمركب العضوى فى النهاية ينتج من استبدال أحد ذرات هذا الشكل بأصل عضوى . ولتمثيل ذلك اقترح أربعة أشكال تصلح كأساس لهذا الاستبدال وهذه الأشكال هى الأيدروجين - وكلوريد الأيدروجين والماء والأمونيا . وقام فرانكلاند (Frankland) (١٨٥٠) بالتعبير عن ما يسمى الآن بالتكافؤ Valence ونشر ككيولى (Kekulé) (١٨٥٨) بحثه المشهور عن الروابط الكربونية للسكربون والذى فيه أن :

- ١ - السكربون رباعى التكافؤ .
- ٢ - ذره الكربون يمكنها أن ترتبط بذره كربون أخرى وبالتالى تفقد جزء من قدرتها على الارتباط بالعناصر الأخرى .
- ٣ - ذره الكربون يمكنها أن تكون روابط مزدوجة وثلاثية مع ذرات أخرى . أو مع ذره كربون أخرى .
- ٤ - ذرات الكربون يمكنها أن تكون حلقات مغلقة كما يمكنها أن تكون سلاسل مفتوحة .

وفى نفس السنة فإن ككيولى وكوبر Couper كل على انفراد قد اقترحا استعمال روابط التكافؤ Valence bonds ومثلا الجزئ على أنه ذرات

مرتبطة ببعضها . وكان الشكل الذي استعمله كوبر أكثر بساطة من الشكل الذي قدمه ككيولى لتمثيل رباط مجموعة من الذرات في جزيء معين . كما قدم ككيولى أعظم أعماله في الكيمياء العضوية بعد ذلك بأعوام قليلة . وهو اقتراحه لتركيب جزيء البنزين . وبالطبع فإن تصورنا لجزيء البنزين الآن يختلف عن اقتراح ككيولى إلا أن اقتراح ككيولى ساهم مساهمة أكيدة كنواه لتجميع عدد من الحقائق والأفكار التي ظهرت في الفترة . وكانت البداية القوية لتقدم علم الكيمياء العضوية .

إلا أن Butlerov (١٨٦١) هو أول من استعمل لفظ التركيب الكيماوى *chemical structure* ، كما اكتشف أن لسكل مركب كيماوى تركيبه الخاص به . وعلى هذا فإن اقتراحات ككيولى وكوبر وبتليروف كانت الأساس لما وصلنا إليه اليوم من تمثيل المركب العضوى برسم معين ومعرفة خواصه الجزيئية في صورة معادلات .

وفي النصف الثانى من القرن التاسع عشر فإن تعبيرات التشابه التناوبى *tautomerism* والتشابه الهندسى *geometric isomerism* قد أدخلت ليديلا على ترتيب خاص للذرات داخل الجزيء . وفى سنة ١٨٧٤ فإن لوبيل *Le Bel* وفى سنة ١٨٧٥ فإن فان هوف *Van't Hoff* كل على حدة قد حللا مشكلة التشابه الضوئى على الأساس الذى تقول أن الأربعة تكافؤات لذرة الكربون موجهة إلى القيم الأربعة لهم رباعى منتظم وفى سنة ١٨٨٨ فإن كرمان *Kehrmann* قد عرف العائق الميكانيكى للذرات والى سماها فيسكتور ماير *Vistor Mayer* باسم العائق الحجمى *steric hindrance* .

وقد قدم فيرنر *Werner* سنة ١٨٩١ الدليل على وجود التكافؤ القموىلى *Coordination valence* وبمجرد أن انتهى القرن التاسع عشر عرف العالمان

Oddu and Puxeddu الرابطة الأيدروجينية Hydrogen bond عام (١٩٠٦).
وبعد اكتشاف تومبسون Thompson للإلكترون عام ١٨٩٧ ولورد
رذرفورد Rutherford تركيب الذرة (عام ١٩١١). فان كوسيل [Kossel ،
ولويس Lewis كل على حدة اقترحا النظريات الألكترونية للتكافؤ (١٩١٦).
ولويس Lewis اقترح أيضا حدوث روابط أزواج الألكترون electron-pair
bonds . وقد قدم بوهر Bohr النظرية السكمية للذرة في هذه الفترة . وهذا أدى
بعد ذلك إلى تصوير حركة الألكترونات في صورة معادلة شرودنجر الموجبة
Schrodenger wave equation والشكل الجديد للطبيعة الذي ظهر حينئذ وهو
الميكانيكا السكمية أو الموجية .

وقد أمكن تفسير تركيب الجزيئات البسيطة في احتمائها على مسارات ذرية
atomic orbitals من أبحاث كل من

Burrau, Hund, Pauli, Milliken, Leonard - Jones, Hartree ,
Heisenberg, Heitler, and London.

وتلى ذلك اقترح نظريات رابطة التكافؤ Valence bond والتأرجح resonance
الذي تقدمت كثيرا على أيدي بولنج وهويلاند Pauling and Wheland .

وبعد ذلك فان نظرية المسارات الجزيئية Molecular Orbital Theory
وكذلك المزج hybridization . قد أحدثت تقدما كبيرا لما سبق أنه اقترحه كل
من Condon, Coulson, Milliken and Moffitt .

وقد ساهم عدد من البحوث في تقدم مراحل مختلفة من النظريات التركيبية
والألكترونية الروابط السكيمية إلا أن عددا قليلا من قدموا جهودهم في تقدم
هذا العلم هم الذين تم ذكرهم هنا .

٢ - الروابط الكيماوية .

إن قدرة الله الخارقة وتدبيره المحكم تظهر في كل أركان خلقه ، فالنفاعلات الكيماوية بين العناصر والجمادات . مثلها مثل النفاعلات الكيماوية التي تحدث داخل جسم الكائن الحي ، تسير وفق قواعد محددة ، ولكل تفاعل حدوده التي لا يتجاوزها ولكل عنصر أن يتفاعل مع غيره حسب قواعد محددة .

ومنذ أن فهم التركيب الدقيق لذرات العناصر ، والطريقة التي يرتبط بها كل عنصر مع غيره زاد وضوح قدرة الله في تنظيم التغيرات الخاصة بالجمادات كما وضعت قدرته من قبل في التغيير والتبديل في تطور خلق الأحياء .

الذرة كما نعلم تتكون من نواة Nucleus وأغلفة طاقة Shel's تحيط بها ، وتسبح الإلكترونات electrons في هذه الأغلفة . تحمل النواة الشحنة الموجبة وتمثل الإلكترونات الشحنات السالبة في الذرة ، ولا شك أن عدد الشحنات الموجبة تساوي عدد الشحنات السالبة حتى يتحقق التعادل الكهربي بالذرة الواحدة ولا شك أن أي نظام يتكون من شحن سالبة وأخرى موجبة يكون له طاقة تتوقف على عدد كل منها وعلى المسافة التي بينها . فن القوانين الطبيعية المعروفة في ذلك أن القوة بين شحنتين تتناسب طرديا مع حاصل ضرب قيمتهما . وعكسيا مع مربع المسافة بينهما . على هذا فإن طاقة النظام الذري تتوقف على بعد المسارات التي Orbitals التي تسبح فيها الإلكترونات التي في أغلفة الطاقة من النواة ، هذا هو السبب في تسمية الأغلفة التي تحتوي المسارات الإلكترونية باسم أغلفة الطاقة energy levels ، ولقد ثبت أن غلاف الطاقة الأول يحتوي على مسار إلكتروني واحد ، وغلاف الطاقة الثاني يحتوي على أربعة مسارات ، وغلاف الطاقة الثالث يحتوي على تسعة مسارات ، وغلاف الطاقة الرابع يحتوي على ستة عشر مسارا . ولقد ثبت أن كل مسار لا يتسع إلا لإلكترونين يختلفان في اتجاه دورانهما المغزلي Spinning ، على هذا فإن مستوى الطاقة الأول الذي به مسار واحد يمثل

بالكترونين ، وغلاف الطاقة الثانى الذى يحتوى أربعة مسارات ، يمتلئ تماما
بثمانية إلكترونات ، وغلاف الطاقة الرابع الذى يحتوى ستة عشر مساراً - يمتلئ
تماماً باثنتين وثلاثين إلكترونات .

ولما درست الروابط الكيماوية على أساس فهم التركيب الإلكتروني للعناصر ،
تبين أن الذرات فى تفاعلها لها هدف واضح وهو أن يوجد فى غلاف الطاقة
الخارجى عدداً معيناً من الإلكترونات ، هذا العدد قد يكون ثمانية فى عدد كبير
من العناصر ، وقد يكون اثنين فى عدد محدود ، وقد يكون ثمانية عشر فى عدد
غير قليل من العناصر ، وقد يكون أكثر من ثمانية وأقل من ثمانية عشر (العناصر
الانتقالية) ، وقد يكون اثنين وثلاثين ، وقد يكون أكثر من ثمانية عشر وأقل من
اثنين وثلاثين (عناصر الأرض النادرة) . هذه النظم الإلكترونية تسمى باسم
النظم الإلكترونية الثابتة للعناصر ، فإذا أكلته تصبح فى حالة استقرار وثبات .
ويتم للذرة تحقيق هدفها (إكمال الغلاف الخارجى فيها المسمى باسم
غلاف التكافؤ Valence shell) عن طريق تفاعلها الكيماوى مع غيرها من
العناصر . ويتم هذا التفاعل بإحدى من الطريقتين : (أ) إما أن يكون بالتنازل
عن بعض الإلكترونات أو لاكتساب بعض الإلكترونات حتى يصبح الموجود
فى آخر غلاف طاقة بالذرة هو النظام الإلكتروني الثابت . (ب) وقد يتم ذلك عن
طريق المشاركة ، فقد تشارك ذرتان فى زوج أو أكثر من أزواج الإلكترونات
بحيث يتكون كل زوج من إلكترونين بأنى كل واحد منها من ذرة من الذرتين
المرتبطتين أو يأتى زوج الإلكترونات بكامله من ذرة واحدة تتقدم به لتشاركها
فيه الذرة الثانية التى يكون عندها مسار فارغ تستقبل فيه هذه الإلكترونات .

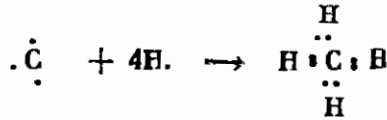
النوع الأول من الارتباط يتكون بأن تفقد إحدى الذرات إلكترونات
أو أكثر وتصبح مشحونة بشحنة أو شحنات موجبة ، وذرة أخسرى
تكتسب إلكترونات أو أكثر وتصبح مشحونة بشحنة أو شحنات سالبة

وبذا يصبح لدينا وحدة سالبة ، وأخرى موجبة ، وتتجاذب الوحدتان .
 إلكترونات يكتيا ويتكون المركب عن طريق رابطة الكترولستاتيكية . ومن الأمثلة
 على ذلك تكون ملح كلوريد الصوديوم وجميع الأملاح البسيطة . تتكون ذرة
 الصوديوم من نواة بها إحدى عشر شحنة موجبة ، ويحيط بها أحد عشر
 إلكترونات موزعة على ثلاثة أغلفة من أغلفة الطاقة . الغلاف الأول - أقرب
 غلاف للنواة - يمتلئ تماما بالإلكترونين ، والغلاف الثاني - التالي له - يمتلئ تماما
 بثمانية إلكترونات ، والغلاف الثالث - أى الثالث - يحتوى على إلكترون واحد ،
 فلو فقدت ذرة الصوديوم هذا الإلكترون لأصبح آخر غلاف بها - وهو الثاني - به
 ثمانية إلكترونات وتصبح الوحدات الناتجة موجبة لأن عدد الشحنات السالبة نقص
 إلى عشرة ، بينما بقى عدد الوحدات الموجبة التى على النواة أحد عشر كما هو وبذا
 يتكون الأيون الموجب . أما الكلور فإنه يتكون من نواة تحمل سبعة عشر شحنة
 موجبة ويحيط بها سبع عشر إلكترونات موزعة على ثلاثة أغلفة من أغلفة الطاقة الأول
 يملؤه إلكترونان ، والثاني يملؤه ثمانية ، والثالث يحتوى على سبعة إلكترونات .
 فلو كسبت ذرة الكلور إلكترون واحد لأصبح غلاف الطاقة الخارجى به ثمانية
 إلكترونات ، ولكن التماثل ينعدم وتصبح الوحدة الناتجة سالبة . على هذا فإن
 ذرة الصوديوم تكون قد فقدت إلكترونات وأصبحت أيونا موجبا يحمل شحنة
 موجبة واحدة ، وذرة الكلور تكون قد كسبت إلكترونات وأصبحت أيونا سالبا
 يحمل شحنة سالبة واحدة فإذا تجاذبت الوحدتان إلكترونات يكتيا تتكون بينهما
 رابطة إلكترونات يكتية ويتكون ملح كلوريد الصوديوم وبعد ذلك يصبح كل
 وحدة فى غاية الهدوء لانهيل إلى التفاعل الكيماوى من تلقاء نفسها .

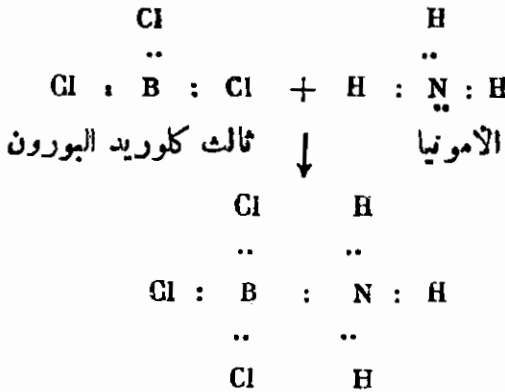
$$\text{ص} = [١١ \text{ شحنة موجبة} + (٢ + ٨ + ١ \text{ إلكترونات})] - \text{إلكترونات}$$

$$\text{ص} + [١١ \text{ شحنة موجبة} + (٢ + ٨ \text{ إلكترونات})]$$

كل [١٧ شحنة موجبة + (٢ + ٨ + ٧ إلكترونات)] + إلكترون ←
كل [١٧ شحنة موجبة + (٢ + ٨ + ٨ إلكترونات)] .
أما النوع الثاني من الارتباط الكيماوي فيتم بين عناصر ليس عندها استعداد أن تفقد أو تسكتسب إلكترونات ، فيسكون الطريق هو المشاركة . فإذا أخذنا ذرة الكربون كمثال فإننا نجد أنها تتكون من نواة تحمل ستة شحنات موجبة ، ويحيط بها ستة إلكترونات ، اثنتان منها يملآن غلاف الطاقة الأول ، والاربعة الباقية توجد في غلاف الطاقة الثاني . وغلاف الطاقة الثاني يحتوى على أربعة مسارات إلكترونية وكل مسار منها يحتوى على إلكترون واحد . أما ذرة الإيدروجين فتتكون من نواة تحتوى على شحنة موجبة واحدة ، يحيط بها غلاف الطاقة الأول الذى به إلكترون واحد . فعند تفاعل الكربون مع الإيدروجين يتقدم كل منها بمسار به إلكترون ، ويترب المساران ، ويلتحم طرفاهما ، ويزدوج الإلكترونان في مكن الإلتحام ، ويتكون بذلك الرابطة التعاونية ، ولما كانت ذرة الإيدروجين تمتلك مسارا واحدا ، وذرة الكربون تمتلك أربعة مسارات ، فن هنا نجد أن ذرة الكربون تلتحم مع أربعة ذرات إيدروجين . ويلاحظ أن زوج الإلكترونات المشترك يمكن أن يحسب لإحدى الذرتين أو للأخرى ، فيمكننا أن نقول بأن ذرة الكربون تمتلك ثمانية إلكترونات في غلاف الطاقة ، كما يمكننا أن نقول إن كل ذرة إيدروجين تمتلك زوجا من الإلكترونات في غلاف طاقتها . فن شروط تكوين هذه الرابطة إذن أن تقدم كل مسارا به إلكترون واحد . ويمكن تمثيل الارتباط بين الكربون والإيدروجين كالآتى :



وقد يحدث أن إحدى الذرتين تمتلك مسارا فارغا ، والذرة الأخرى تمتلك مسارا به زوج من الإلكترونات ملكها بمفردها . في هذه الحالة يمكن أن تقترب الذرتان ، ويلتحم طرفا مساريهما ويأتي زوج الإلكترونات اللازم للرابطة من ذرة واحدة هي المعطية donor ، بينما الذرة الأخرى هي المستقبلة acceptor ، هذه الرابطة تسمى بإسم الرابطة الممولة من جانب واحد Coordinate bond ، ومن الأمثلة على ذلك التفاعل بين الأمونيا وبين ثالث كلوريد البورون . فبالنسبة لذرة النروجين فإنها تكون ثلاثة روابط تعاونية مع الإيدروجين ويتنج مركب



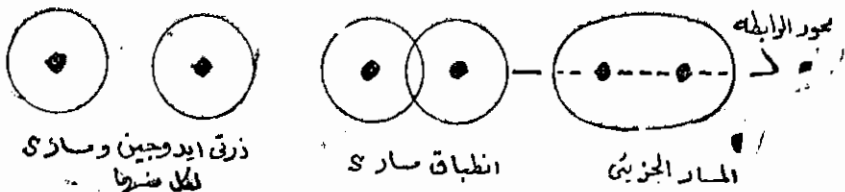
نتج الإضافة : كلوريد البورون الأمونيوم

الأمونيا ويتبقى في غلاف تكافؤ ذرة النروجين مسار واحد به زوج من الإلكترونات ملك ذرة النروجين ، أما ذرة البورون فإنها تكون ثلاثة روابط مع الكلور في مركب ثالث كلوريد البورون ويتبقى لها مسار خال من الإلكترونات ، فإذا إلتقى

الجزئتان تتكون بينهما رابطة مولاة من جانب واحد، تكون فيها ذرة التروجين هي المعطية وذرة البورون هي المستقبلة.

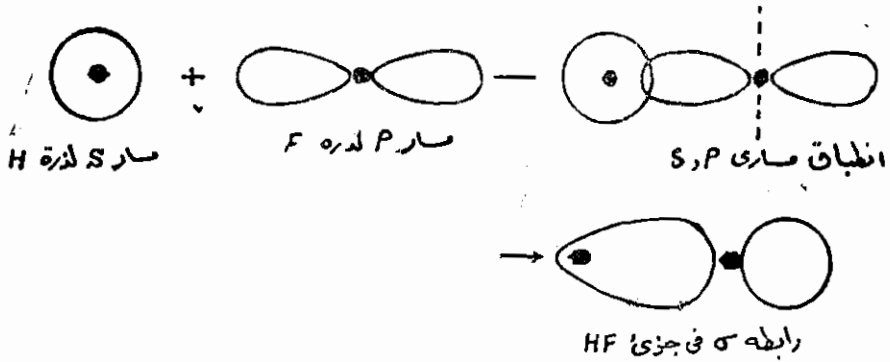
كما يمكن أن نفسر النوع الثاني من الارتباط وهو الارتباط التماواني Covalent من وجهة نظر المسارات الجزيئية - فمن المعروف أن الانطباق الجزئي لمسارين ذريين يحتوي كل منهما إلكترون منفرد يرتب عليه تكون مسار جزيئي Molecular orbital يشمل نواتي الذرتين بدلا من المسارين الذريين، وحجم هذا المسار الجزيئي أكبر من حجم أى من المسارين الذريين ومعنى ذلك أن الالكترونين يتحركان في مسار أكبر حجما من المسارات الذرية مما يزيد من ثبات الرابطة وبالتالي ثبات الجزيء المتكون .

فإذا انطبق مساري s على بعضهما (كما في حالة جزيء الايدروجين) . فإنه يتكون مسار جزيئي يسمى Molecular orbital - s - s ويشمل الذرتين ويسمى فيه الالكترونان المكونان للرابطة - التي تسمى في هذه الحالة باسم رابطة زجما Sigma bond (σ) ويسمى المسار أيضا باسم مسار زجما Sigma orbital (شكل رقم ١) وعلى الرغم من أن الالكترونين المكونين للرابطة يمكن أن يتواجدا في أى مكان في المسار الجزيئي إلا أن احتمال تواجدهما بين النواتين المرتبطتين من أعلا ما يمكن ولذلك ينجذبا بالنواتين بدرجة متساوية .



شكل (١) : تكون المسار الجزيئي الرابطة s - s

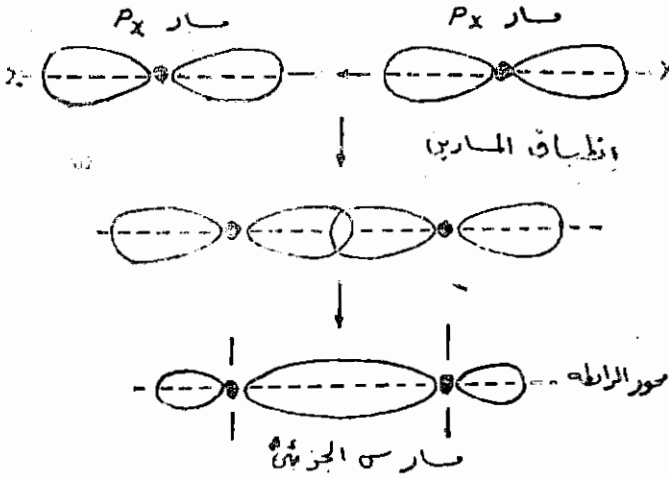
أما الانطباق الذي يحدث بين مسار s ومسار p (كما في حالة جزيء فلوريد الأيدروجين $H F$) فمن المعروف أن مسارات p الثلاثة يتكون كل منها من شقين dumbbell Shape وهذه المسارات الثلاثة متعامدة على بعضها البعض فإذا انطبق مسار s ومسار p يتكون مسار جزيئي يشمل نواتي الذرتين كما في شكل (٢).



شكل (٢) : تكوين جزيء $H F$

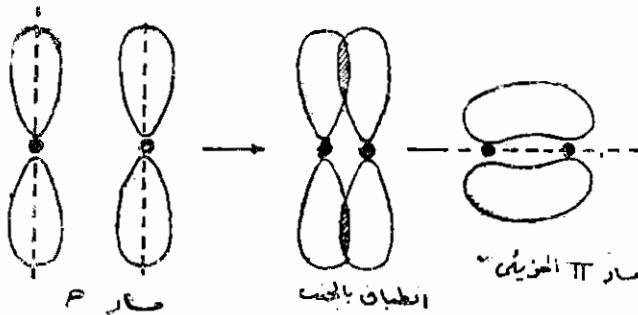
وانطباق مساري p على بعضهما يمكن أن يتم بإحدى طريقتين:
 أولهما : يحدث الانطباق بحيث يكون مسار p في الذرة الأولى على امتداد محور مسار p الثاني كما يبدو من شكل (٣) ويتكون مسار جزيئي يشمل الذرتين وتكون الرابطة ثابتة جداً . وتسمى رابطة زجما (σ) والمسار الجزيئي يسمى مسار زجما (σ) . وذلك كما في حالة الرابطة في جزيء الكلور أو البروم أو اليود.

ثانيهما : يحدث الانطباق بحيث يكون محور مسار p في الذرة الأولى يوازي محور مسار p في الذرة الثانية - ومقدار الانطباق في هذه الحالة أقل من مقدار الانطباق في رابطة زجما σ السابق ذكرها ولذلك فهذه الرابطة أضعف



شكل (٣) تكوين رابطة زجما من مساري و

من سابقتهما وتسمى الرابطة في هذه الحالة رابطة باي π bond π والمسار الجزيئي المتكون يسمى مسار باي π وذلك كما يتضح من شكل (٤)



شكل (٤): تكوين مسار π الجزيئي

وفي ختام هذا الموضوع نستطيع أن نقسم التفاعلات عموما إلى قسمين :
 أولهما: تفاعلات مترتبة على الرغبة الغريزية في الذرة في التفاعل نتيجة تركيبها الإلكتروني وبالتالي بناء روابط من الأنواع السابق ذكرها . ثانيهما :
 التفاعل المبني على كسر هذه الروابط وإعادة بناء روابط غيرها .
 فالقسم الأول من التفاعل يحدث عندما يتوفر الآتي : (أ) أستعداد
 الذرة لفقد الكترون أو أكثر أو كسب إلكترون أو أكثر لتكوين الروابط

الإلكتروستاتيكية بنفس النظام السابق ذكره ،(ب) عندما يكون لدى الذرة مسار في غلاف التكافؤ Valence shell به إلكترون منفرد يصلح لتكوين روابط تعاونية ،(ج) عندما تمتلك الذرة في غلاف التكافؤ مسارا به زوج من الإلكترونات ملكها بمفردها ، أو مسارا في غلاف التكافؤ خال من الإلكترونات في مثل هذه الحالة يكون عند الذرة الاستعداد للتفاعل لتكوين رابطة عمولة من جانب واحد coordinate bonds بحيث تكون هي المستقبلة acceptor أو المعطية donor .

هذا النوع من التفاعل نستطيع أن نسميه باسم الاستعداد الفريزي للتفاعل inherent reactivity ، لأنه هو التفاعل المتوقع على التركيب الإلكتروني للذرة . وبهذا نستطيع أن نعرف مدى رغبة الذرة في التفاعل سواء أكانت بمفردها أو داخلية في تركيب معين . ونحب أن نلفت النظر إلى أن الاستعداد لعمل الروابط الإلكترونية مطلق بين العناصر التي عندها الاستعداد لفقد الإلكترونات من جهة والعناصر التي عندها استعداد لكسب الإلكترونات من جهة أخرى . لأن الرابطة ما هي إلا تجاذب إلكتروستاتيكي . أما تكوين الروابط التعاونية والعمولة من جانب واحد فانه لا يكفي توفر شرط المسارات والإلكترونات السابق ذكرها ، بل لابد من توافر الميل الكيميائي chemical affinity بين العناصر ، وهذا شرط هام لحدوث روابط من هذا القبيل حتى تنتظم شئون الكون ، فببارك الله أحسن الخالقين .

أما النوع الثاني من التفاعلات فهو الذي يترتب عليه كسر روابط قائمة وبناء روابط غيرها وهذا في المعتاد يحتاج إلى تصادم بين الجزيئات وطاقة معينة هي طاقة التنشيط activation energy التي يجب توافرها قبل حدوث أى تفاعل .
ويلاحظ أن بناء الروابط يشمل تغيرات في طاقة النظم الداخلة في التفاعل .

٣ - روابط ذرة الكربون

المركبات العضوية تكون جزءا هاما من كيمياء عنصر الكربون ، وتمتاز بميزات تركيبية وطبيعية كثيرة . ولكي نفهم طبيعة هذه المركبات لا بد وأن ندرس التركيب الإلكتروني لذرة الكربون وكذلك نشاطها الكيماوي .

والشحنة الموجبة التي على نواة الكربون كفيلة بالمحافظة على الإلكترونات التكافؤ بحيث لا يمكن فقدها كلها أو بعضها لتكوين أيونات موجبة ، وهذا ما يتمشى مع قانون فاجان وعلاقته بتوزيع أنواع الروابط في الجدول الدوري . إذن فالرابطة التي تشترك في تكوينها ذرة الكربون هي الرابطة التعاونية كما سبق أن ذكرنا .

ولا يمكن مطلقا أن تكون أيونا موجبا أو سالبا . والدليل على أن شحنة النواة قادرة على تثبيت إلكترونات التكافؤ موجود في طاقة التأين العالية ، وهذه يمكن الاستدلال عليها من فوق الجهد القطبي ، ومن فرق جهد التأين (أنظر كتاب النظم الإلكترونية للعناصر ١٩٦٢ ، للدكتور أحمد سيد الثواوي) .

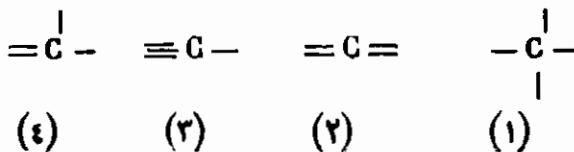
ويتكون غلاف التكافؤ في ذرة الكربون من أربعة مسارات إلكترونية (مسار (س) (s) ، وثلاثة مسارات (ب) (p)) ، وعند دخول ذرة الكربون في نشاط كيماوي تتوزع الإلكترونات الأربعة الموجودة في غلاف الطاقة الثاني على المسارات الأربعة بحيث يصبح في كل مسار إلكترون واحد . بهذا نجد أن كل من هذه المسارات الأربعة يصلح لتكوين رابطة تعاونية covalent bond . وبمعنى آخر بمجرد تكون هذه الروابط الأربعة نجد أن ذرة الكربون قد أكملت الثماني الإلكتروني (وهو النظام الإلكتروني الثابت الذي تتميز به ذرة النيون - وهو العنصر الخامل المقابل) ، كما أنه لا يبقى بغلاف تكافؤ ذرة الكربون أي مسار

فارغ يمكنه أن يشترك في أى تفاعل كيميائى (قارن ذلك بالوضع في ذرة البورون في مركباته الثلاثية) كما لا يبقى بغلاف التكافؤ أى مسار به زوج من الالكترونات يخص ذرة الكربون بمفردها (قارن ذلك بالوضع في ذرة التروجين في مركباته الثلاثية). بمعنى آخر فإن اشترك ذرة الكربون في روابط تعاونية عددها أربعة يصل بذرة الكربون إلى وضع من السكامل التركيبى الذى لا يتأق لعنصر آخر في مركباته ، بحيث لا تترك ثغرة في غلاف تكافؤ ذرة الكربون، بعد اشتراكها في مركباتها ، تجعلها تدخل في تفاعل كيميائى من جديد والمقصود بالتفاعل الكيماوى هنا هو التفاعل الناشئ عن ثغرة في المسارات تسمح بتفاعل طبيعى (أى غريزى) مثل وجود مسار خالى من الالكترونات يصلح للتمويل من جانب واحد بحيث تكون ذرة الكربون هى المستقبلة أو مسار به إلكترون واحد يصلح لتكوين رابطة تعاونية أو مسار به زوج من الالكترونات ملك الذرة بمفردها يصلح للتمويل من جانب واحد بحيث تكون الذرة هى المعطية . وعلى هذا نستطيع أن نقول إن ذرة الكربون بعد تكوينها للروابط التعاونية الأربعة فإن المركبات الناتجة فى هذه الحالة تمتاز بدرجة عالية من الثبات . (وهذا لا يتعارض مع إمكان حدوث تفاعلات من نوع آخر تستعمل فيه طاقة عالية تعمل على كسر الروابط واستبدال ذرات بذرات أخرى) .

ويلاحظ أن ذرة البورون التى قبل ذرة الكربون مباشرة تكون ثلاثة روابط تعاونية ويتبقى لها مسار فارغ يجعل ذرة البورون فى مركباتها الثلاثية قابله للاشتراك فى تفاعل يودى إلى تكوين رابطة بمسولة من جانب واحد تكون ذرة البورون فيه هى المستقبلة Acceptor ، أما ذرة التروجين التى تلى ذرة الكربون فى الجدول الدورى ، فإنها بعد أن تكون ثلاثة روابط تعاونية

يبقى لديها مسار به زوج من الالكترونات خاص بها وهذا يحصل مركب النروجين قادرا على أن يدخل في نشاط كيميائي يؤدي إلى تكوين رابطة بموالة من جانب واحد بحيث تكون ذرة النروجين هي المعطية Donor أنظر الجدول رقم (١) . أما ذرة السليكون التي تلي ذرة الكربون رأسيا في المجموعة الرابعة فإن غلاف تكافؤها يحتوى على تسعة مسارات الكترونية وأربعة إلكترونات وهذا يمكن السليكون من أن يشارك في عمل أكثر من أربعة روابط منها التعاوني ومنها الممول من جانب واحد . من هنا نرى أن ذرة الكربون فريدة في موضعها في الجدول الدوري إذ يمكنها - بعد تكوين الروابط التعاونية الأربعة - أن تصل إلى كمال تركيبها لايتوفر في ذرات غيرها من العناصر . كل هذا يفسر لناخمول أو ثبات ذرة الكربون في مركباتها التي تشترك فيها بأربعة روابط تعاونية .

وقد سبق أن ذكرنا أن غلاف الطاقة الثاني في ذرة الكربون هو غلاف التكافؤ Valence shell ويتكون من أربعة مسارات هي مسار واحد (س) (s) ، وثلاثة مسارات (ب) (p) . وبذا يمكن توزيع الإلكترونات الأربعة فرديا على المسارات الأربعة . ومن هنا نستطيع أن نفهم أن جميع هذه المسارات الأربعة لذرة الكربون يمكنها أن تشترك في تكوين روابط تعاونية مع ذرات كربون أخرى أو مع العناصر الأخرى . وهذه إما أن تكون في صورة أربعة روابط فردية (١) أو رابطتين مزدوجتين (٢) أو رابطة فردية وأخرى ثلاثية (٣) أو رابطتين فرديتين وواحدة مزدوجة (٤)



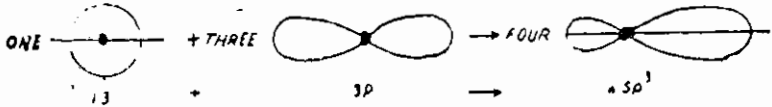
جدول رقم (١)

التركيب الإلكتروني لغللاف التكافؤ الثاني في عناصر الدورة الثانية،
واحتالات حدوث الروابط التعاونية والممولة من جانب واحد في عناصر
هذه الدورة .

عناصر الدورة الثانية	ل	بي	ب	ك	ن	ا	قل
رقم غلاف التكافؤ	٢	٢	٢	٢	٢	٢	٢
عدد المسارات الإلكترونية	٤	٤	٤	٤	٤	٤	٤
عدد الإلكترونات في غلاف التكافؤ	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧
عدد المسارات التي تحتوي إلكترون منفرد	١	٢	٣	٤	٣	٢	١
عدد المسارات الفارغة	٣	٢	١	-	-	-	-
عدد المسارات التي بها زوج من الإلكترونات	-	-	-	-	١	٢	٣
عدد الروابط التعاونية الممكنة	١	٢	٣	٤	٣	٢	١
عدد الروابط الممولة من جانب واحد الممكنة	٣	٢	١	-	١	٢	٣
أقصى تكافؤ ممكن	١	٢	٣	٤	٣	٢	١

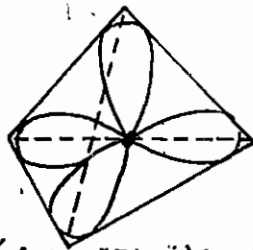
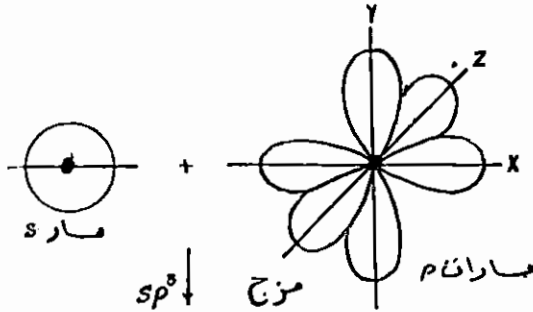
والمسارات الأربعة عندما تشارك في عمل أربعة روابط، يكون ذلك بواحد من الطرق الثلاثة الآتية :

١- يحدث مزج hybridization بين مسار (s) وثلاثة مسارات (p) وينتج لدينا أربعة مسارات مزج كما في شكل (٥) هذه المسارات الأربعة المتكونة تكون



شكل (٥) : تكوين مسارات المزج sp³

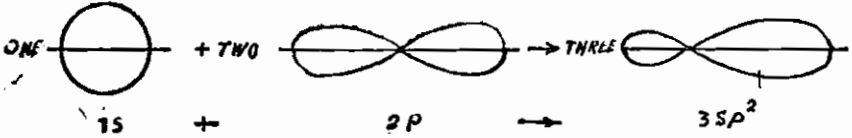
موجبة إلى القيم الأربعة لهرم رباعي منتظم ، والزاوية بين كل مسارين هي ١٠٩° ، ٢٨ ثانية كما في شكل (٦) . والروابط الناتجة في هذه الحالة تسمى روابط زجما σ ، وكلها فردية ، وهي أقوى أنواع الروابط التي تكونها ذرة الكربون . وهذه الحالة تحدث في جميع مركبات الكربون المشبعة ، وفي الماس .



أربعة مسارات مزج sp³ لذرة الكربون

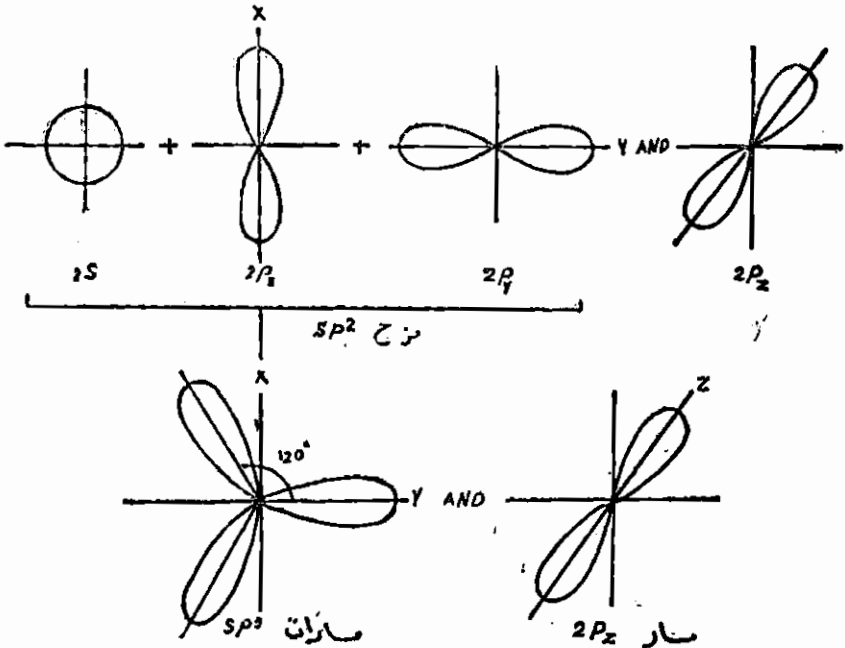
شكل (٦) : تكوين الأربعة مسارات مزج في ذرة الكربون

ب - يحدث مزج بين مدار (s) ، ومدارين من مدارات (p) . والمدارات الناتجة من المزج عددها ثلاثة كما في شكل (٧) ، وتوجه هذه الروابط إلى الزوايا



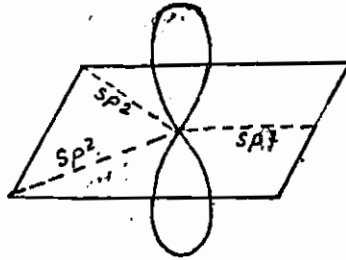
شكل (٧) : تكوين مدارات المزج sp^2

الثلاث لمثلث متساوي الاضلاع ، والزاوية بين كل مدار وآخر هو 120° ، أما مدار (p) الباقى بدون مزج فانه يكون عموديا على مستوى المثلث كما في شكل (٨) ، فاذا ارتبطت ذرتا كربون معا وحدث فيها هذا النوع من المزج فان مدار



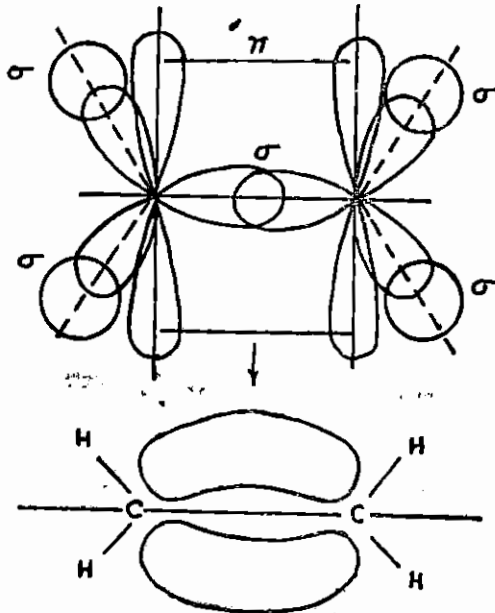
شكل (٨) : تكوين الثلاث مدارات مزج sp^2

(p) الباقى بكل منها والذي لم يدخل في عملية المزج يكون عموديا على مستوى ذرته كما في شكل (٩) ويكونا موازيان لبعضهما ، ويميل هذان المداران على



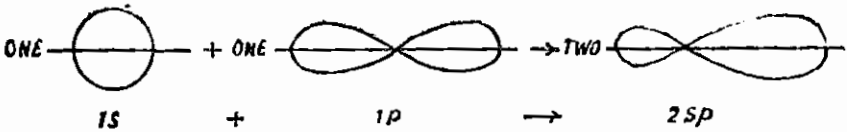
شكل (٩) : مسار p العمودي على مستوى مسارات المزج sp^2

بعضها وتتكون رابطة ، وبذا تتكون رابطة مزدوجة بين ذرتي الكربون ، تتكون من شقين مختلفي الأصل ، أحدهما هو رابطة زجما σ الناشئة من مسارين من مسارات المزج محورهما على خط مستقيم والشق الثاني يسمى رابطة باي π ، وهو يتكون من المسارين الباقيين بعد المزج في ذرتي الكربون وهما متوازيان وذلك كما سبق شرحه في شكل (١٠) هذا النوع من الروابط نجده في المركبات الأيثيلينية والكربونيلية وغيرها .



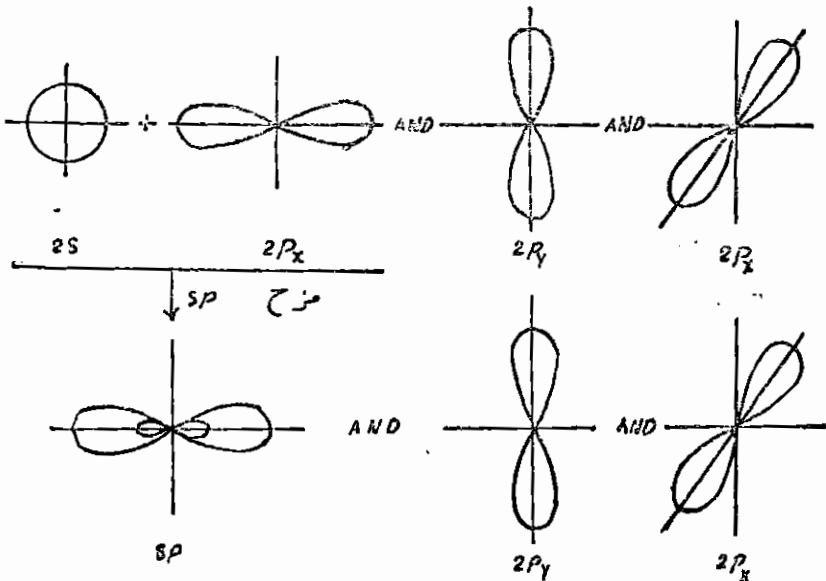
شكل (١٠) : تكوين رابطة π في جزيء الأيثيلين

ج - يحدث مزج بين مسار (s) ومسار واحد من مسارات (p) كما في شكل (١١)، وينتج من هذا المزج مساران على طول بعضها البعض والزاوية بينهما ١٨٠° ، أما مسارا (p) الباقيان بدون مزج فيكونان عموديين على بعضها البعض



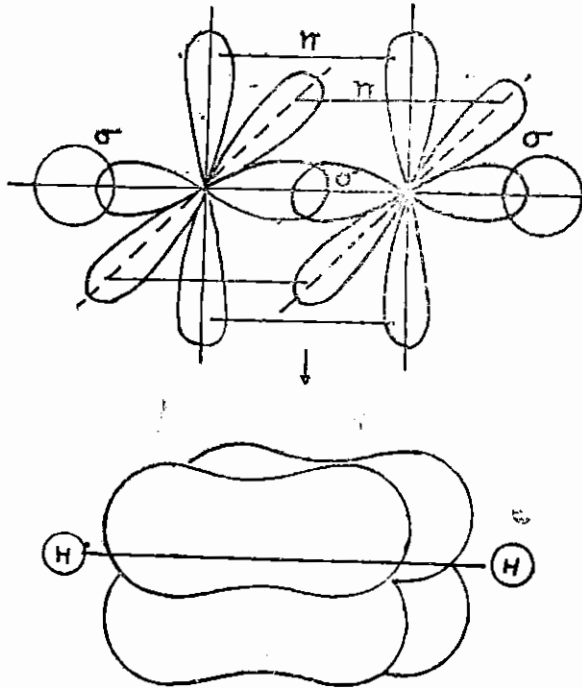
شكل (١١) : تكوين مسارات المزج sp

وعلى مستوى مساري المزج sp كما في شكل (١٢)، فإذا اتحدت ذرتا كربون وحدثت بينهما هذا النوع من المزج فإن الذرتين تتحدان أولاً برابطة زجما σ الناشئة من مسار



شكل (١٢) : تكوين مساري المزج sp ومساري p الباقيين بدون مزج

منج من كل منها ، أما مسارا (p) الباقيان بعد المزج في إحدى الذرتين فإنهما
 يميلان على مشيلهما في الذرة الأخرى ويتكون رابطتا باى π بين الذرتين . أى
 ارتباطها يتم بواسطة رابطة ثلاثية في المركبات العضوية كما في شكل (١٣) .
 والمثل على ذلك في المركبات الاسيتيلينية والنتريلات . وفي جميع الحالات السابقة
 نجد أن ذرة الكربون تستكمل الثمانى الالكترونى الخاص بها .



شكل (١٣) : تكوين رابطتى π في جزيء الاسيتيلين

٤ - الميل الكيماوى للكربون ومدى ثبات الروابط التى يرتبط بها :

يمتاز الكربون بين العناصر جميعا بخاصية لا يشاركه فيها أحد من عناصر الجدول الدورى وهى قدرته على تكوين عدد لا حصر له من المركبات المتنوعة . كما يمتاز بقدرته على الاتحاد مع جميع عناصر الجدول الدورى تقريبا بدراجات متفاوتة ، هذه الخاصية الفريدة قد ترجع إلى سببين :

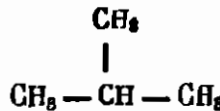
١ - تكوين أربعة روابط تعاونية فى الكربون هى الحالة التى يتوفر فيها جميع عناصر الثبات ، ذلك لأن تكوين أربع روابط تعاونية يترتب عليه تكوين ثمانى الكترونى octet وهو نظام الغاز الحامل المقابل (أى النيون) وبخلاف عناصر باقى المجموعة الرابعة نجد أن ذرة الكربون المشتركة فى أربعة روابط تعاونية covalent لا يوجد فيها أى مستوى طاقة فارغ مستعد لقبول زوج الإلكترونات لتكوين رابطة عمولة من جانب واحد coordinate يكون الكربون هو المقابل acceptor ، كما لا يوجد أى زوج من الالكترونات يمكن أن يكون رابطة عمولة من جانب واحد يكون الكربون فيها هو المعطى donor . وهذا يفسر لنا سبب نحول وبالتالي ثبات ذرة الكربون فى مركباتها التى تكون فيها ذرة الكربون مرتبطة بأربعة روابط زجا .

٢ - ميل ذرة الكربون للاتحاد بأنواع مختلفة من الذرات مثل N_2 ، و H_2 ، و O_2 ، والهالوجينات ، وكذلك ميل ذرات الكربون للاتحاد ببعضها البعض فى أعداد وترتيبات كثيرة . ومن العجيب أن طاقة الروابط التعاونية التى تكونها ذرة الكربون مع كثير من العناصر تصل إلى قيم عالية كما يتضح من الجدول التالى :

جدول (١) : روابط الكربون وطاقة كل منها

طاقة الرابطة كيلو سعر	الرابطة	طاقة الرابطة كيلو سعر	الرابطة
٩٩٥٣	C - H	٨٣	C - C
٧٨٥٠	C - Cl	٨٥٠	C - O
٦٨٥٠	C - Br	٦٨٥١	C - N
٦٣٥٠	C - P	١١٦٥٠	C - F
٥١٥٠	C - I	٦٥٥٠	C - S
١٩٤٥٣	C ≡ C	١٤٢٥٩	C = C
٢٠٧	C ≡ N	(١٤٧)	C = N
١٢٨	C = S	١٦٦	C = O

الكربون يفضل تكوين المركبات التي يكون فيها أكبر عدد من روابط (C - H) و (C - C) لإرتفاع قيمة طاقة كسرها تين الرابطين . ونظرا لسهولة تكوين روابط بين (C) و (C) أو بين (C) و (H) فإن عدد المتشابهات في مركبات الكربون عاليه ، فثلا في البيوتان (CH₃ . CH₂ . CH₂ . CH₃) ، يمكن لذرة الكربون رقم (٢) أن ترتبط بذرتين من الألدروجين كما في الرمز السابق أو بذرة واحدة من الألدروجين وذرة الكربون رقم (٤) ليصبح التركيب :



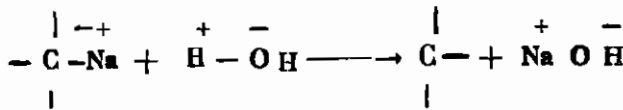
والمركبان المذكوران متشابهان من حيث عدد ذرات الكربون وعدد ذرات الألدروجين ولكنهما مختلفان في الهيكل التركيبي ولذا يختلفان في الخواص وهذا يؤدي إلى أحد أقسام التشابه التركيبي Structural isomerism .

وكما سبق أن ذكرنا فإن الكربون يستطيع أن يكمل الثماني الإلكتروني بأربعة روابط فردية تعاونية كما يستطيع إكمالها بواسطة رابطتين تعاونيتين فرديتين وواحدة مزدوجة ، كذلك يمكن إكمالها بواسطة رابطة واحدة فردية ورابطة ثلاثية . والرابطة الفردية أثبتت من لرابطة المزدوجة ، والأخيرة أثبتت من الرابطة الثلاثية . وهذا عكس الوضع في عنصر التروجين ، ونظراً للثبات الشديد للرابطة $C - H$ ، فإن مركبات الأيدروجينات الكربنة لها سيطرة كهري في كيمياء الكربون . وإلى جانب ذلك يوجد أيضا عدد لا نهائي من مركبات الكربون مع الفلور والتي فيها تستبدل جميع ذرات الأيدروجين بذرات فلورو تسمى بالبرفلورو كاربونات perfluorocarbons وكلا المجموعتين من المركبات يمتاز بثبات شديد .

إن طاقة تأين ذرة الكربون عالية للغاية فلا يمكن فقد أي الكترون من غلاف التكافؤ ، كما أن المجال الموجب في نطاق غلاف التكافؤ لا يكفي لاجتذاب الكترولونات من ذرات أخرى وتكوين أيون سالب ، على هذا يستحيل عليها أن تكون أيونا موجباً بفقد إلكترونات التكافؤ أو تكون أيونات سالبة باكتساب الكترولونات من غيرها من الذرات وعلى هذا فإن ذرات الكربون ترتبط ببعضها أو بغيرها تعاونياً .

الروابط التعاونية قد تكون روابط زجما (σ Sigma) أو روابط باي (π Pi). روابط زجما تتكون بالاتحام مسار « مزج » من ذرة الكربون بمسار من ذرة أخرى بحيث يكون المساران على طول بعضهما البعض ، وتتوقف قوة الإرتباط على مقدار الالتحام بين المسارين ، فكلما زادت منطقة الإلتحام كلما زادت قوة الرابطة كما في الشكل (٣) ، غير أن هذا النوع من الروابط لا يوجد به في المعتاد

أى شد داخلية ، ويمثل أقوى أنواع الروابط التعاونية التي يدخل الكربون في تكوينها . وأكبر عامل يؤثر في ثبات هذا النوع من الروابط هو مدى الاختلاف في خاصية جذب الشحن السالبة electronegativity بين ذرة الكربون والذرة المرتبطة بها ، فالارتباط مع الإيدروجين أو ذرة كربون أخرى هو ارتباط بين ذرتين لا يسكادان يختلفان في خاصية جذب الشحن السالبة ، وبذا يكون ثبات الارتباط من أقوى ما يمكن ، أما الارتباط مع ذرة معدنية مثل الصوديوم أو المغنسيوم فإن ذرة المعدن تكون شديدة الميل لفقد الكترولونات التكافؤ بحكم ميلها الكيماوى ، فيصبح الفرق بين ذرة الكربون وذرة المعدن في جذب الشحن السالبة كبيرا للغاية ، وبذا تتعرض هذه الرابطة للكسر بسهولة للغاية ولا شك أن الرابطة بين الصوديوم والكربون هي رابطة بين ذرة استعدادها الطبيعي فقد الكترولون التكافؤ ، وبين ذرة أخرى اتجاهها الوحيد هو تكوين رابطة تعاونية ، وبذا لا يمكن أن يكون النظام الناتج له أى درجة من الثبات ويمكن تصوير ذلك كالآتى:



في هذه الحالة يحدث كسر غير متجانس في الروابط وينفرد أيون الصوديوم ولا يمكن أن يكون كسر الرابطة بغير هذه الوسيلة تحت الظروف العادية ، وكل عنصر في النواتج يكون في حالة ثباته التي تناسب طبيعته .

أما النوع الثانى من الروابط التعاونية ، ألا وهو روابط باى (π) ، فإن طريقة تكوينه تدل على ضعفه ، ذلك بأن كل رابطة باى تتكون بالالتحام الجرنى لطرفى مسارين متوازيين مما يترتب عليه أن يكون مقدار الالتحام أقل كثيرا

عما لو كانا على استقامة واحدة (كما هو الحال في رابطة زجاء) وذلك كما يتضح من الأشكال (١٠، ١٣).

إلى جانب ما سبق فإن قوة رابطة زجاء تتوقف على مدى الميل الكيماوى بين الكربون وبين العناصر التي ترتبط بها . وهذا قد يستدل عليه من حرارة تكوين heat of formation الروابط التي سبق ذكرها ، وعلى وجود شد داخلى internal strain فى الجزىء من عدمه ، وهذا الشد يتوقف على مدى الانحراف عن الزوايا النظرية المتوقعة والتي سبق ذكر بعضها . وعلى مدى الانحراف عن الأطوال النظرية للروابط التعاونية، كما يتوقف ثبات روابط باى π على حدوث ظاهرة التآرجح reonance من عدمه فكلما حدثت ظاهرة التآرجح كلما ازدادت رابطة باى ثباتا.

ويوجد الكربون فى مركباته فى حالة رباعية التكافؤ ، أو ثلاثية التكافؤ أو ثنائية التكافؤ — والحالة الرباعية هى الغالبة وهى الأشد ثباتا.

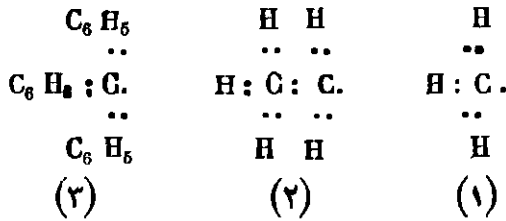
التكافؤ الرباعى للكربون :

هذا هو التكافؤ السائد فى المركبات العضوية سواء أ كانت ذرات الكربون مرتبطة ببعضها أو مرتبطة بأى عنصر آخر. مثل هذا التكافؤ يمكن تحقيقه عن طريق أربعة روابط فردية ، أو رابطتين فرديتين ورابطة مزدوجة أو رابطتين مزدوجتين ، أو رابطة فردية وأخرى ثلاثية .

الكربون فى صورته الثلاثية التكافؤ :

المركبات التى تتكون فيها ذرة الكربون ثلاثية التكافؤ هى التى تحتوى ذرة الكربون بها على سبعة الكترونات فى غلاف التكافؤ ، أى أن ثلاثة الكترونات

قد كونت ثلاث روابط تعاونية . أما الإلكترون الرابع فيبقى منفرداً والنظم الناتجة في هذه الحالة تسمى الاصول الحرة Free radical . هذه الاصول الحرة شديدة التفاعل في المعتاد ، وذلك لشدة ميل الإلكترون المنفرد لأن يزدوج وبذا فإن بعضها يكون له نصف عمر أقل من ثوان معدودة . ومنها ما يعيش زمناً لا نهائية ولكن بشرط حفظها بعيداً عن المواد التي تتفاعل معها .

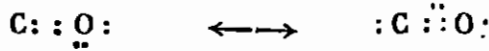


نماذج من الاصول الحرة

الكربون في صورته الثنائية التكافؤ :

أن جميع العناصر في المجموعة الرابعة - ما عدا عناصر (٤ أ) - من الكربون إلى الرصاص بما في ذلك السليكون لاحظ يمكننا أن تكون ثنائية التكافؤ في بعض مركباتها ، ولكن درجة الثبات تختلف . فمركبات الرصاص الثنائية التكافؤ من أثبت ما يكون ثم يتضام هذا الثبات كلما اتجهنا إلى أعلى المجموعة أى كلما قل العدد الذرى ، ويرجع ثبات التكافؤ الثنائى في الرصاص والقصدير إلى ثبات زوج الإلكترونات الخامل . فاذا ما وصلنا إلى ذرة الكربون وجدنا أن الحالة الثنائية التكافؤ تعود إلى الظهور بشدة مخالفة ما كنا نتوقع وذلك بسبب تدخل عامل آخر هو ثبات الروابط المتعدده أى المزدوجة والثلاثية لذرة الكربون فمثلاً أول أكسيد الكربون CO ، عبارة عن ناتج تآرجح بين تركيبات مختلفة ، أحدها تشتمل

على ثلاث روابط بين الكربون والأكسجين ، منهما رابطتان تعاونيتان والثالثة
رابطة عمولة من جانب واحد .



وأهم مركبات الكربون الثنائي هو أول أكسيد الكربون وكذلك
الايزونيتريلات isonitrile مثل $\text{CH}_3 - \text{N} = \text{C}$ ، وهذه أيضا تتأرجح بين
تركيبين مختلفين كالآتي :

