



كلية التربية للعلوم الصرفة

القسم: الكيمياء

المرحلة: الاولى

أستاذ المادة: د. محمد غنام مخلف العبيدي

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء العضوية

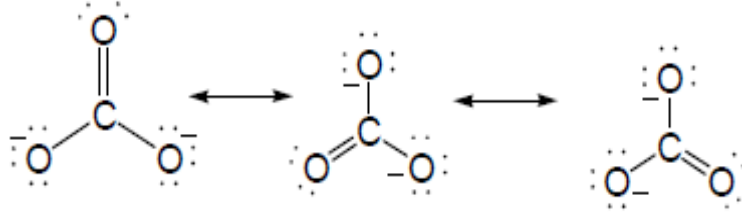
اسم المادة باللغة الإنكليزية: **Organic Chemistry**

اسم المحاضرة الثانية باللغة العربية: الرنين

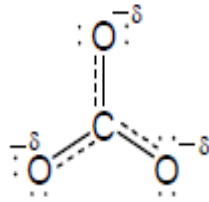
اسم المحاضرة الثانية باللغة الإنكليزية: **Resonance**

الرنين Resonance

في كثير من الجزيئات أو الأيونات يمكن كتابة عدداً من صيغ لويس المتكافئة ، مثلاً يمكن كتابة أيون الكربونات CO_3^{2-} بالصيغ الثلاثة التالية :



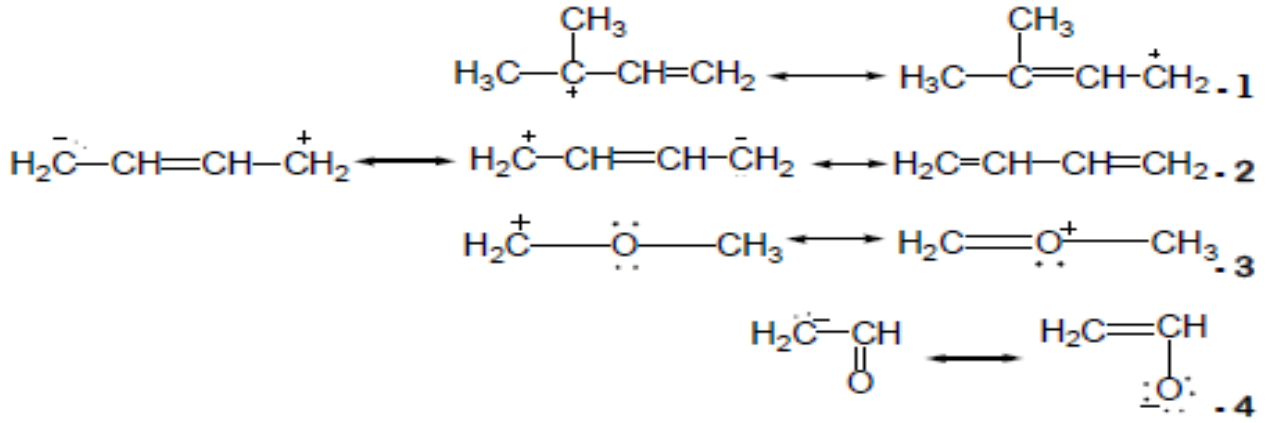
من هذه التراكيب الثلاثة نجد ان هناك أواصر C-O مفردة ومزدوجة وكما درسنا سابقاً ان الأواصر المفردة أطول من الأواصر المزدوجة ، الا ان الدراسات اثبتت ان جميع أواصر هذا الأيون متساوية في الطول فهي أقصر من الأواصر المفردة وأطول من الأواصر المزدوجة وأن كل ذرة أوكسجين تحمل شحنة سالبة جزئية ، ولذلك يكون الأيون الحقيقي هو عبارة عن هجين Hybrid من الصيغ السابقة كما يلي :



بعض قواعد الرنين

1. ان الصيغ الرنينية ليس لها وجود فعلي لكنها تستخدم لتساعد في وصف الجزيئة أو الأيون الذي لاتتمثله صيغة لويس واحدة .
2. عند كتابة الصيغ الرنينية يجب أن تتغير مواقع الألكترونات فقط دون تغيير مواقع الذرات .
3. يجب ان يكون في كل صيغة رنينية نفس العدد من الألكترونات المفردة .
4. كما زاد عدد الأواصر التساهمية في الصيغة الرنينية كلما كانت أكثر ثباتاً .
5. عندما تكون الشحنات على الصيغة الرنينية منفصلة فأن الثبات يقل .
6. صيغة الرنين التي تكون فيها الشحنة السالبة على ذرة أعلى كهروسالبية تكون أكثر ثباتاً .
7. الصيغة الرنينية التي تكون فيها لكل ذرة ترتيب غاز حامل تكون الأكثر ثباتاً .

س: حدد الصيغ الرنينية الأكثر استقراراً في كل مجموعة مما يلي مع ذكر السبب؟



1. $\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ إن هذا البناء هو الأكثر ثباتاً لأن الشحنة الموجبة تقع على ذرة كربون ثالثة.

2. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ لأنه يتفوق برابطة تساهمية عن البنائين الآخرين كما يوجد فصل للشحنات في البنائين الآخرين.

3. $\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{CH}_3$ لأن جميع ذراته تحمل تركيب الغاز الخامل .

4. $\text{H}_2\text{C}=\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}$ لأن الشحنة السالبة موجودة على ذرة الأكسجين الأعلى كهروسالبية .

المذيبات في الكيمياء العضوية Solvents in Organic Chemistry

المذيب عبارة عن سائل يستخدم في إذابة المركبات ، وللمذيب أهمية كبيرة في التجارب العملية كونه يؤثر على حامضية وقاعدية المحاليل، لذلك يجب فهم الذوبانية ودور المذيب وتأثيراته على معدلات التفاعل قبل اختياره . ولغرض فهم هذه التأثيرات يجب معرفة تصنيف المذيبات :

تصنيف المذيبات Classification of Solvents

1. المذيبات البروتونية وغير البروتونية Protic & Aprotic Solvents

2. المذيبات القطبية وغير القطبية Polar & Non-polar Solvents

3. الميبات المانحة وغير المانحة Donor & Non-donor Solvents

1. المذيبات البروتونية وغير البروتونية Protic & Aprotic Solvents

تتألف من الجزيئات التي تستطيع تكوين أو اصر هيدروجينية كونها تحتوي على ذرة هيدروجين حامضية مثل الماء H-O-H أما المذيبات غير البروتونية فهي التي لا تستطيع جزيئاتها تكوين أو اصر هيدروجينية لعدم احتوائها على ذرة هيدروجين حامضية مثل الهكسان C_6H_{14} .

وهي مذيبات لها ثابت عزل كهربائي مرتفع ϵ Dielectric Constant ، أما المذيبات اللاقطبية فلها ثابت عزل كهربائي واطئ ϵ .

المذيبات القطبية تكون ذات فعالية عالية في عمليات الفصل (حجب الأيونات عن بعضها) فتكون قوى التجاذب و التنافر بين الأيونات ضعيفة وتعتمد قطبية المذيبات على قيمة ثابت العزل الكهربائي ، فالمذيبات التي لها ثابت عزل كهربائي ≤ 15 تكون مذيبات قطبية أما المذيبات التي لها ثابت عزل كهربائي > 15 فتكون مذيبات لاقطبية .

3. المذيبات المانحة Donor Solvents

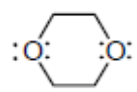

وهي مذيبات تتألف من جزيئات قادرة على منح أزواج من الإلكترونات الحرة (قاعدة لويس) مثل الميثانول $\text{CH}_3\text{-OH}$ ، أما المذيبات غير المانحة فهي ليست قواعد لويس مثل البنزين C_6H_6 والهكسان C_6H_{14} .

فيما يلي أمثلة لخواص بعض المذيبات العضوية الشائعة

i. من المذيبات غير القطبية مثل :

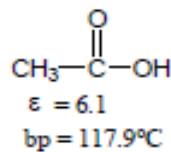
Hexane	CCl_4	Benzene	CH_2Cl_2	CHCl_3
$\epsilon = 1.9$	2.2	2.3	8.9	4.8
bp = 68.7°C	76.8°C	80°C	39.8°C	61.2°C

ii. بعض المذيبات غير القطبية تكون مانحة (قواعد لويس) مثل :

1,4-Dioxan	Diethyl ether $[\text{Et}_2\text{O}]$	Ethyl acetate $[\text{EtOAc}]$	Tetrahydrofuran $[\text{THF}]$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}-\text{C}_2\text{H}_5$	
$\epsilon = 2.2$	4.3	6.0	7.6
bp = 101.3°C	34.6°C	77.1°C	66°C

iii. بعض المذيبات غير القطبية تكون بروتونية ومانحة مثل :

Acetic acid $[\text{HOAc}]$



الكيمياء العضوية هو فرع علم الكيمياء الذي يختص بدراسة كيمياء مركبات الكربون حيث تعتبر جميع مركبات الكربون عضوية ماعدا (CO_2 , HCN , CaC_2 , $CaCO_3$, CO) حيث تعتبر مركبات لا عضوية .

ولكون اغلب مركبات الكربون تدخل في تركيب أعضاء جسم الكائن الحي فقد سميت بـ الكيمياء العضوية ويشترك مع الكربون عناصر اخرى مثل (S , P , X , N , O , H) .

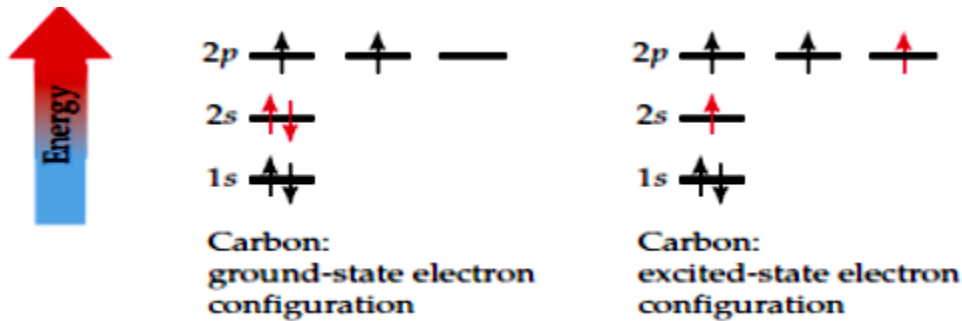
التركيب الذري للكربون Atomic Structure of Carbon

العدد الذري للكربون 6 وكتلته الذرية 12.011 فلذرة الكربون ستة الكترونات اربعة منها في الغلاف الخارجي $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ (نصف مشبع مستقر) لذلك لا تميل ذرة الكربون لفقدان او اكتساب 4 الكترونات (أي لاتكون أيونات C^{-4} , C^{+4}) بل تشبع غلافها الخارجي بالإلكترونات عن طريق المشاركة الالكترونية بها وتكوين أواصر تساهمية مفردة ، مزدوجة وثلاثية .

وفي حالة الاثارة Exciting تكون هناك اربعة الكترونات منفردة يمكنها ان تكون (تولد) اربعة أواصر تساهمية .

6C : $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ في حالة الاستقرار

6C : $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ في حالة الاثارة



Hybridization التهجين

عند مناقشة الشكل الذري للكربون نجد أن هنالك الكترونين فقط غير مزدوجة ولذلك نتوقع ان يكون آصرتين، ولكن الكربون يستطيع ان يكون اربعة اواصر ؟

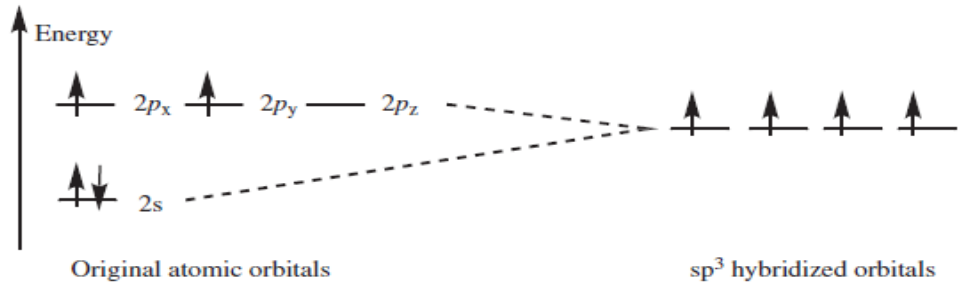
يعطي التهجين تفسيراً لطبيعة الأوربتالات الذرية وكيفية اتحادها لتكوين الأوربتالات الجزيئية وهو عبارة عن عملية مزج بين أوربتالات الذرة الواحدة المتقاربة في الطاقة (أوربتال S , أوربتالات P) ينتج عنها أوربتالات جديدة متساوية في الشكل والطاقة. وهذا ما يدعى بالتهجين (Hybridization) الذي يسمح للكربون بتكوين اربعة أواصر.

تتم عملية التهجين بعد اثاره الذرة - نتيجة لامتصاص طاقة - حيث ينتقل الكترون من مستوى طاقة واطئ الى مستوى طاقة اعلى.

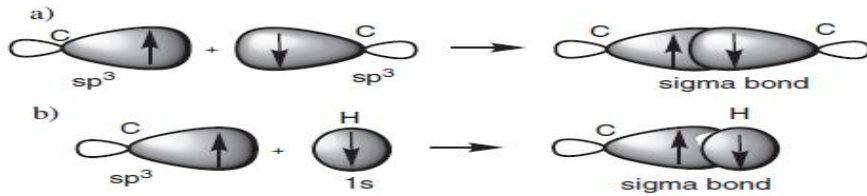
هناك ثلاثة أنواع من التهجين:

1. تهجين من نوع sp^3 حيث يمتزج الأوربتال $2s$ مع كل أوربتالات $2p$.
 2. تهجين من نوع sp^2 حيث يمتزج الأوربتال $2s$ مع أوربتالين من $2p$.
 3. تهجين من نوع sp حيث يمتزج الأوربتال $2s$ مع أوربتال واحد من $2p$.
- التهجين من نوع sp^3

يتمزج أوربتال $2s$ مع كل أوربتالات $2p$ الثلاثة لذرة الكربون لتعطي أربعة أوربتالات نوع sp^3 مهجنة. وان عدد الأوربتالات المهجنة يجب ان تكون مساوية لعدد الأوربتالات الذرية الداخلة في التهجين وتتوزع الكترونات التكافؤ الأربعة للكربون على أوربتالات sp^3 الأربعة.



- تكون أوربتالات sp^3 المهجنة الأربعة متشابهة بالشكل وفي حالة تنافر فيما بينها بحيث تكون الزوايا بين اواصر الربط (109.5°) .
- يتم التداخل بين الأوربتالات المهجنة sp^3 نصف مشبعة تحتوي على الكترون واحد وأوربتال $1s$ أيضاً يحتوي على الكترون واحد لأربع ذرات هيدروجين فتتكون 4 روابط تساهمية أحادية نوع σ وبذلك يتكون جزيئة الميثان $(4H - C) CH_4$. كما ان أوربتال sp^3 النصف مشبع لذرة كربون يستطيع ان يكون أصرة نوع σ مع أوربتال sp^3 نصف مشبع لذرة كربون اخرى مكوناً الأصرة $C - C$.



تنشأ الأصرة σ من التداخل الأفقي للأوربتالات اي تكون على خط واحد. وتكون هناك امكانية للدوران حولها.

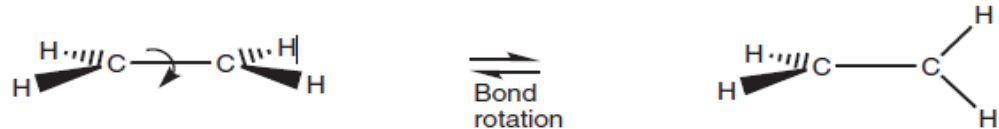
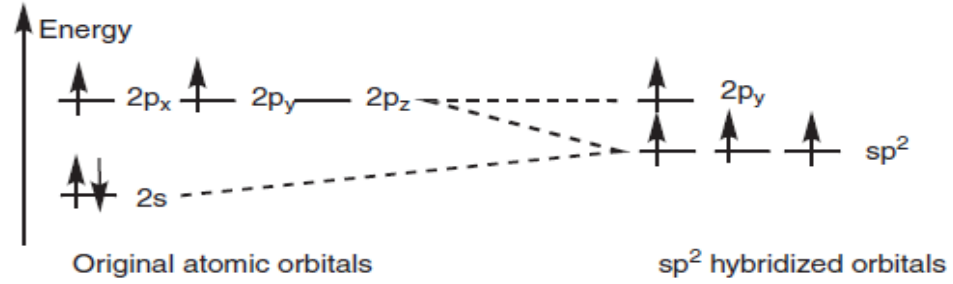


Fig. 5. Bond rotation around a σ bond.

التهجين من نوع sp^2

يتم تهجين أوربتال $2s$ مع أوربتالين $(2p_x, 2p_y)$ في ذرة الكربون المثارة فنتج ثلاثة أوربتالات متماثلة في الشكل والطاقة ويبقى الأوربتال p_z في وضعه الاصلي قبل التهجين وتسمى الأوربتالات المهجنة sp^2 لأنها تكونت من تهجين أوربتال s و أوربتالين p يحدث تنافر بين الأوربتالات المهجنة حتى تصل الزوايا بينها الى 120° .



التداخلات في جزيئة الاثيلين ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) Ethylene

i. تداخل يؤدي الى تكوين 5 اواصر σ (sigma).

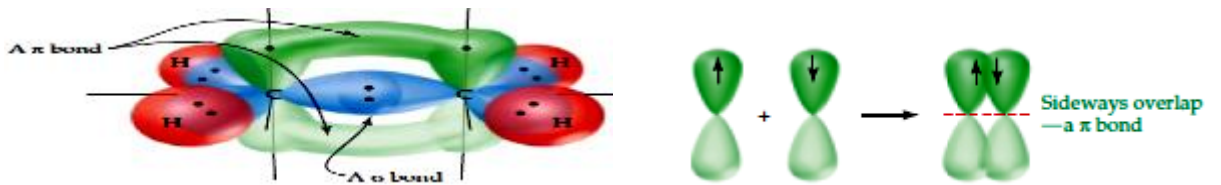
✓ تداخل أوربتالات sp^2 من كل ذرة كربون مع أوربتال s من كل ذرة هيدروجين ينتج عنه اربعة اواصر

. δ من نوع C-H

✓ تداخل بين أوربتالات sp^2 من كل ذرة كربون ينتج عنه اصرة C-C .

ii. تداخل يؤدي الى تكوين الأصرة π (pi).

تعرف الأصرة π (pi) على انها تلك الرابطة التي تنشأ من التداخل الجانبي للأوربتالات الذرية غير المهجنة اي تكون متوازية.



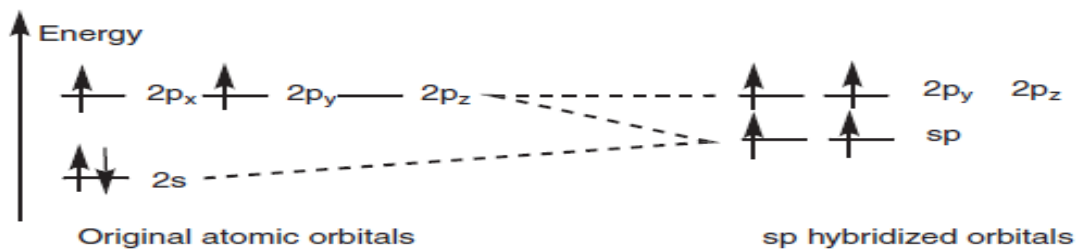
ملاحظة: أن درجة تداخل الأوربتالات الالكترونية في الأصرة σ اعلى من درجة التداخل في الأصرة π لهذا فان الأصرة δ اقوى من الأصرة π .

علل : تكون الأصرة δ اقوى من الأصرة π .

التهجين من نوع sp

يتم تهجين الاوربتال 2s مع أوربتال 2p في ذرة الكربون المثارة فينتج أوربتالين متماثلين في الشكل والطاقة ويبقى أوربتالين p_y, p_z في وضعهما الاصلي قبل التهجين.

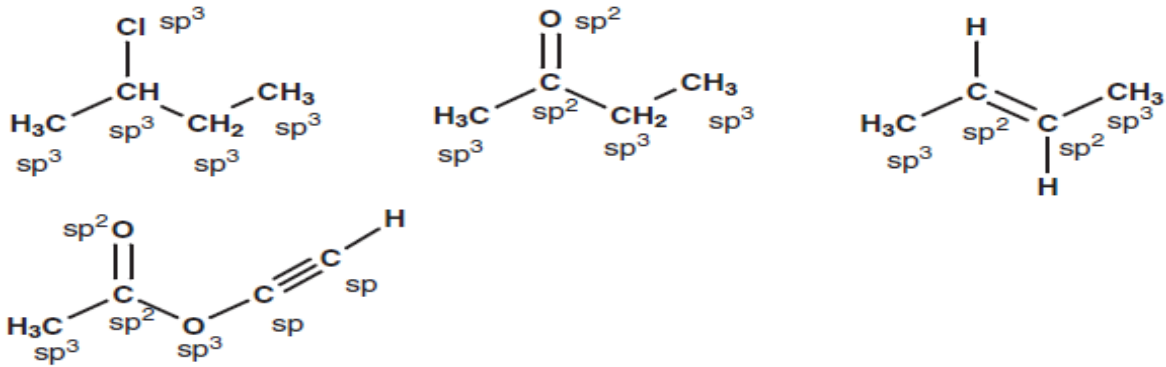
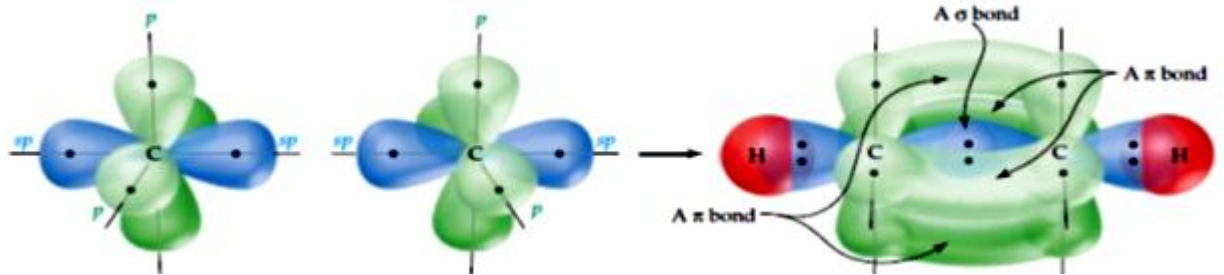
تسمى أوربتالات sp بالأوربتالات المهجنة لأنها تكونت من تهجين أوربتال s وأوربتال p. يحدث تنافر بين الأوربتالات المهجنة فتصل الزوايا بينها الى 180° , مثل جزيئة الأستيلين $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$.



التداخل في جزيئة الأستيلين.

i. تداخل يؤدي الى تكوين 3 اواصر σ .

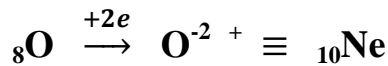
- ✓ تداخل أوربتالات sp من كل ذرة كربون مع أوربتال 1s من كل ذرة هيدروجين ينتج عنه
 أصرتين من نوع C - H .
- ✓ تداخل أوربتال sp من كل ذرة كربون ينتج عنه أصرة سكما من نوع C - C .
- ii. تداخل يؤدي الى تكوين اصرتي π . يحدث تداخل جانبي بين أوربتالي p_y , p_z من كل ذرة
 كربون فتتكون الأصرة $C \equiv C$ الثلاثية (الأصرة الثلاثية عبارة عن أصرة σ + اصرتي
 (π))



The Octet Theory

نظرية الثمانية الكترونات

تميل الذرات بشكل عام الى الحصول على حالة اكثر استقراراً باكتسابها او فقدانها للإلكترونات لكي تصل الى ترتيب الكتروني مشابه للترتيب الالكتروني لأقرب غاز نبيل (الذي يحتوي في غلافه الخارجي على 8 الكترونات وتعرف هذه الحالة بـ نظرية (قاعدة) الثمانية *Octet Rule*)



First period	Second period	Third period
H 1 $1s^1$	Li 3 [He] $2s^1$	Na 11 [Ne] $3s^1$
He 2 $1s^2$	Be 4 [He] $2s^2$	Mg 12 [Ne] $3s^2$
	B 5 [He] $2s^2 2p^1$	Al 13 [Ne] $3s^2 3p^1$
	C 6 [He] $2s^2 2p^2$	Si 14 [Ne] $3s^2 3p^2$
	7 [He] $2s^2 2p^3$	P 15 [Ne] $3s^2 3p^3$
	8 [He] $2s^2 2p^4$	S 16 [Ne] $3s^2 3p^4$
	9 [He] $2s^2 2p^5$	Cl 17 [Ne] $3s^2 3p^5$
	10 [He] $2s^2 2p^6$	Ar 18 [Ne] $3s^2 3p^6$

Covalent bond Cleavage

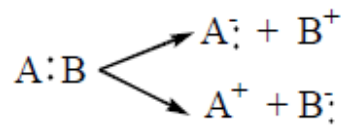
انشطار الاصرة التساهمية

تنشطر الاوصار التساهمية في التفاعلات الكيميائية لتكوين اوصار جديدة مكونة بذلك النواتج ويكون هذا الانشطار اما متجانس او غير متجانس .

الانشطار المتجانس **Homolytic cleavage** : يحدث عندما تنشطر الاصرة التساهمية بحيث يحتفظ كل جزء ناتج بالكترون من الكترونات الاصرة ويسمى بالجذر الحر **Free Radical**

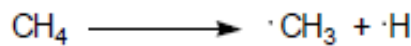


الانشطار غير المتجانس **Heterolytic Cleavage** : يحدث عندما تنشطر الرابطة التساهمية بحيث يحتفظ أحد الجزئين الناتجين بالكترون الاصرة ويسمى كل جزء بالأيون **Ion** .

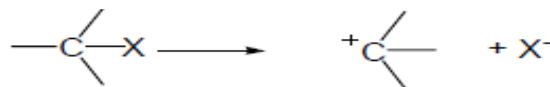


الوسيطات الفعالة (النشطة) **Reactive Intermediates** : في التفاعلات التي تتم على عدة خطوات تتكون وسطيات فعالة نتيجة لانشطار الاوصار التساهمية وهي كما يلي:

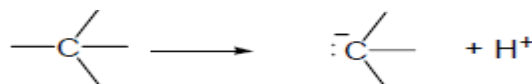
1. الجذر الكربوني الحر : وهو وسطي فقير للإلكترونات يحتوي على سبعة الكترونات في غلاف التكافؤ لذا يتفاعل كألكتروليفيل **Electrophile** أي باحث عن الالكترونات .



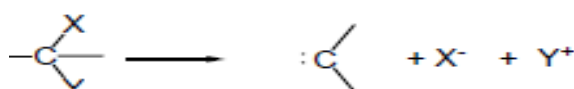
2. الكاتيون الكربوني **Carbocation** : هو الاسم الأحدث لأيون الكربونيوم **Carbonium** وهو أيضاً وسطي فقير للإلكترونات حيث يحتوي على ستة الكترونات فقط في غلاف التكافؤ ويتفاعل كألكتروفيل .



3. الأنيون الكربوني (الكربانيون) **Carbanion** : غني بالإلكترونات فهو قادر على منح زوج من الالكترونات لذلك يتفاعل ك نيوكليوفيل **Nucleophile** أي باحث عن (النواة) الشحنة الموجبة .



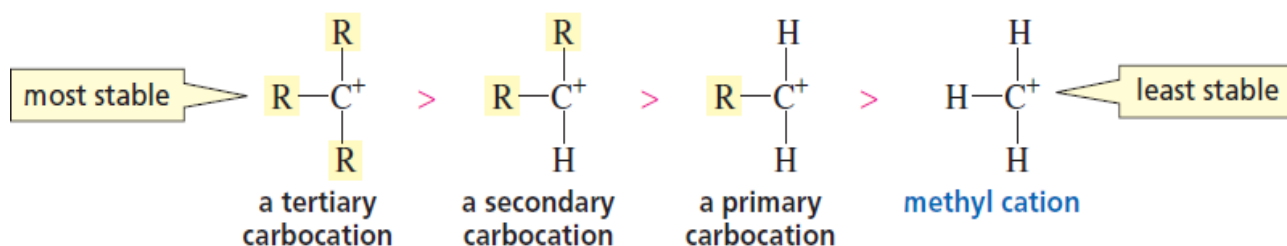
4. الكاربين **Carbene** : ينشأ نتيجة الانشطار غير المتجانس لأصرتين على نفس ذرة الكربون ويحتوي على ستة الكترونات في غلاف التكافؤ .



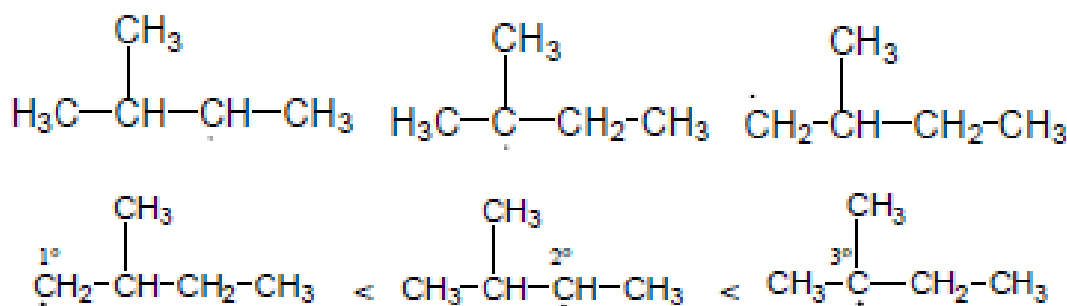
ملاحظة

في أيونات الكربونيوم كلما كانت الشحنة منتشرة او غير متمركزة delocalized تكون أكثر ثباتاً وبما أن مجاميع الألكيل دافعة للإلكترونات Electron Releasing فهي تعمل على ازاحة الكثافة الالكترونية نحو الشحنة الموجبة وبالتالي تقلل من تركيزها وتساهم بذلك في تثبيت أيون الكربونيوم باكتسابها جزء من الشحنة الموجبة .

((علماً أن استقرارية وثبات الجذور الحرة مماثلة تقريباً لثبات أيونات الكربونيوم)) .



سؤال : رتب الجذور الحرة التالية حسب درجة استقرارها ؟



علل ما يأتي :

1. ارتفاع درجة غليان HF مقارنة بهاليدات الهيدروجين الاخرى .
2. عدم قدرة المركب CH_3OCl على تكوين أواصر هيدروجينية .
3. ليس للأواصر التساهمية أي تأثير على درجة الغليان أو الانصهار على الرغم من أنها أقوى من الأواصر الهيدروجينية .
4. الاصرة C-C المفردة في جزيئة $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ أقصر بكثير من الاصرة C-C المفردة في جزيئة الايثان CH_3-CH_3 .
5. محلول ملح الطعام جيد التوصيل للكهربائية .
6. يعتبر الماء مركب قطبي بينما الميثان لاقطبي .