



ميكانيكا التفاعلات العضوية
الفرقة الثانية
كلية التربية - قسم الكيمياء
2024-2025
تدريس
أ.د/ مصطفى فوزي علي

المقدمة

يتناول هذا الكتاب مناقشة لبعض التفاعلات الكيميائية و تحديد مسارها بداية بالمتفاعلات و حتى الحصول على النواتج و قد تم تقسيمه الى ثلاثة فصول يتضمن الفصل الاول حديث موجز عن الاوربيتالات الذرية و كذلك كيفية تكوين جزيء الهيدروجين و كذلك التهجين في بعض الذرات مثل الكربون و النيتروجين و الاكسجين. اما الفصل الثاني فيشتمل على توضيح لكيفية اضافة الكواشف النيكلوفيلية الى مجموعة الكربونيل دون فقد لذرة اكسجين هذه المجموعة بالاضافة للعديد من الامثلة و التطبيقات المختلفة. الفصل الثالث يحتوي على اضافة النيكلوفيلات الى مجموعة الكربونيل و لكن هذه الاضافة تؤدي اذالة لأكسجين هذه المجموعة و تحويل مجموعة الكربونيل الى مجموعات جديدة مختلفة و متنوعة مدعومة بالامثلة المختلفة.

المحتويات

الفصل الاول

- 6..... الاوربييتالا الذرية
- 11..... تكوين جزيء الهيدروجين
- 13..... مدارات الارتباط و عدم الارتباط
- 17..... التهجين
- 1- التهجين في الكربون.....18
- 1.1- التهجين من النوع SP^320
- 2.1 – التهجين من النوع SP^2 29
- 3.1- التهجين من النوع SP34
- 2- التهجين في النيتروجين..... 41
- 1.2- التهجين من النوع SP^342
- 2.2- التهجين من النوع SP^2 46
- 3.2- التهجين من النوع SP 49
- 3- التهجين في الاكسجين..... 53
- 1.3 – التهجين من النوع SP^353
- 2.3- التهجين من النوع SP^2 56

الفصل الثاني

اضافة الكواشف النيكلوفيلية الى مجموعة الكربونيل (أ) 60.....

مقدمة 60.....

أ- اضافة لا تؤدي الى ازالة اكسجين مجموعة الكربونيل 62.....

1- تكوين السيانو هيدرين 63.....

2- تكوين الاسيتال 64.....

3- تكوين الاسيتال الحلقي 65.....

4- تكوين كحول أولي من الالدهيدات 66.....

5- تكوين كحول أولي من الاسترات 67.....

6- تكوين كحول ثانوي من الالدهيدات 68.....

7- تكوين كحول ثانوي من الكيتونات 69.....

8- تكوين كحول ثالثي من الكيتونات 71.....

9- تكوين كحول ثالثي من الاسترات 72.....

10- اكسدة الكحولات الى كيتونات 73.....

11- تكوين الاحماض الكربوكسيلية من هاليدات الاحماض 75.....

12- تكوين الاحماض الكربوكسيلية من الاميدات 76.....

13- تكوين هاليدات الاحماض 77.....

14- تكوين الانيليدات 78.....

الفصل الثالث

اضافة الكواشف النيكلوفيلية الى مجموعة الكربونيل (ب)79

ب- اضافة تؤدي الى ازالة اكسجين مجموعة الكربونيل79

1- تكوين الايمين80

2- تكوين الاكزيمات81

3- تكوين الهيدرازون82

4- تكوين السيمي كاربازون83

5- تحويل الدهيد او كيتون الى الكان84

6- تكوين DDT85

7- تحويل الدهيد او كيتون الى ثنائي كلورو الكان87

المراجع88

الفصل الاول الاوربياتالات الذرية

مقدمة

الذرة تحتوى على نواة بداخلها وهذه النواة تحتوى على نوعين من الجسيمات هي النيوترونات وهي متعادلة الشحنة والبروتونات وهي موجبة الشحنة.

- خارج النواة يوجد الالكترونات ذات الشحنة سالبة وهي موزعة فى مدارات حول النواة تسمى مستويات الطاقة الاساسية.

- كل مستوى طاقة (مدار) يمكن أن يحتوى على عدد من الالكترونات حتى $(2n^2)$ حيث (n) هي رقم المستوى.

*فمثلا

مستوى الطاقة (2) به عدد $= 2 \times 2^2 = 8$ الكترون

ومستوى الطاقة (3) به عدد $= 2 \times 3^2 = 18$ الكترون

ومستوى الطاقة (4) به عدد $= 2 \times 4^2 = 32$ الكترون

تركيب مستويات الطاقة

كل مستوى طاقة أساسي يتكون من مستويات طاقة فرعية كما أن المستويات الفرعية تتكون من أوربياتالات.
فمثلا:-

- مستوى الطاقة الاول (1) به مستوى فرعى واحد يسمى (1S) و هذا المستوى (1S) يحتوى على أوربياتال واحد كروى الشكل به الكترونين حد أقصى لملئه.

Fig. 1



S orbital

Fig. 1

- مستوى الطاقة الثاني (2) به مستويين فرعيين (2S) و (2P) حيث أن (2S) به أوربياتال واحد كروى و (2P) به ثلاث اوربياتالات $2P_x$, $2P_y$, $2P_z$ وهى

مغزلية الشكل. Fig. 2

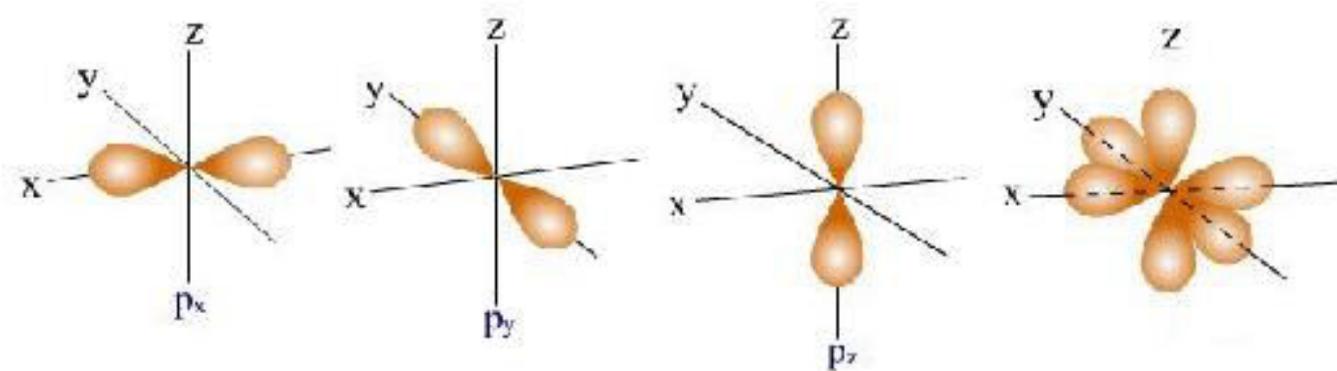


Fig. 2

- مستوى الطاقة الثالث (3) به ثلاث مستويات فرعية هي (3S) و (3P) و (3d).
- كل ذرة لها توزيع الكتروني خاص بها بحيث أنها تصل الى ما يسمى بحالة الثبات أو الاستقرار والذي يعني أنها في حالة طاقة منخفضة ويتوقف على هذا التوزيع الالكتروني خواص هذه الذرة.
- طبقا لقواعد ملء الالكترونات في المدارات أو توزيع الالكترونات فإن الالكترونات تملأ أولا المستويات الاقل في الطاقة ثم الاعلى في الطاقة وعلى هذا فإن أول مدار يُملأ بالالكترونات هو (1S).

- طبقا لقاعدة باولى فإن أقصى عدد يحمله الاوربييتال الواحد هو الكترولين أحدهما $+2/1$ والآخر $-2/1$ ($\uparrow\downarrow$).
- المدار (2S) يُملاء بعدد (2) الكترون.
- المدار (2P) يُملاء أولا بالكترونات مفردة حيث يملاء أولا ($2P_x$) ثم ($2P_y$) ثم ($2P_z$) واذا بقيت الكترونات أخرى نبدأ بتوزيع هذه الالكترونات المتبقية على ($2P_x$) ثم ($2P_y$) ثم ($2P_z$).
- تُملاء مستويات الطاقة طبقا للشكل التالى:- Fig. 3

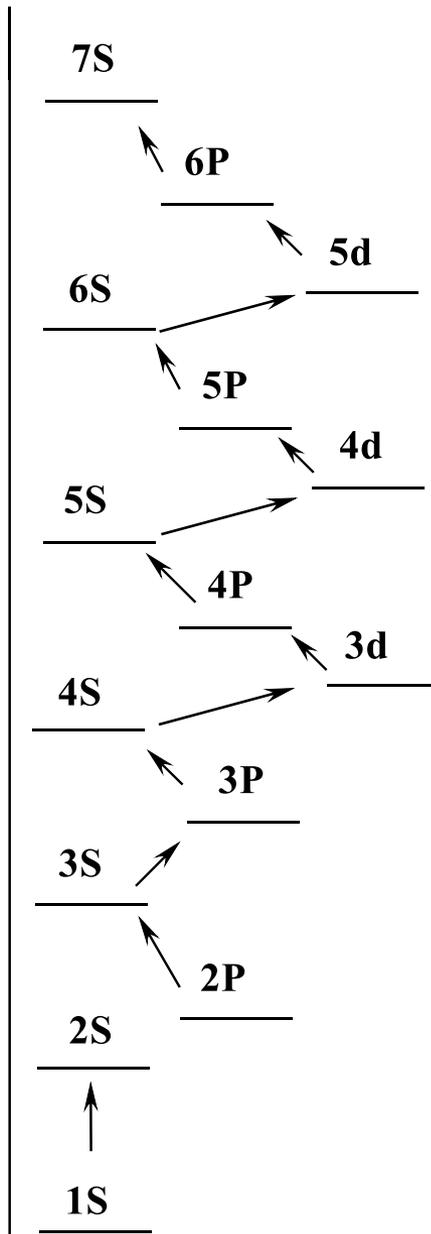


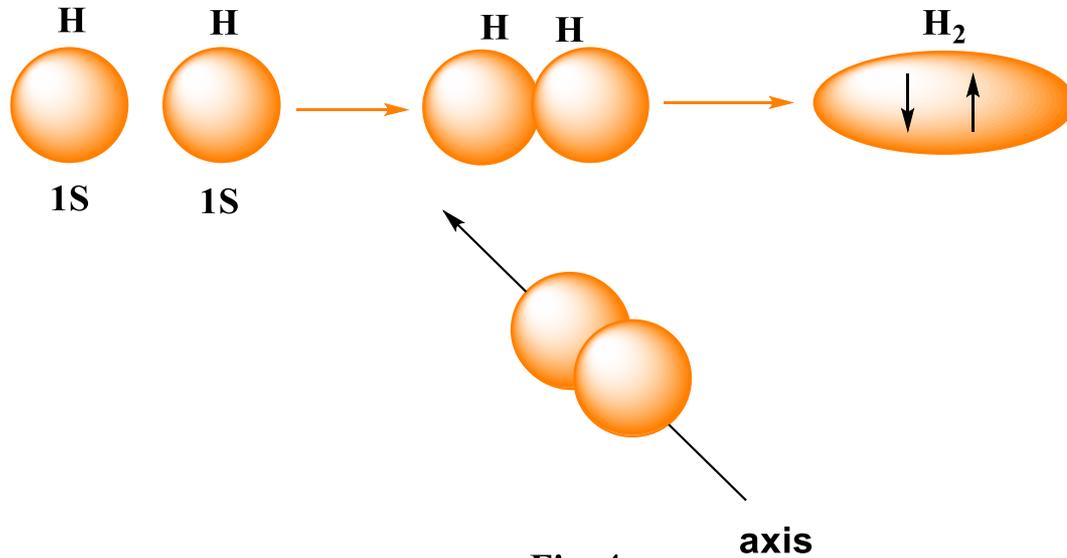
Fig. 3

تكوين جزيء الهيدروجين

- جزيء الهيدروجين (H_2) بسيط ويمكن تفسير الارتباط بين ذرتي الهيدروجين المكونتين له كالآتي:-
- في البداية تتقارب ذرتي الهيدروجين وكل منهما يحمل في مداره الخارجى عدد (1) الكترون وهذا الالكترون معرض لقوة الجذب من النواة الاصلية فى ذرته ونواة ذرة الهيدروجين الاخرى.
- عندما يصل هذا التقارب على بعد معين تبدأ الاوربيبتالات الذرية فى الاندماج لتكوين جزيء الهيدروجين والذي له اوربيبتال جزيئى خاص به جديد يحمل عدد (2) الكترون كل منهما له اتجاه مغزلى عكس الاخر وكل منهما يتأثر بالنواتين الموجودتين حوله بنفس المقدار وكذلك نظرا للسحابة الالكترونية التى تكون بكثافة بسبب هذين الالكترونين فإِن التنافر بين النواتين الموجودتين يقل وهنا تتكون الرابطة التساهمية والتى تربط بين ذرتي الهيدروجين.

- الرابطة التساهمية هنا تتميز بأنها من النوع سيجما (σ) القوية حيث أنها نتجت من تكوين أوربيتال جزيئي متماثل حول المحور كما أن دورانه حول المحور لا يغير من تماثله.

- أي مدار جزيئي متماثل حول النواة ويربط بين نواتين يسمى مدار جزيئي سيجما (σ). Fig. 4.



مدار الارتباط ومدار عدم الارتباط σ و σ^*

- إذا تصادف وجود الالكترونات أثناء الدوران بين النواتين فإن ذلك يتسبب فى تكوين مدار يسمى مدار الارتباط الجزيئى (σ).
- أما إذا تصادف عدم وجودهما بين النواتين فإن ذلك يتسبب فى تكوين ما يسمى عقدة أو (node) أى مكان خالى من الارتباط وهو لا يحتوى على الكترونات ويسمى بمدار عدم الارتباط الجزيئى (σ^*) وهذا يؤدى الى أن النواتين لا يوجد بينهما عازل ويؤدى الى زيادة التنافر بينهما وبسبب هذا التنافر بين النواتين فإن ذلك يؤدى الى زيادة الطاقة فى الجزيء ويسمى هذا المدار العالى الطاقة بمدار عدم الارتباط.

ويمكن أن نمثل ذلك بهذا الرسم:- Fig. 5, 6

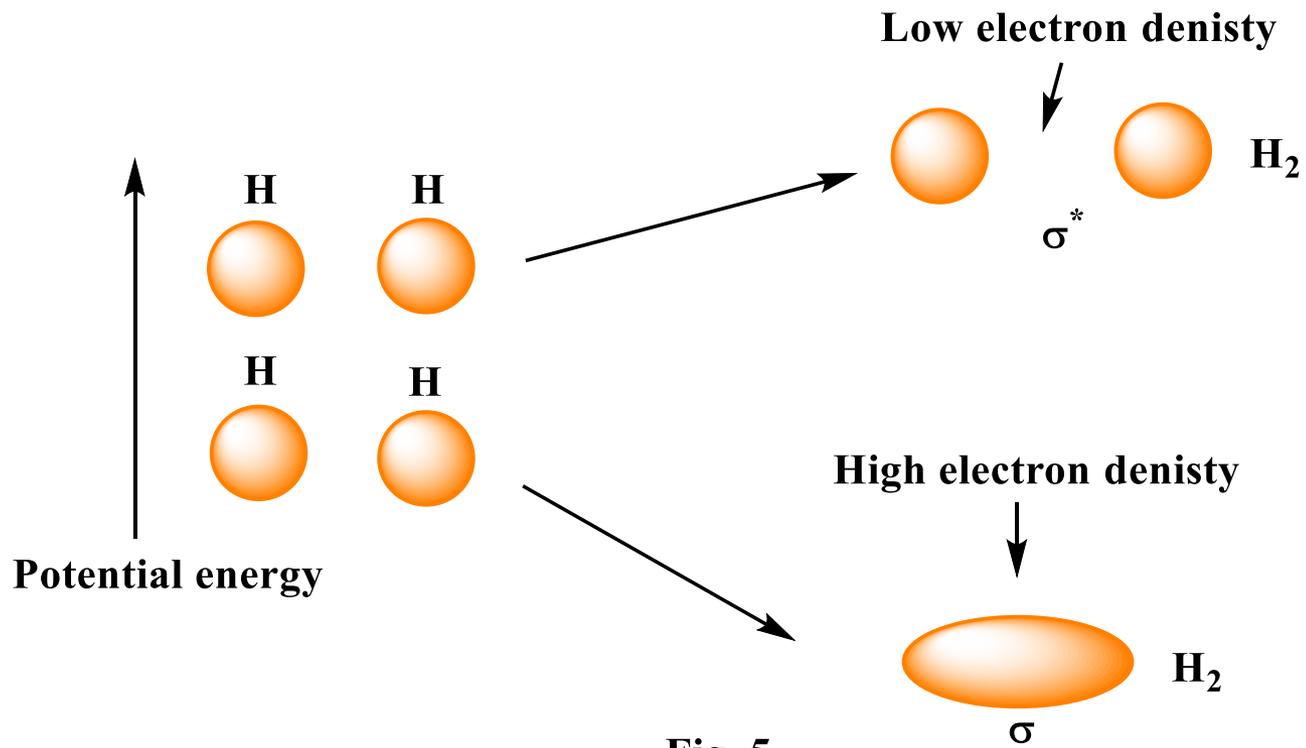


Fig. 5

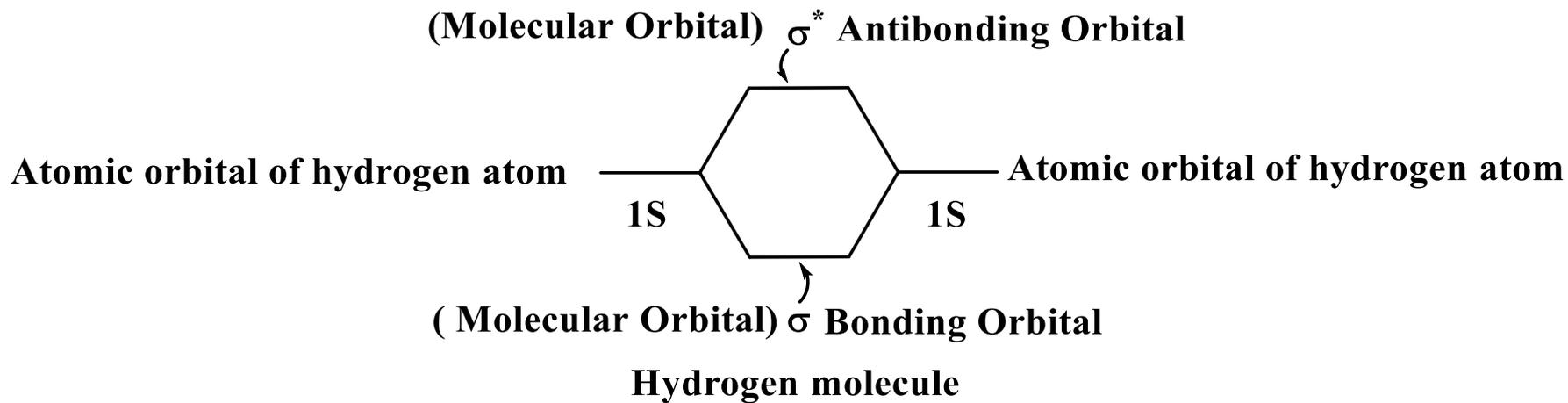


Fig. 6

مميزات المدارات σ و σ^*

- 1- أى مدار جزيئى أو ذرى يتميز بانه لا يحتوى على أكثر من الكترولين على الاكثر ويكونا فى اتجاه مغزلى معاكس كل منها للآخر.
- 2- عدد الاوربيتالات الجزيئية يكون مساويا لعدد الاوربيتالات الذرية التى ساهمت فى تكوينها فى البداية.
فمثلا اذا كان عدد الاوربيتالات الذرية الموجودة فى البداية يساوي (2) فإنه ينتج عنها (2) اوربيتال جزيئى بعد الاندماج σ و σ^* كما فى حالة الهيدروجين السابقة.
- 3- عند ملء الاوربيتال الجزيئى بالالكترونات فإن المدار الاقل فى الطاقة يملأ أولا.
- 4- اذا تساوى مدارين فى الطاقة فإنه عند ملئها بالالكترونات نملأ كل منها بالكترون مفرد أولا ثم تتزاوج هذه الالكترونات بعد ذلك.

التهجين

تعريف التهجين

التهجين في علم الكيمياء هو عملية خلط أو اندماج أو اتحاد بين الكترونات مدارين مختلفين أو أكثر في نفس الذرة ويكونان متقاربين في الطاقة لتنتج مدارات مهجنة جديدة متكافئة في الطول والطاقة.

كيفية حدوثه ونواتجه

يجب أن تكون الذرة مثارة وأن تكون المدارات متقاربة في الطاقة مثل 2S مع 2P أو 4S مع 3d. وتكون عدد المدارات المهجنة مساوية لعدد المدارات النقية الداخلة في التهجين. وتكون المدارات المهجنة أكثر بروزاً إلى الخارج لتكون قدرتها على التداخل أقوى من قدرة المدارات العادية.

1- التهجين في ذرة الكربون

من التعريف السابق للتهجين فإن هذا يعني انه بحدوثه في ذرة ما يجب الحصول على مدارات ذرية جديدة في ذرة العنصر نتيجة دمج مدارات ذرية معينة موجودة في مستوى طاقة معين.

ففي ذرة الكربون مثلاً يمكن أن يحدث ثلاثة أنواع من التهجين، يتم في النوع الأول دمج مدار واحد من نوع S مع ثلاث مدارات من نوع P في مستوى الطاقة الرئيسي الثاني ليتكون أربع مدارات مهجنة جديدة من نوع SP^3 وفي النوع الثاني يندمج مدار واحد من نوع S مع مدارين من النوع P ليتكون ثلاث مدارات مهجنة من نوع SP^2 وفي النوع الثالث يندمج مدار واحد من نوع S مع مدار واحد من نوع P ليتكون مدارين مهجنين من نوع SP.

بعض الحقائق التي أثبتتها دراسة أشعة X والتي تمت على بعض الجزيئات تبين أن جميع الروابط التي تربط بين الكربون والهيدروجين في جزيء الميثان روابط متشابهة والزاوية بينها تساوي 109.5 درجة، بينما الزوايا في الايثيلين 120 درجة وفي الاسيتلين 180 درجة.

وفيما يلي تفصيل لعملية التهجين في الكربون:

1.1- التهجين في ذرة الكربون المشبعة (في الألكانات):

التهجين من النوع SP^3

من المعروف أن التوزيع الإلكتروني العادي لذرة الكربون ذات الستة إلكترونات هو: $1S^2 2S^2 2P^2$

ووفق لقاعدة هوند يصبح التوزيع الإلكتروني للكربون كالتالي:
 $1S^2 2S^2 2P_x^1 2P_y^1$ السؤال الآن هل يمكن لذرة الكربون في الميثان مثلاً أن ترتبط بالهيدروجين وفق هذا التوزيع؟

الجواب بالطبع لا ... لأن ذرة الكربون هنا تحتوي على أوربيتالين نصف ممتلئين فقط ولو ارتبطت بهذا التوزيع مع الهيدروجين لتكون لنا جزيء صيغته CH_2 وهذا الجزيء لا وجود له.

ولكي ترتبط ذرة الكربون بأربعة ذرات هيدروجين وتكون جزيء الميثان يجب أن يكون هناك أربعة أوربيبتالات نصف ممتلئة يحوي كل أوربيبتال إلكترون واحد.

هذا الكلام معقول إذاً المشكلة الآن هو لا بد من توفر أربعة أوربيبتالات نصف ممتلئة بالإلكترونات وهذا ممكن فبالإمكان أن ينتقل إلكترون من الأوربيبتال 2S إلى الأوربيبتال 2P لتتكون ذرة كربون مثارة بحيث تتوزع فيها الإلكترونات كالتالي:



ولكن هذا التصور أيضاً غير صحيح فلو ارتبطت ذرة الكربون المثارة هذه بالهيدروجين فسيكون فعلاً جزيء صيغته CH_4 ولكن ستكون هناك رابطة واحدة مختلفة كما أن الزوايا الناتجة لن تكون 109.5 درجة بل ستكون 90 درجة.

إذا كيف ترتبط ذرة الكربون بالهيدروجين في الميثان؟

الجواب عند نظرية التهجين التي تقول أنه لكي ترتبط ذرة الكربون بأربعة ذرات هيدروجين وتكون جزيء الميثان يجب أن يتوفر في ذرة الكربون أربعة أوربيبتالات متشابهة ونصف ممتلئة وتكون الزوايا بينها 109.5 درجة وهذا يتأتى بدمج أوربيبتال S الموجود في مستوى الطاقة الثاني مع ثلاث أوربيبتات من نوع P لتتكون أربعة أوربيبتالات جديدة من نوع SP^3 بحيث تكون هذه الأوربيبتالات الأربعة في أركان هرم رباعي السطوح والزوايا بينها 109.5 درجة.

بحيث يكون التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون المشبعة كالتالي:



وبهذا التصور يتكون جزيء الميثان CH_4 الذي يتخذ شكل هرم رباعي السطوح منتظم في الفراغ وتكون جميع الروابط الأربعة متشابهة والزوايا بينها 109.5 درجة وهذا ما أشارت إليه دراسات أشعة X التي أجريت على جزيء الميثان Fig. 7 .

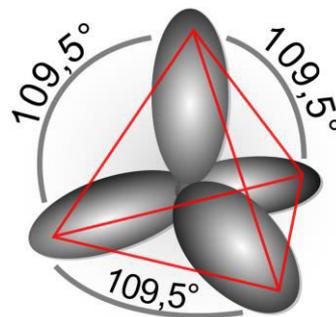


Fig. 7

جزيء الميثان CH_4

و تتم عملية التهجين من النوع SP^3 في ذرة الكربون طبقا للاشكال
 الاتية Fig. 8, 9

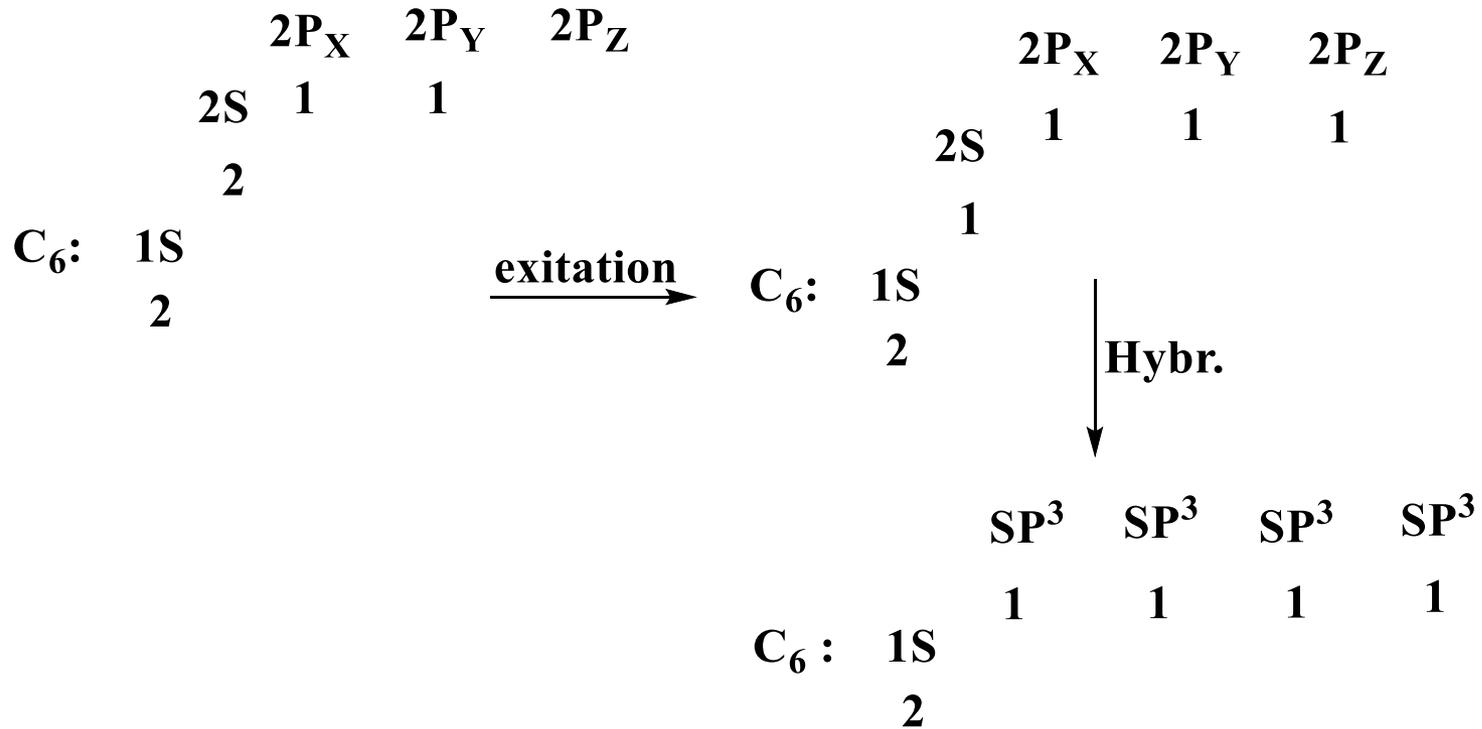


Fig. 8

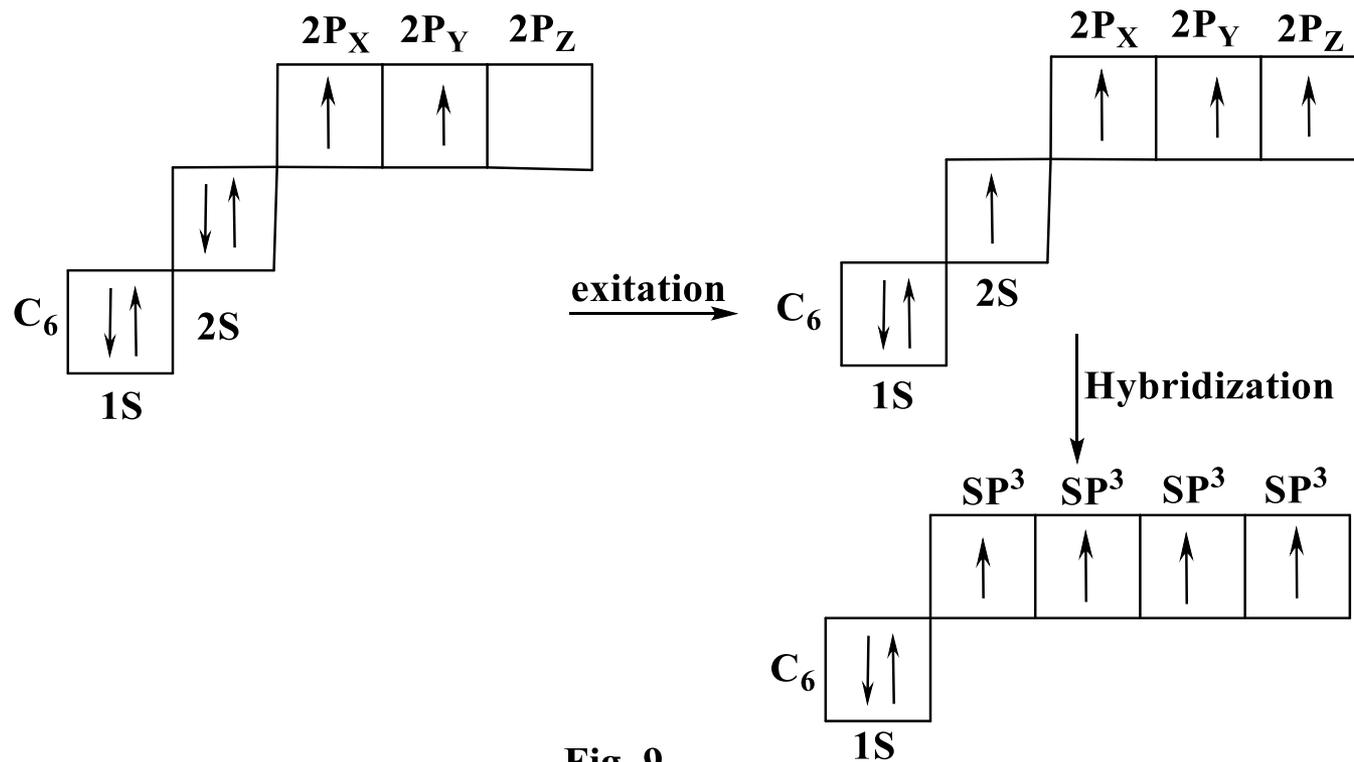


Fig. 9

- تكوين جزيء الميثان Fig. 10 حيث ترتبط أربع ذرات هيدروجين باوربيتال (1S) لكل منها مع ذرة كربون مهجنة تحتوي على أربعة اوربيتالات متساوية في الطاقة من النوع (SP^3). تتكون هنا أربع روابط مفردة من النوع سيجما σ القوية.

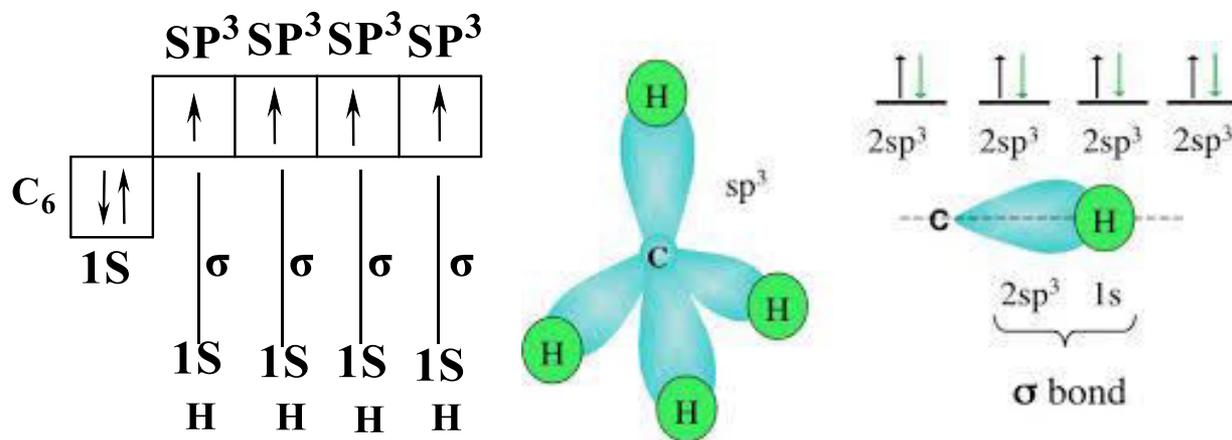
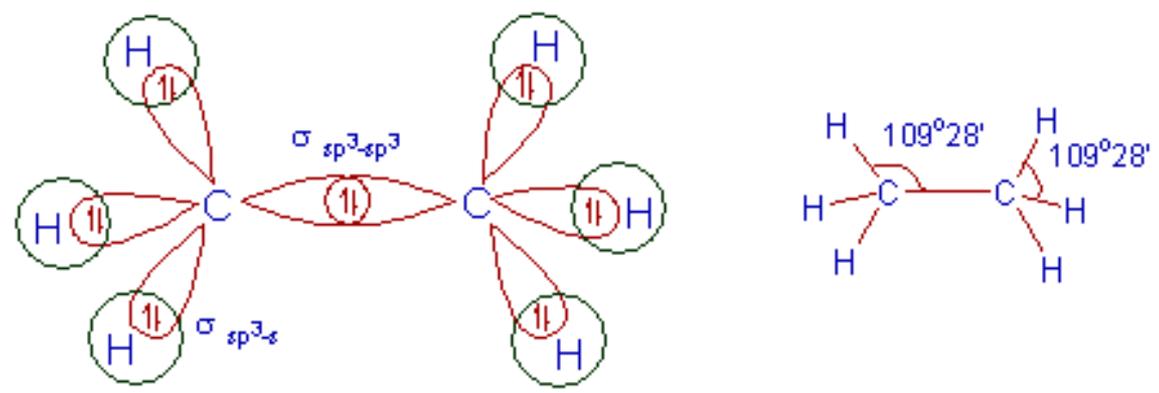
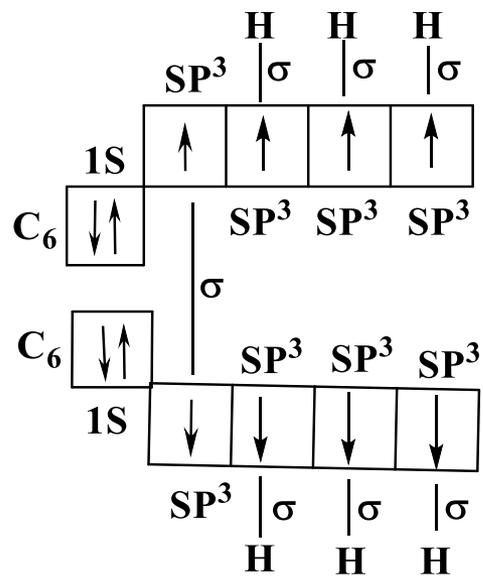


Fig. 10

- تكوين جزيء الايثان Fig. 11 هذا الجزيء يتكون من ذرتي كربون و ستة ذرات من الهيدروجين. و فيه ترتبط ذرة الكربون المهجنة تهجين من النوع (SP^3) برابطة من النوع سيكما القوي مع ذرة كربون أخرى مهجنة بنفس نوع التهجين (SP^3) و يتبقى في كل ذرة كربون ثلاث أوربيتالات مهجنة من النوع (SP^3) هذه الاوربيتالات ترتبط بستة ذرات هيدروجين ذوات الاوربيتالات من النوع (S) و بواقع ثلاث ذرات هيدوجين لكل ذرة كربون. جميع الروابط بين ذرات الكربون و الهيدروجين في جزيء الايثان هي روابط من النوع سيكما القوية σ .



Structure of Ethane molecule

Fig. 11

2.1 - التهجين في ذرة الكربون غير المشبعة (في الألكينات):

التهجين من النوع SP^2

في ذرة الكربون التي ترتبط برابطة ثنائية فإنه يتم دمج مجال من نوع S مع اوربيتالين فقط من النوع P ليتكون ثلاث أوربيتالات من نوع SP^2 ويظل أوربيتال من نوع P خارج عملية التهجين وتكون هذه الاوربيتالات الهجينة الثلاث في أركان مثلث متساوي الأضلاع والزوايا بينها 120 درجة. وعند تكوين جزيء الايثيلين مثلاً فإن أحد هذه الاوربيتالات الثلاث من نوع SP^2 تكون رابطة من نوع سيجما بينما يدخل الاوربيتال P الذي لم يشارك في عملية التهجين في تكوين الرابطة باي. و هنا نجد ان التهجين في ذرة الكربون يحدث للاوربيتالات $2P_x, 2P_y$ مع الاوربيتال

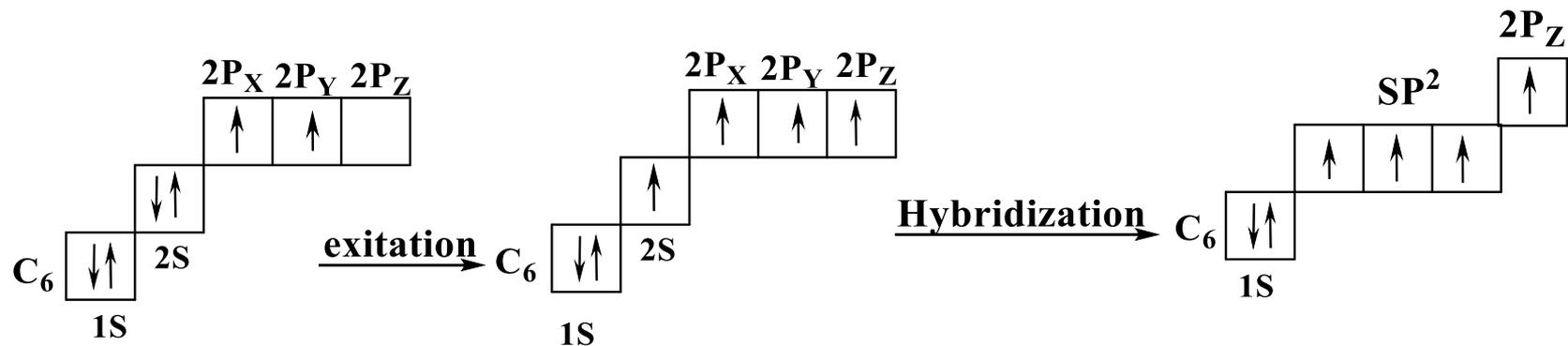


Fig. 13

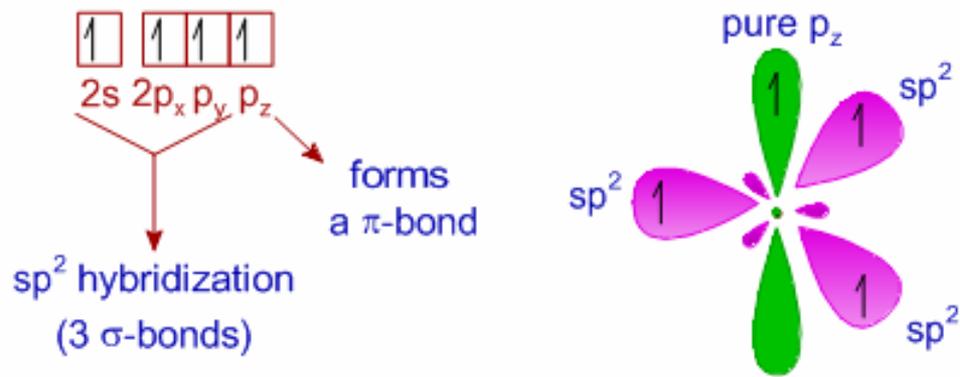
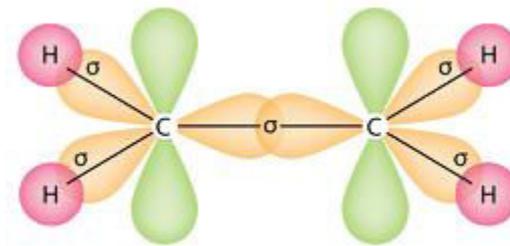
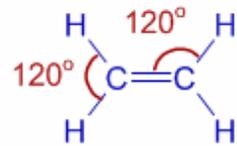
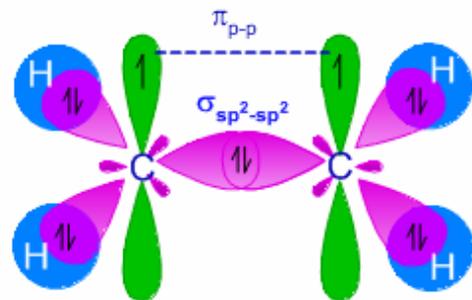


Fig. 14

- تكوين جزيء الايثيلين Fig. 15, 16 هذا الجزيء يتكون من ذرتي كربون و أربعة ذرات هيدروجين. نجد أن الارتباط يحدث بين ذرتي الكربون عن طريق اتحاد اوربييتال مهجن تهجين من النوع (SP_2) من كل منهما مع الاخرى و تتكون رابطة من النوع σ كما ان ذرتي الكربون يرتبطان من خلال رابطة ثانية من النوع باي π الضعيفة من خلال الاوربييتال ($2P_z$) الغيرمهجن عالي الطاقة في كل منهما. يتبقى لدينا أربعة أوربييتالات مهجنة تهجين من النوع (SP_2) بواقع اثنين في كل ذرة كربون. كل ذرة كربون سترتبط من خلال الاوربييتالين المهجنين تهجين من النوع (SP_2) بذرتي هيدروجين من خلال الاوربييتال (S) الموجود في كل ذرة هيدروجين و تتكون أربعة روابط من النوع سيجما σ .



Sigma (σ) bond

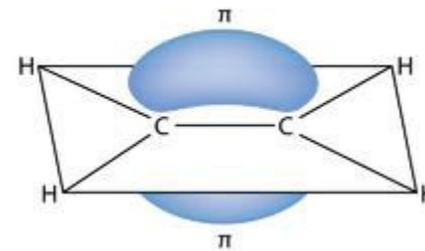


Fig. 15

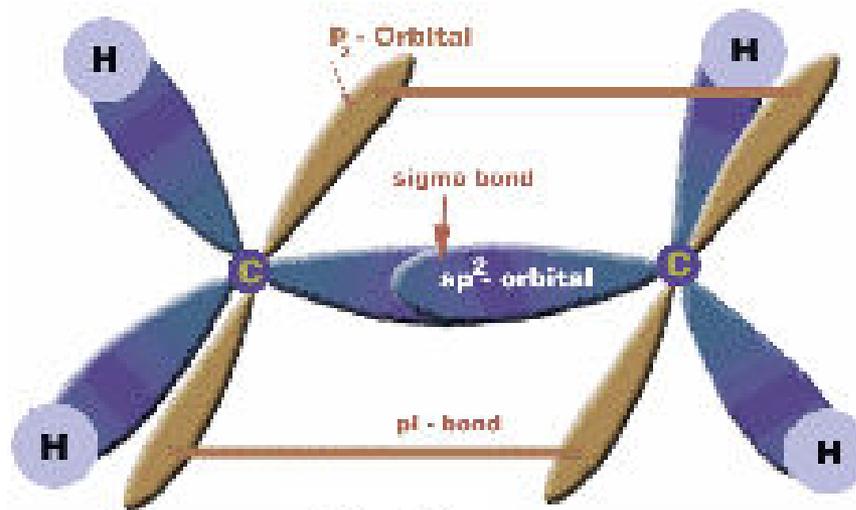


Fig. 16

3.1- التهجين في ذرة الكربون غير المشبعة (في الألكينات):

التهجين من النوع SP

في ذرة الكربون التي ترتبط برابطة ثلاثية فإنه يتم دمج اوربيتال من نوع S مع اوربيتال واحد فقط من نوع P حيث يتم دمج الاوربيتال (2S) مع الاوربيتال ($2P_x$) ليتكون اوربيتالين من النوع (SP) ويظل الاوربيتالين $2P_y, 2P_z$ خارج عملية التهجين ويكون هذين الاوربيتالين في شكل مستقيم والزاوية بينها 180 درجة.

وعند تكوين جزيء الاسيتلين مثلاً فإن أحد هذين الاوربيتالين من النوع SP يكون رابطة من النوع σ بينما يدخل الاوربيتالين الغير مهجنين الذين لم يدخلوا في عملية التهجين في تكوين رابطتين من نوع باي. Fig. 17, 18

وبهذا يصبح التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون غير المشبعة في الالكينات كالتالي:



- تكوين جزيء الاستيلين Fig. 19-21 و هذا الجزيء يتكون من ذرتي كربون و ذرتي هيدروجين. ترتبط ذرتي الكربون بثلاث براوطة أحدهما من النوع سيجما σ من خلال الاوربيتالين المهجنين (SP) في كل منهما مع الاخرى ورابطتين من النوع باي π من خلال الاوربيتالات الغير مهجنة عالية الطاقة ($2P_Y$) و ($2P_Z$). يتبقى أوربيتال مهجن من النوع (SP) في كل ذرة كربون هذين الاوربيتالين يرتبطان بذرتي هيدروجين من خلال الاوربيتال (S) في كل منهما بواقع ذرة هيدروجين لكل ذرة كربون و تتكون رابطتين من النوع سيجما σ بين ذرتي الكربون و ذرتي الهيدروجين.

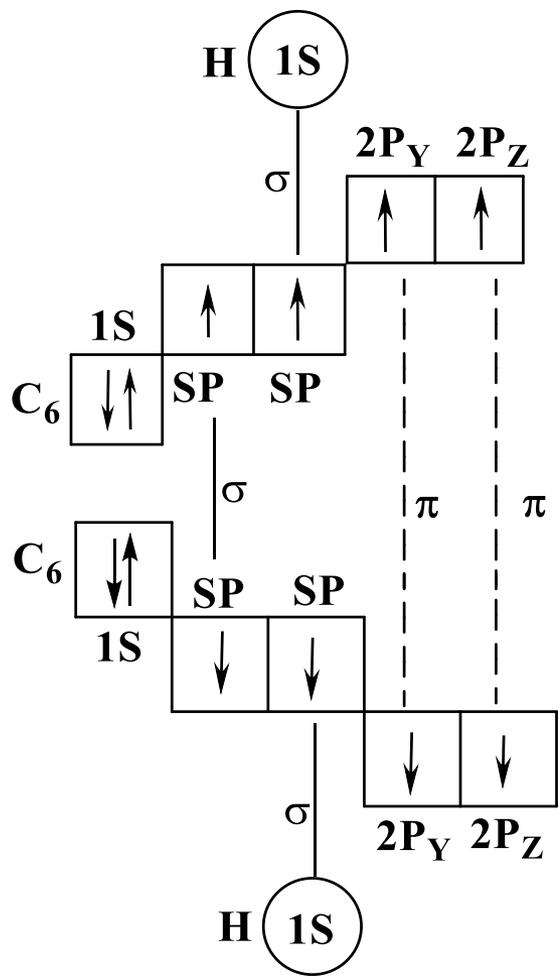


Fig. 19

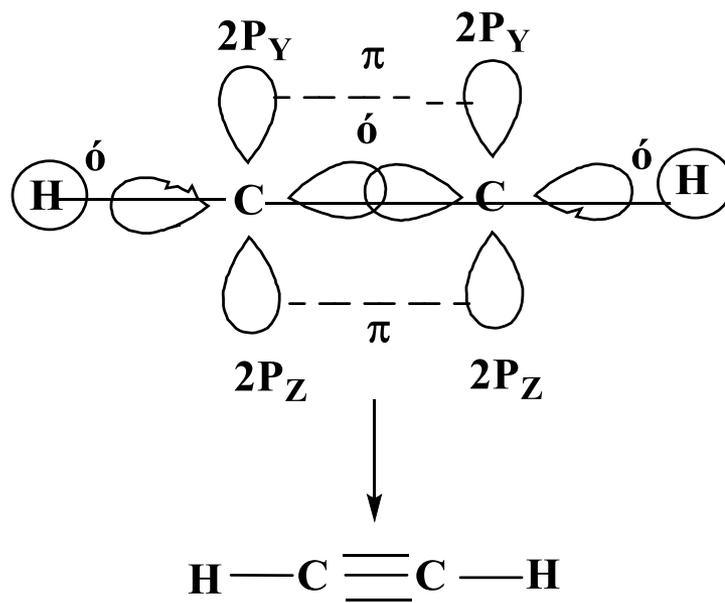


Fig. 20

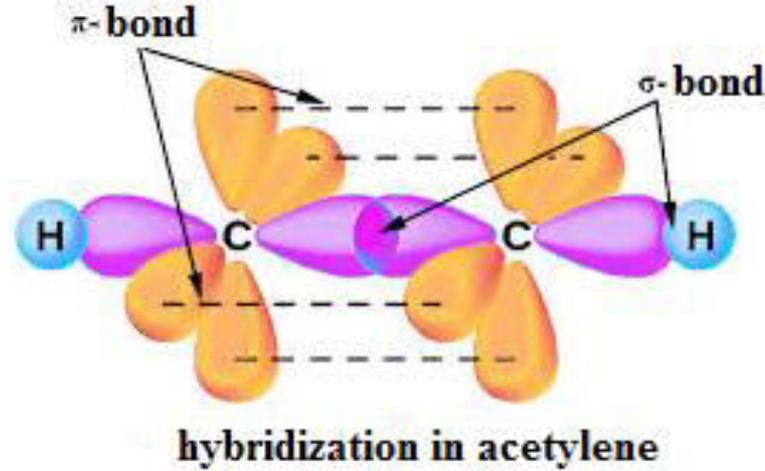


Fig 21

- تأثير التهجين على طول الرابطة

- مقارنة أطوال الروابط في جزيئات الميثان و الايثان و الايثيلين و الاستيلين

ان طول الرابطة هو عبارة عن الحيز بين الذرات في الرابطة التساهمية ويعبر عنه في أغلب الأحيان بالأنجستروم angstroms ويساوي 10^{-10} متر ويرمز له بالرمز (A°) المدار ($2S$) طاقته أقل من المدار ($2P$) لان ($2S$) قريب قليلا من النواة وعلى ذلك فالمدارات المهجنة ذات النسبة العالية من المدار (S) تكون منخفضة الطاقة عن المدارات ذات النسبة المنخفضة من المدار (S).

فمثلا التهجين في حالة الاستيلين من النوع (SP) يكون عبارة عن خليط من كميتين متساويتين من المدارين (S, P) و الجدول التالي يوضح أطوال الروابط لمركبات الكربون المهجن بطرق مختلفة.

<u>molecule</u>	<u>bond</u>	<u>bond length (Å)</u>
methane	$C_{sp^3}-H_{1s}$	1.10
ethane	$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	1.54
	$C_{sp^3}-H_{1s}$	1.10
ethene	$C_{sp^2}-C_{sp^2}$	1.33
	$C_{sp^2}-H_{1s}$	1.076
ethyne	$C_{sp}-C_{sp}$	1.20
	$C_{sp}-H_{1s}$	1.06

من القيم السابقة نجد أن:

(1) الرابطة C-C الاحادية أطول من الرابطة C=C الزوجية والرابطة الزوجية أطول من الرابطة C ≡ C الثلاثية بسبب الكثافة الإلكترونية بين نواتي الكربون والتي تزداد بزيادة رتبة الرابطة.

(2) تتناقص الرابطة C-H في الطول مع زيادة رتبة الرابطة C-C وذلك بسبب ارتفاع نسبة طبيعة المدار (S) في تهجين SP (50%) عن تهجين SP² (33%) وعن تهجين SP³ (25%) حيث تميل إلكترونات المدار (S) للقرب من النواة.

و عليه فانه يمكن القول بأن

$$SP = \frac{1}{2} S + \frac{1}{2} P = 50\%S, 50\%P$$

وعلى العكس فإن

$$SP^3 = \frac{1}{4} S + \frac{3}{4} P = 25\%S, 75\%P$$

أما المدار SP² فيكون

$$SP^2 = \frac{1}{3} S + \frac{2}{3} P = 33\%S, 66\%P$$

لذلك فإن SP هو الاقرب للنواة والاقصر في الطول أما SP³ فهو الاطول و لكن SP² هو المتوسط في الطول بين الاثنين.

2- التهجين في النيتروجين

ذرة النيتروجين بها 7 الكترونات تدور حول النواة موزعة على هيئة الكترينين في المدار الاول و خمسة الكترونات في المدار الثاني و ذلك في حالتها المستقرة. المدار الرئيسي الاول به اوربيتال واحد كروي الشكل هو (1S) حيث يتواجد به زوج من الالكترونات. أما المدار الرئيسي الثاني فبه اوربيتال فرعي كروي الشكل هو (2S) و يحوي الكترينين بالاضافة الى الاوربيتال الفرعي (2P) و الذي يتكون من الاوربيتالات (2P_x, 2P_y, 2P_z) و يوجد بكل منهم الكترون مفرد. و فيما يلي نستعرض أنواع حالات التهجين المختلفة في ذرة النيتروجين.

1.2 التهجين فى النيتروجين من النوع SP^3

تساوي ذرة النيتروجين طاقة المدار الفرعي 2S مع طاقة مدارات المستوى الفرعي 2P، وتعمل على خلط تلك المدارات لتكوين أربعة مدارات مهجنة، كل واحد منها يسمى SP^3 ، إلا أن أحد المدارات المهجنة يحتوي على زوج حر من الإلكترونات، والثلاث مدارات الأخرى المهجنة يحتوي كل منها على إلكترون مفرد وتكون قيمة الزاوية من 109.5° إلى 107° بين تلك المدارات .

Fig. 22, 23

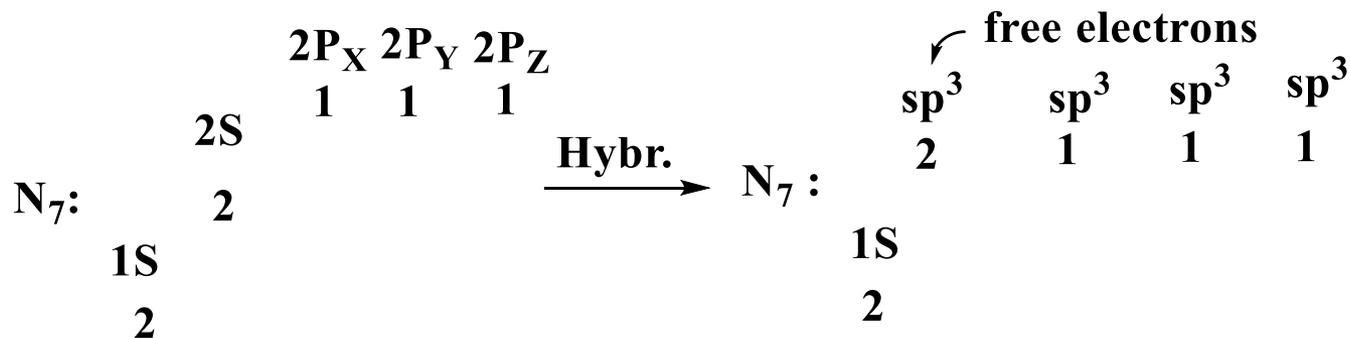


Fig. 22

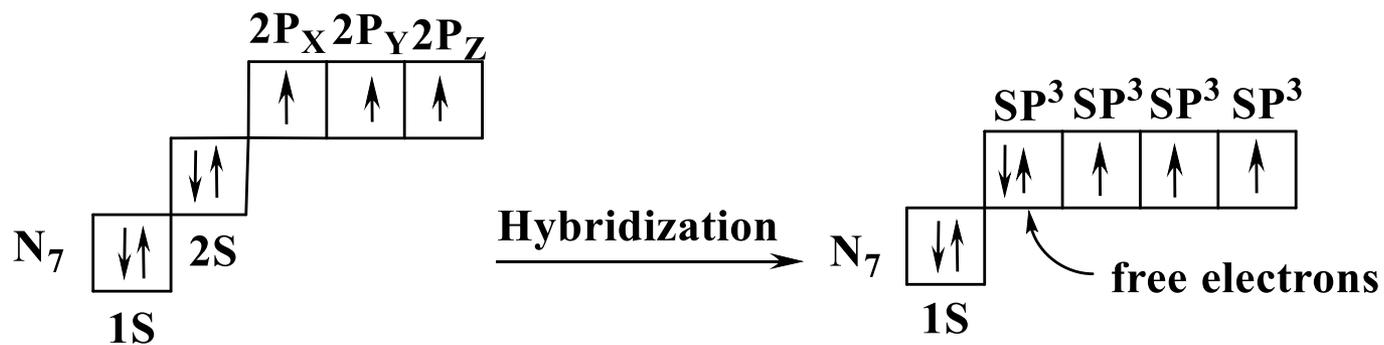


Fig. 23

- تكوين جزيء النشادر NH_3

بعد عملية التهجين التي تمت داخل ذرة النيتروجين ، تتداخل ثلاث اوربيتالات 1S لثلاث ذرات هيدروجين مع الثلاث اوربيتالات المهجنة على ذرة النيتروجين لتكوين ثلاث روابط سيجما σ .

الزاوية بين الروابط فى الشكل الرباعي السطوح تكون 107° وليس 109.5° وذلك بسبب تنافر زوج الالكترونات الحر الموجود على ذرة النيتروجين مع الاوربيتالات الثلاثة الاخرى المهجنة.

تترتب الثلاث أزواج المكونة للثلاث روابط بين ذرتي النيتروجين و الهيدروجين بالاضافة إلى الزوج الحر فى شكل رباعي السطوح حول الذرة المركزية (النيتروجين).

وجود زوج الالكترونات الحر يعمل على تكوين كثافة الكترونية عالية حوله فيزداد التنافر بينه وبين أزواج الروابط N-H مما يعمل على الاقتراب من بعضهم لتكوين شكل رباعي السطوح وتكون الزاوية 107° بدلاً من 109.5°

لذلك فإن الشكل الهندسي لجزئ الأمونيا هو هرم ثلاثي أو رباعي السطوح مشوه. Fig. 24-26

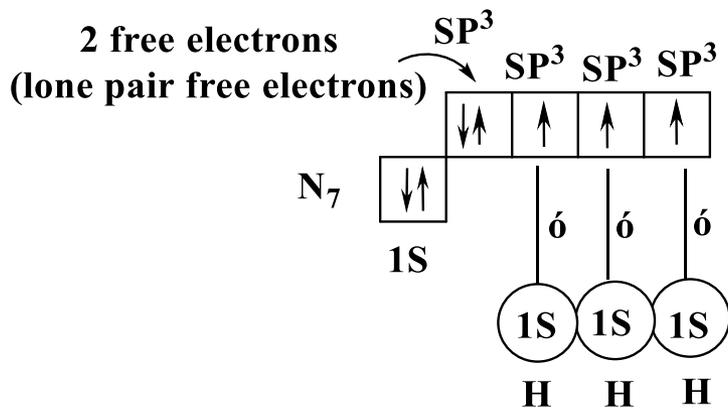


Fig. 24

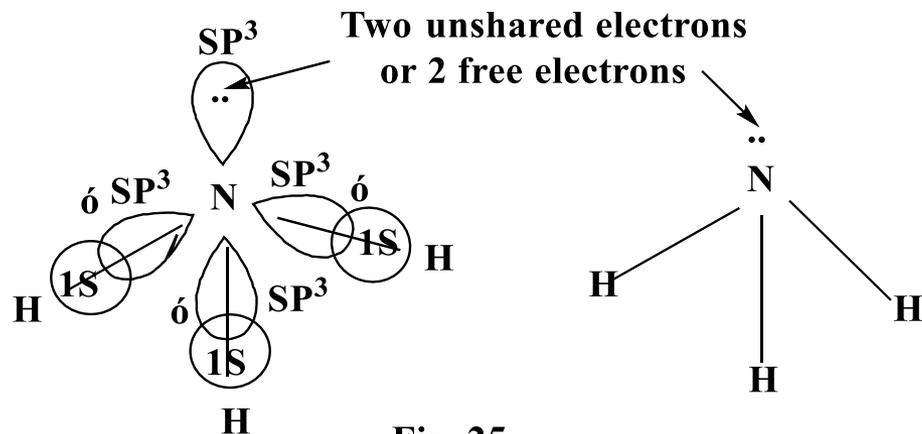


Fig. 25

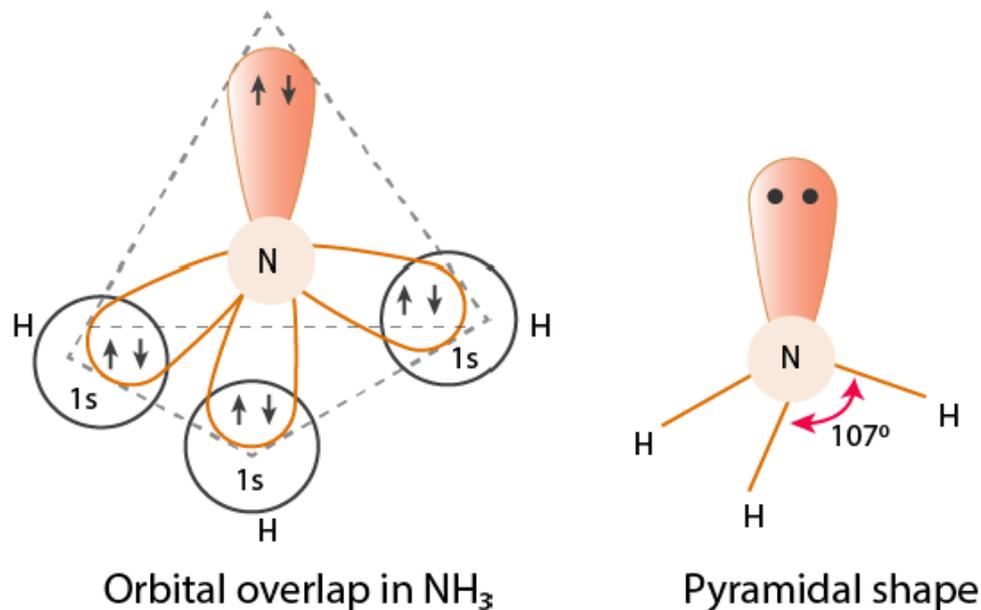


Fig. 26

2.2 - التهجين في النيتروجين من النوع SP^2

وفيه يتم الخلط بين المدار $(2S)$ الممتلئ والمدارين $(2P_X, 2P_Y)$ وينتج المدار المهجن من النوع (SP^2) بينما ينفصل المدار العالى الطاقة $(2P_Z)$ وعند تكوين روابط فان ذرة النيتروجين تكون رابطة من النوع سيجما (σ) عن طريق ارتباط احد المدارات (SP^2) واخرى من النوع باى (π) الضعيفة عن طريق ارتباط

المدار ($2P_Z$) الغير مهجن أما الاوربيتالين المهجنين المتبقيين فيكونان مع الذرات
 أو المجموعات الاخرى رابطة من النوع (σ) . Fig. 27, 28.

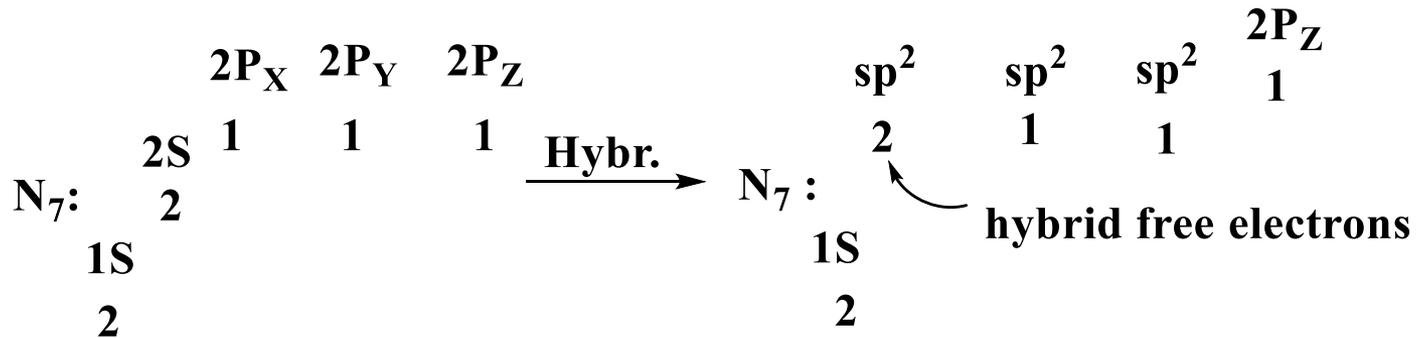


Fig. 27

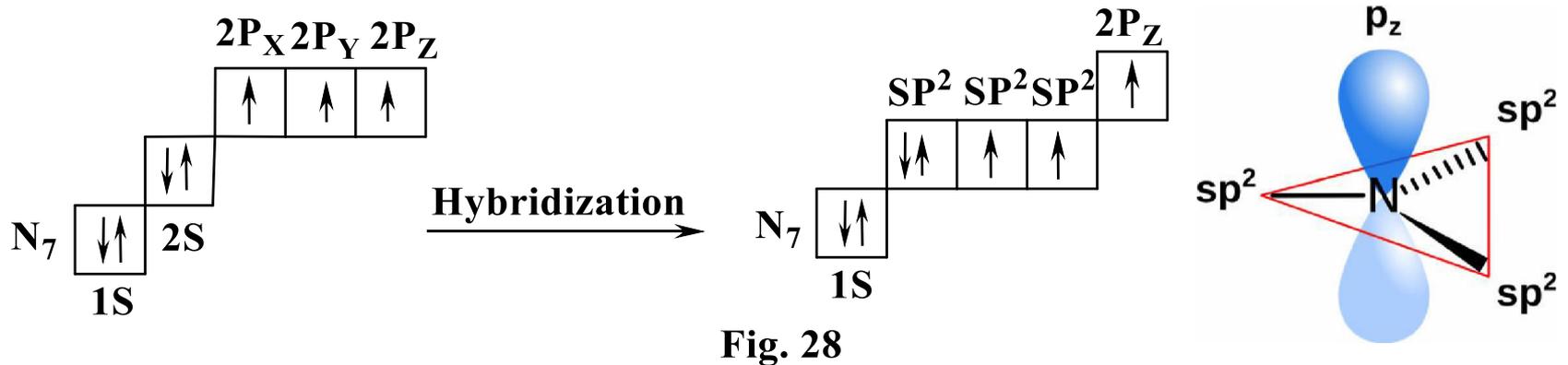


Fig. 28

- تكوين جزيء ديازين أو دايميد: حيث يتم تكوين هذا الجزيء من تداخل ذرتي النيتروجين من خلال أوربيتال مهجن من النوع (SP^2) من احدى الذرتين مع أوربيتال مهجن من النوع (SP^2) من ذرة النيتروجين الاخرى و تتكون رابطة من النوع سيجما σ . كذلك ترتبط ذرتي نيتروجين الجزيء من خلال تداخل الاوربيتال الغير مهجن ($2P_z$) في كل منهما و تتكون بينهما رابطة من النوع باي π الضعيفة. الاوربيتالين المهجنين (SP^2) في كلتا الذرتين يرتبطان بذرتي هيدروجين من خلال الاوربيتال ($1S$) في كلا منهما حيث تتكون رابطتين من النوع سيجما σ .

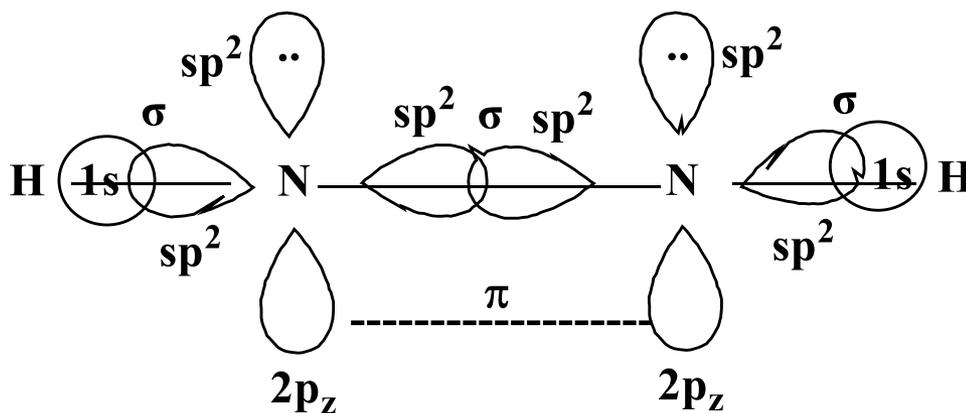
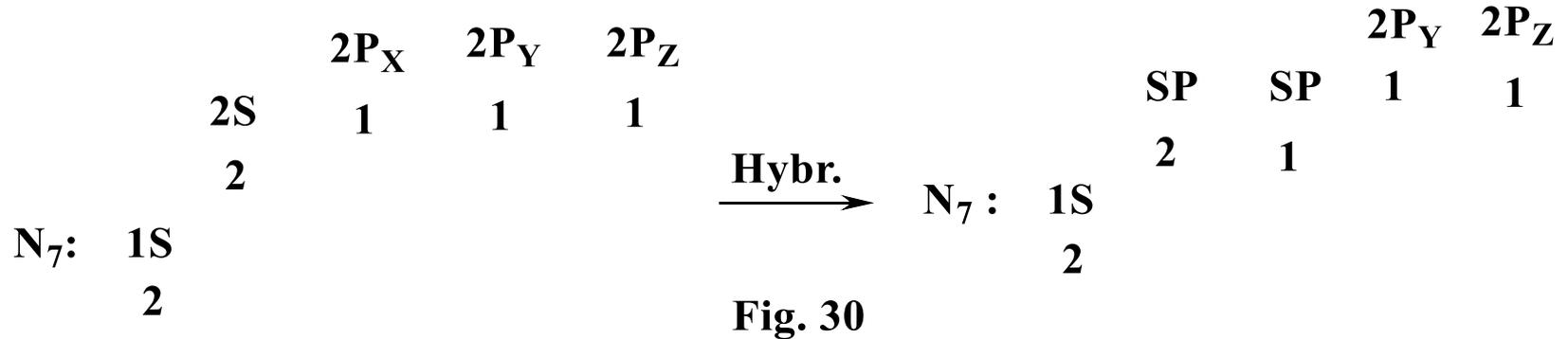


Fig. 29

3.2- التهجين من النوع SP في ذرة النيتروجين

وفيه يتم الخلط بين المدار (2S) الممتلئ والمدار (2P_X) وينتج المدار المهجن من النوع (SP) بينما تفصل المدارات عالية الطاقة (2P_Y, 2P_Z). عند تكوين روابط فان ذرة النيتروجين تكون رابطة من النوع سيجما (σ) عن طريق ارتباط المدار (SP) ورابطتين من النوع باي (π) الضعيفة عن طريق ارتباط المدارين (2P_Z, 2P_Y) الغير مهجنين أما الاوربيتال المهجن المتبقى فيكون مع الذرات أو المجموعات الاخرى رابطة من النوع سيجما (σ). Fig. 30, 31.



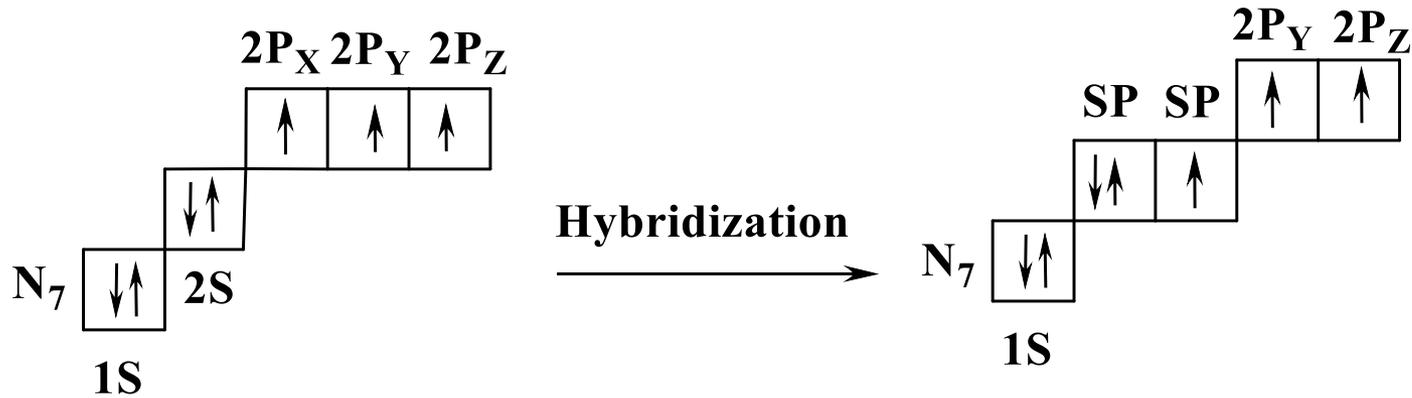


Fig. 31

- تكوين غاز النيتروجين

يتداخل بالرأس الأوربيتال المهجن (SP) من إحدى ذرات النيتروجين مع الأوربيتال المهجن (SP) من ذرة النيتروجين الأخرى وتتكون رابطة سيجما σ .

يتداخل بالجانب الأوربيتال الذري (2P_Y) من إحدى ذرات النيتروجين مع الأوربيتال الذري (2P_Y) من ذرة النيتروجين الأخرى وتتكون رابطة باي π .

يتداخل بالجانب الأوربيتال الذري (2P_Z) من إحدى ذرات النيتروجين مع الأوربيتال الذري (2P_Z) من ذرة النيتروجين الأخرى وتتكون رابطة باي π .

وتتكون داخل جزئ النيتروجين ثلاث روابط. رابطة واحدة من النوع سيكما σ ورابطتين من النوع باي π .

في الشكل التالي: Fig. 32

الشكل (a) يوضح الأوربيتال المهجن (SP) لأحدى ذرات النيتروجين.

الشكل (b) يوضح تكون الرابطة سيكما σ بين ذرتين النيتروجين.

الشكل (c) يوضح تكون الرابطتين باي π بين ذرتين النيتروجين.

الشكل (d) يوضح الشكل الأجمالي النهائي للترابط في جزئ النيتروجين.

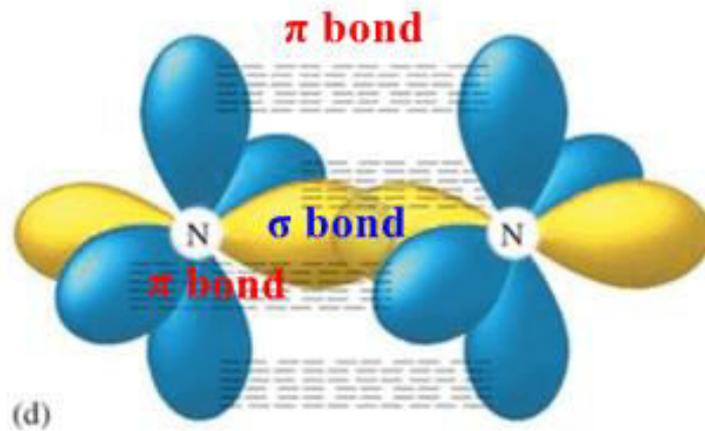
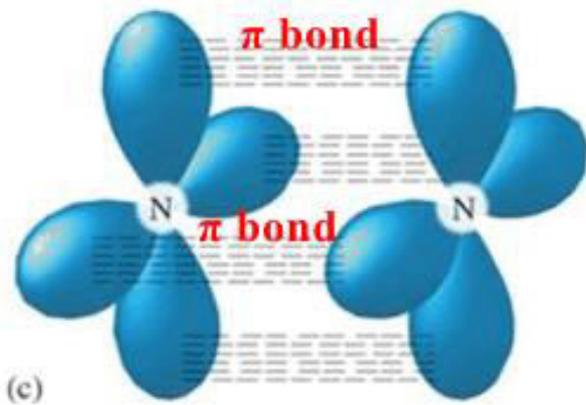
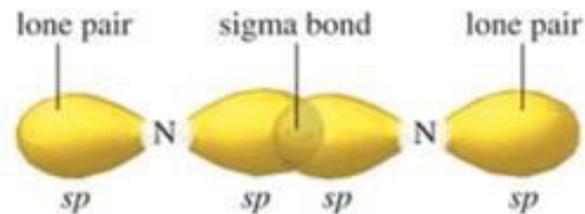
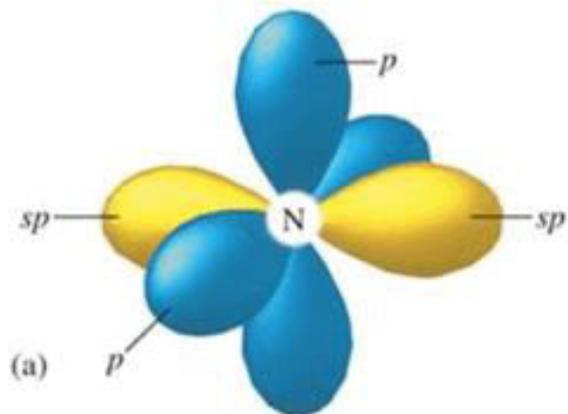


Fig. 32

3- التهجين فى الاكسجين

ذرة الاكسجين بها (8) الكترونات موزعة فى مدارتها الخارجية على هيئة (2) الكترون فى المدار (1S) و(2) الكترون فى المدار (2S) واثنان فى المدار (2P_X) والكترون فى المدار (2P_Y) وآخر فى المدار (2P_Z). و فيما يلى نستعرض حالات التهجين الممكنة فى ذرة الاكسجين.

1.3- التهجين من النوع (SP³)

وفيه تختلط المدارات الفرعية فى المستوى الاساسى الثانى ولانه يوجد مدارين فرعيين (2S) و (2P_X) ممثلين بالالكترونات فهما لايدخلان مطلقا فى التفاعلات ويظل اثنان يدخلان مع الذرات او المجموعات الاخرى عن طريق تكوين رابطة من النوع سيجما (σ) القوية.

Fig. 33, 34

- تكوين جزيء الماء H_2O

في جزيء الماء يتم التهجين في ذرة الأكسجين بين أوربيتال واحد من النوع (S) ذو الطاقة الأقل و ثلاث أوربيتالات من النوع (P) ذات الطاقة الأعلى مكونا أربع أوربيتالات متساوية في الشكل والطاقة يطلق عليهم (SP^3) ويكون شكله علي شكل هرم رباعي الأوجه إلا أن مدارين مهجنين منهما يحتويان على زوجين حرين من الإلكترونات، وهذان الزوجان من الإلكترونات يتنافران مع أزواج الإلكترونات المفردة فيقلل قيمة الزاوية من $109,5^\circ$ إلى $104,5^\circ$.

Fig. 35

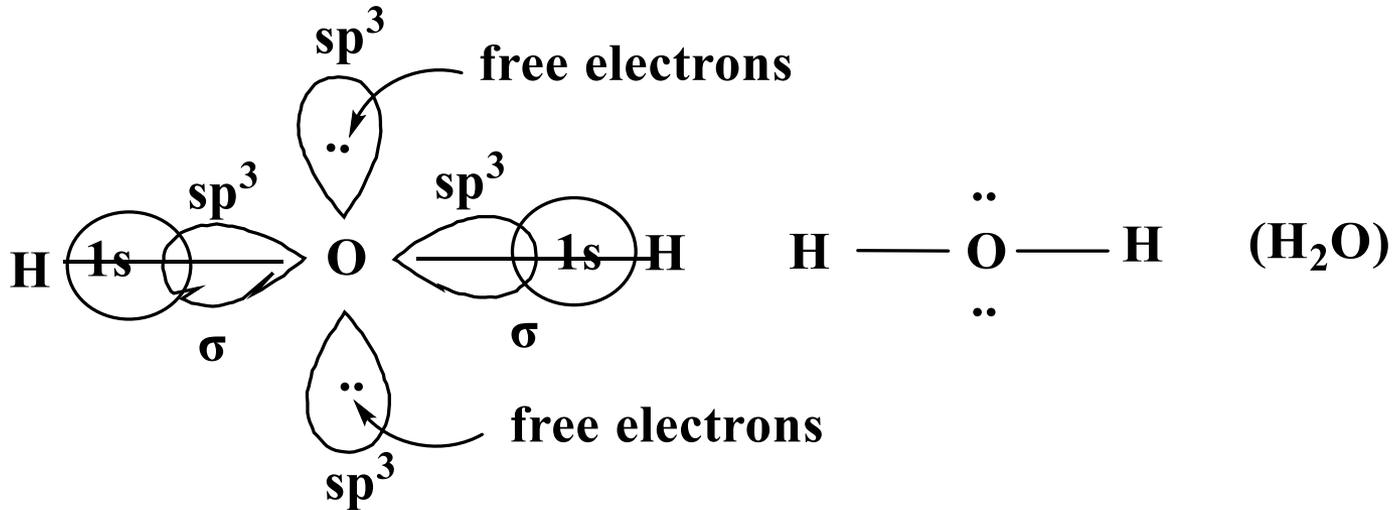


Fig. 35

2.3- التهجين من النوع SP^2

عند حدوث هذا النوع من التهجين يحدث خلط بين الاوربيتال (2S) واوربيتالين من النوع (2P) وهما ($2P_X, 2P_Y$) وينتج مدارات هجينة من النوع (SP^2) بينما ينفصل المدار الفرعي ($2P_Z$) على الطاقة ويظل بدون تهجين وعند تكوين الروابط يندمج مدار (SP^2) مع الذرات أو المجموعات وتتكون رابطة من النوع سيجما (σ) القوية أما المدار الغير مهجن ($2P_Z$) فيكون رابطة من النوع باي (π) الضعيفة.

Fig. 36, 37

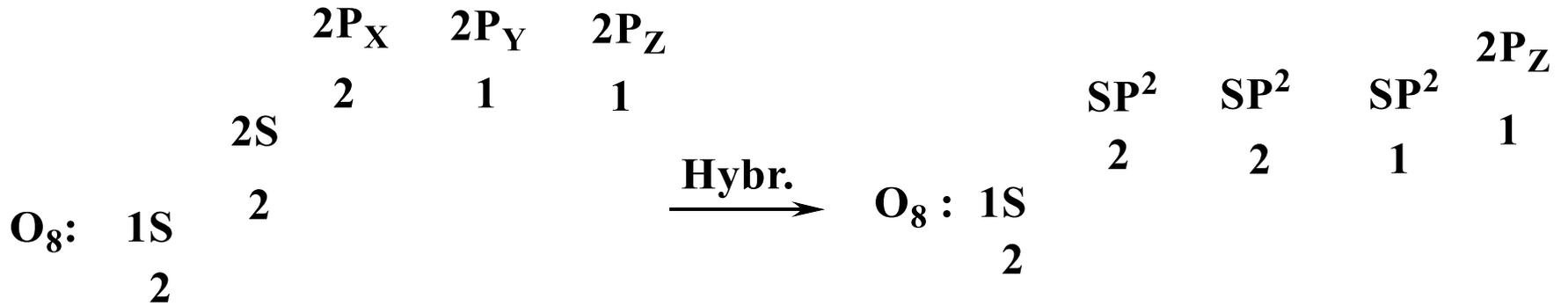


Fig. 36

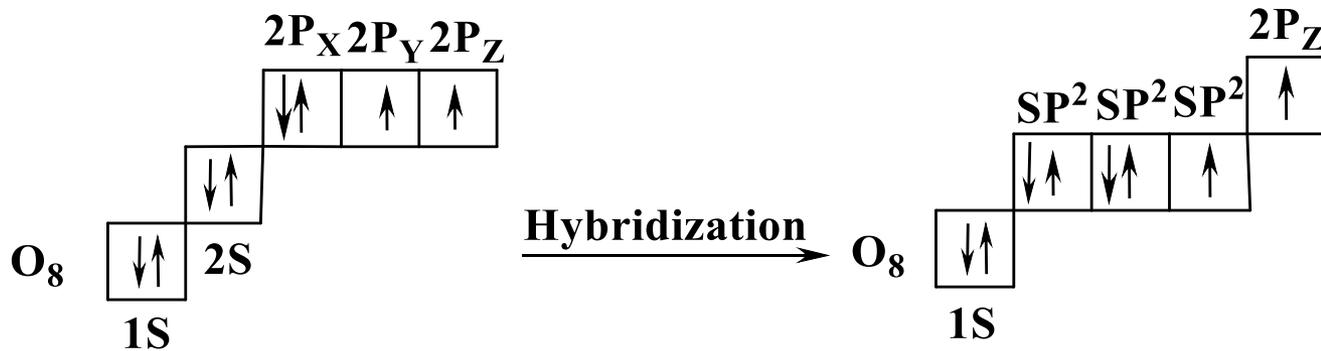


Fig. 37

- تكوين غاز الاكسجين O_2

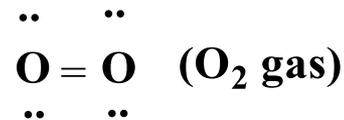
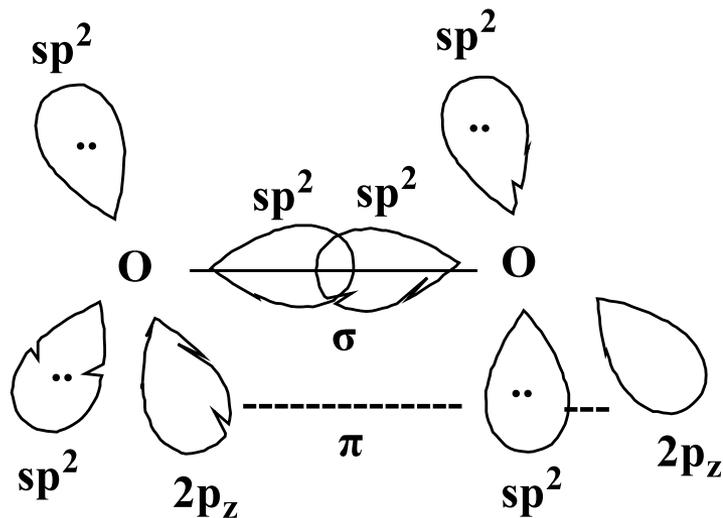


Fig. 38

***التهجين من النوع SP في الاكسجين

هذا النوع من التهجين لا يحدث مطلقاً في الاكسجين لان الخلط أو التهجين سيكون بين مدارات ممتلئة بالالكترونات $2S, 2P_x$ وهي ليست بحاجة الى أن تشارك ذرات اخرى لتكوين جزيئات و بالتالي لا تتكون أو تظهر رابطة من النوع σ و هي الاساس في تكوين الجزيئات أو ارتباط الذرات مع بعضها البعض. أما المدارات الغير مهجنة أو عالية الطاقة $2P_y, 2P_z$ فلا تستطيع الا تكوين روابط من النوع باي π الضعيفة و لا يمكن أن يتكون جزيء ما معتمداً على رابطة باي π فقط. Fig. 39, 40

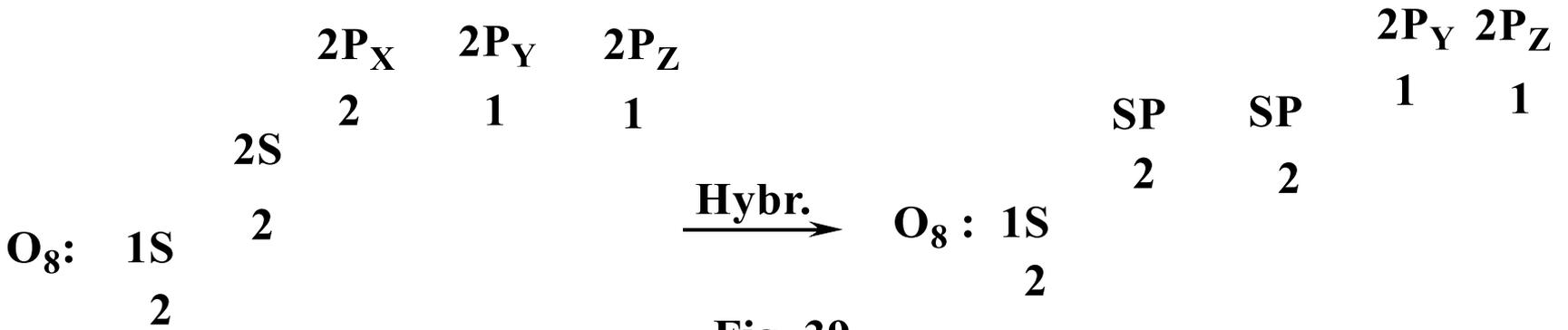


Fig. 39

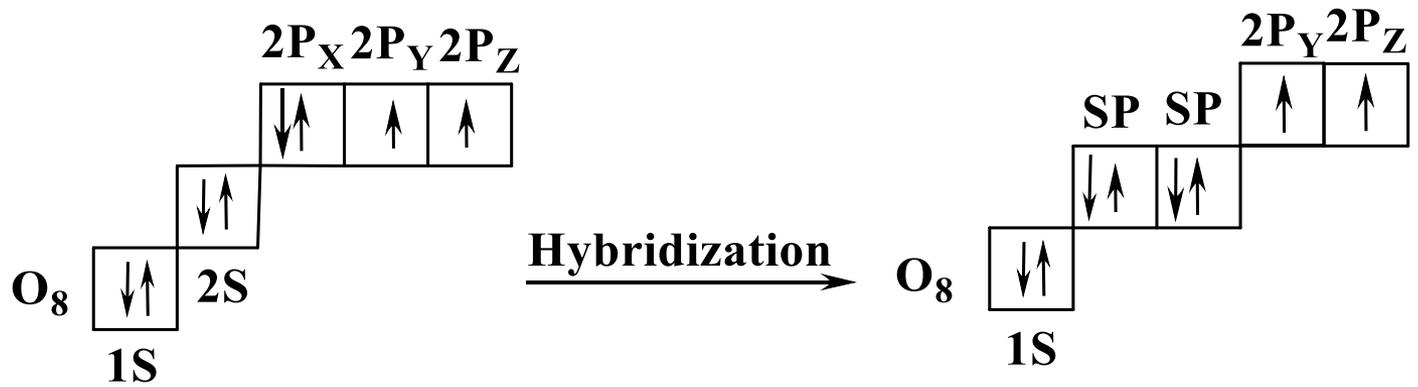


Fig. 40

الفصل الثاني

اضافة الكواشف النيكلوفيلية الى مجموعة الكربونيل (أ)

مقدمة

الكواشف النيكلوفيلية هي عبارة عن مواد محبة أو باحثة عن النواة أو الشحنة الموجبة و تنقسم الى:-

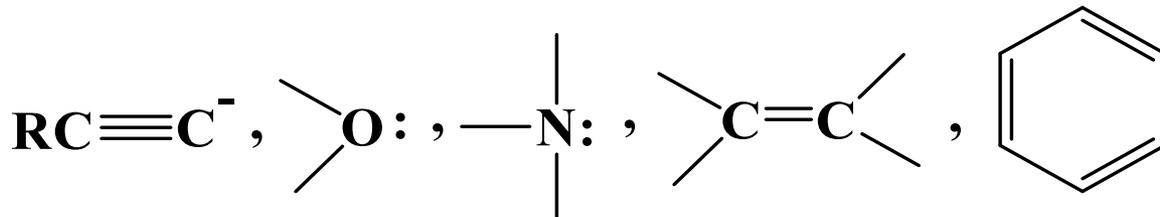
1- كواشف نيكلوفيلية أيونية مثل

HO^- , RO^- , RS^- , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , CN^- , HSO_3^-

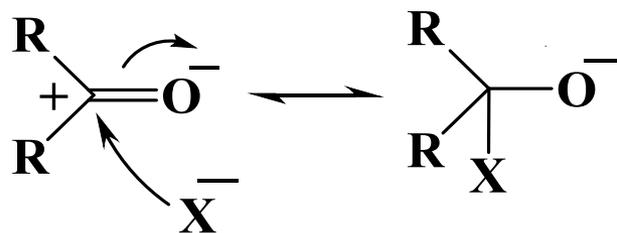
2- كواشف مستقطبة مثل

RMgX , R-Li

3- كواشف لديها زيادة في الالكترونات مثل

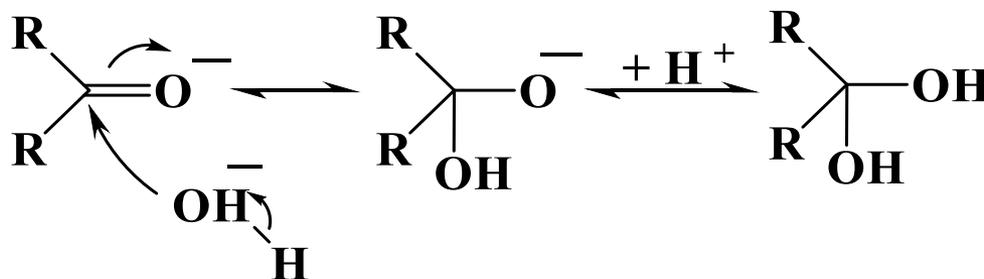


تسلك مجموعة الكربونيل CO نوعين من تفاعلات الاضافة أحدهما اضافة كواشف نيكليوفيلية الي كربون مجموعة الكربونيل و الاخرى تشمل اضافة كواشف الكتروفيلية (باحثة عن الشحنة السالبة) الى اكسجين مجموعة الكربونيل و لكن الاضافة النيكليوفيلية الي مجموعة الكربونيل ذات أهمية أكبر من الاضافة الالكتروفيلية اليها.



حيث أن (X^-) هي الكاشف النيوكليوفيلي ويحمل شحنة سالبة.

مثال: اضافة مجموعة الهيدروكسيل (OH^-) الى مجموعة الكربونيل $(C=O)$.



و يمكن تقسيم اضافة النيكلويفيلات الي مجموعة الكربونيل الي قسمين:-

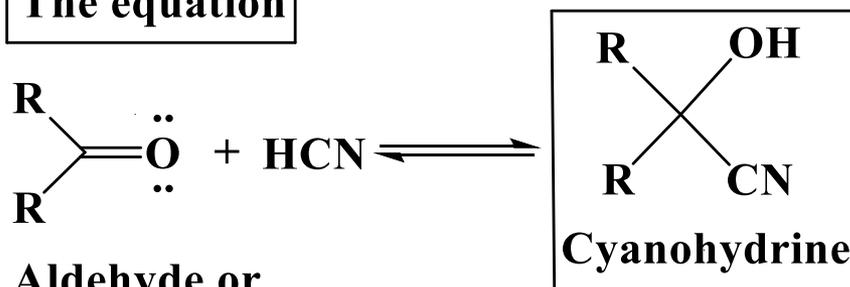
نستعرض أحدهما في هذا الفصل و القسم الاخر في الفصل الثالث

أ- اضافة لا تؤدي الي ازالة اكسجين المجموعة

في هذه الحالة و بنهاية التفاعل نجد أن ذرة أكسجين مجموعة الكربونيل موجودة و لم تحدث لها ازالة أي ان النواتج تحتوي في تركيبها على ذرة أكسجين .

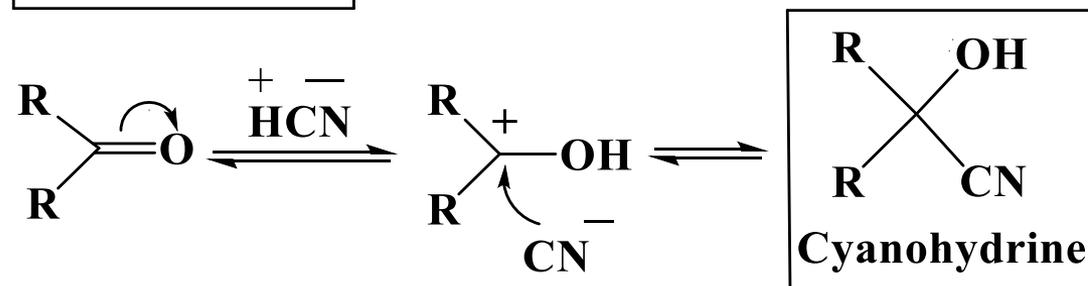
1- إضافة سيانيد الهيدروجين HCN

The equation



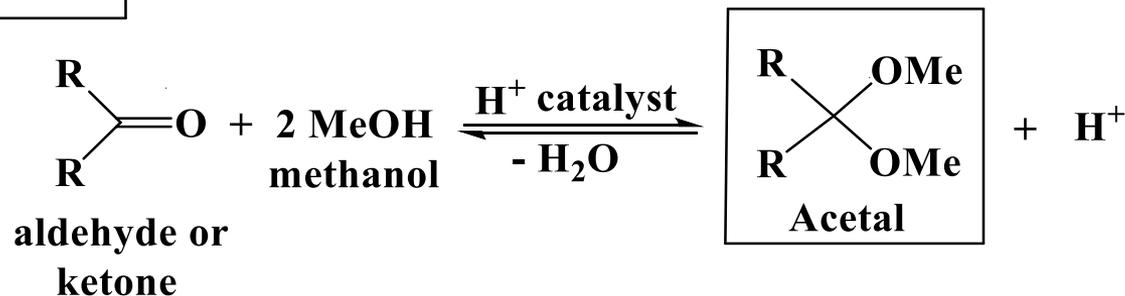
Aldehyde or
ketone

The mechanism

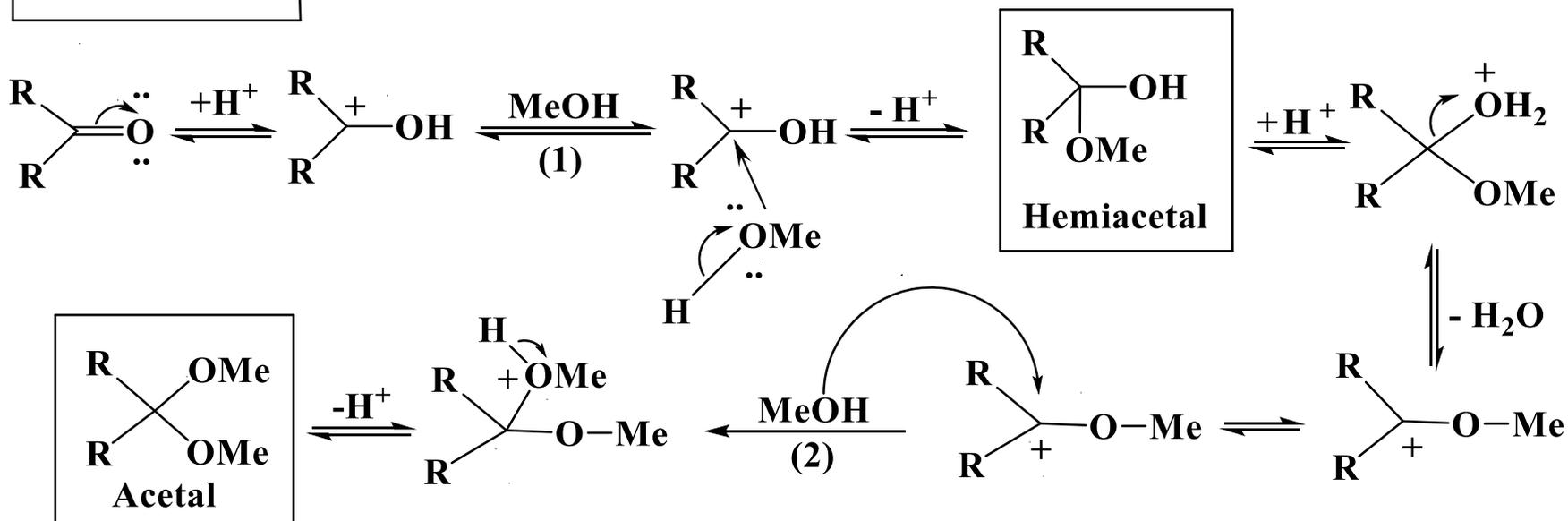


2- إضافة الكحولات الى الالدهيدات أو الكيتونات (تكوين الاستال)

The equation

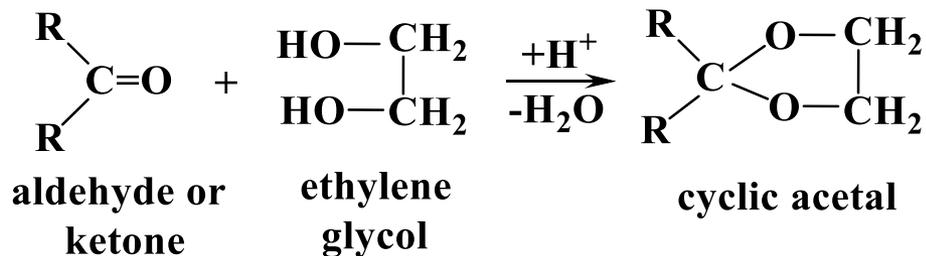


The mechanism

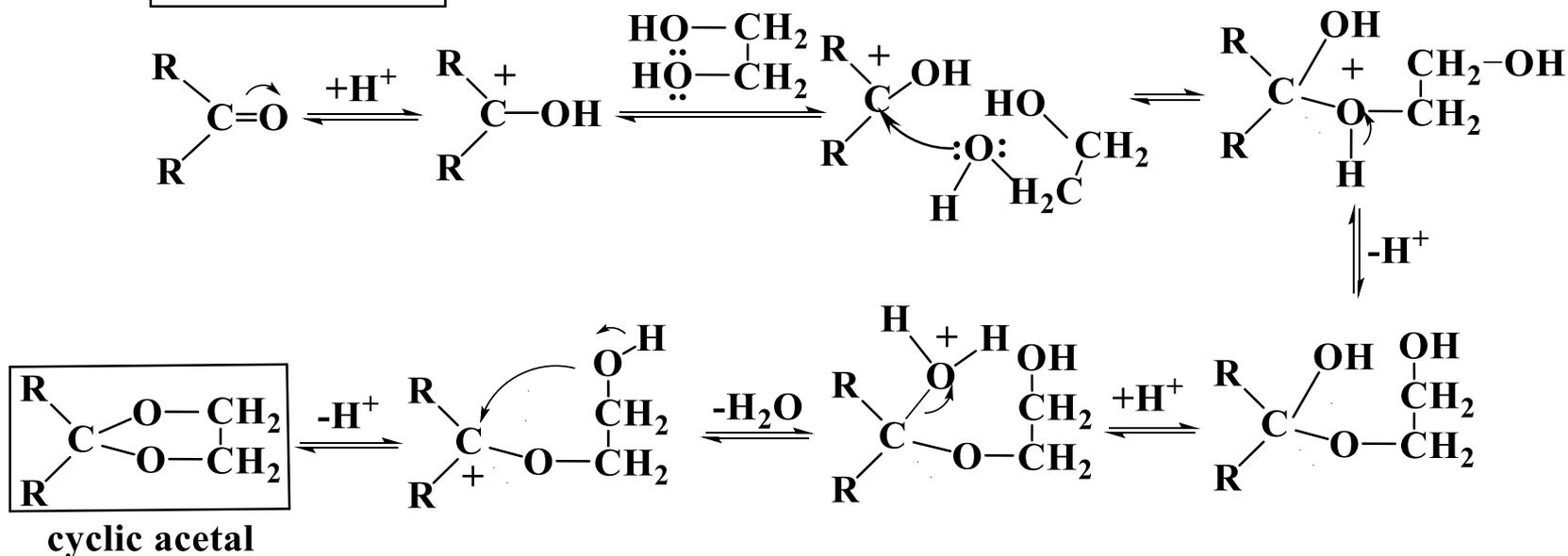


3- إضافة الكحولات الى الالدهيدات أو الكيتونات (تكوين الاسيتال الحلقى)

The equation

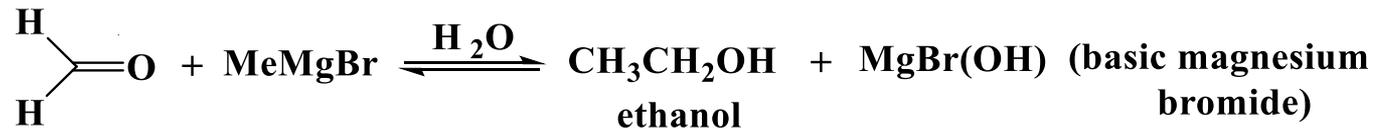


The Mechanism



4- إضافة كاشف جرينيارد RMgX الى الالدهيدات (تكوين كحول أولى)

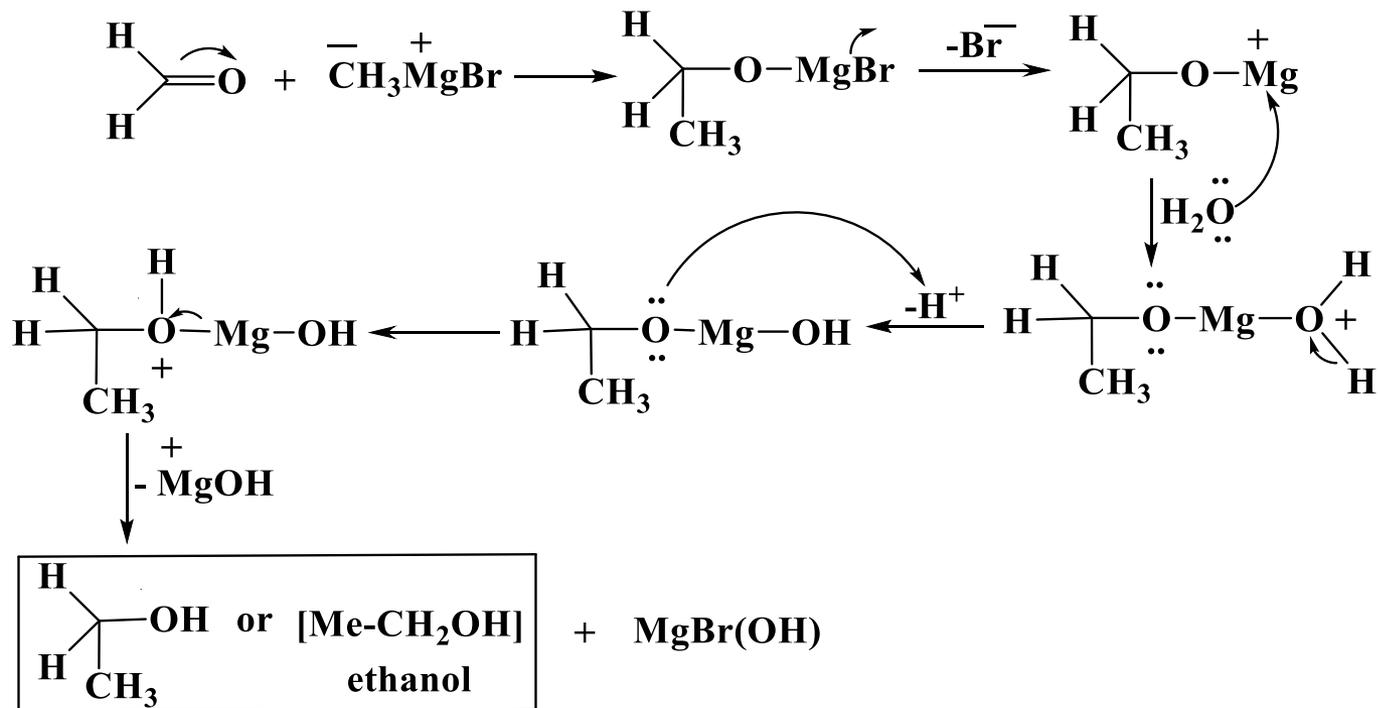
The equation



formaldehyde

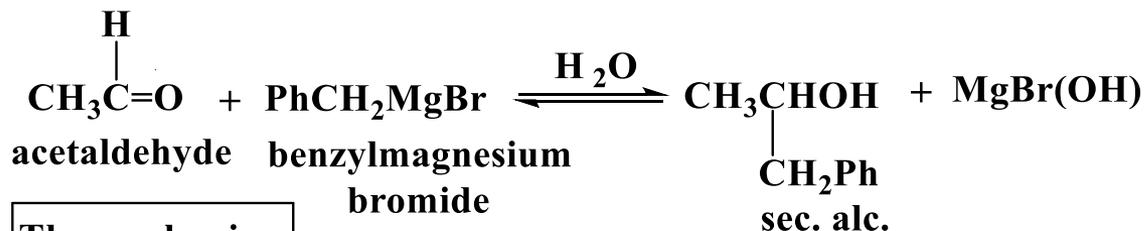
MeMgBr= methyl magnesium bromide
(Grignard's reagent)

The mechanism

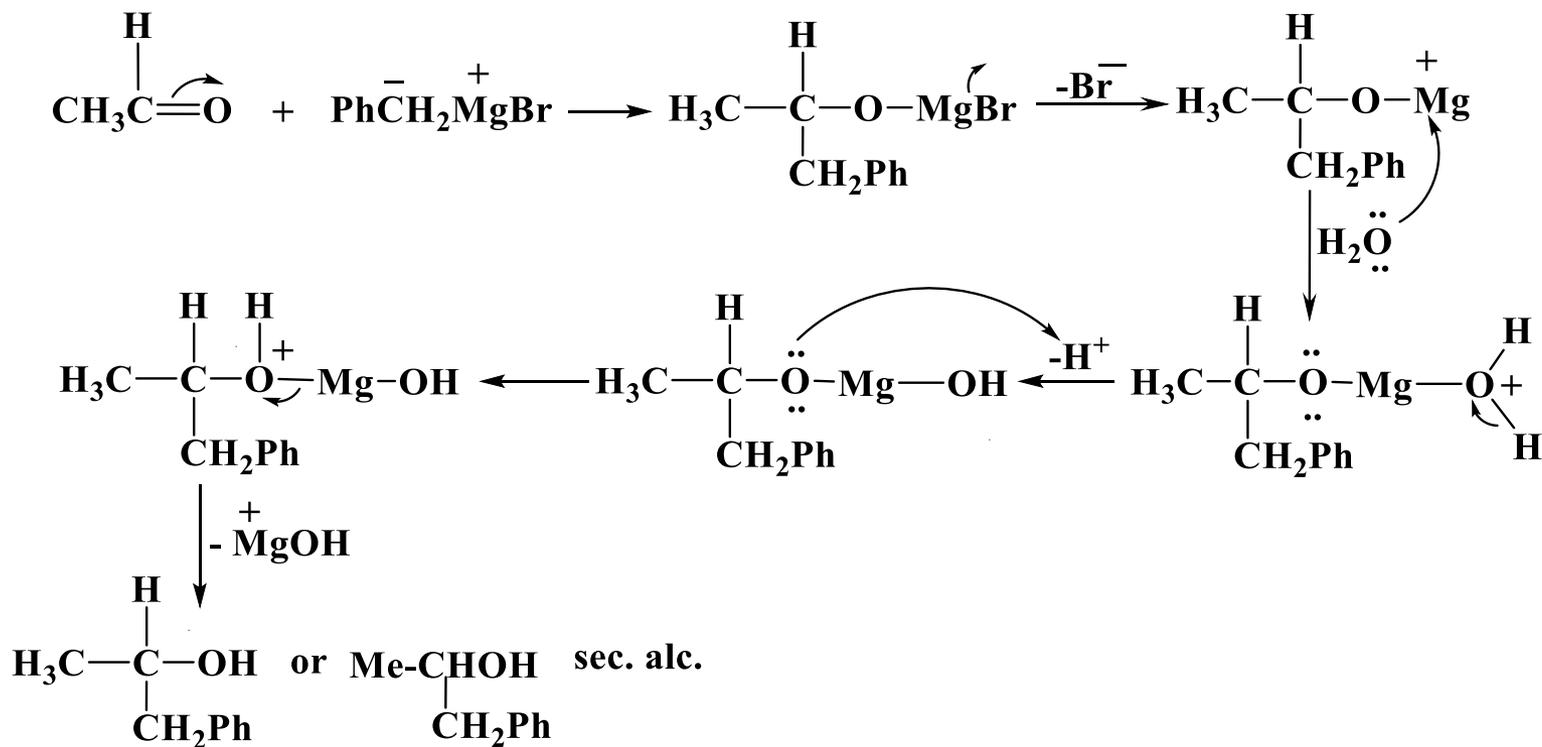


6- إضافة كاشف جرينيارد RMgX الى الالدهيدات (تكوين كحول ثانوى)

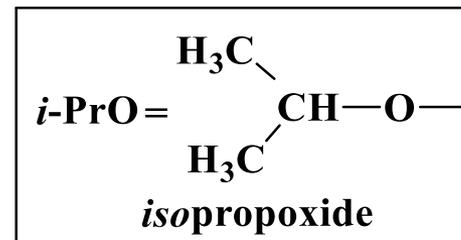
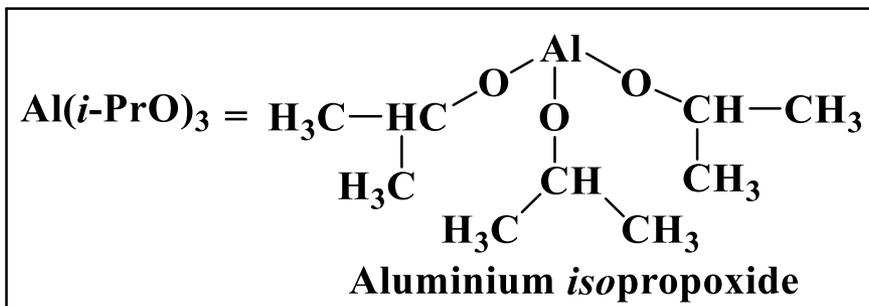
The equation



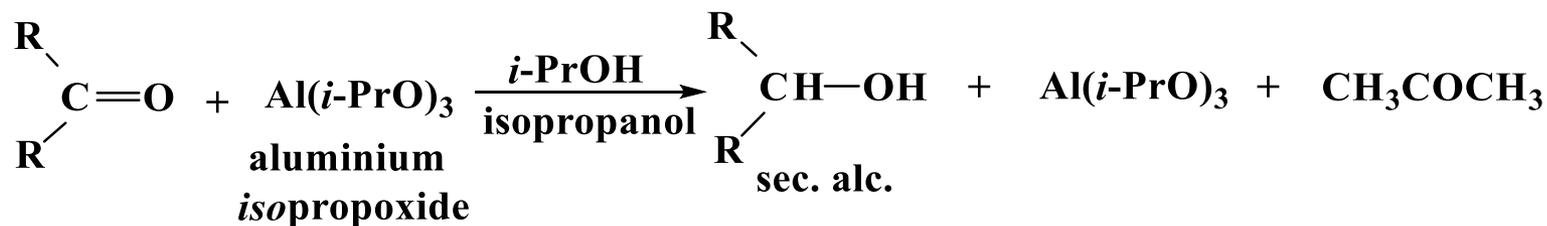
The mechanism



7- إضافة الومنيوم ثلاثي أيزوبربوكسيد (Al(*i*-PrO)₃) الى الكيتونات (تكوين كحول ثانوي)

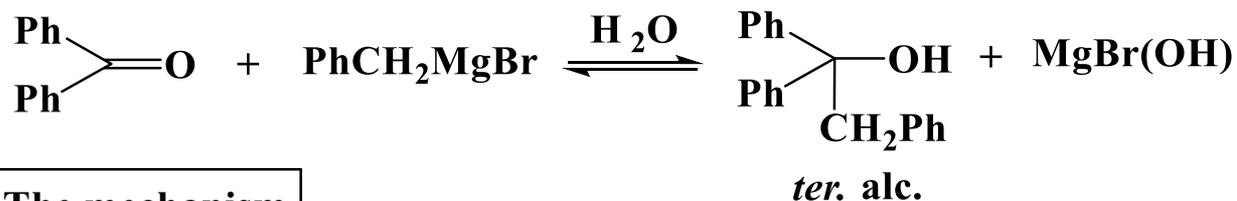


The equation

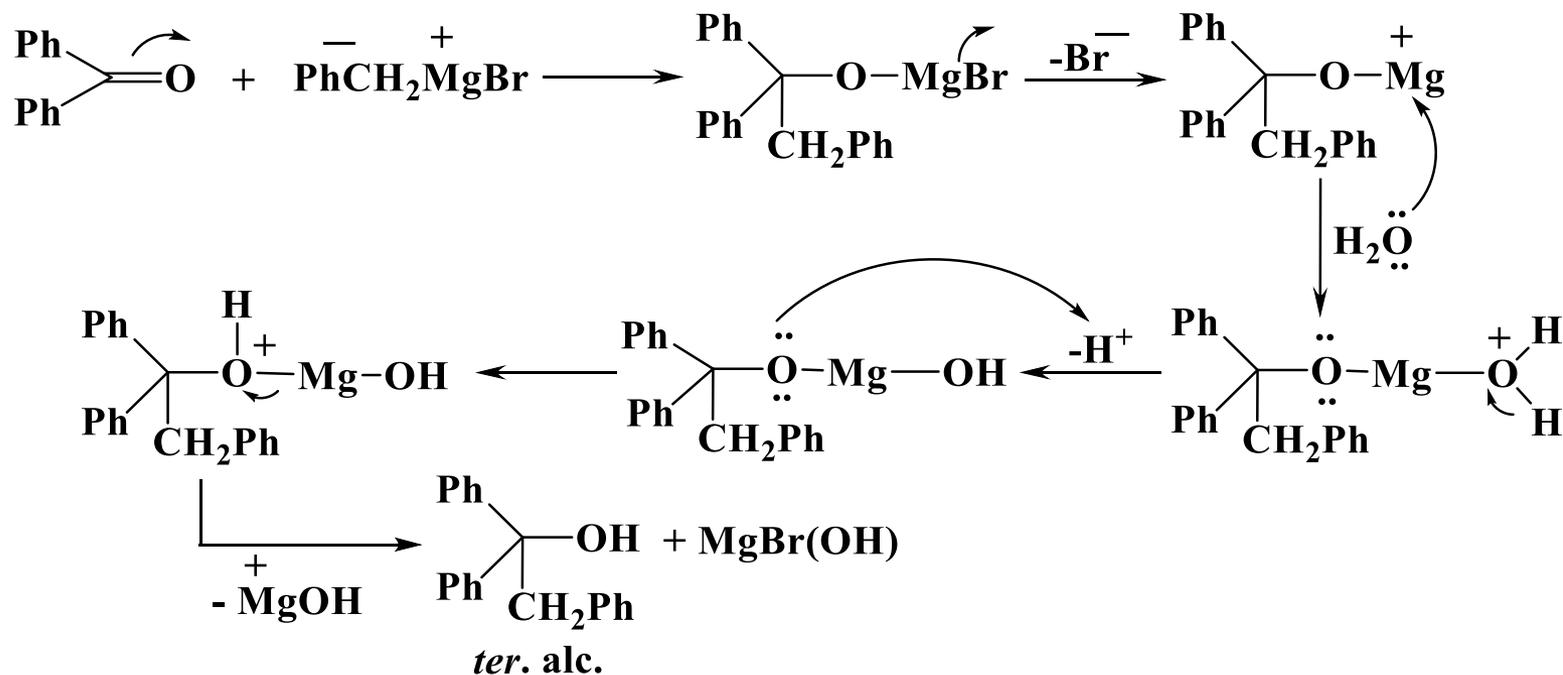


8- إضافة كاشف جرينيارد الى الكيتونات (تكوين كحول ثالثي)

The equation

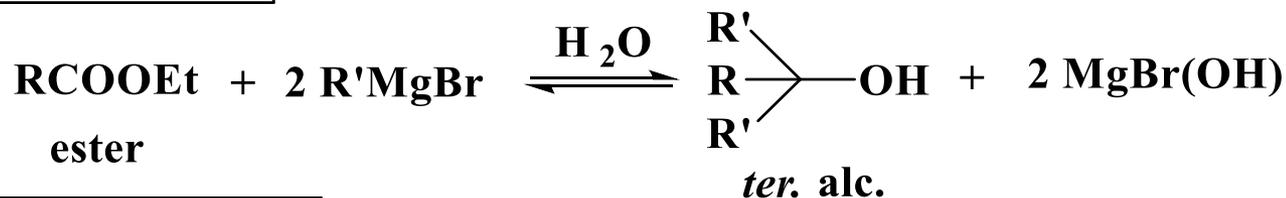


The mechanism

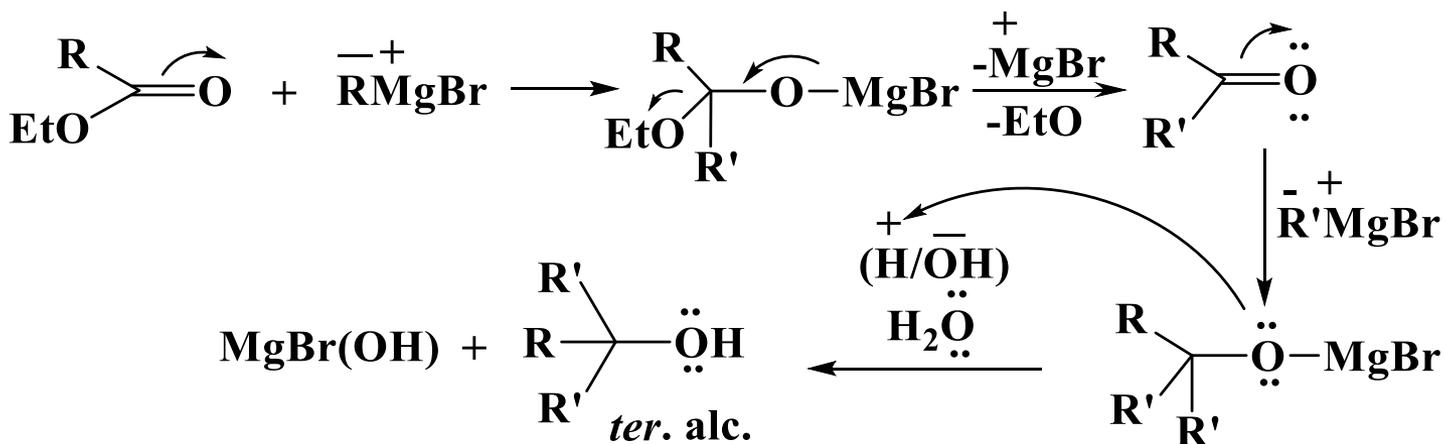


9- إضافة كاشف جرينيارد RMgX الى الاسترات (تكوين كحول ثالثي)

The equation

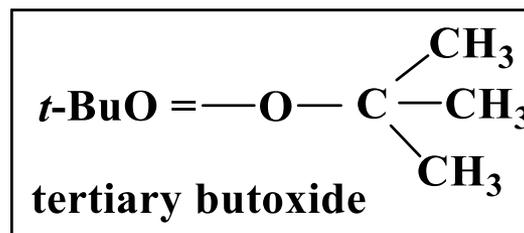
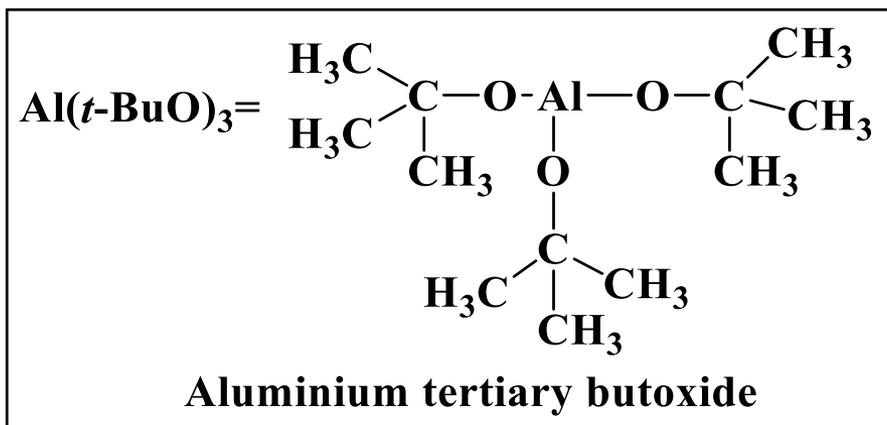


The mechanism

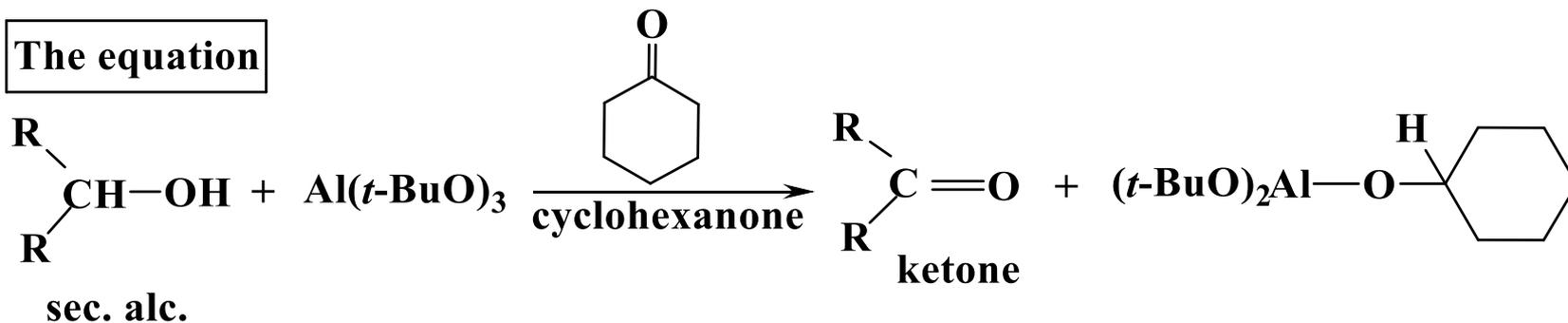


X10 - أكسدة الكحولات باستخدام الومنيوم ثلاثي بيوتوكسيد ($\text{Al}(t\text{-BuO})_3$)
(تكوين الكيتونات)

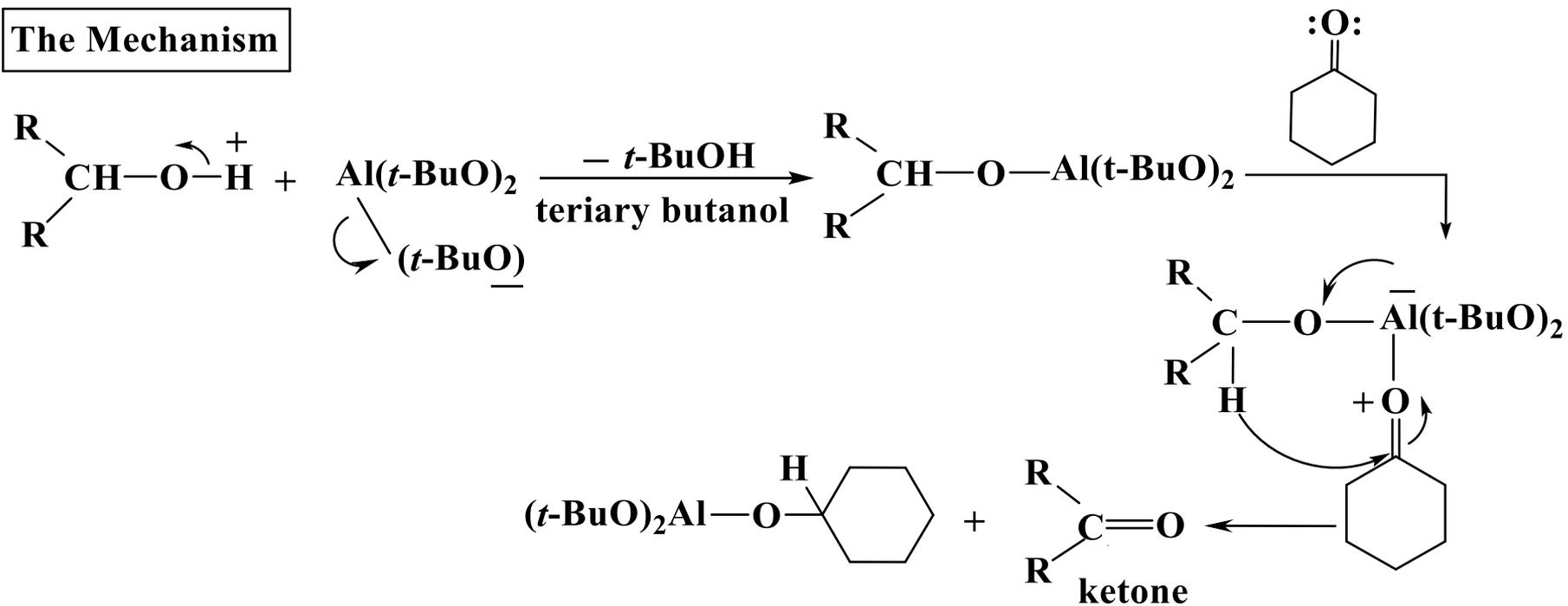
Note:



The equation

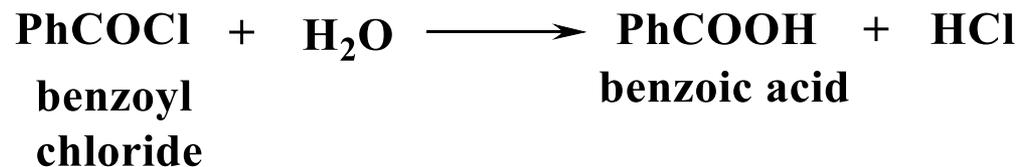


The Mechanism

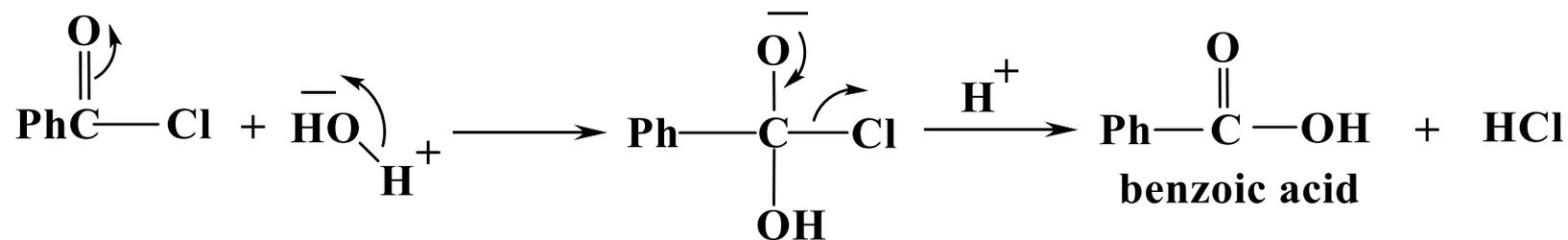


-11 اضافة الماء الى هاليدات الاحماض (RCOX) (تكوين الاحماض الكربوكسيلية)

The equation

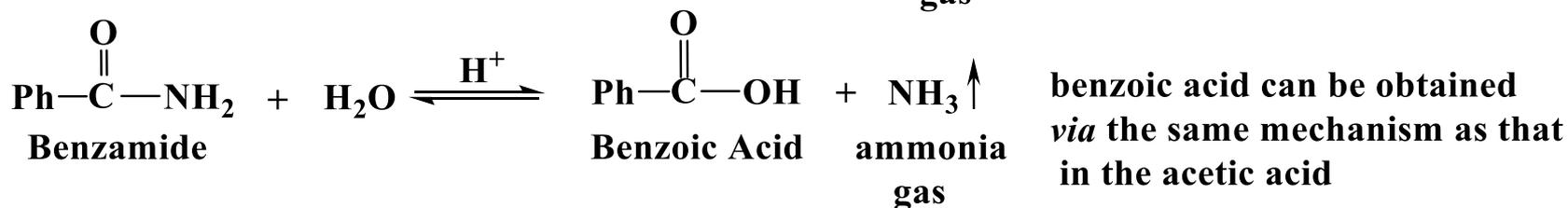
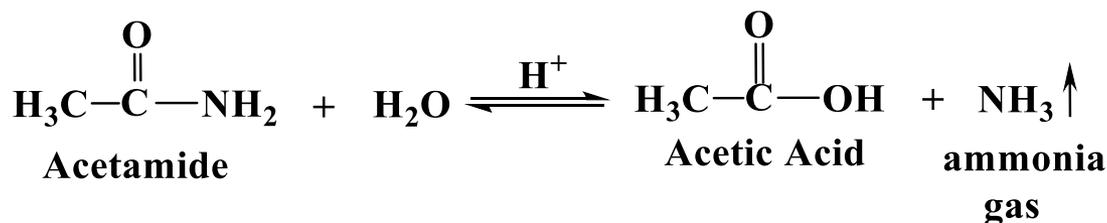


The Mechanism

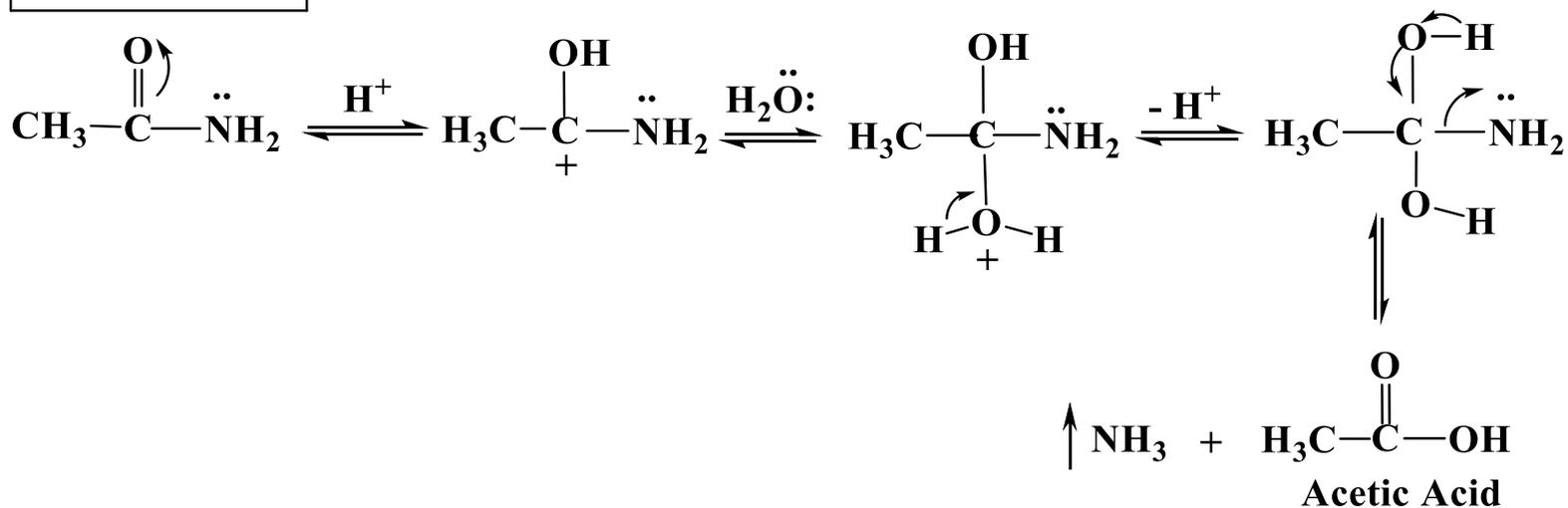


12- اضافة الى الماء الاميدات (تكوين الاحماض الكربوكسيلية)

The equation

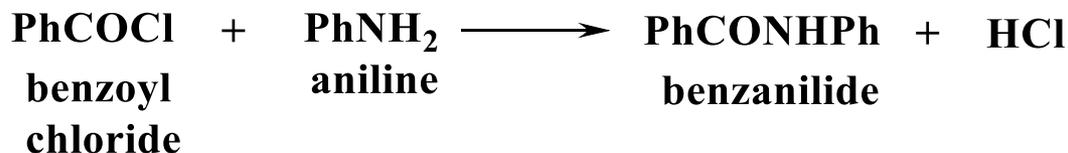


The Mechanism

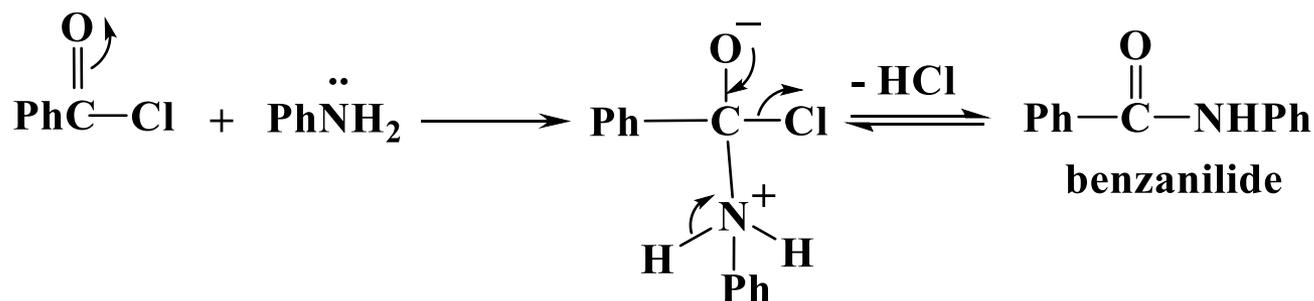


14- تفاعل هاليدات الاحماض (RCOX) مع الانيلين (تكوين الانيليدات)

The equation



The Mechanism



الفصل الثالث

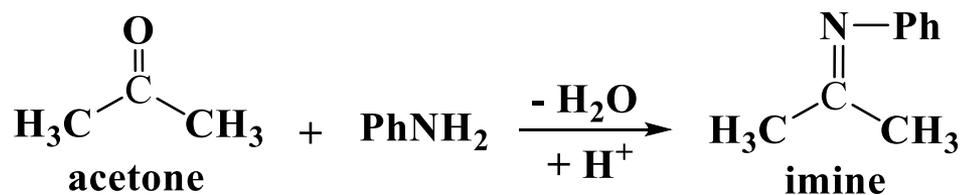
اضافة الكواشف النيكلوفيلية الى مجموعة الكربونيل (ب)

ب- اضافة تؤدي الى ازالة اكسجين المجموعة

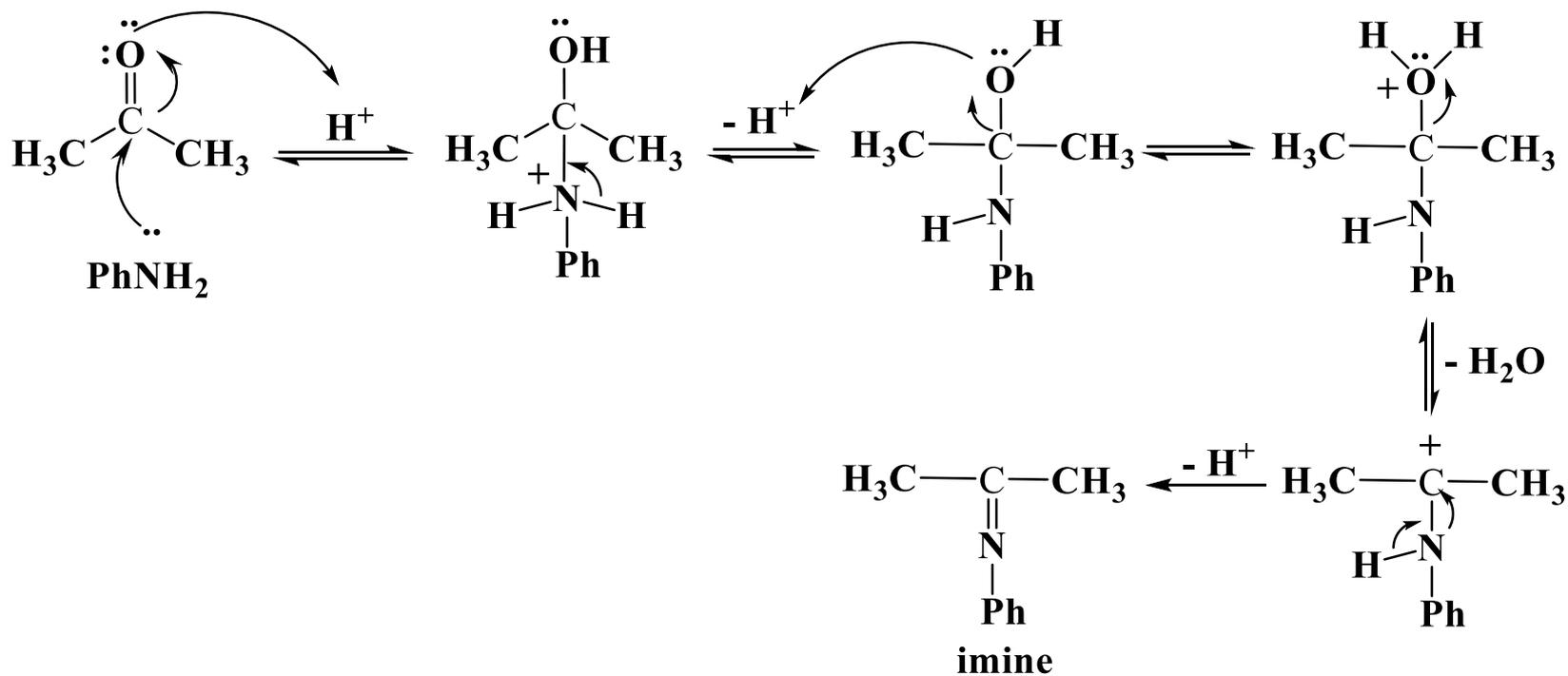
تناولنا في الفصل السابق اضافة النيكلوفيلات الى مجموعة الكربونيل و قد وجدنا أن هذه الاضافة تعطي نواتج تحتوي على أكسجين. كذلك هذا الفصل يتضمن اضافة النيكلوفيلات الى مجموعة الكربونيل و لكن بصورة مختلفة حيث أن نواتج هذه التفاعلات لا تحتوي على اكسجين مما يدل على أن المتفاعلات المحتوية على مجموعة الكربونيل تفقد اكسجين هذه المجموعة بنهاية التفاعل كما سنرى في الامثلة الآتية .

1- تفاعل الالدهيدات أو الكيتونات مع الانيلين (تكوين الايمين)

The equation

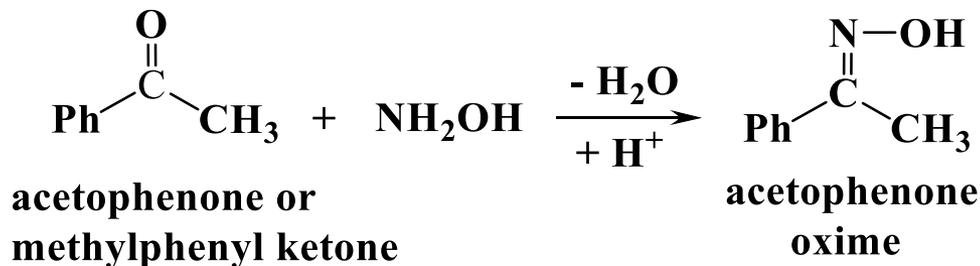


The Mechanism

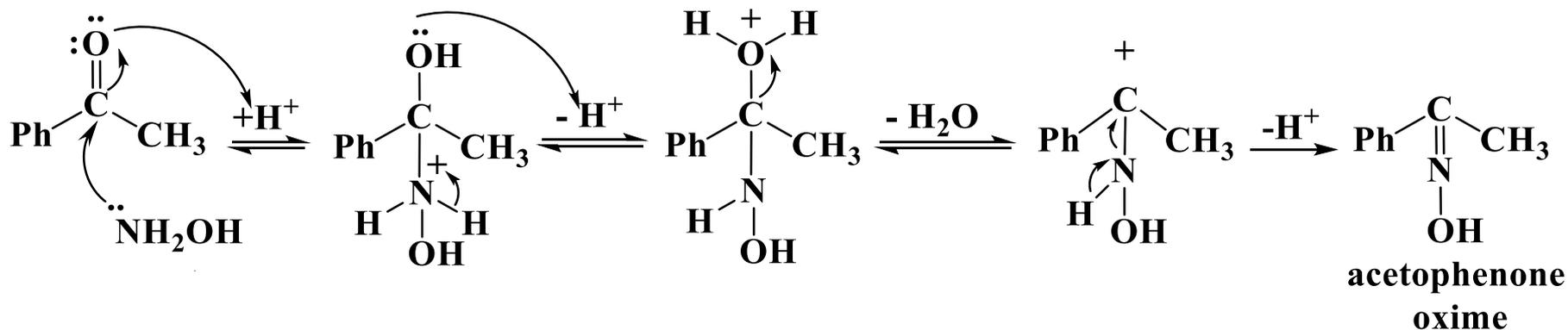


2- تفاعل الالدهيدات أو الكيتونات مع الهيدروكسيل أمين (NH₂OH) (تكوين الاكزيمات)

The equation

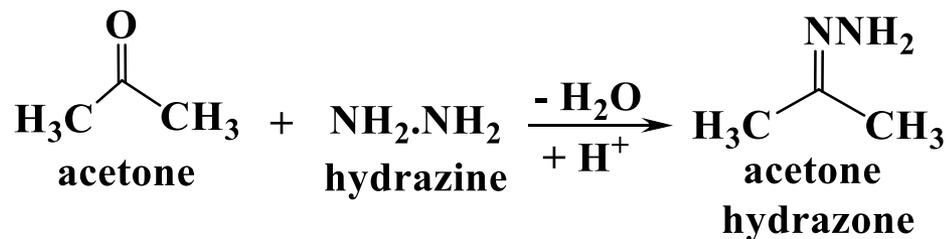


The Mechanism

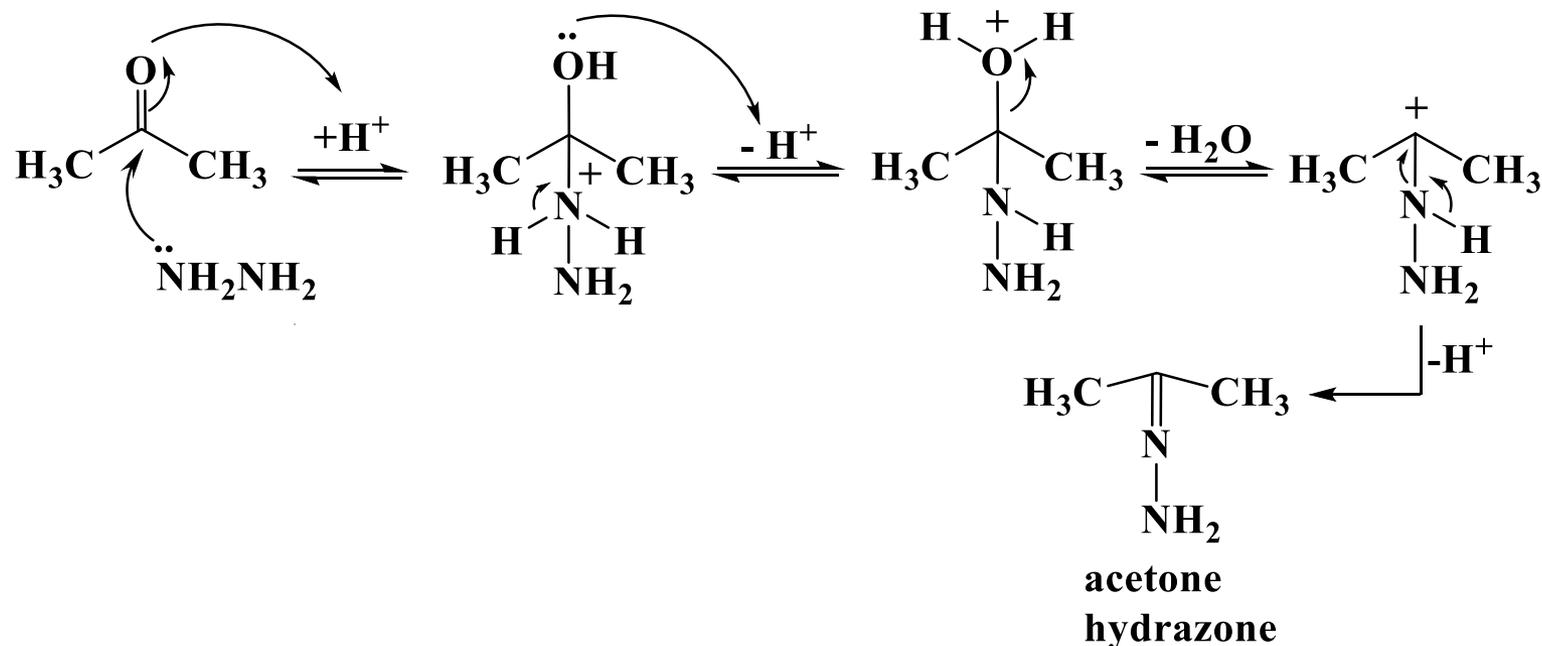


3- تفاعل الالدهيدات أو الكيتونات مع الهيدرازين (NH_2NH_2) (تكوين الهيدرازون)

The equation

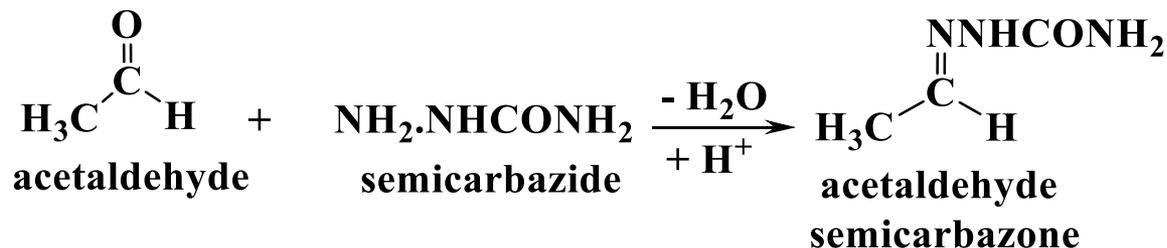


The Mechanism

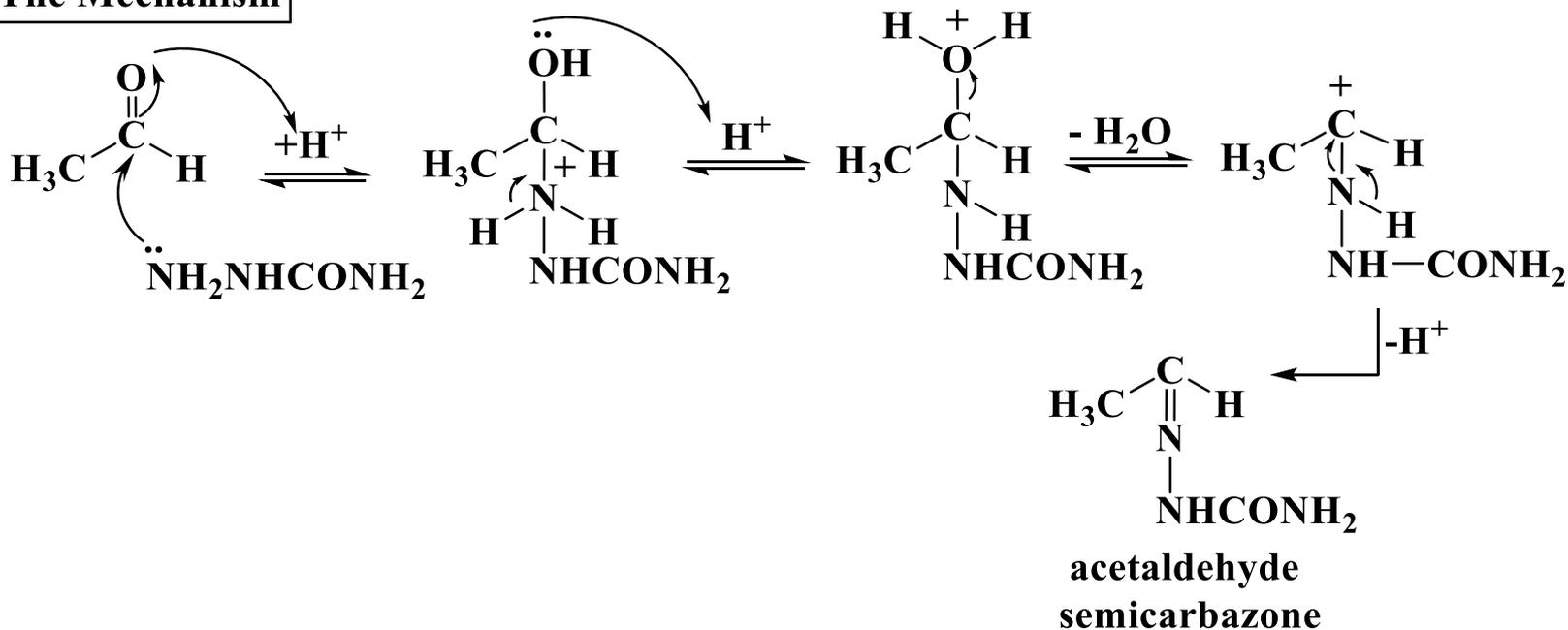


-4- تفاعل الالدهيدات أو الكيتونات مع السيمي كاربازيد (تكوين السيمي كاربازون)

The equation



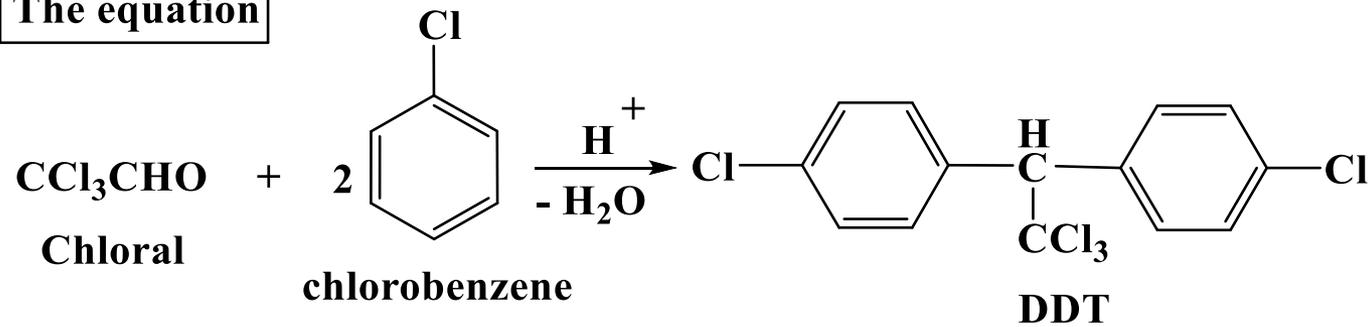
The Mechanism



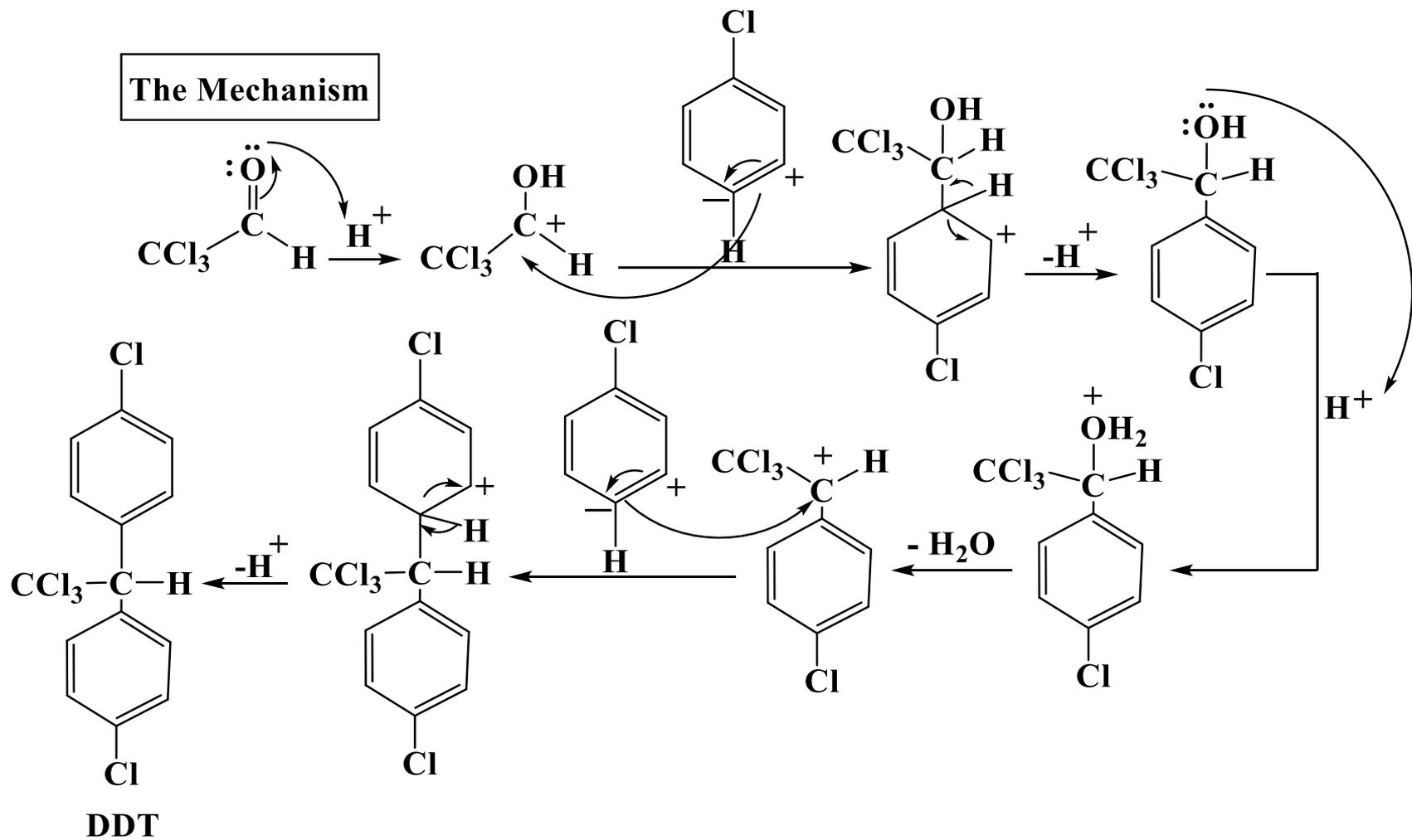
6- تفاعل الكلورال مع الكلوروبنزين (تخليق DDT)

Note: DDT= Dichloro Diphenyl Trichloroethane

The equation

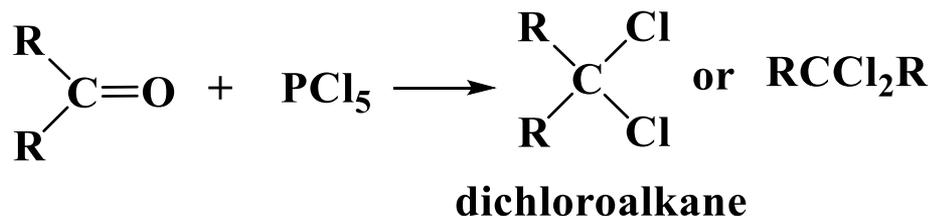


The Mechanism

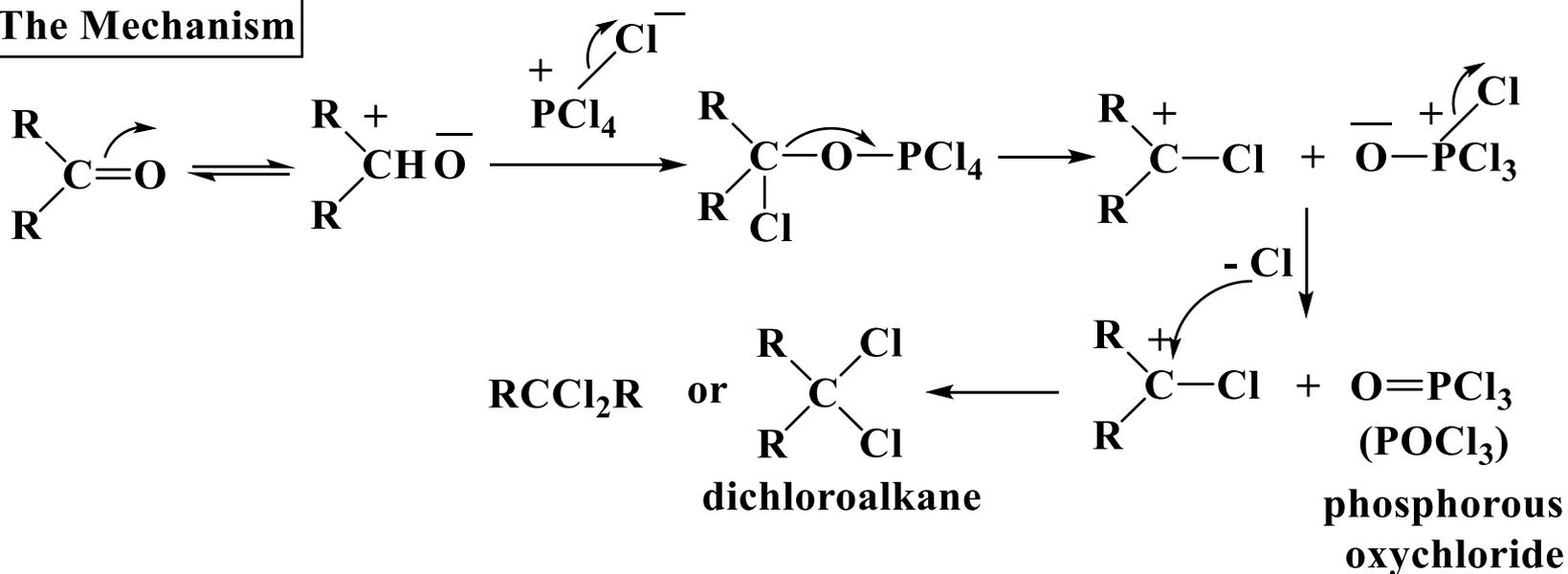


7- تحويل الدهيد أو كيتون الى ثنائى كلوروالكان (تحويل مجموعة CO الى Cl₂)

The equation



The Mechanism



المراجع

1-https://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%AA%D9%87%D8%AC%D9%8A%D9%86_%D9%85%D8%AF%D8%A7%D8%B1%D9%8A

2- <https://learnchemistry12.com/2018/12/hybridization.html>

3-https://www.google.com/search?source=univ&tbm=isch&q=%D8%A7%D9%84%D8%AA%D9%87%D8%AC%D9%8A%D9%86+%D9%81%D9%8A+%D8%A7%D9%84%D9%83%D8%B1%D8%A8%D9%88%D9%86&client=firefox-b-d&fir=85JVzPdm7G-8VM%252CCA_IelQLWDiwbbM%252C_%253BC4BarsQPZibyBM%252C8E2bSYCOLivEoM%252C_%253BdNk-ZhaX_b2syQM%252CfHNmqylclhGklM%252C_%253BKHjIXuIupBmnEM%252Cn-599UMLUorymM%252C_%253BQy04WLAkHG_XWNM%252C3quzzEFLRxxqMM%252C_%253BmY0KWL_TwDtEo9M%252C3quzzEFLRxxqMM%252C_%253Bz7-xFc_IWijq_ZM%252C4RxAco_EhfKqWM%252C_%253BBrGQ2HURYc7KskM%252C3quzzEFLRxxqMM%252C_%253B1zhE_4Y0bQd59M%252CtYfUngOI1dW2RM%252C_%253BsjbEfOj7sCkvmM%252CnpH-ZLnAClvSbM%252C_%253B&usg=AI4_-kQyHWC2L-51arrvQlaT_GX269k8rTQ&sa=X&ved=2ahUKEwj5yeuG1bvzAhUh8-AKHf5WA38QjJkEegQIJhAC&biw=1366&bih=643&dpr=1#imgcr=85JVzPdm7G-8VM

4- <https://ask-chemistry.com/1838/>

5- https://www.google.com/search?q=%D8%A7%D9%84%D8%AA%D9%87%D8%AC%D9%8A%D9%86+%D9%81%D9%8A+%D8%A7%D9%84%D9%86%D9%8A%D8%AA%D8%B1%D9%88%D8%AC%D9%8A%D9%86&client=firefox-b-d&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=WuqhdlnRsv4RsM%252CfSwBd2OGzdvTB M%252C_&vet=1&usg=AI4_-kS6y8GV9HVIdA-_IO4UWenLQ6DJcQ&sa=X&ved=2ahUKEwjS9vX917vzAhUZA2MBHbc7BmwQ9QF6BAgDEAE&biw=1366&bih=643&dpr=1#imgcr=WuqhdlnRsv4RsM

6- Angelo R. Rossi; Roald. Hoffmann (1975). "Transition metal pentacoordination". [Inorganic Chemistry](#). 14 (2): 365-374.

[doi:10.1021/ic50144a032](https://doi.org/10.1021/ic50144a032)

7- Kutzelnigg, W. (August 1988). "[Orthogonal and non-orthogonal hybrids](#)". Journal of Molecular Structure:

THEOCHEM. 169: 403-419. [doi:10.1016/0166-1280\(88\)80273](https://doi.org/10.1016/0166-1280(88)80273)

مؤرشف من [الأصل](#) في 24 سبتمبر 2015

8- King, R. Bruce (2000). "Atomic orbitals, symmetry, and coordination polyhedra". Coordination Chemistry

Reviews. 197: 141-168. [doi:10.1016/s0010-8545\(99\)00226-x](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00226-x)

9- سالم بن شويمان الشويمان و ابراهيم ابن محمود النجار – كتاب ميكانيكا التفاعلات العضوية- 2003.