

الكيمياء العضوية الصيدلانية (1)

Organic Pharmaceutical Chemistry(1)

Dr.Amna Aloush

المحاضرة الرابعة: الروابط الكيميائية

الروابط الكيميائية

- ترتبط الذرات ببعضها لأن المركب الناتج عن ذلك يكون **منخفض الطاقة** وبالتالي فإنه **أكثر ثباتاً من الذرات المنفصلة**.
- تنطلق الطاقة من النظام الكيميائي عند تشكل الروابط الكيميائية.
- يجب أن تقدم الطاقة إلى الجملة الكيميائية وذلك لكسر الروابط .
- إن تشكيل الروابط الكيميائية دائماً يحرر الطاقة بينما كسر الروابط الكيميائية يمتص الطاقة.

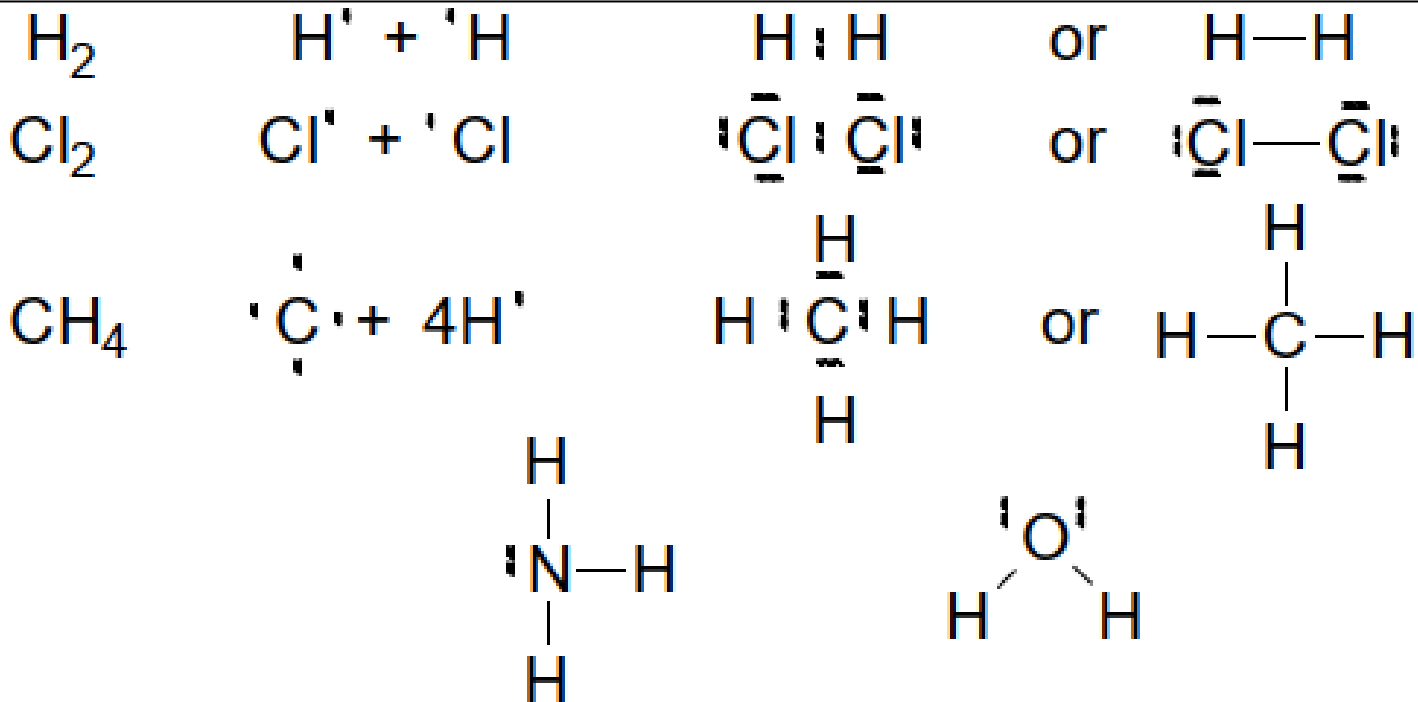
تقوم الذرات بتشكيل روابط فيما بينها عن طريق الكترونات الطبقة السطحية وفق نظرية Lewis:(قاعدة الثمانية)

الذرات تكون أكثر ثباتاً عندما تكون طبقتها السطحية الخارجية مكتملة إلكترونياً (حاوية على 8 الكترونات).

لذا تسعى الذرات لكسب، خسارة أو مشاركة الالكترونات وذلك للوصول إلى 8 إلكترونات في الطبقة الخارجية.

الروابط الكيميائية

- تعمل الذرات على أن تحيط نفسها بطبقة إلكترونية محيطة تتشكل من أربعة أزواج إلكترونية (ثمانية) مشتركة أو غير مشتركة باستثناء الهيدروجين.



العناصر الكهربية electropositive

- لدى الليثيوم إلكترون وحيد في المدار $2s$ وفي حال خسارة هذا الإلكترون ستصبح الطبقة الخارجية لليثيوم ممتلئة (توزع مستقر)
- طاقة التشرد ionization energy : الطاقة اللازمة لإزالة إلكترون من ذرة ما.
- لذا يمتلك الليثيوم طاقة تشرد قليلة نوعاً ما.
- لدى الصوديوم إلكترون وحيد في المدار $3s$ وطاقة التشرد له قليلة نسبياً وذلك في حال خسارة هذا الإلكترون ستصبح الطبقة الخارجية له حاوية على ثمانية إلكترونات.
- تسمى العناصر (مثل الليثيوم والصوديوم) التي تمتلك طاقة تشرد منخفضة بالعناصر الكهربية حيث تخسر إلكترون بسهولة لذا تصبح مشحونة إيجابياً.
- جميع العناصر في العمود الأول في الجدول الدوري هي عناصر كهربية تخسر الإلكترون بسهولة لأنها تمتلك إلكترون وحيد في الطبقة الخارجية.

العناصر الكهربية electropositive

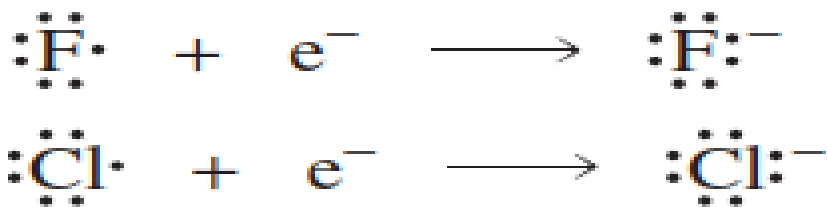
- لدى الليثيوم والصوديوم إلكترون تكافؤي والعناصر الموجودة في العمود نفسه في الجدول الدوري تمتلك العدد نفسه من إلكترونات التكافؤ وبسبب أن إلكترونات التكافؤ هي العامل الأساسي في تحديد الخصائص الكيميائية للعناصر لذا تشترك العناصر في العمود نفسه بالخصائص الكيميائية نفسها وبالتالي فالسلوك الكيميائي للعنصر يعتمد على التوزيع الإلكتروني.
- عندما يتم تمثيل الإلكترونات حول الذرات يتم إظهار **إلكترونات التكافؤ بشكل نقطة** أما إلكترونات النواة لا تظهر.
- **العناصر الكهربية:** العناصر التي تخسر إلكترون بسهولة وبالتالي تصبح شحنتها موجبة.

مثال:



العناصر الكهرسلبية electronegative

- يملك الفلور سبعة إلكترونات تكافؤية لذا يمكن أن يكتسب إلكترون بسهولة حتى يحقق قاعدة الثمانية.
- عندما تكتسب الذرة إلكترونات يتم تحرير طاقة ، والعناصر في العمود نفسه (كلور ، فلور ، بروم ، يود) جميعها تحتاج إلكترون وحيد لذا تسعى لاكتساب إلكترون بسهولة.
- **العناصر الكهرسلبية:** هي العناصر التي تكتسب الكترول بسهولة حتى تصبح تمتلك 8 الكترولونات في الطبقة السطحية وبالتالي تصبح شحنتها سالبة.
- مثال:

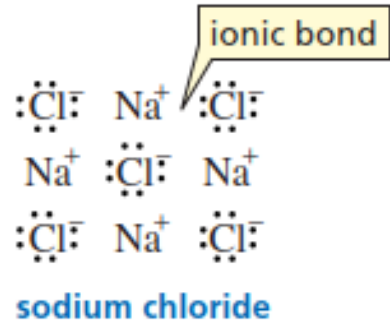


الرابطة الشاردية ionic bonds

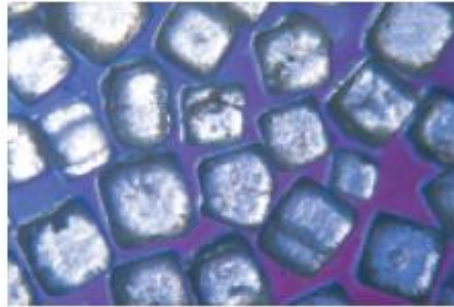
- تتشكل الرابطة الشاردية نتيجة **انتقال إلكترون أو أكثر** من ذرة إلى ذرة أخرى حيث تتحول الذرة المانحة للإلكترون إلى شاردة موجبة بينما تصبح الذرة الآخذة للإلكترون شاردة سالبة.
- يمتلك الصوديوم إلكترونات وحيداً في مداره الأخير بينما يملك الكلور في مداره الأخير سبعة إلكترونات لذلك عند إمرار غاز الكلور على معدن الصوديوم تقوم كل ذرة صوديوم بنقل إلكترون إلى ذرة كلور وتتشكل بلورات من معدن الصوديوم.
- يحصل **تجاذب كهربائي ساكن electrostatic attraction** بين الشحنة الموجبة لأيون الصوديوم والشحنة السالبة لأيون الكلور نتيجة لتعاكس الشحنة.

الرابطة الشاردية ionic bonds

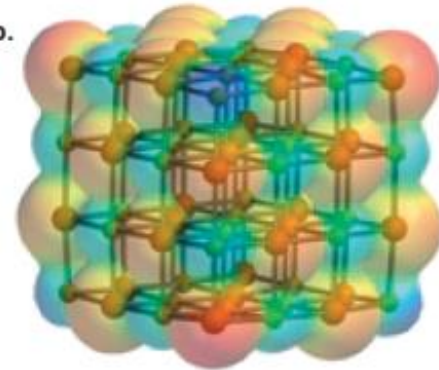
• مثال: NaCl



a.



b.



الرابطة المشتركة (غير قطبية) covalent bond

- تنشأ الرابطة المشتركة نتيجة تشارك الذرتين إلكترونيهما بشكل متساوي تقريباً فلا يحصل اكتساب أو خسارة للإلكترونات وإنما بتشارك الإلكترونات مع ذرات أخرى للوصول إلى مدار خارجي ممتلئ.
- تكون الرابطة المشتركة في كل من الجزيئات التي تحوي ذرتين متشابهتين (O_2 , Cl_2 , H_2) متساوية الكثافة الإلكترونية حول كل ذرة ، وتدعى مثل هذه الرابطة بالرابطة المشتركة اللاقطبية
- كما في حال تشكل جزيء الهيدروجين حيث تقدم كل ذرة هيدروجين إلكترونات إلى ذرة الهيدروجين الأخرى ليكتمل المدار السطحي لكل ذرة إلى إلكترونين



- تقدم كل ذرة فلور إلكترونات إلى الأخرى ليصبح المدار السطحي لكل ذرة ثمانية إلكترونات.



الكهرسلبية

- **الكهرسلبية electronegativity** : هو ميل الذرة لجذب الإلكترونين المشتركين باتجاهها، وتتعلق الكهرسلبية **بحجم الذرات** أي بعدد الطبقات المحيطة بالنواة فكلما زاد حجم الذرة ازدادت عدد الطبقات المحيطة بالنواة وبالتالي فإن إلكترونات الطبقة السطحية ستكون **أبعد عن النواة** وبالتالي **تتناقص الكهرسلبية**.
- تزداد الكهرسلبية في الجدول الدوري من اليسار إلى اليمين ومن الأسفل إلى الأعلى.
- عناصر الجانب الأيسر من الجدول الدوري تجذب الإلكترونات بشكل ضعيف.
- عناصر الجانب الأيمن من الجدول الدوري تجذب الإلكترونات بشكل قوي ولها كهرسلبية عالية.

ترتيب العناصر الكهرسلبية تجمّع في كلمة فون كمبر

(Br ← Cl ← N ← O ← F).

الكهرسلبية	كهرسلبية منخفضة	كهرسلبية متوسطة	كهرسلبية مرتفعة
EN مجال	EN:0.7-1.9	EN:2-2.5	EN:2.8-4
مثال	المعادن (...Mg, Na)	C, H, I, S	F, O, N, Cl, Br

TABLE 1.3 The Electronegativities of Selected Elements^a

IA	IIA	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H 2.1								
Li 1.0	Be 1.5			B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2			Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0							Br 2.8
								I 2.5

increasing electronegativity →

↑ increasing electronegativity

^aElectronegativity values are relative, not absolute. As a result, there are several scales of electronegativities. The electronegativities listed here are from the scale devised by Linus Pauling.

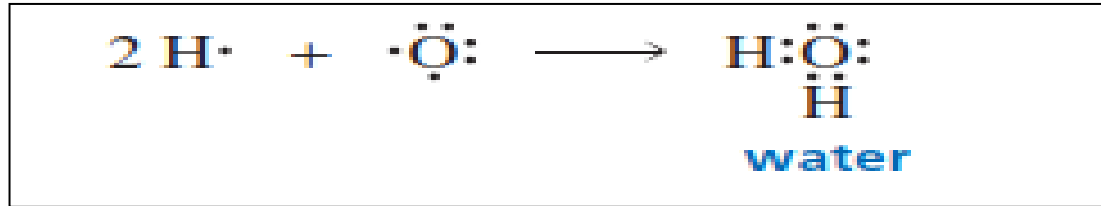
الرابطة التساهمية القطبية polar covalent bonds

- تمتلك بعض الروابط المشتركة خاصية القطبية، فعندما ترتبط ذرتان متشابهتان مثل $F - F$, $H - H$ برابطة مشتركة فإنهما تتشاركان بالإلكترونات بشكل متساوي وأن النواتين متثبتتان بذات السحابة الالكترونية لكن في أغلب الأحيان لا تتشارك النواتان بالإلكترونات بالتساوي فتكون السحابة الالكترونية أكثر حول إحدى النواتين مما هي عليه حول النواة الأخرى وذلك عندما يكون هناك فرق في الكهرسلبية بين الذرتين أي أنها رابطة تشاركية بين ذرات مختلفة في الكهرسلبية.
- الرابطة التساهمية القطبية: هي الرابطة التي لا يكون فيها توزيع الإلكترونات بشكل متساوي بين الذرتين المشكلتين لها أي تقوم إحدى الذرات بجذب الإلكترونين باتجاهها.

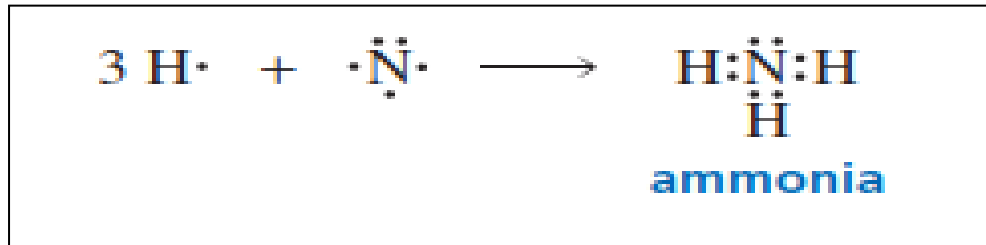
- تشكل رابطة مشتركة قطبية بين ذرتي الهيدروجين والكلور حيث تقدم كل من ذرتي الهيدروجين والكلور إلكتروناتاً إلى بعضهما البعض ليكتمل مدارهما السطحي إلى إلكترونين بالنسبة للهيدروجين وثمانية إلكترونات بالنسبة إلى الكلور كما في شكل **حمض كلور الماء**:



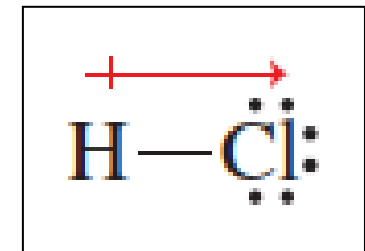
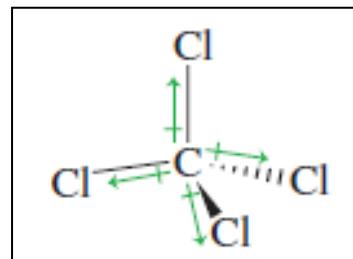
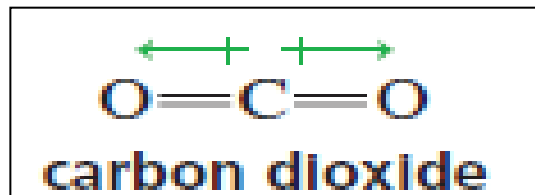
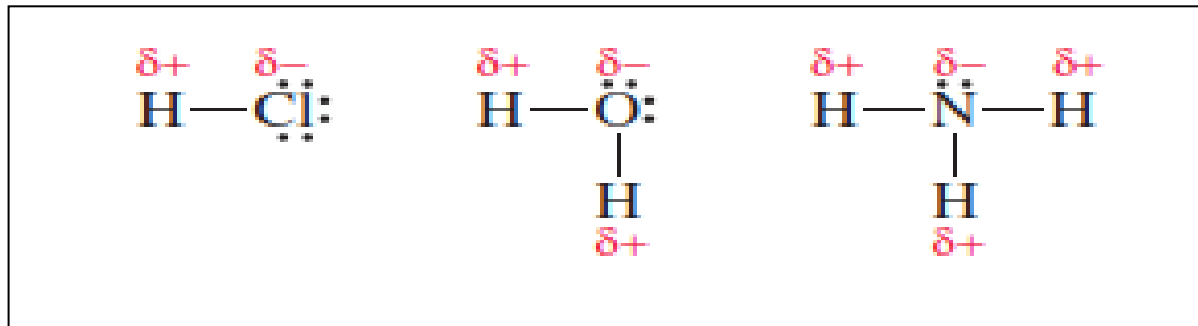
- يملك الأوكسجين ستة إلكترونات تكافؤية في الطبقة السطحية لذلك فهو يحتاج إلى تشكيل رابطتين مشتركين ليكتمل مداره السطحي إلى ثمانية إلكترونات كما في شكل **جزء الماء**:



- يملك النيتروجين خمسة إلكترونات تكافؤية في الطبقة السطحية لذلك فهو يحتاج إلى تشكيل ثلاثة روابط مشتركة ليكتمل مداره السطحي إلى ثمانية إلكترونات كما في شكل **الأمونيا**:

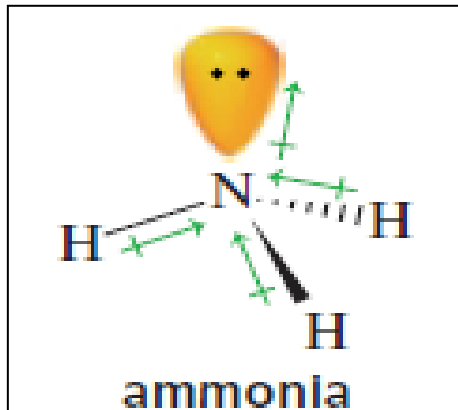


- نستدل على الرابطة القطبية بالرمزين اللذين يدلان على شحنات جزئية موجبة وسالبة.
- وبالتالي يصبح أحد طرفي الرابطة سلبياً جزئياً والطرف الآخر إيجابياً جزئياً وهكذا يكون هناك قطب سالب وقطب موجب.
- يكون اتجاه قطبية الرابطة بتمثيله باستخدام سهم بحيث يتجه **رأس السهم** (يدل على المنطقة ذات الكثافة الالكترونية الكبيرة) إلى **النهاية السالبة** للرابطة بينما يتجه **ذيل السهم** (يكون بشكل إشارة زائد ويدل على المنطقة الفقيرة إلكترونياً) إلى **النهاية الموجبة** للرابطة.



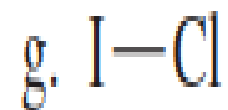
التأثير التحريضي

- هو انزياح الإلكترونات في الرابطة سيغما استجابة لكهرسلبية الذرات القريبة
- مثال: الأمونيا
- يتجه السهم من ذرة الهيدروجين إلى ذرة الأزوت وبالتالي فإن الإلكترونات تتوزع بشكل كبير عند الأزوت (كهرسبيتها أكبر).
- تكتسب ذرة الهيدروجين شحنة جزئية موجبة ← لها أثر تحريضي مانح للإلكترونات.
- تكتسب ذرة الأزوت شحنة جزئية سالبة ← لها أثر تحريضي جاذب للإلكترونات.

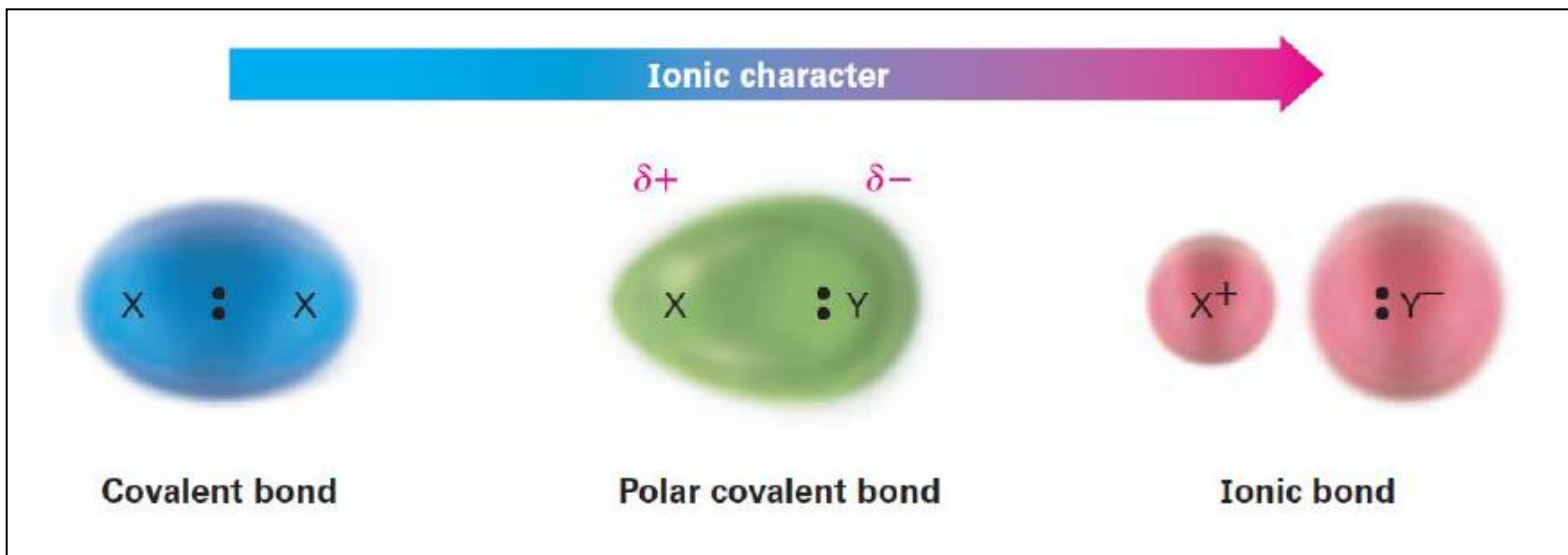


تمرين:

استخدم الرموز δ -و δ + للإشارة إلى اتجاه قطبية الروابط في المركبات التالية:



روابط أيونية	روابط تساهمية قطبية	روابط مشتركة غير قطبية	نوع الرابطة
أكبر من 2	2-0.5	أقل من 0.5	الفرق في الكهرسلبية
على الذرة السالبة	باتجاه الذرة الأكثر كهرسلبية	بشكل متجانس على الذرتين	توزع الكثافة الإلكترونية
ذرة سالبة (كهرسلبية عالية) ذرة موجبة (كهرسلبية منخفضة)	الذرة الأكثر كهرسلبية تكتسب شحنة جزئية سالبة δ^- الذرة الأقل كهرسلبية تكتسب شحنة جزئية موجبة δ^+	لا يوجد شحنات	نوع الشحنة
NaCl KCl	C=O C-Br C-Cl	C-H H-H C-C	مثال



تمرين:

استعن بجدول قيم الكهرسلبية للعناصر ثم حدّد أي من الروابط التالية:

(1) الأكثر قطبية

(2) الأقل قطبية

NaI

LiBr

Cl₂

KCl

- الرابطة **C-H**: رابطة مشتركة غير قطبية لأن الكربون والهيدروجين متشابهان في الكهرسلبية (الفرق في الكهرسلبية=0.4)
- الرابطة **C-C**: رابطة مشتركة غير قطبية لأن الفرق في الكهرسلبية يساوي الصفر
- الرابطة **N-H**: رابطة مشتركة قطبية (الفرق في الكهرسلبية=0.9)
- الرابطة **O-H**: رابطة مشتركة قطبية (الفرق في الكهرسلبية=1.4)
- الرابطة **NaCl**: رابطة أيونية (الفرق في الكهرسلبية=2.1)
- الرابطة **KF**: رابطة أيونية (الفرق في الكهرسلبية=3.2)

continuum of bond types

ionic
bond



polar
covalent bond



nonpolar
covalent bond



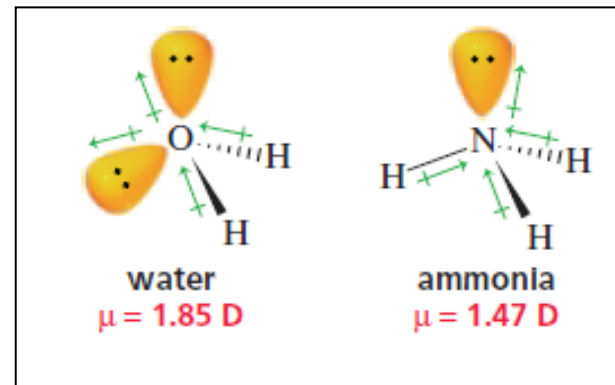
العزم ثنائي القطب للجزيء dipole moment

- يعبر العزم ثنائي القطب عن القطبية على مستوى الجزيء ككل.
- تشكل الرابطة المشتركة في جميع الجزيئات التي ترتبط ذراتها برابطة مشتركة قطبية ثنائي القطب dipole، متعاكس الشحنة ، وتفصل بينها مسافة معينة . يملك الجزيء في هذه الحالة ما يسمى بالعزم ثنائي القطب dipole moment
- يتعلق العزم ثنائي القطب للرابطة بقطبية الجزيء، **فكلما كان الفرق في الكهرسلبية بين الذرتين المترابطتين أكبر كلما كانت القطبية أكبر وبالتالي كان العزم ثنائي القطب للرابطة أكبر.**
- يتم حساب العزم ثنائي القطب (μ) للرابطة حاصل ضرب الشحنة e عند طرفي ثنائي القطب الجزيئي بالمسافة d التي تفصل بين مركزي الشحنتين (بين النواتين) ويقاس بوحدة تدعى Debye:

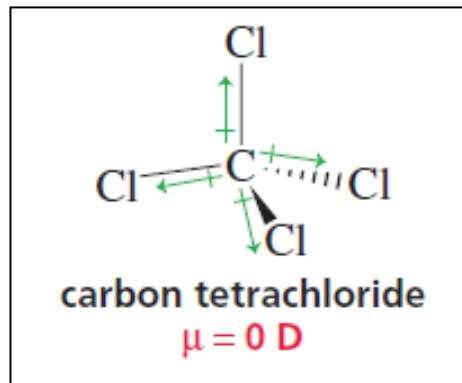
$$\text{dipole moment} = \mu = e * d$$

- الجزيئات مثل $H_2, O_2, N_2, Cl_2, Br_2$ تملك عزم ثنائي القطب **يساوي الصفر** وذلك لتمائل الذرتين حيث أن الفرق في الكهرسلبية يساوي الصفر.
- أما جزيء HF له عزم ثنائي القطب **كبير** وذلك بسبب فرق الكهرسلبية الكبير بين ذرتي الفلور والهيدروجين.
- عزم ثنائي القطب للماء ($\mu = 1.85D$) أكبر من عزم ثنائي القطب للرابطة الأحادية O-H (1.5D) لأن ثنائي القطب للرابطين O-H تعزز بعضها البعض.
- عزم ثنائي القطب للأمونيا ($\mu = 1.47D$) أكبر من العزم ثنائي القطب للرابطة الأحادية N-H
- الزوج الإلكتروني غير الرابط يعزز من العزم ثنائي القطب.

تساهم الأزواج الإلكترونية غير الرابطة في زيادة العزم ثنائي القطب عن طريق توزيعها في الفراغ بعيداً عن الذرة ذات الشحنة الجزئية الموجبة فتزيد بتوزيعها هذا توزيع الشحنة



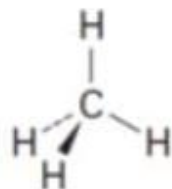
- ينبغي معرفة بنية الجزيء الهندسية لتعيين ما إذا كان الجزيء ككل قطبياً أم لا.
- ينشأ عزم ثنائي القطب في كلور الميثان (CH₃ Cl) نتيجة رابطة مشتركة قطبية واحدة (C-Cl) كربون-كلور ($\mu = 1.87D$)
- وبسبب ارتفاع الكهروسلبية العالية للكلور تحمل ذرة الكلور شحنة جزئية سالبة وتحمل ذرة الكربون شحنة موجبة .
- رباعي كلور الكربون لا يملك أي عزم لثنائي قطب رغم وجود أربع روابط كربون - كلور ، وذلك نتيجة البنية الفراغية لرباعي كلور الكربون (بنية رباعي وجوه منتظم) يتطابق مركز الشحنة السالبة مع مركز الشحنة الموجبة عند هذا الجزيء، وبالتالي ليس له عزم ثنائي قطب.



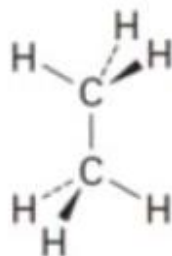
- لجزيئات ثنائي أكسيد الكربون ، البنزن، الميثان، والإيثان **عزم ثنائي قطب معدوم** بسبب بنيتها **المتناظرة** وغياب تأثير قطبية الروابط المفردة أو تأثير الزوج الالكتروني غير الرابط.



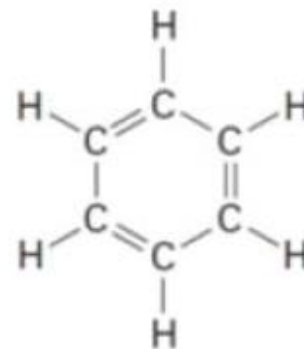
Carbon dioxide
($\mu = 0$)



Methane
($\mu = 0$)



Ethane
($\mu = 0$)



Benzene
($\mu = 0$)

تمثيل الروابط التكافؤية في الجزيئات

• الصيغة الجزيئية (الصيغة المجملة):

• تتألف الصيغة المجملة لمركب ما من رموز العناصر التي تدخل في تركيبه وعدد ذرات كل عنصر.

• ومع ذلك لا توضح هذه الصيغة كيفية ترابط الذرات في الجزيء .

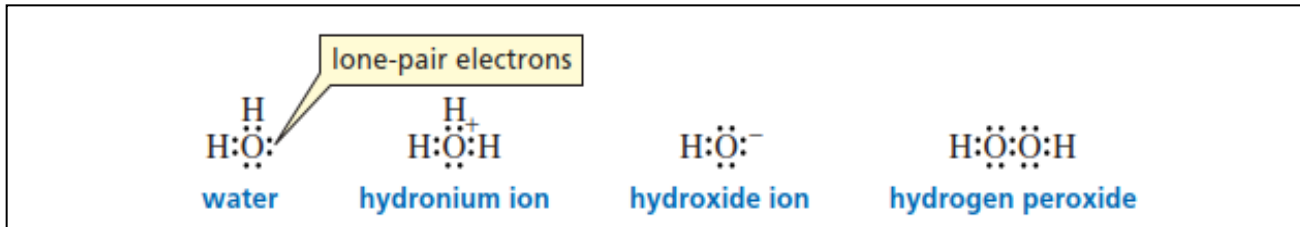
• مثال الصيغة $C_2H_4O_2$ يمكن أن تكون لحمض النمل CH_3COOH

• أو نمولات الميثيل $HCOOCH_3$

تمثيل الروابط التكافؤية في الجزيئات

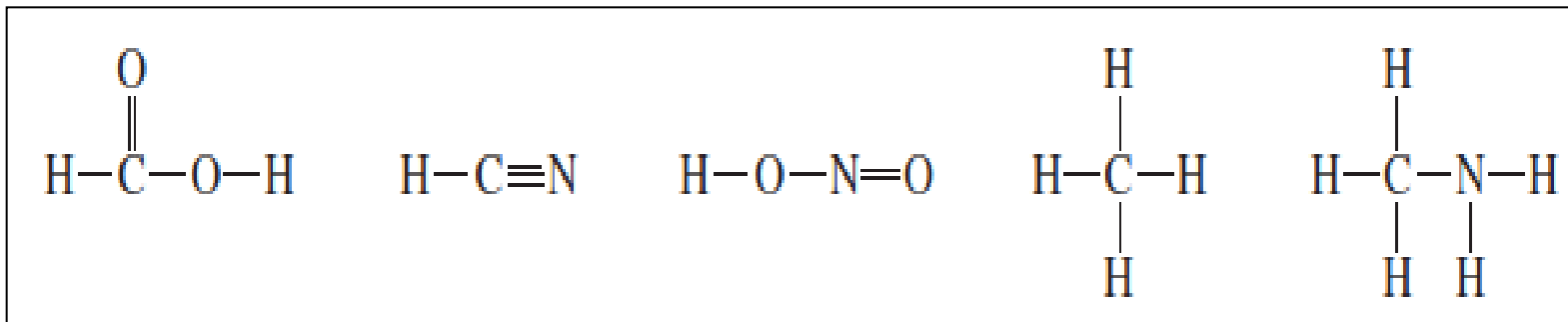
• بنية لويس lewis structure :

- تدعى أيضاً بالبنى **الإلكترونية النقطية** (electron dot) يتم فيها تمثيل الإلكترونات التكافؤية لذرة ما بواسطة نقاط.
- تفيد بنية لويس بإظهار الذرات المرتبطة ببعضها وتبين فيما إذا الذرات تمتلك **زوج الكتروني حر**.
- عند رسم بنية لويس لذرة الهيدروجين تحاط بالإلكترونين فقط، بينما تحاط الذرات الأخرى مثل (C,N,O,Cl,F,Br,I) بثمانية إلكترونات على الأكثر.
- تسمى الإلكترونات التكافؤية التي لا تشترك بتشكيل الروابط بالمزدوجات الإلكترونية الحرة **lone-pair electrons** أو الإلكترونات غير المرتبطة **.nonbonding electron**.



• الصيغة المنشورة المستوية (بنية Kekulé) :

من أجل بيان ترتيب الذرات في الجزيء ونوعية الروابط بين هذه الذرات ، يتم تمثيل الرابطة المشتركة بخط تكافؤ (-) وفق التالي:
يشار فيها إلى الرابط المكون من الكتروني تكافؤ بخط يرسم ما بين الذرتين :



• الصيغة المتكاثفة condensed structure

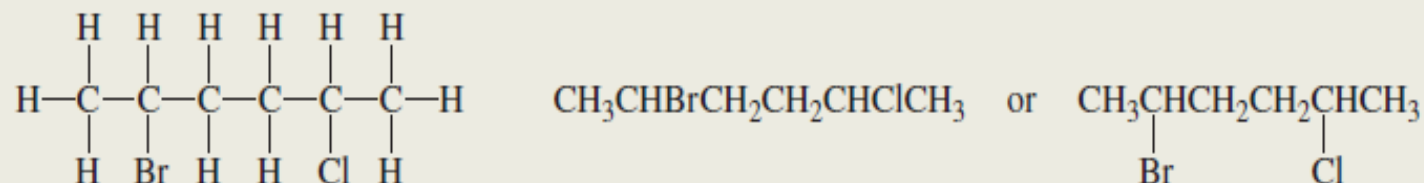
• وذلك بحذف جميع الروابط التكافؤية والإبقاء على الذرات المرتبطة بالكربون أو الأوكسجين أو النتروجين ويضاف إليه الإشارة إلى عدد هذه الذرات.



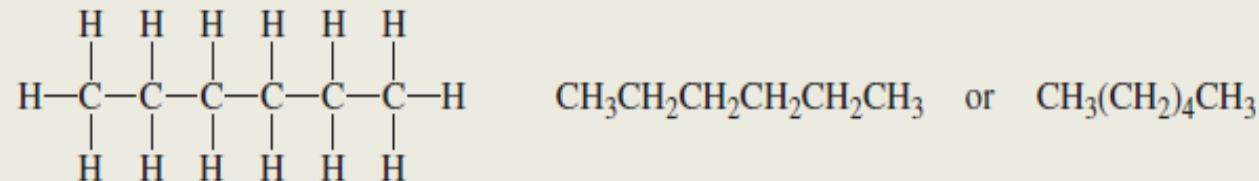
Kekulé structure

Condensed structures

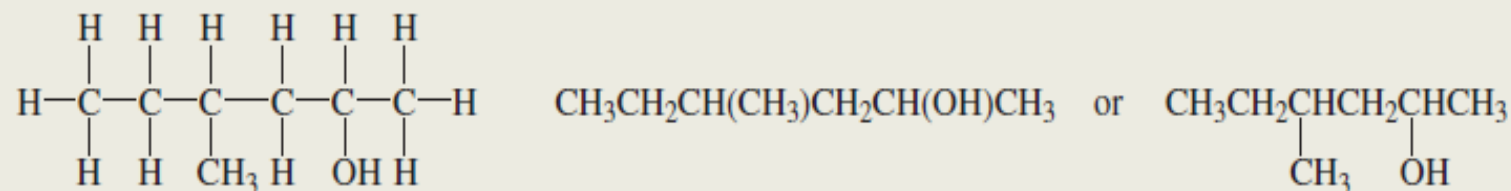
Atoms bonded to a carbon are shown to the right of the carbon. Atoms other than H can be shown hanging from the carbon.



Repeating CH_2 groups can be shown in parentheses.



Groups bonded to a carbon can be shown (in parentheses) to the right of the carbon, or hanging from the carbon.



Groups bonded to the far-right carbon are not put in parentheses.

