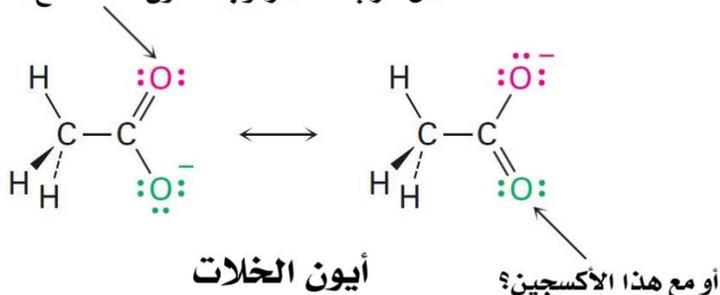


## الرنين Resonance

يمكن رسم الصيغة البنائية لمعظم المواد بشكل لا لبس فيه باستخدام بُنيات الرابطة الخطية لكيكولييه Kekule line-bond Structures ولكن في بعض الأحيان تنشأ مشكلة مثيرة إلى حد ما تحد من عملية رسم البنيات تلك. فلندرس أيون الخلات ( $C_2H_3O_2^-$ ) على سبيل المثال ، فعندما نقوم برسم بُنية الرابطة الخطية لأيون الخلات نحتاج إلى إظهار رابطة ثنائية متصلة بذرة اكسجين، بينما ذرة الأكسجين الأخرى تكون متصلة برابطة أحادية ، و لكن السؤال المطروح : أي من ذرتي الأكسجين يجب ان تربط برابطة ثنائية و أي منها تربط برابطة أحادية؟ فهل يجب مثلا أن نربط ذرة الأكسجين العلوية برابطة مزدوجة و ذرة الأكسجين السفلية برابطة أحادية؟ أم العكس هو الصحيح؟

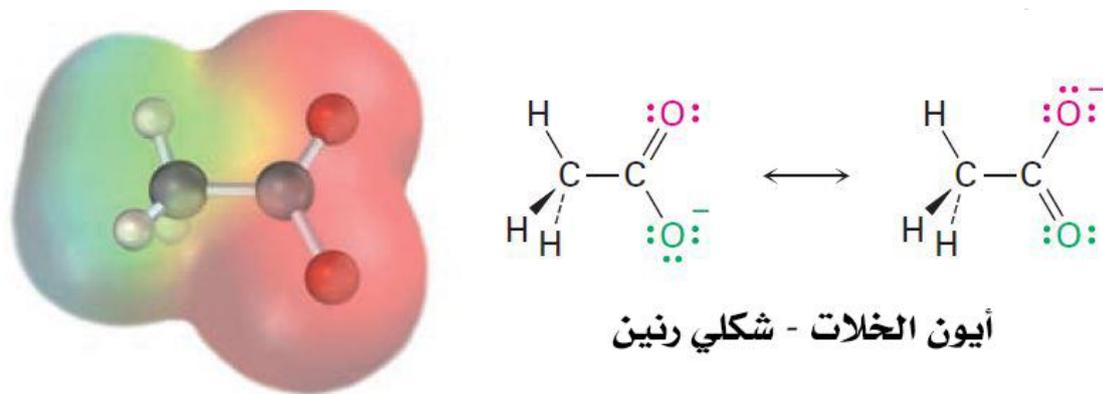
هل الرابطة المزدوجة تكون متصلة مع هذا الأكسجين؟



و على الرغم من أن ذرتي الأكسجين في بنية الرابطة الخطية تبدوان مختلفتان، ألا أن التجارب أثبتت أنهما متساويتان. فطول الرابطين (C-O) بين ذرة الأكسجين و ذرة الكربون تساوي 127 بيكومتر، و لكن إذا ما قمنا بقياس الرابطة الأحادية بين الأكسجين و الكربون (C-O) النموذجية فسنجد أنها تساوي 135 بيكومتر ، و طول الرابطة الثنائية بين ذرتي الأكسجين و الكربون (C=O) تساوي 120 بيكومتر ، أي أنه نلاحظ أن طول الرابطة بين الأكسجين و الكربون في أيون الخلات له قيمة تقع بين القيمتين القياسيتين المذكورتين أعلاه (الأحادية و الثنائية) و تساوي 127 بيكومتر ، و هذه يدل على أنه هذه الرابطة لها وضع خاص.

الرابطة بين ذرتي الأكسجين و الكربون في أيون الخلات	الرابطة النموذجية الثنائية بين C=O	الرابطة النموذجية الأحادية بين C-O	طول الرابطة (بيكومتر)
	120	135	127

بمعنى آخر ليس أي من بنيتي أيون الخلات صحيحة بحد ذاتها . فالبنية الصحيحة هي تقع بين البنيتين المبيتين في الشكل أدناه ، وهذا ما تثبته خريطة الجهد الكهروستاتيكي لأيون الخلات حيث أن كلا ذرتي الاكسجين تتشاركان الشحنة السالبة و لهما نفس الكثافة الإلكترونية.

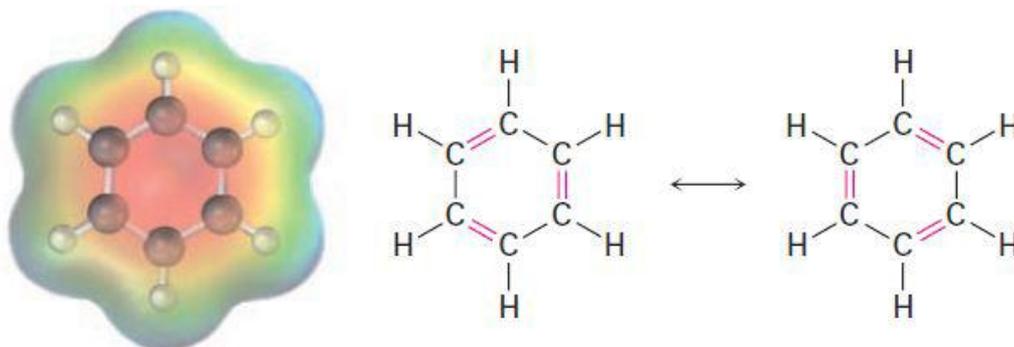


فبنيتي الرابطة الخطية لأيون الخلات كلا على حدة تسمى أشكال الرنين و يمكن التعبير عن الترابط بين البنيتين (التركيبين) من خلال رسم سهم مزدوج الرأس يوضه بينهما (أنظر إلى الشكل أعلاه) . فالفرق الوحيد بين شكلي الرنين هو موضع إلكترونات  $\pi$  وإلكترونات التكافؤ اللرابطة . فالذرات بحد ذاتها تقع وبالضبط في نفس المكان في كلا شكلي الرنين والروابط بين الذرات واحدة والأشكال الثلاثية الأبعاد لشكلي الرنين واحد.

كما أن الطريقة المعقولة للتعامل مع شكل الرنين لأيون الخلات هو أن كلا الشكلين وجهين لعملة واحدة، أي أنه لا يعقل لأيون الخلات أن يكون في شكل رنيني و وقت ما وفي وقت آخر في شكل رنيني آخر، و لكن بدلا من ذلك يمكننا القول أن أيون الخلات له بنية واحدة لا تتغير و التي يمكن أن نطلق عليها اسم الرنين المهجن و هذا الشكل هو هجين يجمع كلا شكلي الرنين و صفاتها. وتكمن المشكلة الوحيدة لأيون الخلات هو عدم قدرتنا على رسم بنية الرابطة الخطية لأيون بطريقة صحيحة لأنها ببساطة لا تنجح طريقة الرسم تلك مع الرنين المهجن. فالمشكلة إذاً هي كيفية رسم البنية على الورق وليس على الواقع.

والرنين مفهوم مفيد جدا وسوف نلجأ إليه مرات عدة خلال سياق هذا الكتاب. فسوف نلاحظ لاحقاً في الفصل الخامس عشر على سبيل المثال أن روابط الكربون السادسة في المركبات العطرية كالبنزين على سبيل المثال هي متساوية وأنه أفضل بنية يمكن كتابتها للبنزين هي هجين بين شكلي الرنين الخاصة بالبنزين، وعلى الرغم من أن كلا بنيتي البنزين (شكلي الرنين) تظهران تبادل بين الرابطة الثنائية

والرابطة الأحادية، ألا أن ليس أي منها هو البنية الصحيحة للبنزين. فالبنية الصحيحة للبنزين هي هجين بين البنيتين وجميع روابط الكربون-الكربون الستة متساوية. وهذه التوزيع المتساو للإلكترونات حول النواة تظهره خارطة الجهد الكهروستاتيكي كما هو مبين أدناه.



البنزين (شكلي رنين)

## قواعد لأشكال الرنين Rules for resonance forms

عندما نتعامل أول مرة مع أشكال الرنين، فمن الأنسب أن نضع أسسا توجيهية تشرح كيفية رسم و توضيح أشكال الرنين. وفيما يلي القواعد التي تعتبر مفيدة لذلك.

### القاعدة الأولى:

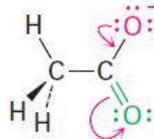
إن أشكال الرنين الفردية وهمية وليست حقيقية. فالبنية الحقيقية هي تركيب خليط لتلك الأشكال أو رنين مهجن من أشكال مختلفة. فلأيون الخلات أو البنزين بنيات أو تراكيب لا تتغير و لا تنتقل بين أشكال الرنين الخاصة بها. فالفرق الوحيد بين هذه الأشكال وغيرها هو في الطريقة التي يجب أن يتم تمثيلها عند رسمها على الورق.

### القاعدة الثانية:

تختلف أشكال الرنين فقط في موضع إلكترونات باي  $\pi$  والإلكترونات اللارابطة. فلا يتغير موضع أي ذرة أو تهجين أي ذرة من شكل هجيني لآخر. ففي أيون الخلات تجد أن التهجين الحاصل لذرة الكربون هو من نوع  $sp^2$  فهو يبقى ثابتا وكما هو في شكل الرنين، كما أن موضع ذرتي

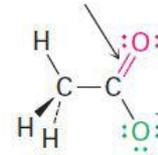
الأكسجين تبقى كما هي في موضعها دون تغيير في شكلي الرنين أيضا. فالذي يتغير فقط هو موضع إلكترونات باي  $\pi$  في الرابطة  $C=O$  وموضع زوج الإلكترونات الحرة على ذرة الأكسجين من شكل رنين لآخر. ويمكن توضيح انتقال الإلكترونات من شكل رنين إلى آخر باستخدام أسهم منحنية. و دائما ما يشير السهم المنحني إلى انتقال للإلكترونات وليس انتقال للذرات. فالسهم يظهر أن زوج الإلكترونات انتقل من الذرة أو الرابطة من ذيل السهم إلى الذرة أو الرابطة المشار إليها برأس السهم.

يشير السهم الأحمر المنحني أن زوج إلكترونات وحيد انتقل من أعلى ذرة الأكسجين ليصبح جزءا من الرابطة  $C=O$



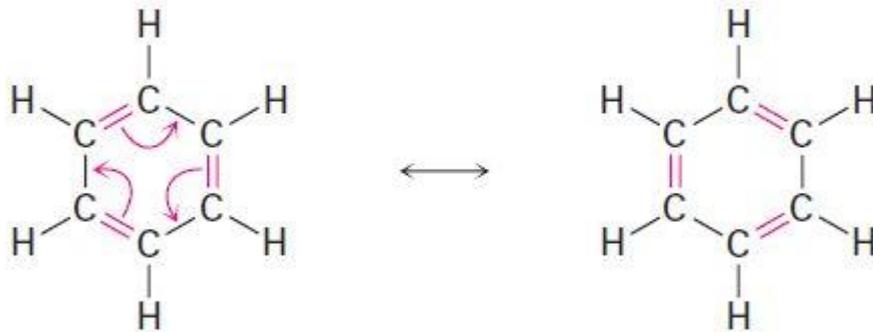
في نفس الوقت ينتقل إلكترونين من الرابطة  $C=O$  إلى أسفل ذرة الأكسجين لتصبح زوج إلكترونات لا رابطة.

شكل الرنين الجديد يمتلك رابطة ثنائية هنا.



و له زوج إلكترونات لا رابطة هنا أيضا.

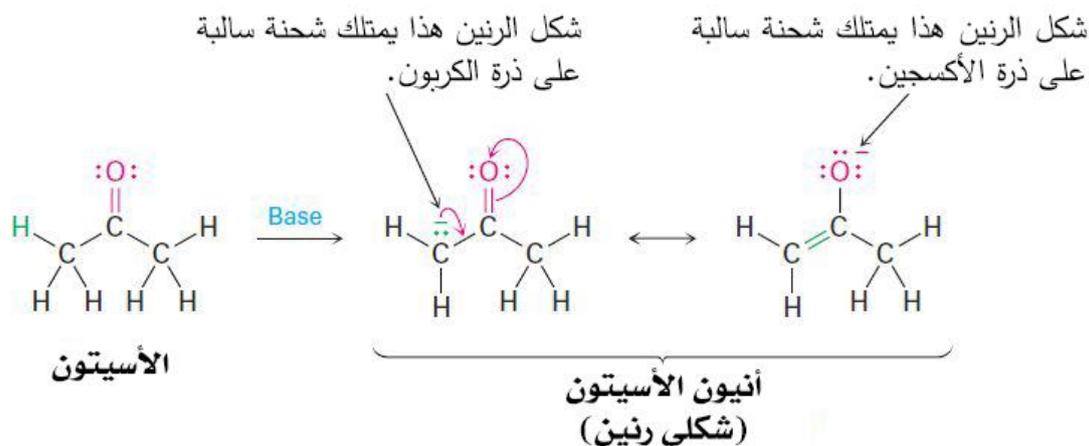
و الحال هو مماثل كما في أيون الخلات ، حيث تنتقل إلكترونات باي  $\pi$  في الرابطة الثنائية كما هو موضح بالأسهم المنحنية و لكن تبقى ذرات الكربون و الهيدروجين في مكانها دون تغيير .



### القاعدة الثالثة:

إن أشكال الرنين المختلفة ليس شرطاً أن تكون متشابهة . فعلى سبيل المثال و كما سنرى في الفصل 22 ، أن مركب مثل الاسيتون و الذي يحتوي على رابطة  $C=O$  يمكن أن يتم تحويله إلى الأنيون (أيون سالب) الخاص به من خلال تفاعله مع قاعدة قوية، و هنا نلاحظ أن الأنيون الناتج له شكلي رنين . فأحد الشكلين يحتوي على رابطة ثنائية بين الكربون و الاكسجين ( $C=O$ ) و هناك شحنة سالبة على ذرة

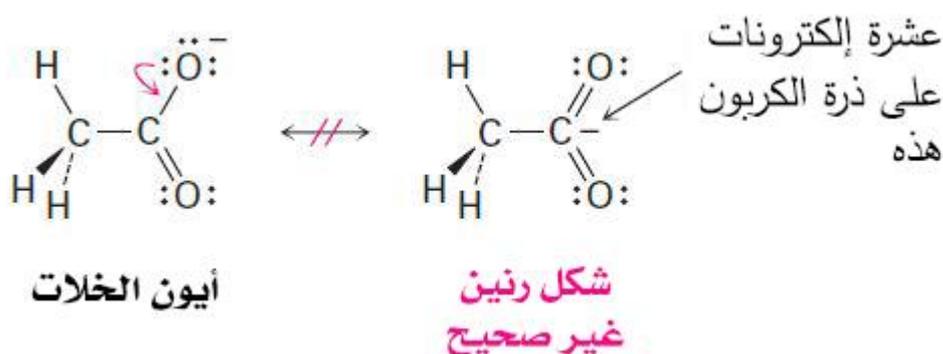
الكربون، بينما الشكل الثاني يحتوي على رابطة ثنائية بين ذرة كربون و ذرة كربون أخرى (C=C) و هناك شحنة سالبة على ذرة الأكسجين. وعلى الرغم من أن كلا شكلي الرنين ليسا متشابهين، إلا أنهما يتشاركان في تشكيل الرنين المهجن.



فعندما يكون شكلي الرنين غير متشابهين، فإن البنية الفعلية للرنين المهجن تشبه الشكل الأكثر ثباتاً من الشكل الأقل ثباتاً. وبالتالي، قد نتوقع أن يكون البنية الحقيقية لأنيون الأسيتون أشبه بالشكل الذي يكطون فيه الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين بدلاً من الكربون.

### القاعدة الرابعة:

إن أشكال الرنين يجب أن تتبع قواعد التكافؤ العادية. يشبه شكل الرنين أي بنية أخرى: فلا تزال قاعدة الثمانية تنطبق على ذرات المجموعة الرئيسية الدورة الثانية. فمثلاً، أحد البنيات التالية لأيون الخلات ليست شكل رنيني صالح لأن ذرة الكربون بها خمس روابط وعشرة إلكترونات التكافؤ:

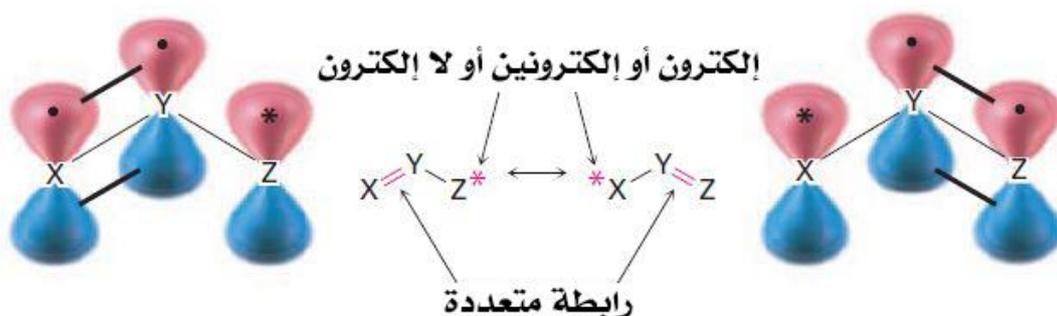


## القاعدة الخامسة:

إن شكل الرنين المهجن أكثر استقرارا من أي شكل رنين مفرد. و بمعنى آخر، داما ما يقود الرنين إلى الاستقرارية، و بصورة عامة يمكننا القول كلما كان للمركب أشكال رنين أكثر كان المركب مستقرا أكثر بسبب انتشار الإلكترونات على مساحة أكبر من الجزيء و بالتالي أصبحت أكثر قربا من النواة.

## رسم أشكال الرنين Drawing Resonance Forms

فلنلق نظرة على أشكال الرنين الخاصة بأيون الخلات وأنيون الأسيتون في مبينة في الفقرات السابقة، و هنا نلاحظ أن النمط الظاهر في كلاهما مشترك، و هذا يقودنا إلى استنباط تقنية جدا مفيدة تساعدنا على رسم أشكال الرنين. فبصورة عامة أي مجموعة من الذرات مكونة من ثلاث ذرات مرتبطة ضمن (أو من خلال) فلك p على كل ذرة، لها شكلي رنين:

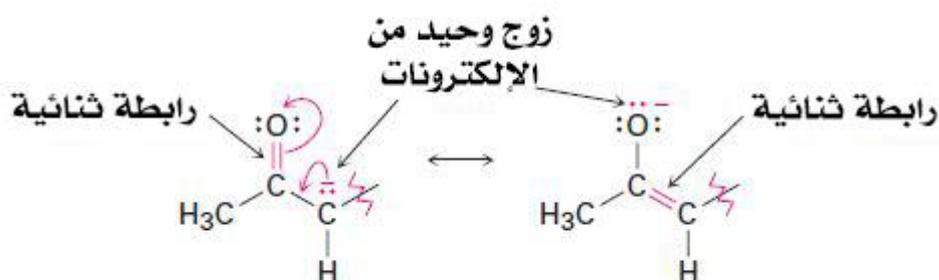


فالذرات X و Y و Z ، في التركيب العام ممكن أن تكون C أو N أو O أو P أو S أو أي ذرة أخرى و قد تعني العلامة النجمية (\*) أن الفلك p على الذرة Z شاغر وأنه يحتوي على إلكترون وحيد أو يحتوي على زوج إلكترون مفرد. ويختلف شكلي الرنين ببساطة عن بعضها البعض عن طريق تبادل في موضع الرابطة المتعددة والنجمة من أحد طرفي الذرات الثلاث في المجموعة إلى ذرة أخرى. و من خلال تعلم فهم مجموعات الذرات الثلاث ضمن البنيات أو التراكيب الكبيرة، يمكن ببساطة تشكيل العديد من أشكال الرنين. أنظر مثلا إلى الأنيون الذي تشكل عند إزالة أيون  $H^+$  من 2،4-بنتانديون عند تفاعله مع قاعدة، فكم عدد أشكال الرنين التي يمكن الحصول عليها؟



٤،٢- بنتانديون

لأنيون 4،2-بنتانديون زوج إلكترونات وحيد و الشحنة السالبة على ذرة الكربون المركزية و التي على يسارها رابطة ثنائية C=O . فمجموعة O=C-C<sup>-</sup> تعتبر نموذجية لرسم شكلي رنين .



و كما هو الحال وجود رابطة C=O على يسار زوج الإلكترونات الوحيد (المفرد) ، فإن هناك رابطة C=O أخرى على يسار زوج الإلكترونات الوحيد أيضاً. لذلك نستطيع أن نرسم ثلاثة أشكال رنين لأنيون 4،2-بنتانديون .

