



جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

المرحلة الثالثة

الكيمياء العضوية

الفصل الرابع

ايون الكاربانيون

CARBANION ION

الاستاذ الدكتور

فوزي حميد جمعة

Email:fawzi.99883@tu.edu.iq

أيون الكربانيون Carbanion ion

يتكون ايون الكربون السالب من خلال الكسر (الانقسام) غير المتجانس للرابطة التساهمية في المركبات العضوية بشكل عام .

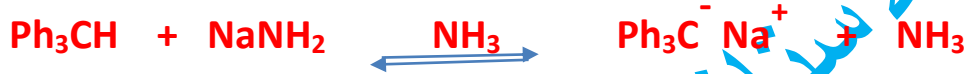
طرائق تحضير ايون الكربانيون Carbanion ion synthesis methods

هنالك طريقتان لتكوين ايون الكربانيون هما:

1- مغادرة المجموعة المرتبطة بالكربون بدون الكترولوناتها ويتم ذلك من خلال:

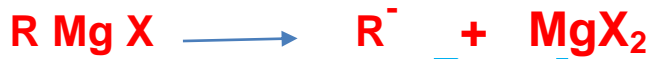
1- استخدام قواعد قوية نسبياً.

عند تفاعل ثلاثي فنيل ميثان مع اميد الصوديوم او البوتاسيوم يتكون ايون الكربانيون وكما يلي:



2- انشطار الاصرة بين الفلز والالكيل وكما موضح ادناه:

يودي انشطار الاصرة بين الفلز ومجموعة الالكيل الى تكوين الكربانيون وخير مثال على ذلك هو كاشف كرينيارد وكما يلي:



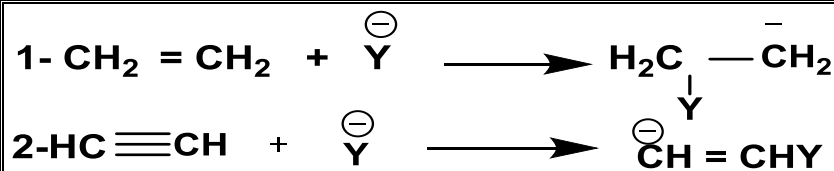
3- مغادرة مجموعة اخرى مثل ثنائي اوكسيد الكربون.

ان مغادرة بعض المجاميع من المركبات العضوية مثلاً ثنائي اوكسيد الكربون يعطي ايون الكربانيون.



ب- اضافة ايون سالب الى الاصرة المزدوجة او الثلاثية بين ذرات الكربون.

ان اضافة ايون سالب الى الاصرة المزدوجة او الثلاثية يودي الى تكوين الكربانيون وكما موضح في التفاعلات الآتية:

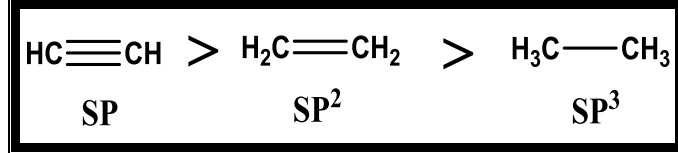


استقرارية أيون الكربانيون Carbanion ion stability

هناك عدد من الصفات التركيبية في **R-H** التي تعزز من سهولة إزالة **H⁺** بواسطة القواعد من خلال جعله أكثر حامضية ، كما وأن هناك عدد من الصفات التي تعمل على استقرار الأيون السالب **R⁻** الناتج وهي كما يلي :

1- زيادة الصفة **S** على ذرة كربون الكربانيون :

إن هذا التأثير يلاحظ من خلال زيادة حامضية ذرات الهيدروجين وحسب التسلسل الآتي:

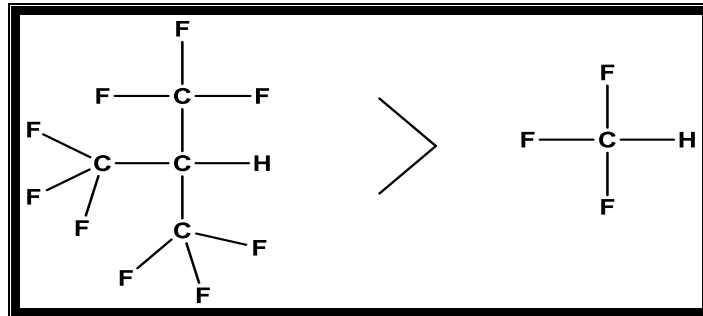


إن الأوربيتال **S** هو الأقرب الى النواة من الأوربيتالات المقابلة **P** وفي مستوى طاقة أقل لذلك فإن المزدوج الإلكتروني في الأوربيتال **SP** يكون منجذباً بصورة أقوى وأقرب نحو ذرة الكربون مقارنة بالمزدوج الإلكتروني في أي من الأوربيتال **SP²** أو **SP³** وهذا يعمل على جعل ذرة الهيدروجين أسهل للفقدان وبدون مزدوجها الإلكتروني (أكثر حامضية) وزيادة استقرار أيون الكربون السالب وكما يلي :

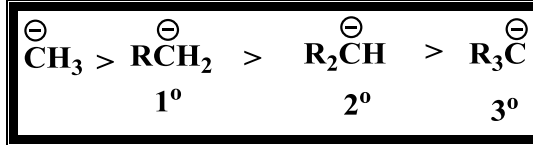


2- تأثيرات الحث الإلكتروني الساحب :

وجد أن قيمة $\text{pKa} = 28$ للمركب ثلاثي فلورو ميثان **CHF₃** بينما للمركب **CH(CF₃)₃** $\text{pKa} = 11$ وللميثان **CH₄** $\text{pKa} = 43$ وسبب هذا الاختلاف يعود الى الحث الإلكتروني الساحب والقوي جداً لذرات الفلور التي تؤدي الى جعل ذرات الهيدروجين أكثر حامضية وزيادة استقرار أيون الكربون السالب **C⁻(CF₃)₃** ، **CF₃⁻** عبر السحب الإلكتروني ، أن تأثير السحب الإلكتروني في **CH(CF₃)₃** أكثر بسبب إسهام تسع ذرات **F** مقارنة بثلاث ذرات في **CHF₃** .



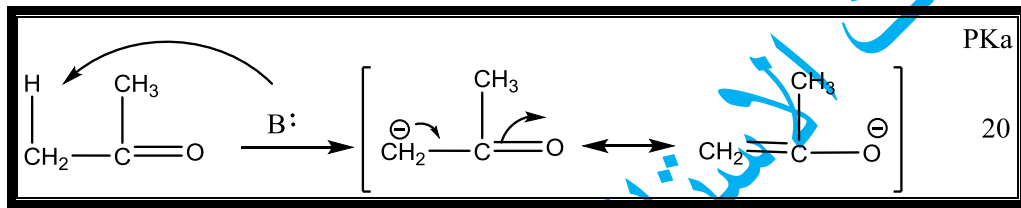
أما تسلسل استقرارية الكربانيون لمجاميع الألكيل تنازليا فتكون كما يلي : **لماذا؟**



ان مجاميع الألكيل المعوضة تعمل على تقليل استقرارية الكربانيون لأنها مجاميع دافعة للإلكترونات .

3- الاقتران او التعاقب مع اصرة مزدوجة او ثلاثية :

ان الاقتران او التعاقب مع اصرة مزدوجة او ثلاثية يؤدي هذا التأثير الى استقرار ايون الكربانيون ويعتبر من أكثر عوامل الاستقرار شيوعاً و كما موضح في أدناه:

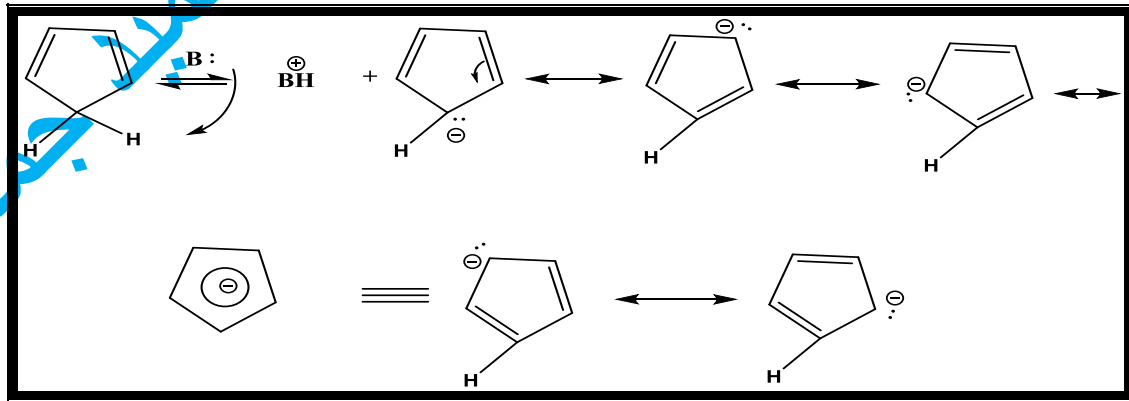


من خلال ملاحظة قيم **pKa** يكون تسلسل حامضية المركبات أعلاه تنازليا :



4- عبر الأرومة :

أن تأثير الأرومة يلاحظ في مركب السايكلوبنتادايين **Cyclopentadiene** الذي له قيمة **pKa = 14.5** مقارنة بالقيمة **pKa = 37** لأيون السايكلوبنتاداينيل **Cyclopentadienyl anion** السالب الذي يخضع الى قاعدة هوكل **(4n+2)** حيث **n** عدد صحيح بمعنى له صفات استقرار شبه أروماتية ويكون مستقر عبر الظاهرة الأروماتية وكما مبين أدناه :



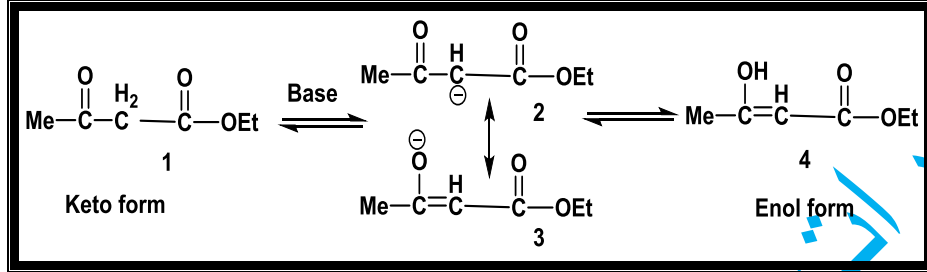
Tautomerism & Mesmerism التوتومرية والميزومرية

Tautomerism التوتومرية

تعني تحول الشكل الاينولي الى الشكل الكيتوني عبر انتقال ذرة من مكان لآخر مع تغير الاصرة من المزدوجة الى الاصرة الاحادية او بالعكس شكل 1,4.

الميزومرية Mesmerism

تعني انتقال شحنة موجبة او سالبة من ذرة لآخرى مع تغير الاصرة الثنائية الى احادية او بالعكس شكل 2,3 وكما موضح في الترايب الاتية:



تفاعلات أيونات الكربانيون Carbanion ion reactions

تدخل ايونات الكربون السالبة التفاعلات الرئيسية الآتية :

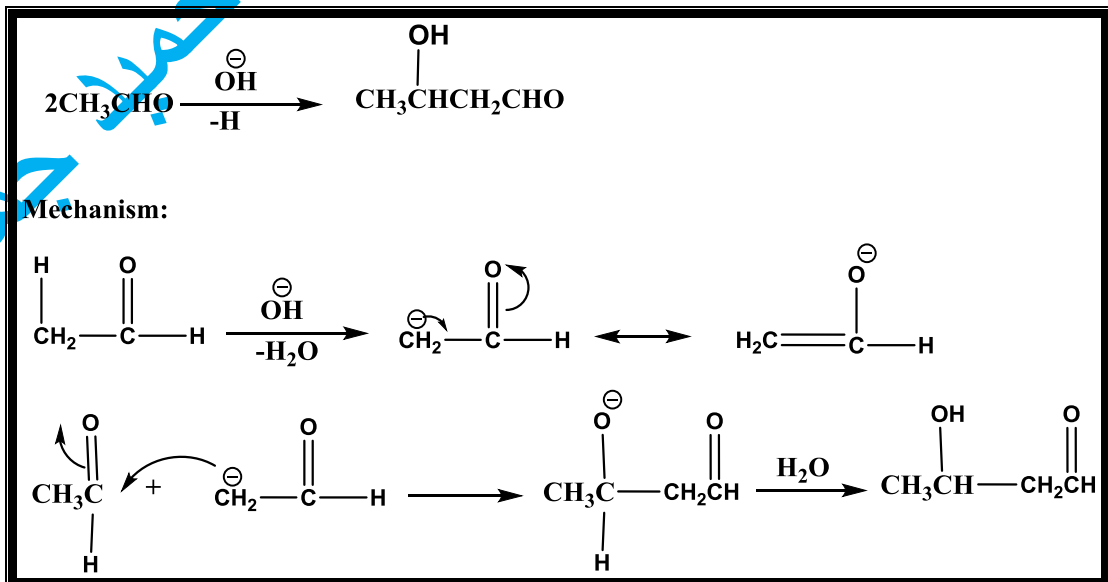
- ا- الإضافة Addition
- ب- التعويض النيوكليوفيلي SN
- ج- إعادة الترتب Rearrangement
- د - الحذف Elimination

ا- تفاعلات الإضافة Addition reactions

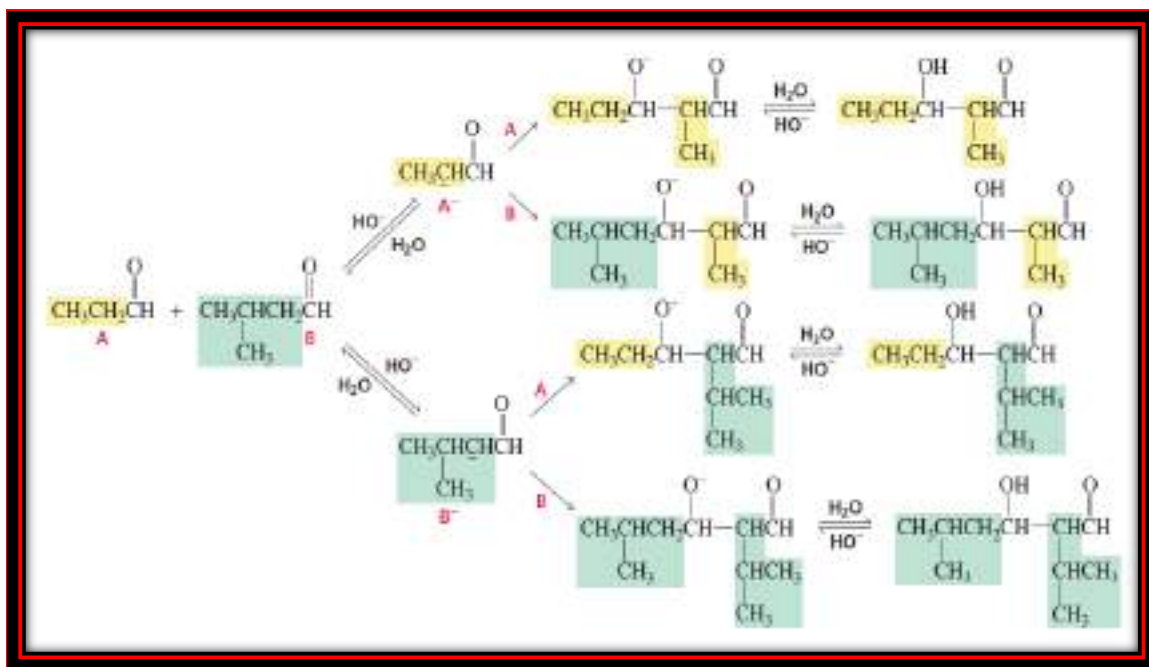
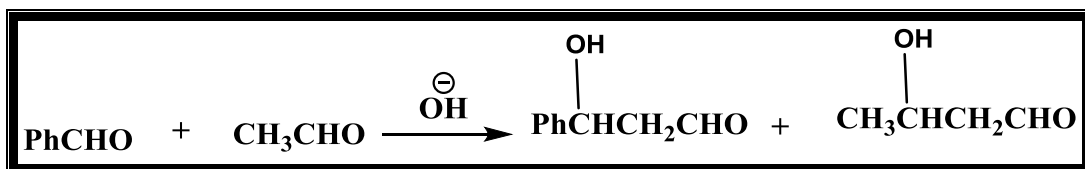
ان تفاعلات الإضافة تتضمن إضافة أيون الكربون السالب الى مجموعة الكربونيل C=O وهناك عدة تفاعلات من هذا النوع أهمها ما يلي :

1- تفاعل ألدول Aldol reaction

في هذا التفاعل يضاف أيون الكربون السالب المتكون بفعل القاعدة (OH⁻) على ذرة ألفا- هيدروجين H-α الى ذرة كربون كربونيل أخرى حيث يتكون مركب β- هيدروكسي كربونيل β-Hydroxyl carbonyl.

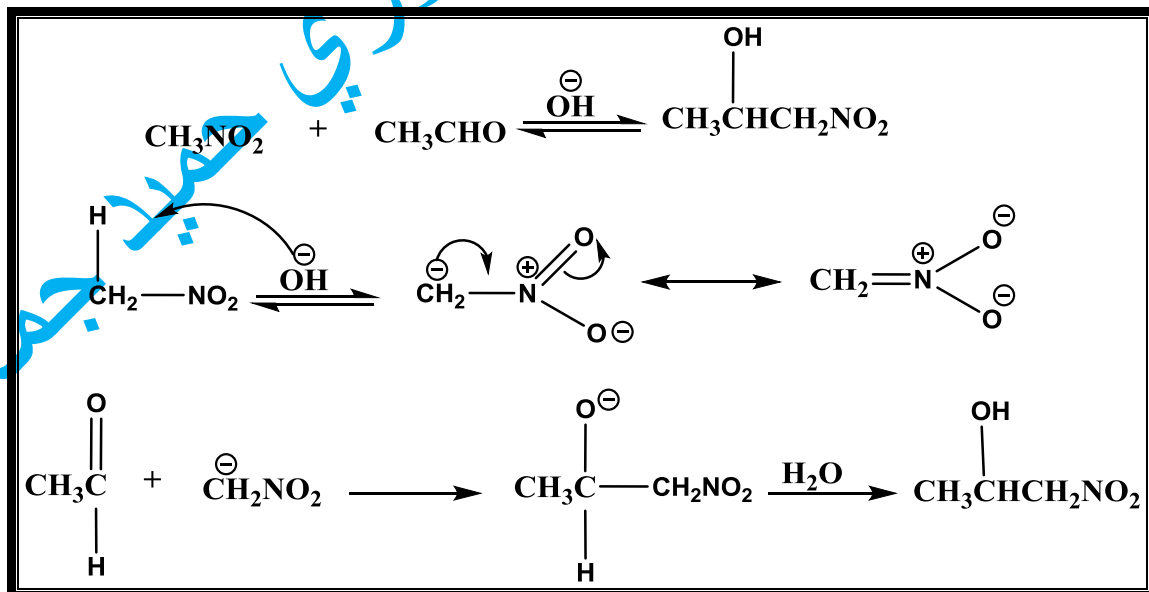


الفصل الرابع
 الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة
 ايون الكربانيون
 ان تكاتف الدول المتقاطع **Crossed aldol** يشمل تفاعل نوعين مختلفين من
 الالديهيد يعطي مزيج من أكثر من ناتج واحد.



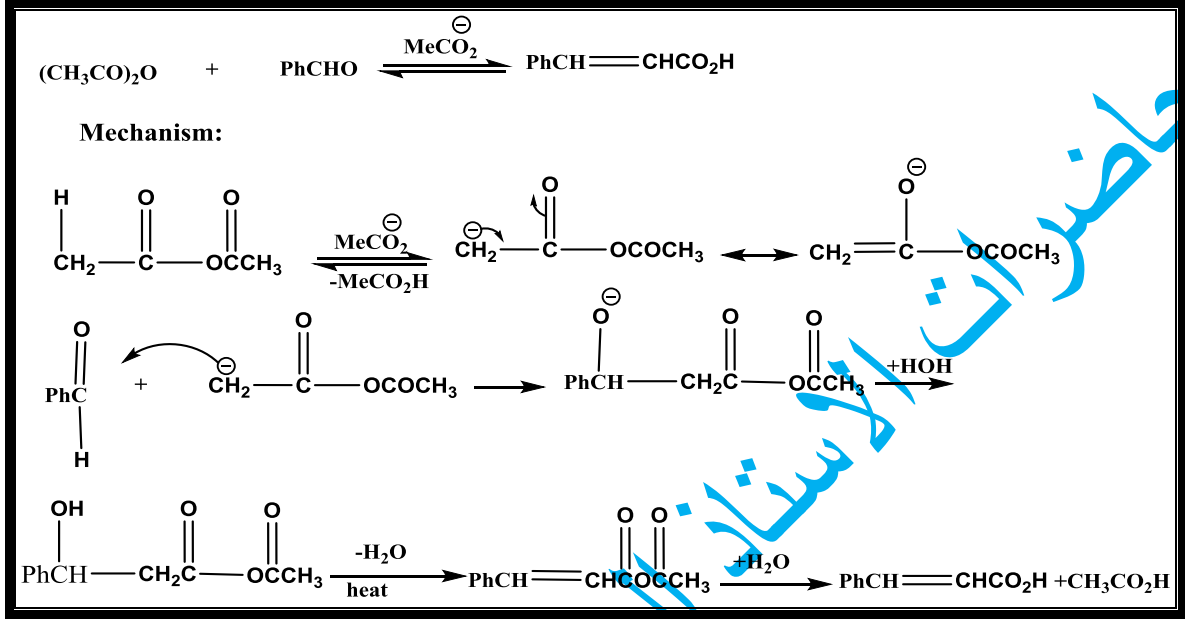
2- نايترو الكانات Nitro alkanes

يتضمن إضافة أيونات الكربانيون المشتقة من مركبات نايترو اليقاتية مثل نايترو ميثان
 الى الالديهيدات والكيونونات يعطي مركبات كحولات النايترو المقابلة.



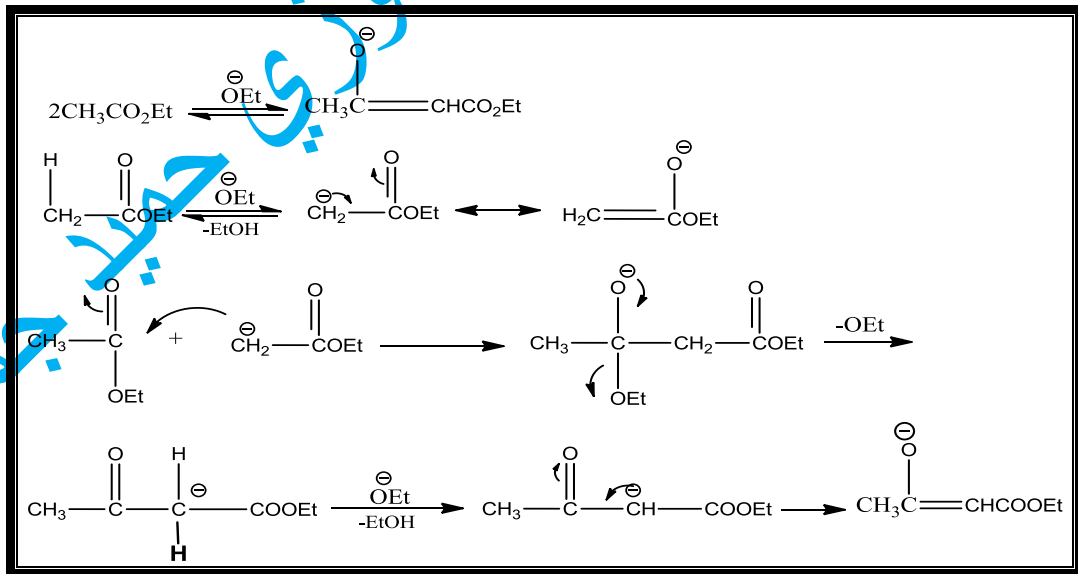
3- تفاعل بيركن Perkin reaction

يتكون الكربانيون في هذا التفاعل بإزالة ذرة ألفا -هيدروجين من جزيئة انهريد الحامض **Acid anhydride** بواسطة قاعدة والقاعدة المستخدمة هي الأيون السالب للحامض المقابل لانهدريد. يضاف الكربانيون الى ذرة كاربون كاربونيل الدهايد اروماتي والنتاج هو حامض الفا ، بيتا غير المشبع مثل تحضير حامض 3- فييل بروبينوك **3-Phenylpropenoic acid**.



4- تكاثف استر كلايسن Claisen condensation

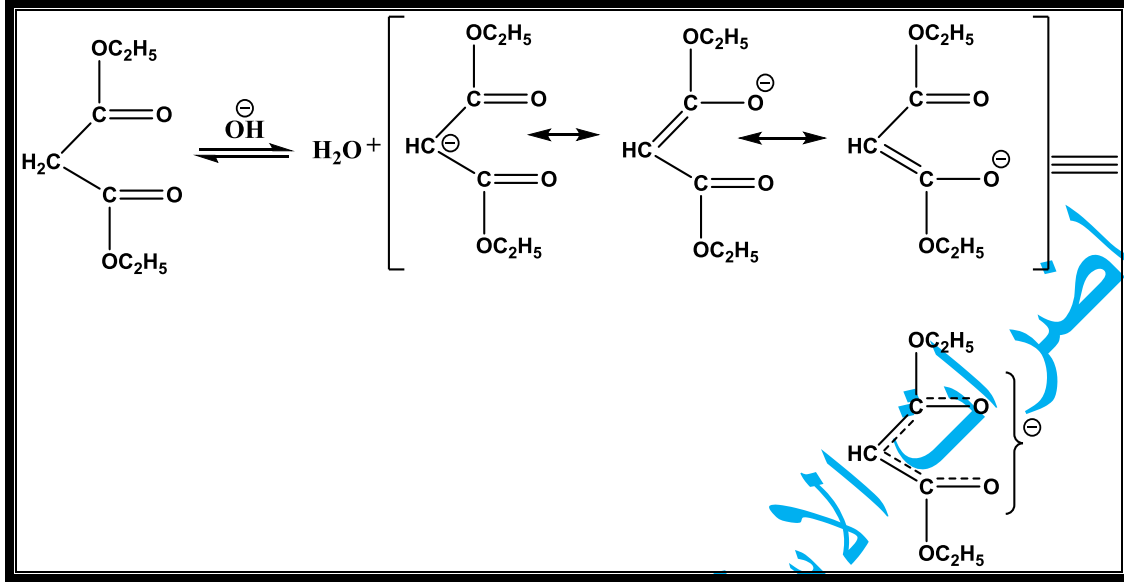
يتضمن تكاثف استر كلايسن اضافة الكربانيون المشتق من استر يحتوي على ألفا-هيدروجين بفعل القاعدة الى ذرة كاربون كاربونيل جزيئة استر اخرى ليتكون بيتا - كيتو استر β - keto ester



ملاحظة: قارن بين تفاعل الدول وتفاعل استر كلايسن.

استقرارية ايون ثنائي مالونيت الاستر **Stability of diethyl-malonite ester ion**

ان مالونات الستر مستقرة جداً من خلال حالة الرنين التي يمكن ملاحظتها في الاشكال الرنينية الناتجة من خلال حذف ذرة هيدروجين من مجموعة المثلين الحامضية لوقوعها بين مجموعتي الكربونيل الساحبة للإلكترونات :

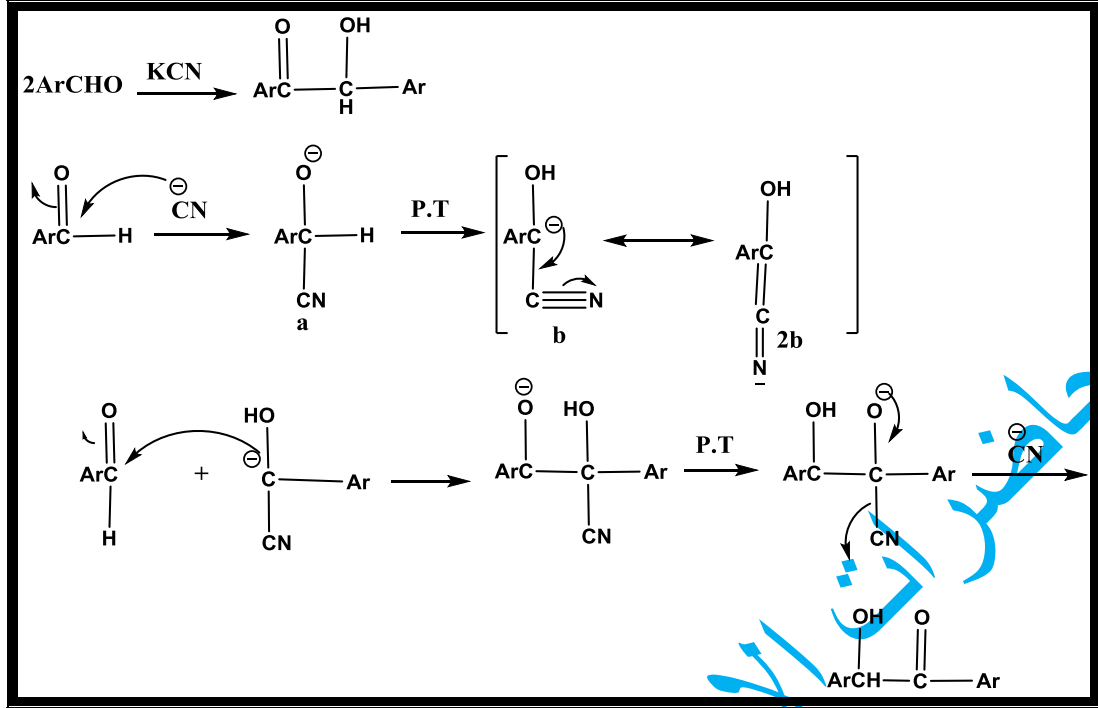


5- تكاثف البنزوين Benzoin condensation

يتضمن تكاثف البنزوين تفاعل الديهايدات أروماتية $ArCHO$ بوجود CN^- حيث يهاجم CN^- على ذرة كربون الكربونيل ليتكون أيون الكربون السالب كمركب وسطي والذي يضاف الى ذرة كربون كربونيل جزيئة أخرى من $ArCHO$ ليتكون 2- هيدروكسي كيتون 2- Hydroxyl ketone

س :- ما هو سبب استخدام ايون السيانيد CN^- في هذا التفاعل ؟

- 1- بسبب كونه نيوكلوفيل جيد.
 - 2- مجموعة مغادرة جيدة .
 - 3- قدرته على سحب الإلكترونات التي ستزيد من حامضية (H) في (a) وتسرع في تكوين أيون الكربانيون (b) الذي بوسع مجموعة CN ان تجعله مستقرا من خلال اللاموضعية للشحنة السالبة (b) (2b).
- ان تكاثف البنزوين يسلك الميكانيكية الآتية:

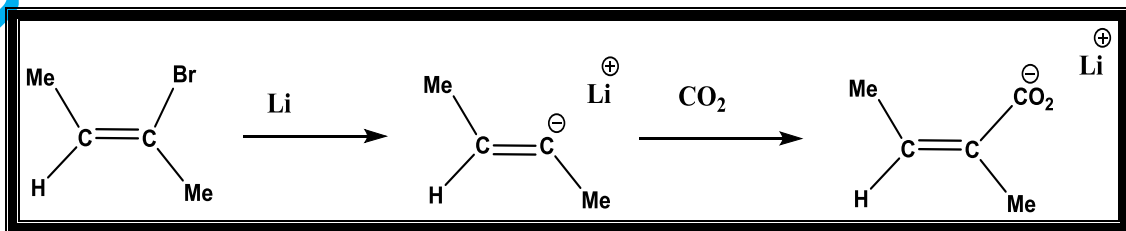


6- الكربنة Carbonation

هي اضافة أيون الكربانيون الى الالكتروفيل الضعيف جداً ثنائي اوكسيد الكربون CO_2 ليعطي أيون الكربوكسيلات السالب المقابل - كربنة وكما يلي :

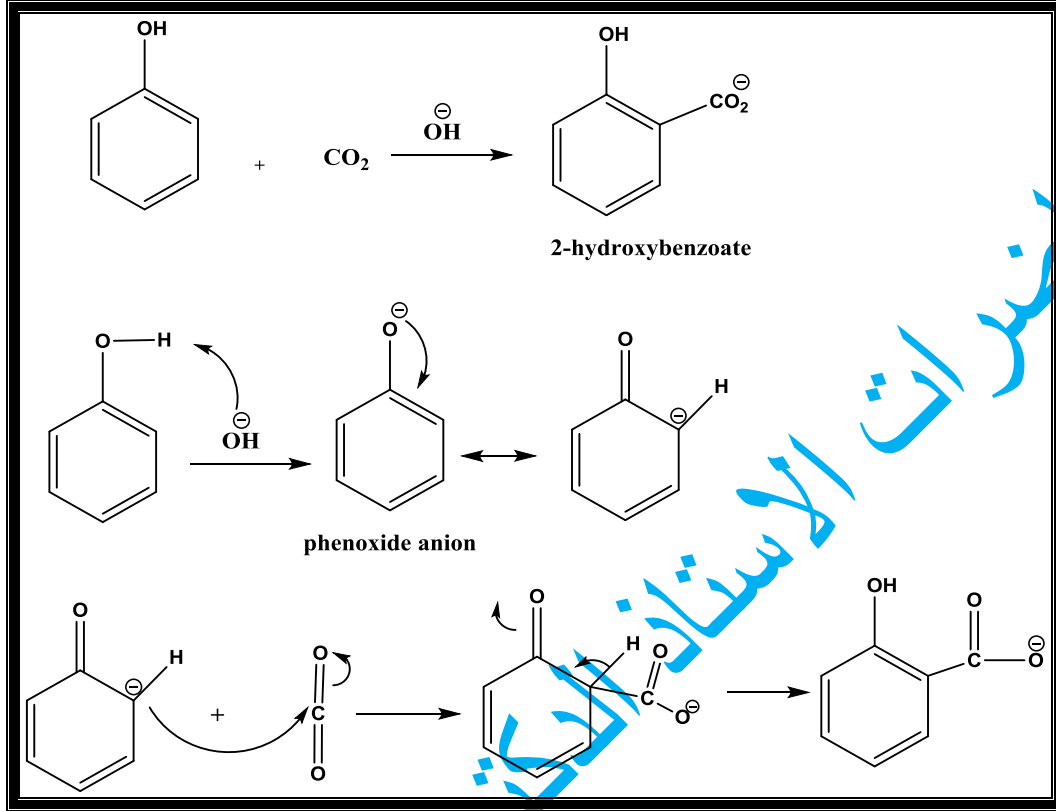


ويحصل هذا التفاعل مع الكيلات أو أريلات أو أستيليدات المعادن الأكثر كهروموجبية من المغنيسيوم وتضم ايضا كواشف كرينيارد ويجري التفاعل غالبا بإضافة محلول المركب العضوي المعدني مثل $R^- M^+$ في مذيب خامل الى كمية كبيرة من مسحوق ثنائي اوكسيد الكربون CO_2 الصلب وهو طريقة مهمة خصوصا في تحضير الحوامض الأستيلينية . لقد استخدم تفاعل الكربنة بصورة واسعة لدراسة ايونات الكربون السالبة (الكربانيونات) من خلال تحسس تكوينها بعد تحويلها الى نواتج مستقرة فقد لوحظ بقاء التوزيع الفراغي للنواتج في كربانيون الألكينيل عند تفاعل المركب (1) مع فلز الليثيوم .



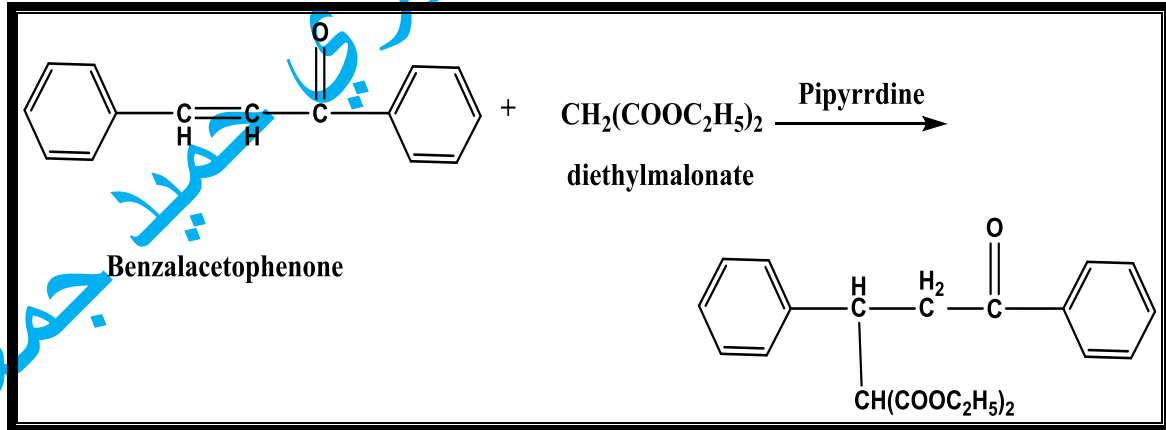
7- تفاعل كولب - شمت - Coleb-Schmidt reaction-

هو تفاعل الفينول مع ثنائي أكسيد الكربون في محيط قاعدي (HO^-) ، حيث ان أريل كربانيون اللاموضعي يتحد مع ثنائي اوكسيد الكربون ليعطي هو أورثو هيدروكسي بنزوات الصوديوم وكما موضح في الميكانيكية الاتية:



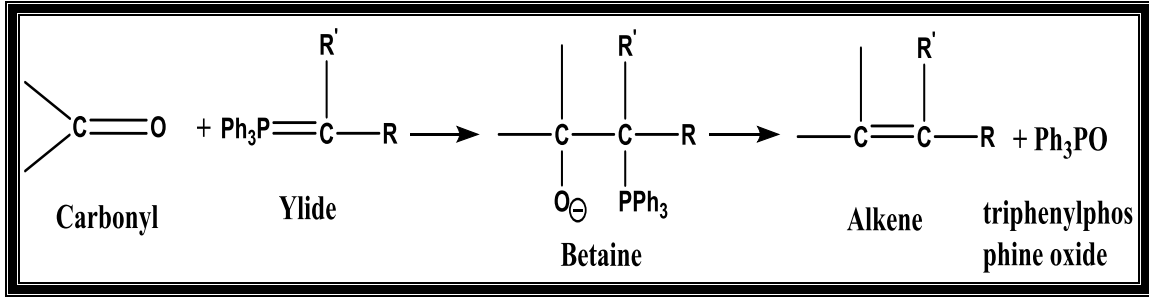
8- إضافة مايكل Michael addition

هو تفاعل إضافة نيوكليوفيلية للكربانيون الى مركبات كاربونيل غير مشبعة من نوع α,β -unsaturated وكما موضح ادناه:

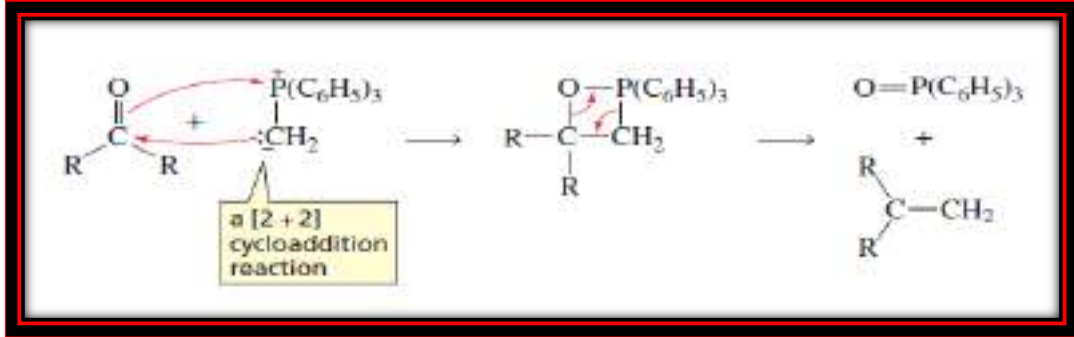


9- تفاعل فتك Wittig reaction

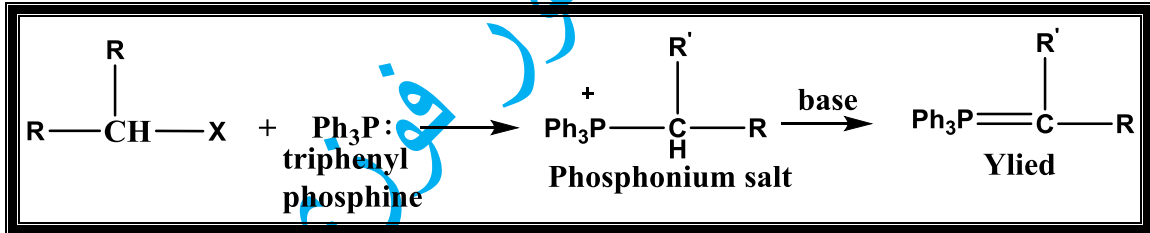
تمكن العالم الألماني George Wittig في عام (1954) من تحضير الألكينات من مركبات الكربونيل وذلك باستبدال أوكسجين الكربونيل الى المجموعة (=CRR). يتضمن التفاعل الهجوم النيوكليوفيلي على كربون الكربونيل بواسطة يلبيدات الفسفور لتكوين البيتاين Betaine والذي يعاني من تفاعل حذف لتكوين الناتج :



يسلك تفاعل فتك الميكانيكية الحلقية الآتية:

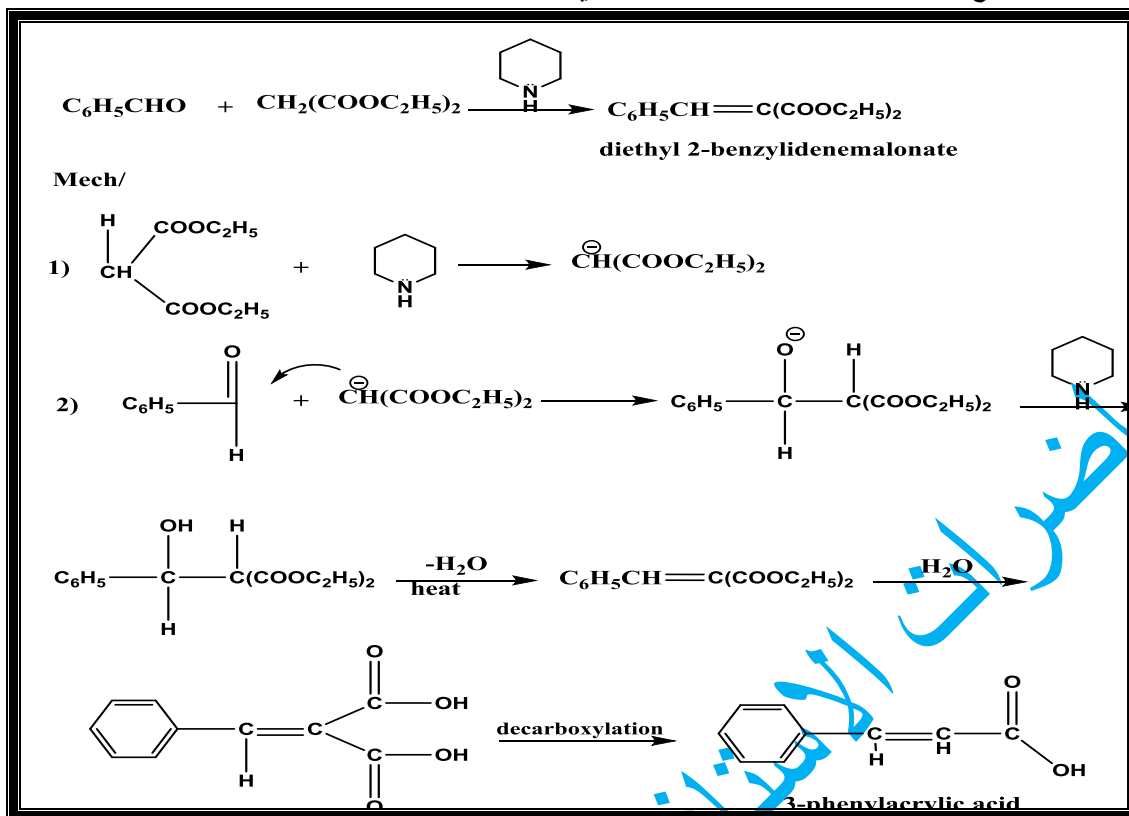


حيث تظهر شحنة سالبة على الكربون ويسلك نيوكلوفيل يهاجم كربون الكاربونيل (إضافة نيوكلوفيلية). ويتم تحضير اليلد Ylide بخطوتين الأولى هي الإضافة النيوكلوفيلية على هاليد الألكيل ثم استخلاص بروتون بواسطة القاعدة الخطوة الثانية وكما يلي:



10- تفاعل نوفيناجيل Knoevenagel reaction

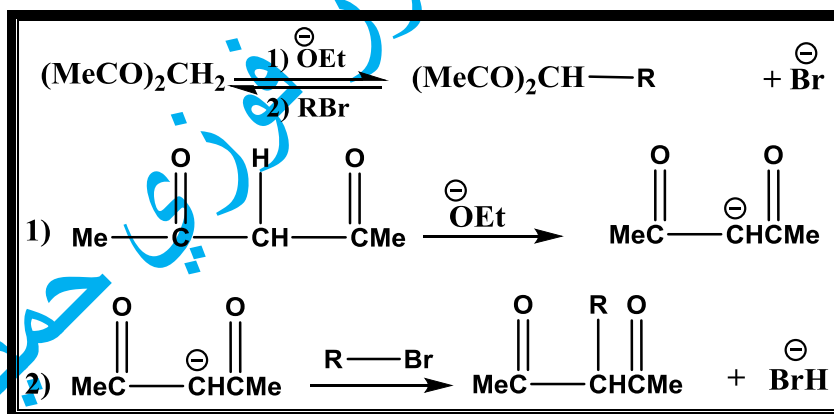
يتفاعل الاستر المالونك Malonic ester مع البنزالديهيد بوجود البايبردين piperidine (أمين ثانوي) ليعطي ناتج صيغته الجزيئية ثنائي إيثيل 2-بنزليدين المالونيت Diethyl 2-benzylidenemalonate.



ب- تفاعلات التعويض Substitution reactions

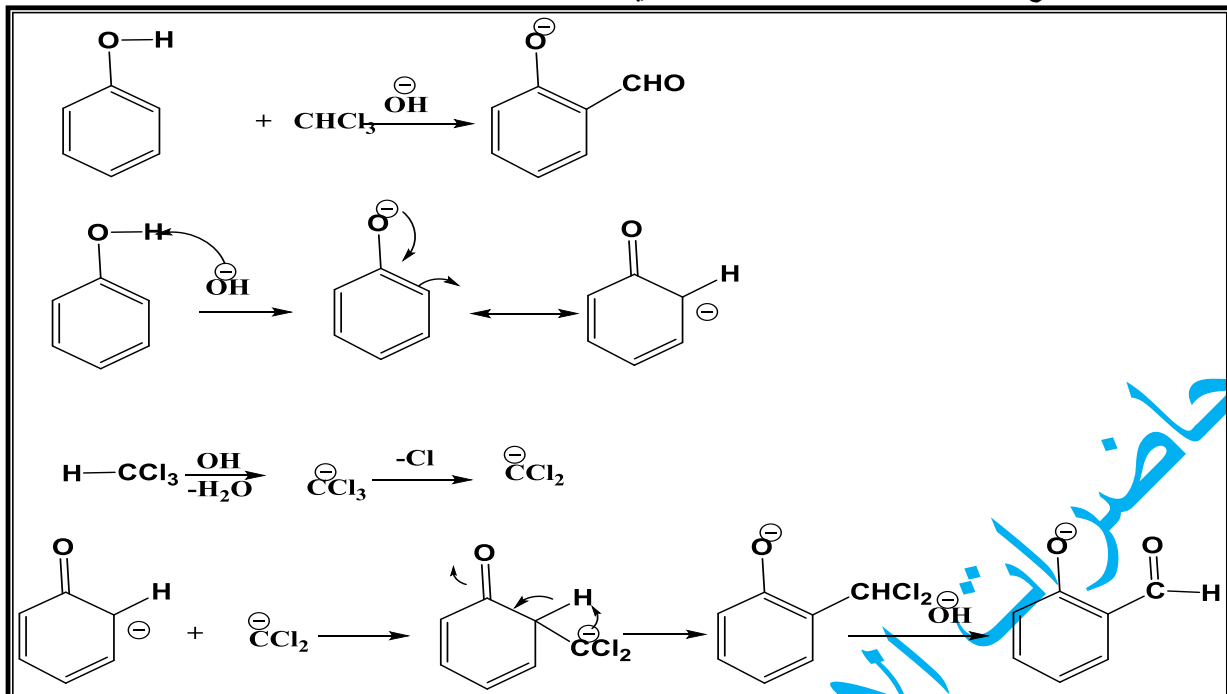
يضم هذا النوع من التفاعلات عدة أنواع من التفاعلات أهمها:

1- نيوكلوفيلات الكاربانيون Carbanion nucleophile



2- تفاعل رايمر - تايمان Reimer-Tiemann reaction

هو عبارة عن تفاعل الفينول مع الكلوروفورم في محيط قاعدي قوي لينتج الساليسالديهايد . يتكون اريل كاربانيون لاموضعي وكذلك CCl_3^- بفعل القواعد القوية على الفينول و $CHCl_3$ على التوالي ويتفكك CCl_2^- بسرعة الى الكاربين CCl_2^- الذي هو الكتروفيل شديد النقص للإلكترونات ويهاجم من قبل الحلقة الأروماتية ليعطي الساليسالديهايد كنتاج نهائي وكما هو موضح في الميكانيكية الآتية:

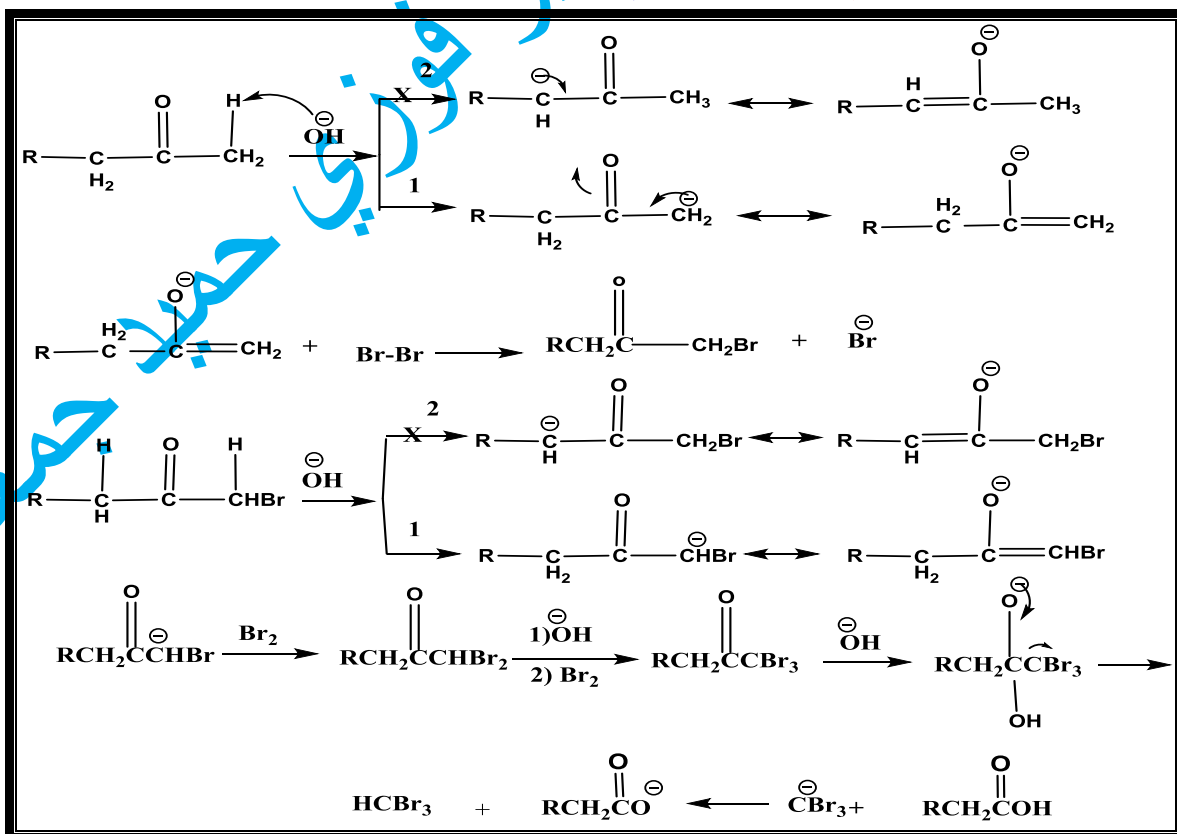


3- تفاعل كولب - شمت Coleb-Schmidt reaction

سبق وان ورد في تفاعلات الإضافة .

4- هلجنة الكيتونات Halogenation of ketones

يتفاعل الكيتون مع الهالوجين في محيط قاعدي HO^- ليعطي أيون الكربانيون كوسطي في هذا التفاعل ويستمر تفاعل الهلجنة الى ان ينتهي بتكون الناتج النهائي وهو ملح الحامض والهالوفورم وكما موضح في الميكانيكية الآتية:

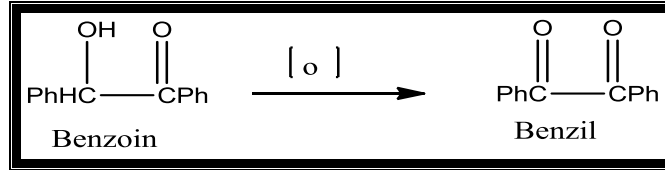


ج- اعادة الترتيب Rearrangements

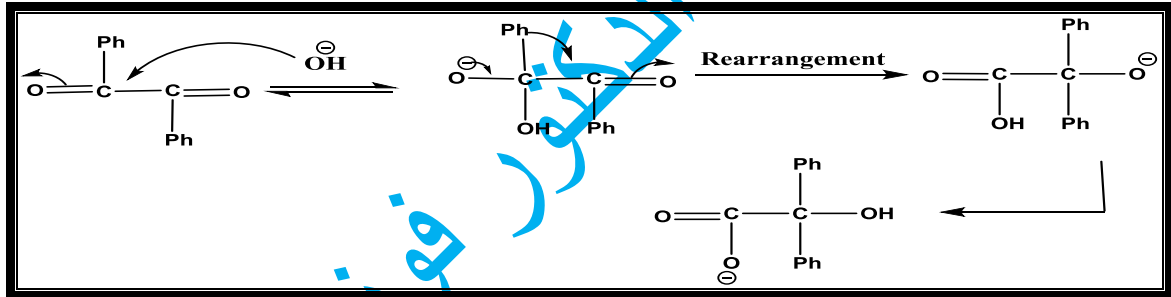
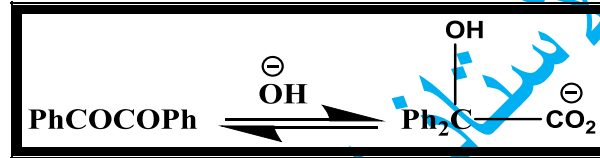
يتضمن هذا النوع من التفاعلات العديد من الترتيبات اهمها:

1 - اعادة ترتيب حامض البنزليك Benzilic acid rearrangement

ان أكسدة البنزوين تؤدي الى تكوين البنزل ويسرع هذا التفاعل في وسط قاعدي ليعطي البنزل وكما موضح ادناه:



يعاني البنزل من اعادة ترتيب في محيط قاعدي (HO^-) ليكون الأيون السالب لحامض الفا هيدروكسي (البنزليت) $\alpha\text{-Hydroxy Benzilate anion}$ والذي يمتلك الصيغة التركيبية الاتية $\text{Ph}_2\text{COHCO}_2^-$.

**2 - اعادة ترتيب فافورسكي Favorski rearrangement**

تعاني مركبات الفا- هالوكيتون من إعادة ترتيب فافورسكي لتكوين ملح الحامض الكربوكسيلي. ويعتبر هذا الترتيب مثال لهجرة مجموعة الاكسيل الغنية بالالكترونات من موقع 1 ← 3 وكما يلي:

