



جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

المرحلة الثالثة

الكيمياء العضوية

الفصل الثالث

ايون الكاربونيوم

CARBONIUM ION

الاستاذ الدكتور

فوزي حميد جمعة

Email:fawzi.99883@tu.edu.iq

أيون الكربون الموجب (الكربونيوم) وذرات N، O الناقصة الكترونيا:

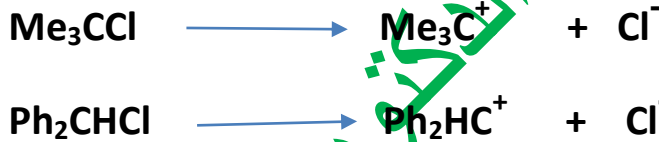
من المعروف في التفاعلات الكيميائية يتم تحول المواد المتفاعلة الى نواتج من خلال مركبات تسمى الوسيطيات **Intermediates** ومن اجل اثبات صحة تكون هذه الوسيطيات من عدمها يتم فصل هذه الوسيطيات والتأكد من صحة تراكيبها. وهناك العديد من الوسيطيات العضوية الفعالة في الكيمياء العضوية ومن اهمها ايون الكربونيوم حيث تحمل ذرة الكربون شحنة موجبة كلية عليها.

طرائق تكوين ايون الكربونيوم :

- 1- الانشطار غير المتجانس لفصائل متعادلة .
- 2- إضافة أيونات موجبة الى فصائل متعادلة .
- 3- من أيونات موجبة أخرى .

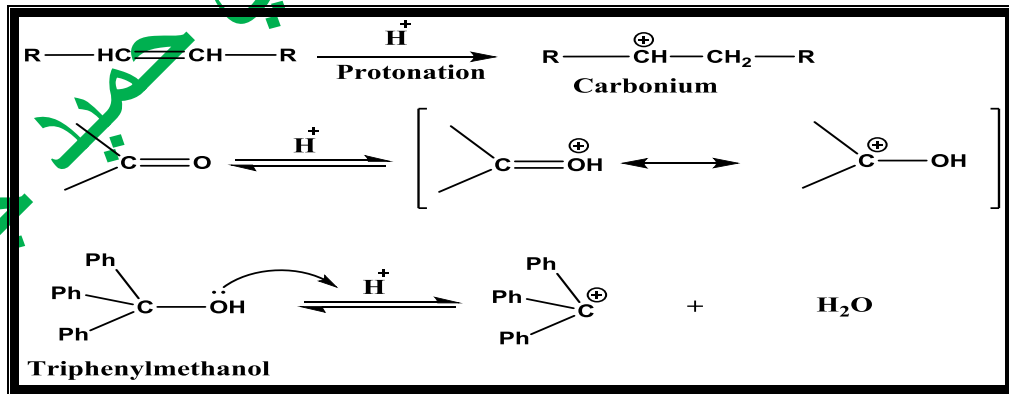
1- الانشطار غير المتجانس لفصائل متعادلة :

ان الانشطار غير المتجانس للجزيئات المتعادلة يؤدي الى تكوين ايون الكربونيوم وكما موضح في التفاعلات الآتية:

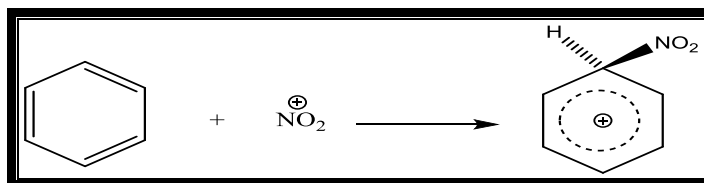


2- إضافة أيونات موجبة الى فصائل متعادلة :

ان اضافة ايونات موجبة الى جزيئات متعادلة يؤدي الى تكوين ايون الكربونيوم وكما موضح في التفاعلات الآتية:

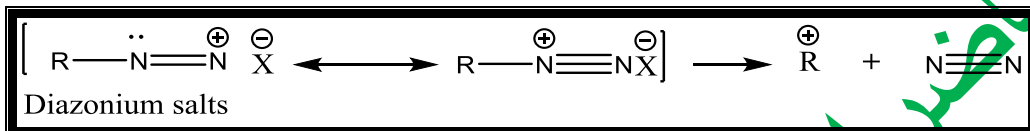


مثل نيترة البنزين



3- تفكك املاح الديازونيوم :

تتفكك املاح الديازونيوم الموجبة الناتجة من تفاعل نترتيت الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك NaNO_2/HCl مع الأمينات الأولية لتعطي ايون الكربونيوم .

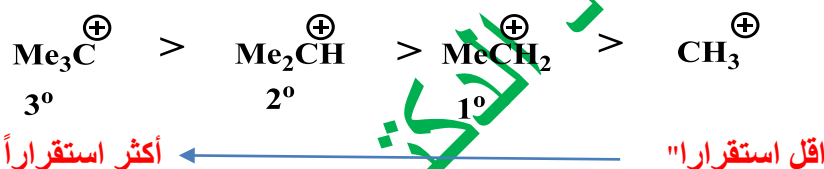


الاستقرار النسبي لأيون الكربون الموجب:

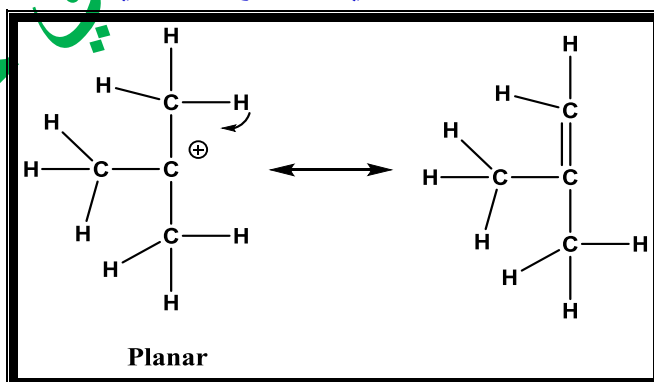
يتوقف ثبات ايون الكربونيوم على عدة عوامل هي:

1- نوعية ايون الكربونيوم:

تتبع استقرارية أيونات الكربون الموجبة الألكيلية الترتيب الآتي :

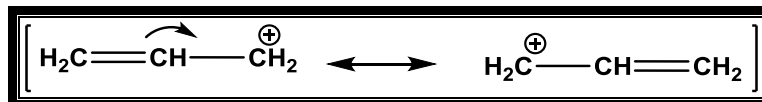


كلما يزداد تعويض مجاميع الألكيل على ذرة الكربون تزداد الاستقرارية بسبب إنتشار الشحنة الموجبة الناتج عن الحث والتأثير فوق التعاقبي **Hyperconjugation** والذي يزداد عندما يكون أيون الكربون الموجب مستوياً **Planar** حيث تحصل لاموضعية عالية في التوزيع الفراغي لأيون الكربون الموجب.

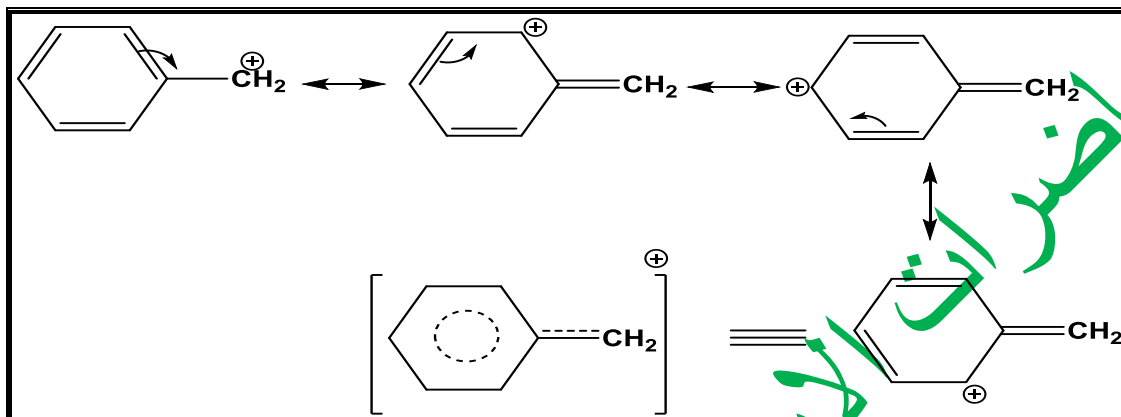


2- حركة الشحنة الموجبة نتيجة وجود الكترونات باي (π) على ذرة الكربون المجاورة :

إن أيون الكربون الموجب الأليبي **Allylic carbonium ion** يكون مستقر سبب انتشار الشحنة الموجبة على أوربيتالات باي (π) بالرنين لتعطي مساهمات رنينية متكافئة لها أقل طاقة وأكبر استقراراً وكما موضح ادناه:

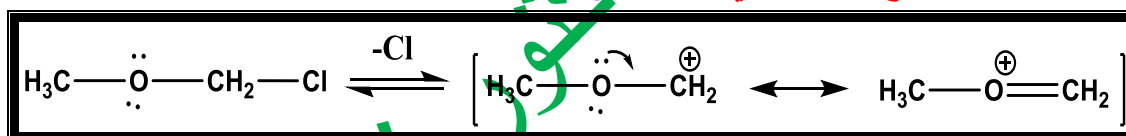


ولنفس الأسباب يكون إستقرار أيون الكربون الموجب البنزيلي
Benzylic carbocation مستقر جداً من خلال ظاهرة الرنين وكما هو موضح في
 التراكيب الآتية:



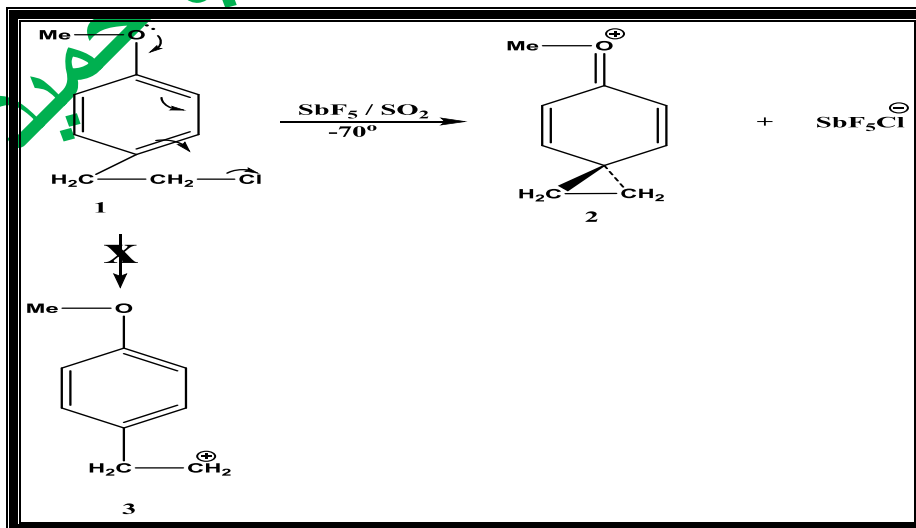
3- وجود ذرة تحمل زوجاً من الإلكترونات مجاورة لذرة الكربونيوم:

يتحلل مركب كلورو ثنائي ميثيل إيثر $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ بالمذيب بمقدار 10^4 اسرع
 من مركب كلوريد الميثيل CH_3Cl بسبب إستقرار أيون الكربون الموجب باللاموضعية
 الناتجة عن المزدوج الإلكتروني الحر على ذرة الأوكسجين .



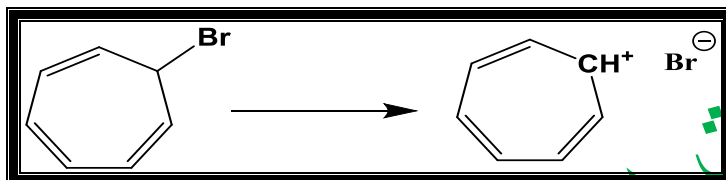
4- الإستقرار عبر اللاموضعية **Delocalization stability**:

يحصل الإستقرار عبر اللاموضعية من خلال تأثير فعل المجموعة المجاورة المؤدية
 الى تكوين أيون الكربون الموجب الجسري **Bridged Carbocation**.



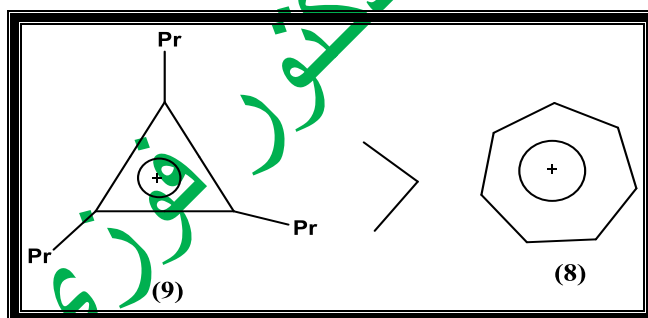
5- الاستقرارية عبر الأرومة Aromatization :

يعتبر مركب بروميد التروبوليوم **Tropolium bromide (7)** هو غير أروماتي لأن الجزيئة غير مستوية وتهجين ذرة الكربون الحاملة للهايد sp^3 وليس sp^2 وعند الذوبان في الماء تلفظ أيون البروميد في المحلول لتعطي ايون الكربون الموجب **Carbocation (8)** المستوي والذي تهجينه sp^2 لديه 6π يمكن احتواءها في ثلاثة أوربيتالات جزيئية منتشرة على ذرات للكربون السبعة اي له نظام هوكل **Hukel $(4n+2) \pi$ (n=1)** مشابه للبنزين ، ويظهر استقرارية شبه أروماتية حيث ان أيون الكربونيوم المستوي يستقر هنا من خلال الأرومة .

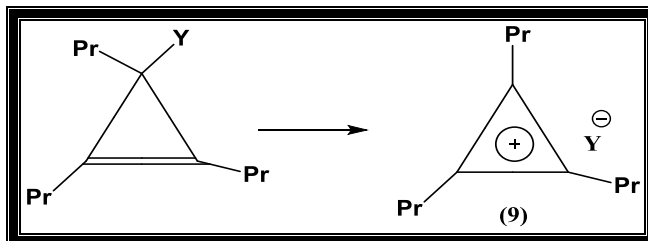


1-Bromocyclohepta 2,4,6 -triene Tropolium ion

وبذلك سيكون الأيون الموجب 3,2,1- ثلاثي بروبيل البروبان الحلقي **1,2,3-Tripropyl cyclopropyl cation (9)** أكثر استقراراً من الأيون الموجب **Tropolium (8)** لكون المركب (9) مستوي تنطبق عليه قاعدة هوكل ($n=0$) وله لا موضعية عالية.



ويتكون الأيون (9) من تحلل المركب 3,2,1- ثلاثي بروبيل البروبين الحلقي **1,2,3-Tripropylcyclopropene** وكما موضح ادناه:



Reactions of Carbocation ion تفاعلات أيون الكربون الموجب

تمر أيونات الكربونيوم بخمسة أنواع من التفاعلات وهي كالاتي:

(أ) الاتحاد مع نيوكليوفيل يعطي ناتج مستقر .

الفصل الثالث الأستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة ايون الكاربونيوم

يمكن ان يعاني ايون الكاربونيوم الاتحاد مع نيوكليوفيل ليعطي مركب جديد .



(ب) لفظ بروتون ليعطي ناتج مستقر (تفاعل حذف).

يمكن ان يعاني ايون الكاربونيوم من لفظ بروتون ليعطي الكين جديد .



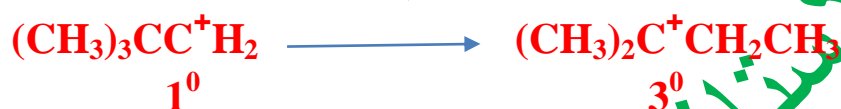
(ج) الإضافة الى أصرة غير مشبعة يعطي أيون كاربون موجب جديد.

يمكن ان يعاني ايون الكاربونيوم من الاضافة الى اصرة مزدوجة ليعطي ايون كاربونيوم جديد .



(د) إعادة ترتيب أيون الكاربون الموجب يعطي أيون كاربون موجب جديد:

يمكن ان يعاني ايون الكاربونيوم من اعادة ترتيب ليعطي ايون كاربونيوم جديد .



(هـ) استخلاص هيدريد

يمكن ان يعاني ايون الكاربونيوم من استخلاص هيدريد ليعطي الكان مشبع مع ايون كاربونيوم جديد .



2- اعادة الترتب الايليية **Allylic rearrangement**

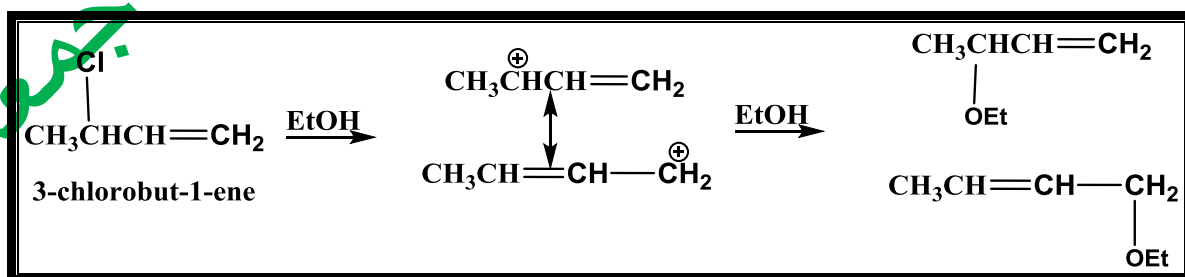
إن التحلل المذيبي للمركب 3- كلورو-1- بيوتين **3-Chloro-1-butene** في

الإيثانول (EtOH) لايعطي إيثر واحد بل مزيج من إيثرين وبالنسب نفسها تقريبا

بسبب لاموضعية الأصرة المزدوجة في الأيون الأيلي اللاموضعي الموجب المستقر لذا

يعطي إيثرين بنسب متشابهة وهذا يحدث أيضا للمركب 1- كلورو-2- بيوتين

1-Chloro-2-butene

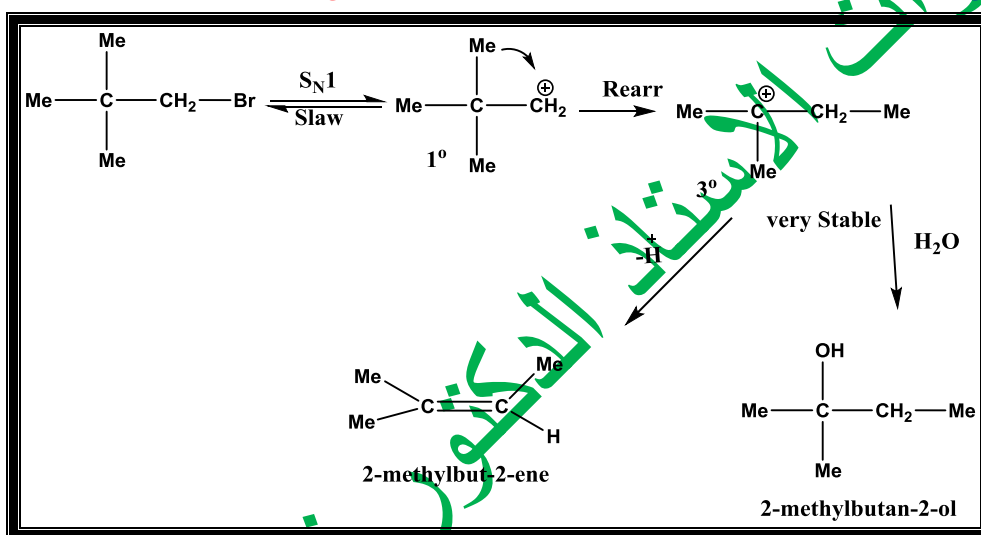


2 - اعادة الترتيب مع تغيير في الهيكل الكربوني

Carbonium ion rearrangement with change in carbon skeleton

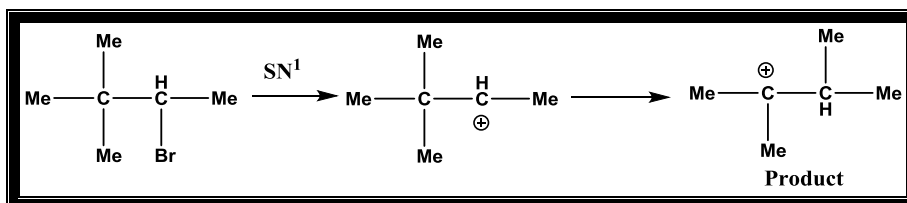
(a) - اعادة ترتيب النيوبنتيل Neopentyl Rearrangements

تتضمن اعادة الترتيب هذا انتقال مجموعة Me أو R عبر التحلل المائي للمركب 1-برمو-2,2-ثنائي مثيل بروبان **1-bromo - (Neopentyl) bromide** وبمسار بطيء SN^2 بسبب الإعاقة الفراغية، لذلك فإن هذا التفاعل سيكون عبر مسار SN^1 وهذا يزيد من سرعة التفاعل ولكن الكحول الناتج سيكون 2-مثيل بيوتان-2-ول **2-methylbutan-2-ol** وليس المركب 2,2-ثنائي مثيل بروبانول **(Neopentyl alcohol) 2,2-dimethylpropanol** وهذا يدل على حصول اعادة الترتيب وهذا هو الدليل الاول على حصول اعادة الترتيب:

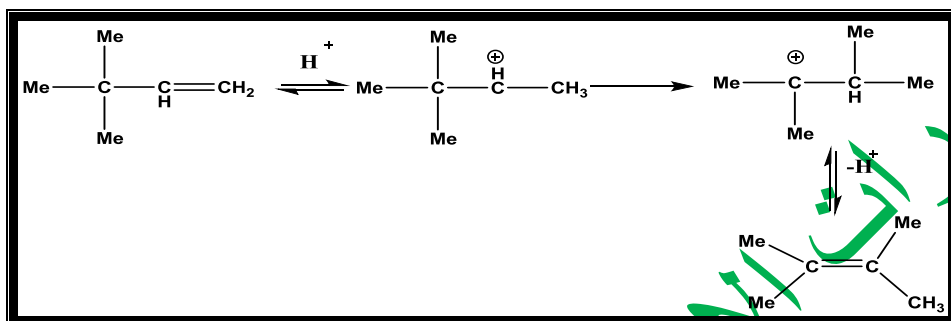


ان الاستقرارية العالية للكربونيوم الثالثي 3° مقارنة مع الأولي 1° هي التي أعطت القوة اللازمة لكسر الأصرة Me-C وهجرة مجموعة Me - Migration مع المزدوج الألكتروني - اعادة ترتيب واكسر- ميروين Wagner-Meerwin .Rearrangement

اما الدليل الثاني على حصول اعادة الترتيب: هو تكوين الكين-2-مثيل-2-بيوتين **2-Methylbut-2-ene** عن طريق فقدان H^+ وهذا لا يحصل مع الأولي 1° ومن الجدير بالذكر ان التحلل المائي عبر مسار SN^1 للمركب 3-برمو-2,2-ثنائي مثيل بيوتان **3-Bromo-2,2-dimethylbutane** يتم من خلال تحويل $2^\circ \rightarrow 3^\circ$ نتيجة اعادة الترتيب وكما يلي:



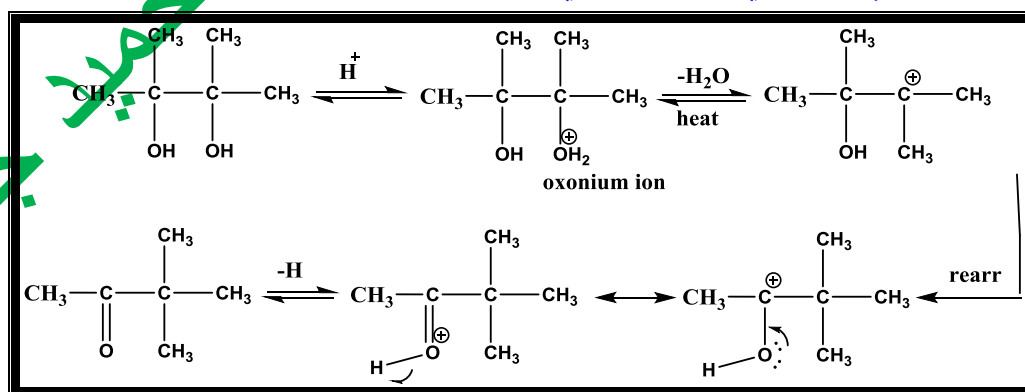
(b) - إعادة ترتيب الهيدروكربونات Hydrocarbons Rearrangement
 ان إعادة ترتيب نوع واكنر- ميروين **Wagner Meer win Rearrangement** أو **Neopentyl rearrangement** ممكن أن تحصل عند التكسير الحراري للهيدروكربونات البترولية **Cracking of petroleum hydrocarbons** المحفزة بحوامض لويس فمثلاً إعادة الترتب الألكين تحصل بسرعة بوجود الحامض وكما يلي:



هذا النوع من الترتب الذي يتضمن تغيير هيكل الكربون وذلك بكسر الأصرة **C-CH₃** اللازمة لهجرة مجموعة المثل مع الإلكترونات ليتكون أيون كربون موجب أكثر استقرار تعرف بإعادة ترتيب واكنر- ميروين **Wagner - Meerwin Rearrangement** حيث يتكون الكحول الثالثي **2-Methyl-2-butanol** والألكين **2-methyl-2-butene**.

C - إعادة ترتيب بيناكول - بيناكولون Pinacolone - Pinacol Rearrangement

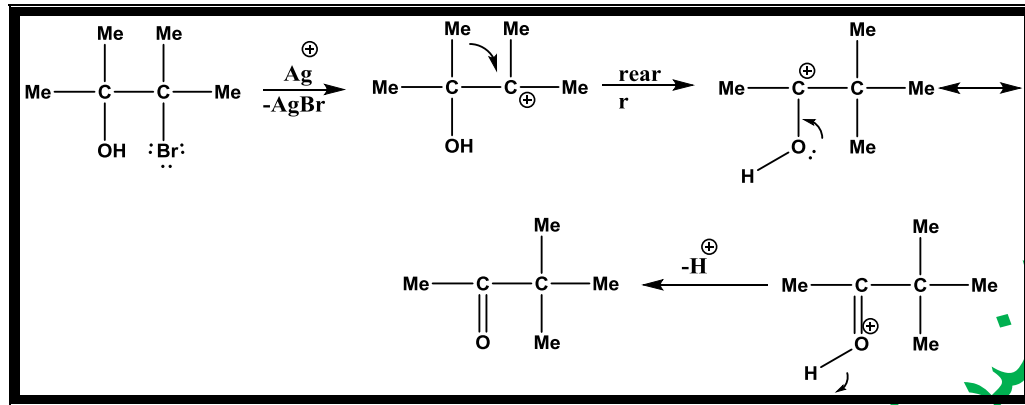
وهو إعادة ترتيب 1,2- دايلولت **1,2-diols** ويتضمن هجرة مجموعة **R** الى ذرة كربون الأيون الموجب (مثل **Pinacol**) المسرع بالحامض لتتكون الكيتونات (**Pinacolone**) وكما في التفاعل الاتي:



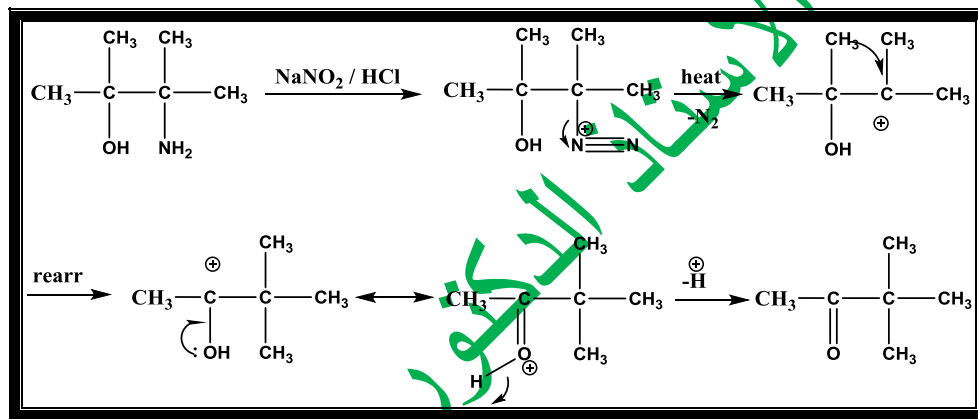
يمكن حصول تفاعل بيناكول- بيناكولون **Pinacolone - Pinacol** في مركبات أخرى كثيرة قادرة على تكوين أيون الكربون الموجب وليس فقط في مركبات **1,2-**

الفصل الثالث الاستاذ الدكتور فوزي حميد جمعة ايون الكاربونيوم

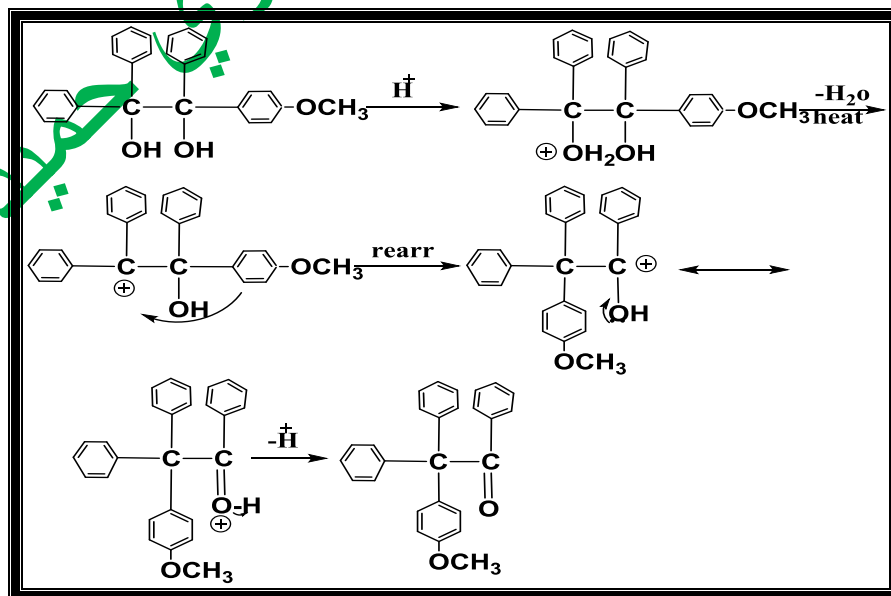
diols وكمثال على ذلك المركب 3- برومو 2,3- ثنائي مثيل بيوتان-2-
 اول عند معالته مع ايون الفضة Ag^+ وكما يلي :



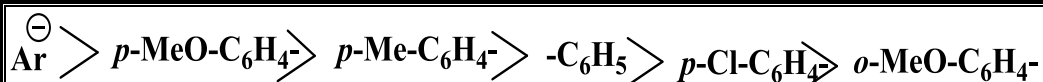
وكذلك المركب 2-امينو الكحولي **2-Aminoalcohol** يعطي بيناكولون عند معالته مع $NaNO_2 / HCl$ وكما في المعادلات الاتية:



وعند إجراء تفاعل بيناكول- بيناكولون **Pinacolone - Pinacol** للتفاعل التالي فإن المجموعة المهاجرة هي $p-OC_3-C_6H_4$ وليس $-C_6H_5$.



ان الذي يقرر اي من الحالتين تحصل هو أي من المجاميع Ph أو Ar واهب الكترولونات هو الذي يهاجر. (نسبة تكوين الكيتونات الناتجة في الاريل اكثر نسبة لسهولة الهجرة مقارنة بهجرة حلقة البنزين).



الكيمياء الفراغية لتفاعلات اعادة الترتب

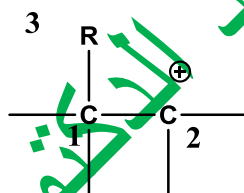
Stereochemistry of rearrangement reactions

هناك ثلاث نقاط أساسية في الكيمياء الفراغية لإعادة ترتيب الكربونيوم:

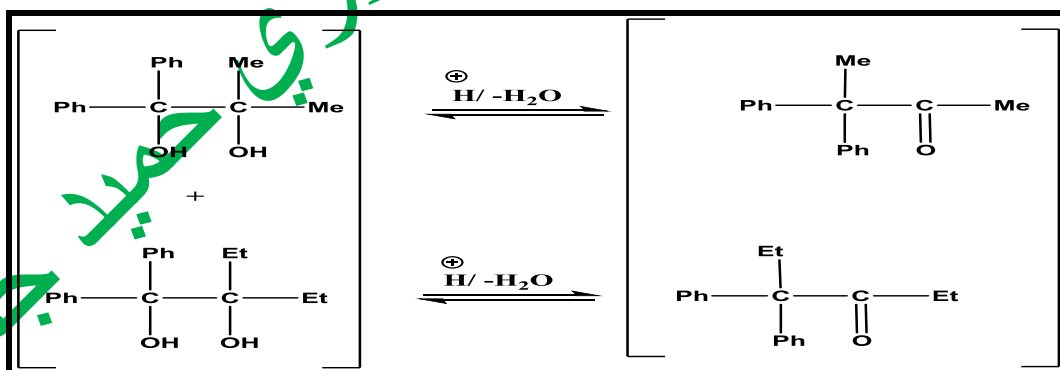
1- التوزيع الفراغي على ذرة الكربون التي تحصل منها الهجرة **Migration origin**

2- التوزيع الفراغي على ذرة الكربون التي يحصل عليها الهجرة **Migration terminus**

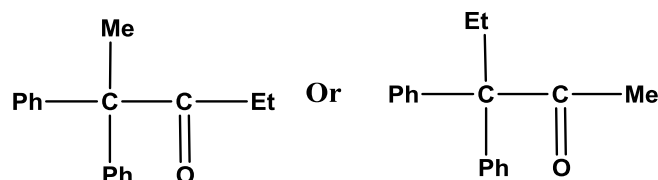
3- التوزيع الفراغي للمجموعة المهاجرة **Migration group**



أثبتت التجارب بأن المجموعة المهاجرة لا تصبح حرة طليقة خلال اعادة الترتب ويمكن اثبات ذلك من خلال تفاعلات التقاطع وكما يلي:

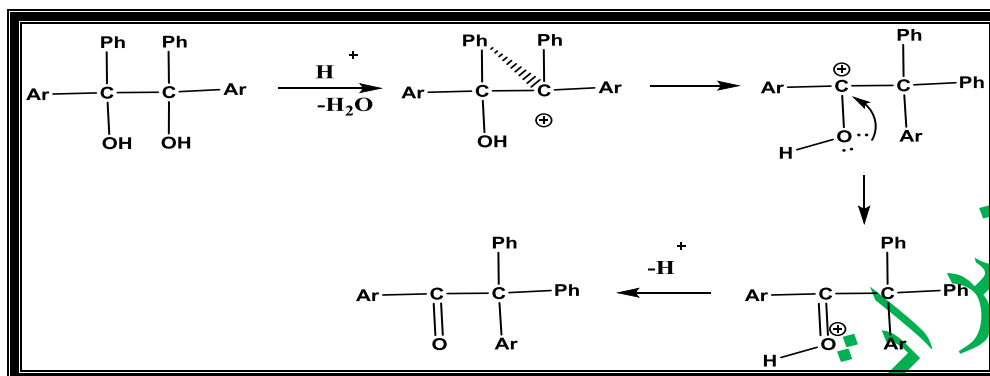


ولا نحصل مطلقا على:



الاستنتاج:

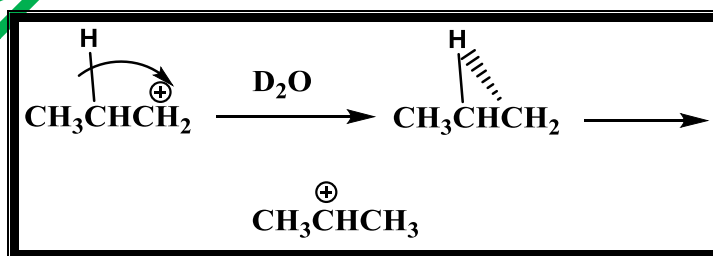
ان اعادة الترتب في كلتا الحالتين هي ضمنية الجزيئة (**Intramolecular**) أي ان المجموعة المهاجرة لا تنفصل عن بقية الجزيئة لتصبح أيوناً حراً بل تكون ما يشبه الجسر بينها و C^+ لذلك لا نتوقع تغيير توزيعها الفراغي بل تحافظ على التوزيع الفراغي لمجموعة **R** وكما في الميكانيكية الآتية:



ان اعادة الترتب تتضمن ترتيب فراغي تكون فيه (المجموعة المغادرة N_2 لتكوين أيون C^+ والمجموعة المهاجرة (Ph) في وضع مضاد في الاتجاه بالمستوى نفسه (**Anti planar**) في هذا المثال مجموعة **Ph** الضدية **Trans** فقط هي التي تهجر مكونة الكيتون اي التفاعل له انتقائية فراغية **Stereoselective**.

س : أثبت بتجربة ان اعادة الترتب هي ضمنية الجزيئة **Intramolecular** وان المجموعة المهاجرة لا تنفصل من بقية الجزيئة وتصبح أيوناً حراً .

ج : اجريت تجربة اعادة الترتب التي تشمل انتقال هيدريد في مذيب ديوتيري مثل (**MeOD, D₂O**) ولو حظ ان الديوتيريم لا يدخل الى الأصرة الجديدة (**C-H (D)** في الناتج المعاد ترتيبه. إذاً اعادة الترتب هي ضمنية الجزيئة **Intramolecular** اي ان المجموعة المهاجرة لا تصبح منفصلة عن بقية الجزيئة ولا تصبح أيوناً حراً في المحلول :



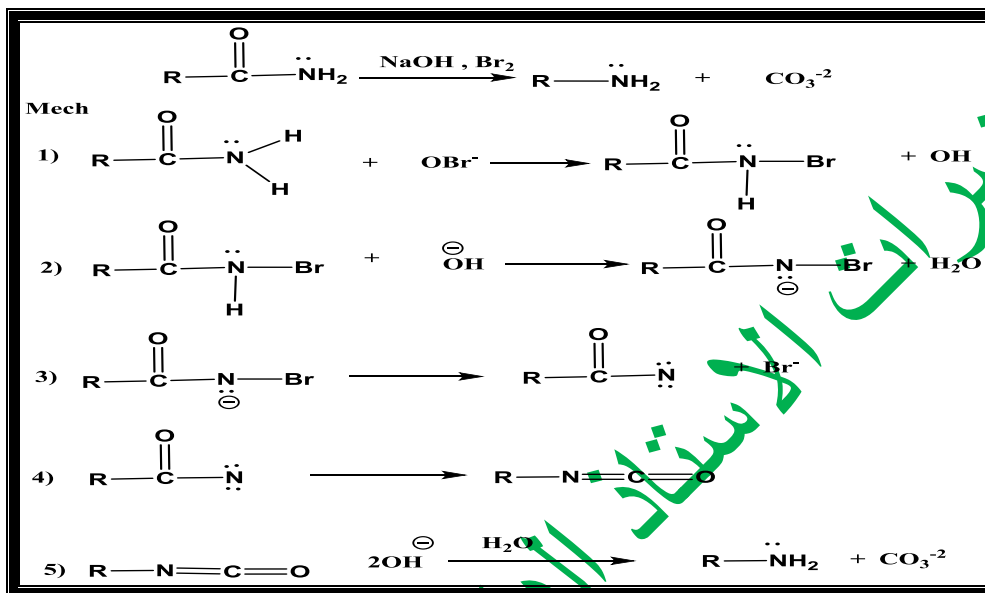
الهجرة الى ذرة نايتروجين ناقصة الكترونياً

Migration to electron –deficient nitrogen

هي اعادة ترتيب تشمل هجرة مجموعة الألكيل (**R**) او الفينيل (**Ph**) مع مزدوجها الإلكتروني الى ذرة نايتروجين ناقصة الكترونياً: $R_2N:, R-N^+$ للإلكترونات مثل النترين وكما هو موضح في الامثلة الآتية :

تفاعل هوفمان Hofmann Reaction

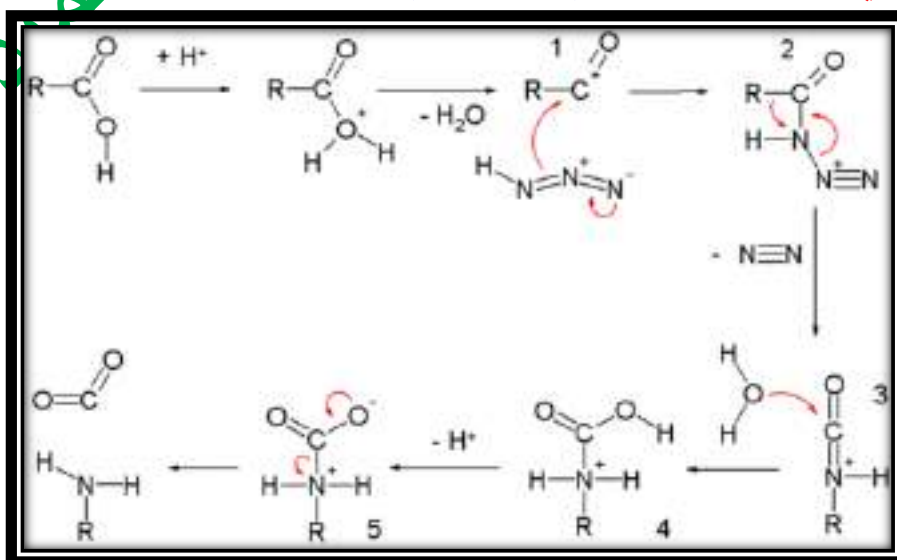
يتضمن تفاعل هوفمان تحضير الأمينات Amines من الأميدات Amides تكون فيه عدد ذرات كربون الأمين الناتج أقل بذرة كربون واحدة عن الاميد الاصلي بفعل الهايبروميت القاعدي (OBr⁻).



هناك مجموعة تفاعلات مقاربة جدا لتفاعل هوفمان تشمل جميعها على تكوين الوسطي Isocyanate مثل التفاعلات الآتية:

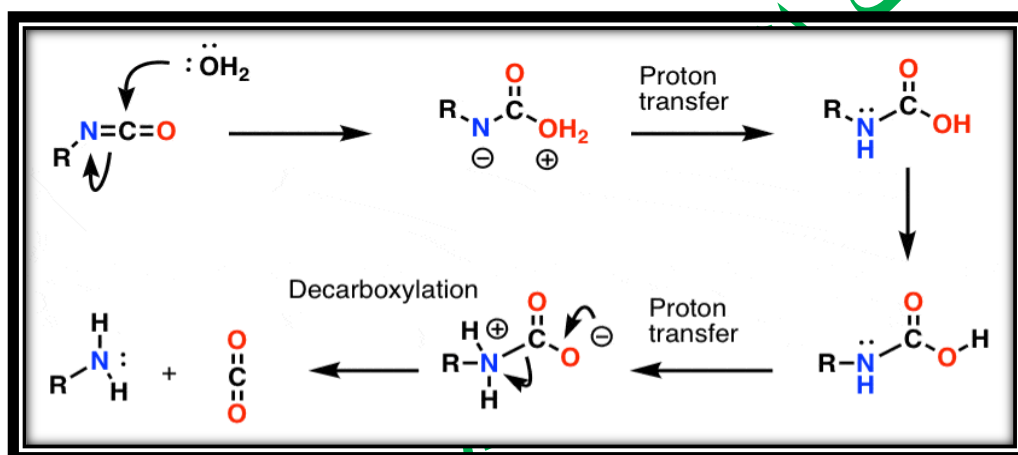
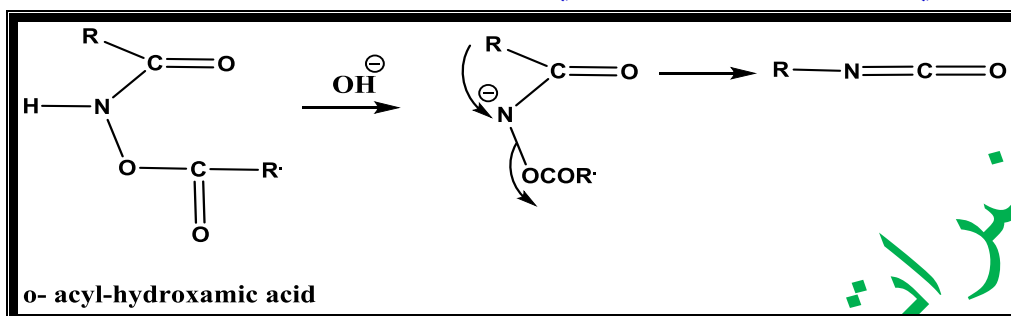
1- ترتب شممت Schmidt reaction

هو تفاعل الحامض (RCOOH) مع حامض الهيدرازونيك HN₃ للحصول على أزيد الأسييل RCON₃ والذي يتم تسخينه ليعطي الأيزوسيانات ومن ثم إضافة القاعدة والماء ليعطي الأمين وكما موضح في التفاعل الآتي:



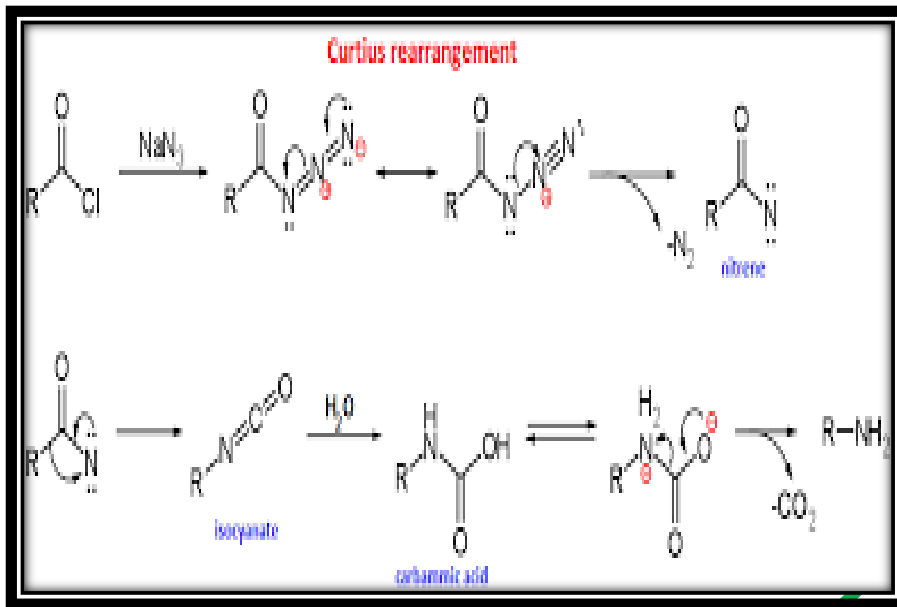
2- تفاعل لوسين Lossen reaction

يتضمن تفاعل لوسين معاملة اوكسجين-اسيل حامض الهيدروكساميك مع وسط قاعدي ليعطي الايزوسيانات المقابلة والتي تعامل مع الماء في وسط قاعدي لتعطي الامينات المقابلة وكما يلي:



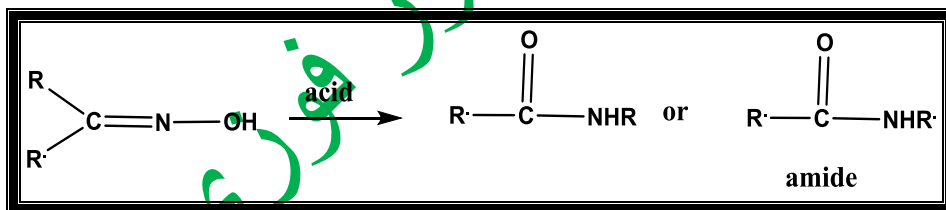
3- تفاعل كيرتس Curtius reaction

يتضمن تفاعل كيرتس معاملة كلوريد الحامض مع ازيد الصوديوم ليعطي ازيد الحامض الذي يلفظ جزيئة النايتروجين ليعطي النايترين والذي يتحول الى الايزوسيانات ومن ثم يعاني من تحلل مائي ليعطي الامين المقابل وكما يلي:

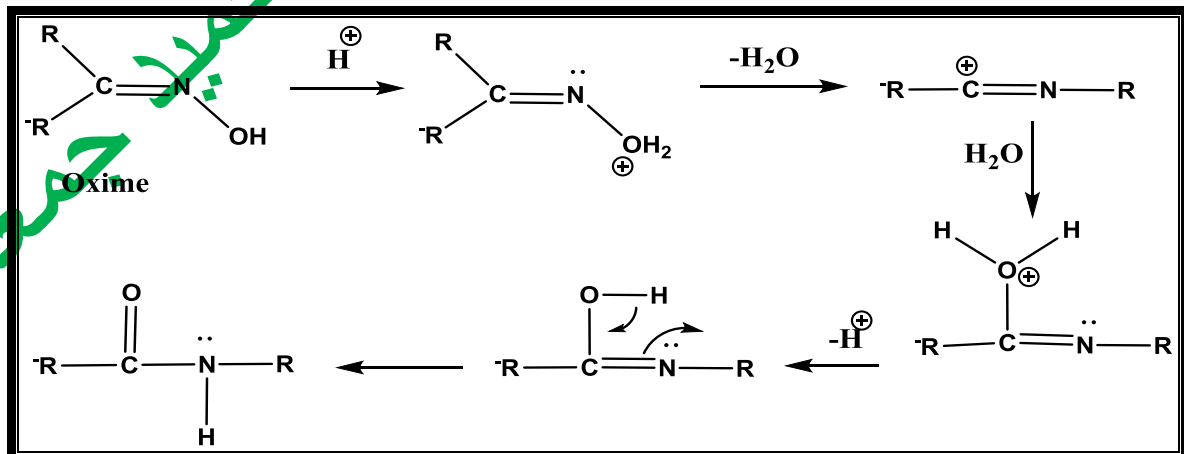


Beckmann rearrangement اعادة ترتيب بكمان

هو تفاعل اعادة ترتيب فيه ترحل مجموعة الألكيل (R) من ذرة كربون الى ذرة نيتروجين في الكيتوكزيمات (Ketoximes) تعطي اميدات معوضة N-Substituted amides.



ويسلك التفاعل الميكانيكية الاتية:

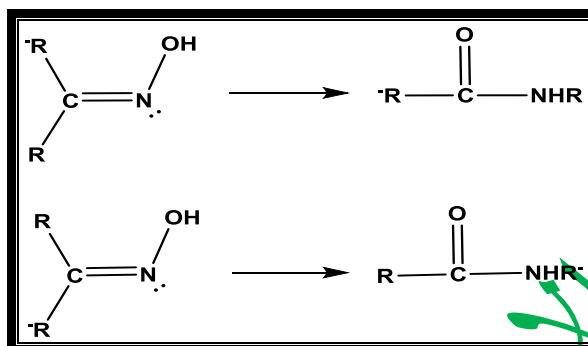


س : كيف يسرع التفاعل ؟

ج : باستخدام كواشف حامضية مثل BF_3 , PCl_5 , P_2O_5 , SO_3 , SOCl_2 , H_2SO_4

س : من يحدد هجرة المجاميع R^- , R في الأوكزيم Oxime ؟

ج : التوزيع الفراغي لجزيئة Oxime هو الذي يحدد هجرة المجاميع R^- , R في الأوكزيم حيث ان المجموعة R التي هي ضدية (Anti) الى مجموعة OH هي التي تهاجر من ذرة الكربون الى ذرة النايتروجين . وكما موضح في التفاعل الاتي:

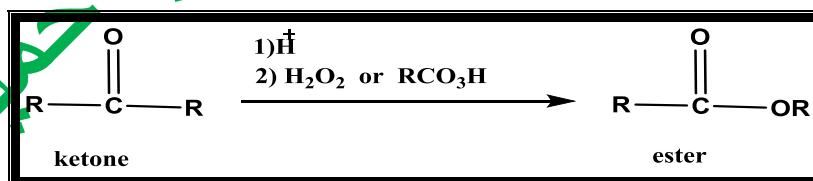


الهجرة الى ذرة أوكسجين ناقصة الكترونياً Migration to electron –deficient oxygen

هو اعادة ترتيب تهاجر فيها مجموعة الألكيل R مع الأصرة من ذرة كربون الى ذرة اوكسجين ناقصة للإلكترونات ومن هذه التفاعلات :

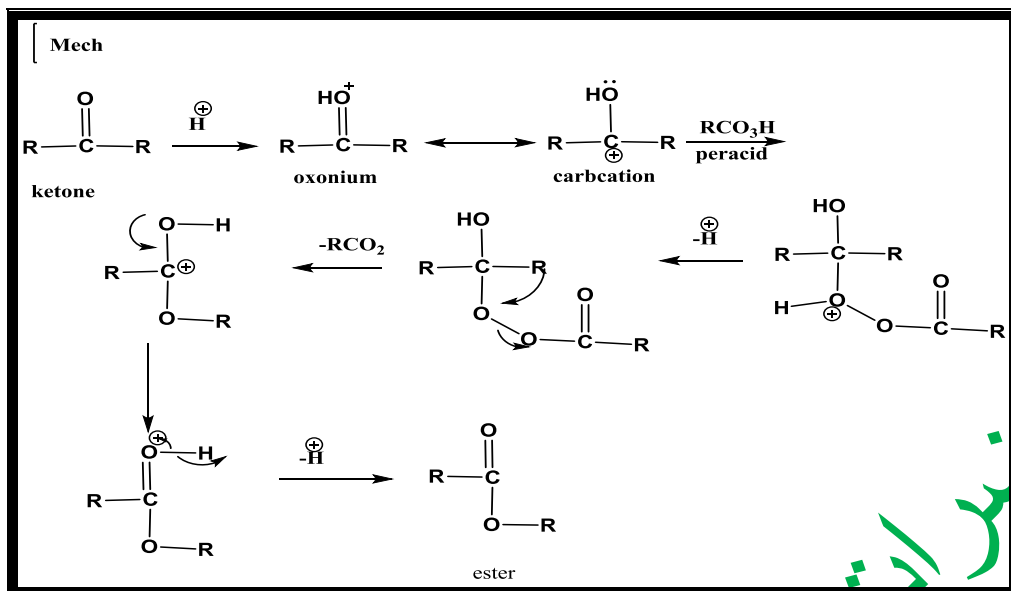
1- اكسدة باير- فلكر للكيتونات Baeyer – Villiger Oxidation

هو اكسدة الكيتونات مع بيروكسيد الهيدروجين HOOH او مع حامض فوقسي RCOOOH Peroxy acid وتحويلها الى الاسترات المقابلة وكما يلي:



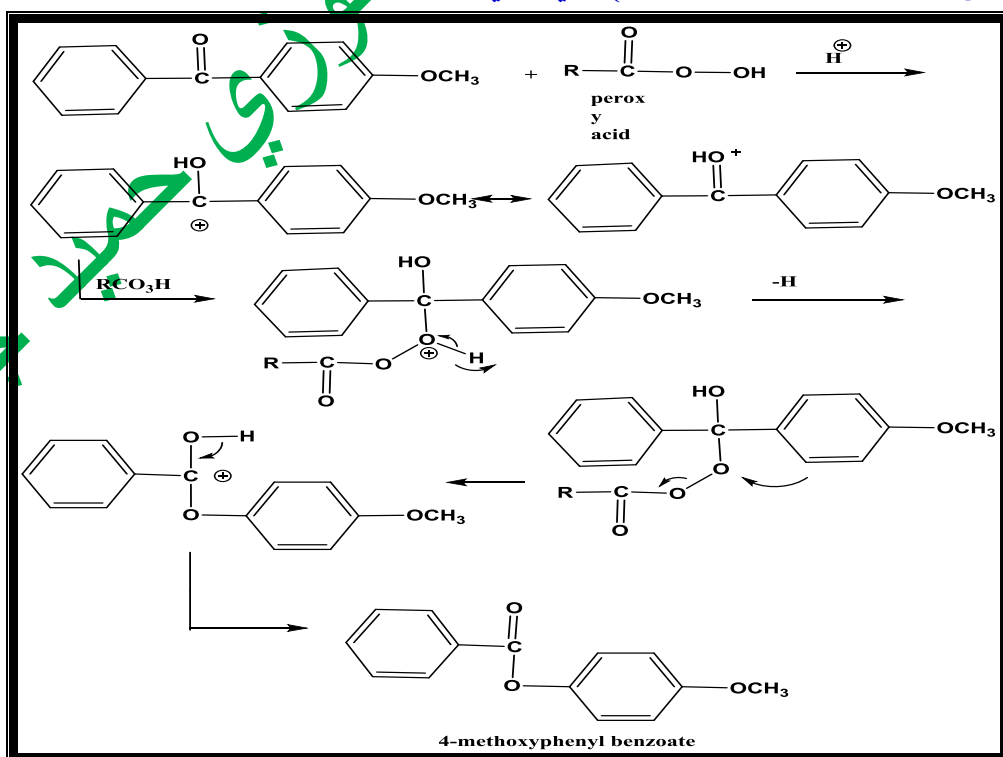
تتضمن الميكانيكية ما يلي :

- 1- برتنة اوكسجين الكيتون لزيادة الكتروفيلية ذرة كربون الكربونيل.
- 2- اضافة الحامض الفوقى (Per acid) كنيوكليوفيل.
- 3- فقدان المجموعة المغادرة السهلة RCO_2^- .
- 4- هجرة مجموعة R مع الأصرة من ذرة الكربون C الى ذرة الاوكسجين O الناقصة للإلكترونات تكون توافقية للحصول على الاستر وحسب الميكانيكية الاتية:



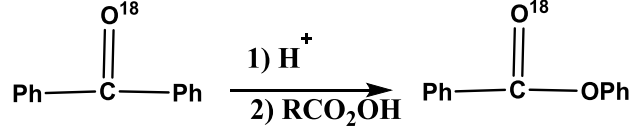
س:- ماهي شروط التفاعل ؟ ان شروط التفاعل هي:

- 1- ان فقدان المجموعة المغادرة الجيدة RCO_2 وهجرة R مع الأصرة توافقية تحدثان في آن واحد .
- 2- تزداد سرعة التفاعل كلما زادت المعوضات الساحبة للإلكترونات في المجموعة المغادرة وكلما زادت المعوضات الدافعة للإلكترونات في المجموعة المهاجرة .
- 3- ان خطوة التحول التوافقي هي المحددة لسرعة التفاعل .
- 4- اذا كانت R المهاجرة كيرالية فإنها تهجر دون تغير شكلها الفراغي .
- 5- اذا تم اكسدة كيتون غير متناظر $RCOR$ (فالمجموعة الأكثر نيوكوفيلية (الأكثر قدرة على استقرار الأيون الموجب) هي التي تهجر).



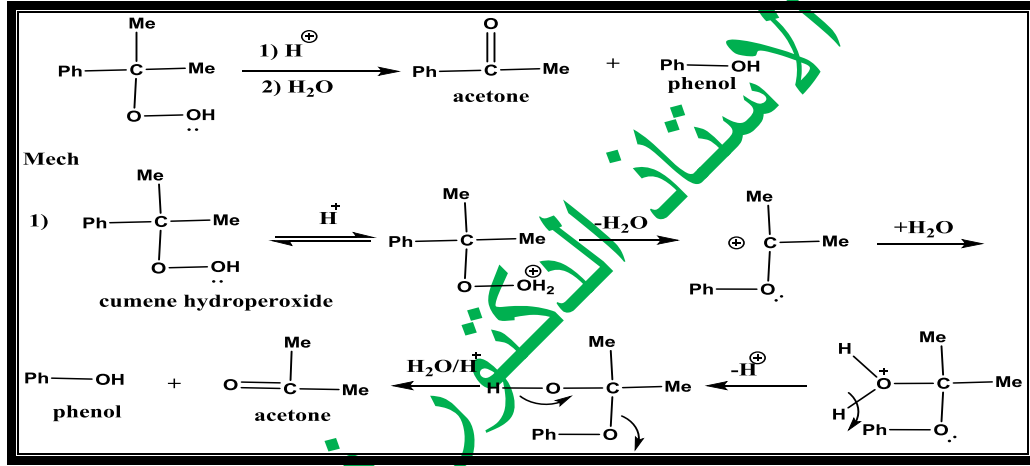
س :- كيف تثبت أن ميكانيكية التفاعل توافقية ؟

تم اجراء تجربة يؤكسد فيها كيتون به نظير الأوكسجين ($O^{18} \text{ Ph-CO}^{18} \text{ Ph}$) بحامض فوقي (Per acid) فأعطت الاستر $\text{Ph-CO}^{18} \text{ OPh}$ فقط اي ليس هناك تبعثر في الأوكسجين المؤشر في أستر الناتج مما يثبت أن فقدان المجموعة R^- و هجرة Ph هي توافقية.



2- اعادة ترتيب الهيدروبيروكسيد Hydroperoxid Rearrangement

هو تفاعل تفكك الهيدروبيروكسيد RO-OH Hydroperoxides المسرع بالحامض كحفاز كما ان شرط التفاعل هو ان تكون R ذرة كربون ثانوية او ثالثية وتحمل مجاميع الكيل او أريل .



تتضمن ميكانيكية التفاعل :

1- برتنة هيدروكسي البيروكسيد Hydroperoxide للحصول على مجموعة مغادرة جيدة (OH_2)

2- هجرة مجموعة الفينيل Ph مع الأصرة الى ذرة الأوكسجين الناقصة للإلكترونات والميكانيكية توافقية جسرية Bridge concerted mechanism

3- اضافة الماء الى الكربونيوم يؤدي الى تكوين الهيبي كيتال الذي يعاني من تحلل مائي سريع مكونا اسيتون وفينول .

4- يستعمل هذا التفاعل لتحضير الأسيتون والفينول في مجال الصناعة .

5- مجموعة R المهاجرة هي الأكثر نيوكلوفيلية $\text{Ph}^- > \text{Me}^-$.

6- تزداد سرعة التفاعل إذا كانت المجموعة المغادرة تحوي معوضات واهبة للإلكترونات .

7- أفضلية هجرة الفينيل Ph بسبب هجرتها عبر حالة انتقالية جسرية Bridged.

