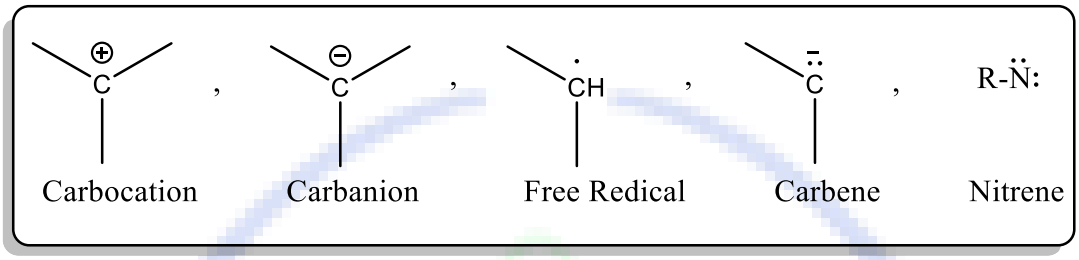
الكلية	التربية للعلوم الصرفة
القسم	الكيمياء
المادة باللغة الانجليزية	Organic Chemistry
المادة باللغة العربية	الكيمياء العضوية
المرحلة الدراسية	الثالثة
اسم التدريسي	د. محمد غنام مخلف
عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية	Active organic intermediates
عنوان المحاضرة باللغة العربية	الوسطيات العضوية الفعالة
رقم المحاضرة	المحاضرة الرابعة
المصادر والمراجع	***Organic Chemistry*** 6ed , William H. Brown, Christopher S. Foote, Brent L. Iverson, Eric V. Anslyn, Bruce M. Novak, 2012
	Organic Chemistry 3ed , Janice Gorzynski Smith, 2011
	Organic Chemistry" by Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren

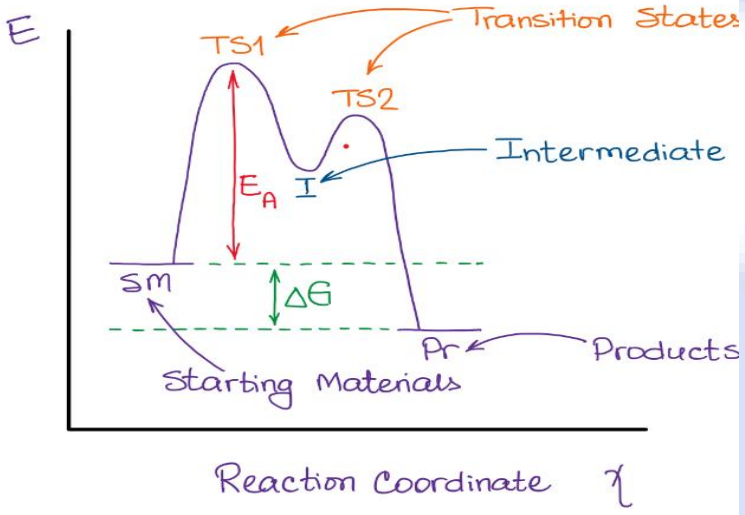
جامعة الانبار
1987 1428
UNIVERSITY OF ANBAR

الوسطيات العضوية الفعالة Active organic intermediates

الوسطيات: وهي المركبات التي تمثل حالة وسط بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في تفاعل , وهي تساعد على وضع الميكانيكية الصحيحة للتفاعل العضوي ومن الأمثلة على هذه الوسطيات هي:



حيث ان الوسطي الذي يكون اكثر استقرار هو الذي يكون اسرع تكونا لانه يحتاج الى طاقة تنشيط اقل لتكوينه.



حيث كلما كان التقعر اكبر يكون الوسطي اكثر استقرار لانه يحتاج الى طاقة اقل لتكوينه، واذا لم توجد او تشخص حالة وسطية لمركب فالبديل لها حالة انتقالية توضع من خلالها الميكانيكية المناسبة.

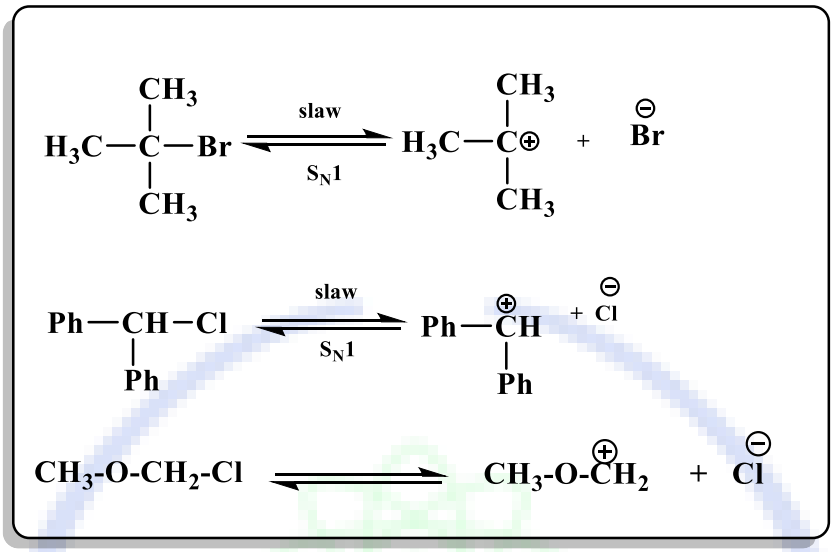
ايونات الكاربونيوم Carbocations

وهي عبارة عن ذرة كاربون تحمل شحنة موجبة ومرتبطة بثلاث أواصر

طرق تكوين ايونات الكاربون الموجب (الكاربونيوم):

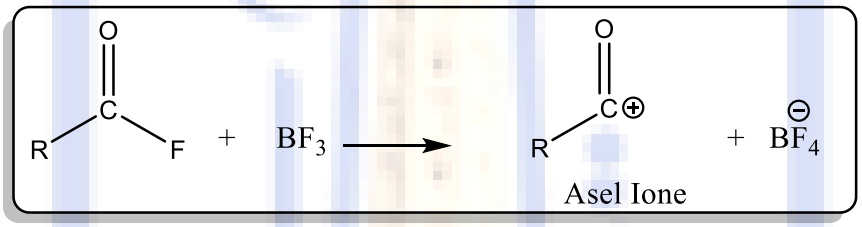
ا- التأين المباشر:

حيث يمكن الحصول على ايون الكاربونيوم من خلال التأين المباشر عن طريق الانشطار غير المتجانس بين ذرة كاربون وذرة أخرى تحمل احداهما شحنة موجبة مثال ذلك:

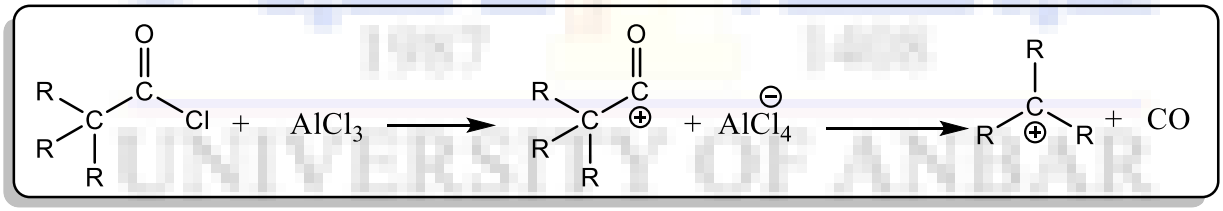


ومن الممكن أيضا استخدام بعض ايونات الفلزات من اجل زيادة حالة التأين وتكوين ايونات الكاربونيوم مثال ذلك:

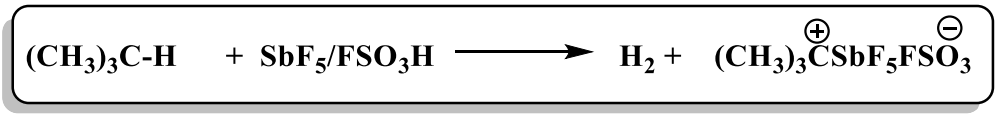
وكذلك يمكن استخدام حوامض لويس:



اما اذا تم إضافة $AlCl_3$ فان الناتج سوف يكون:

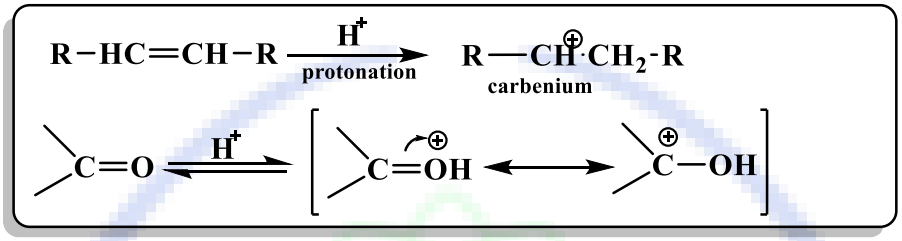


وأيضا تم استخدام الحوامض الخارقة (Super Acids) لتحضير ايون الكاربونيوم من الالكانات كما في ادناه:

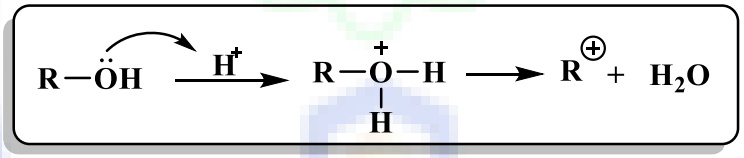


2-**إضافة الايونات الموجبة الى الاصرة المزدوجة:**

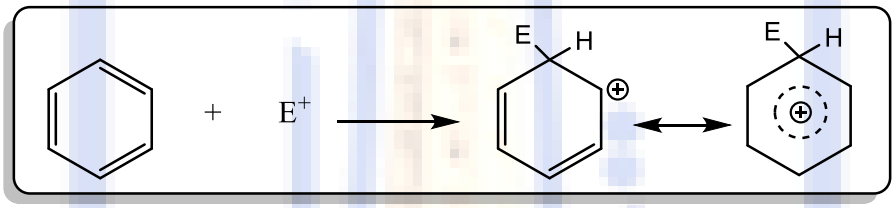
من الأمثلة على الايونات الموجبة وابسطها هي ابون الهيدروجين الموجب H^+ فعند الإضافة الى المركبات الغير مشبعة مثلا مركبات تحتوي أواصر ثنائية C=O ,C=C فان الناتج سوف يتكون ايون الكاربونيوم كما موضح ادناه:



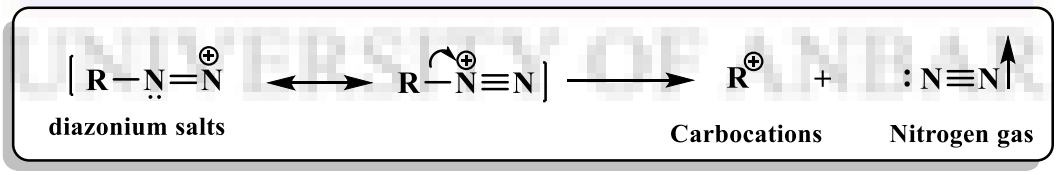
ويمكن الحصول على ايون الكاربونيوم أيضا من خلال إضافة ايون الهيدروجين الموجب الى جزئية تحتوي على ذرة تمتلك زوج الكتروني غير مشترك مثال ذلك:



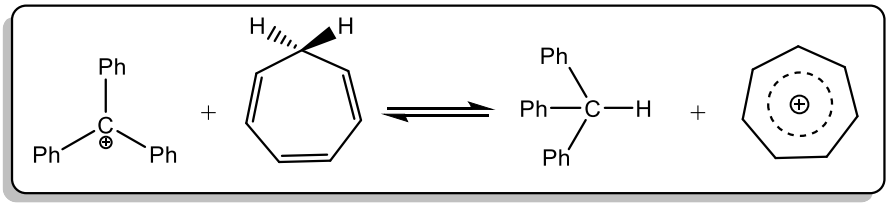
كذلك من الايونات الأخرى التي تضاف لتكوين ايونات الكاربونيوم هو إضافة أي الكتروفيل فيه نقص الكتروني (أي ايون موجب) مثل $E^+=^+NO2$ مثال ذلك:



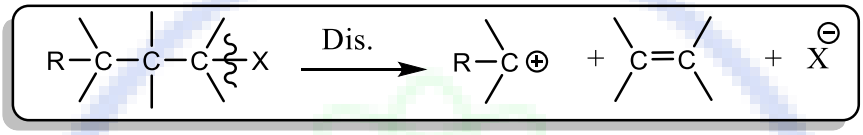
3-**التفكك:** يمكن الحصول على ايونات الكاربونيوم من خلال تفكك ايونات موجبة أخرى ومن هذه الايونات هي ايونات الدايازونيوم الموجبة والتي تنتج من خلال التفاعل بين الامينات مع $NaNO_2/HCl$ وكما موضح ادناه:



و يمكن إستعمال آيونات كاربون موجبة سهلة التكوين لتكوين آيونات كاربون موجبة أخرى يصعب الحصول عليها بالسهولة نفسها كما في ادناه:



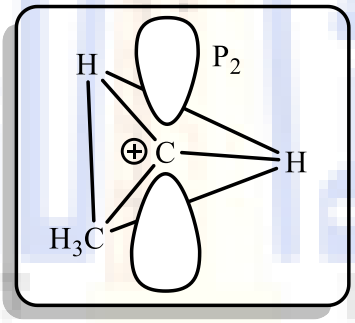
كذلك يمكن الحصول على ايونات الكاربونيوم الموجب من بعض المركبات مثل هاليدات الالكيل او الكحولات المتفرعة عند مواقع γ , α حيث عن اذابتها سوف نحصل على ايونات الكاربونيوم:



استقرارية وبنية ايونات الكاربون الموجبة:

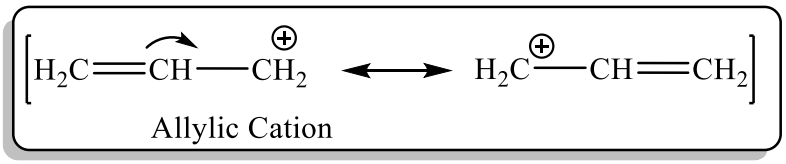
ان ايون الكاربونيوم الأكثر استقرار هو الأسرع تكوناً وهو الذي يحتاج الى طاقة تنشيط اقل لتكوينه , وأيضا تعتمد استقراريه ايون الكاربونيوم على انتشار الشحنة الموجبة أي كلما زاد تمركز الشحنة الموجبة على ذرة الكاربون سوف يؤدي ذلك الى تقليل الاستقرارية لايون الكاربونيوم, اما اذا زاد انتشار الشحنة الموجبة فان ايون الكاربوينوم سوف يصبح اكثر استقراراً.

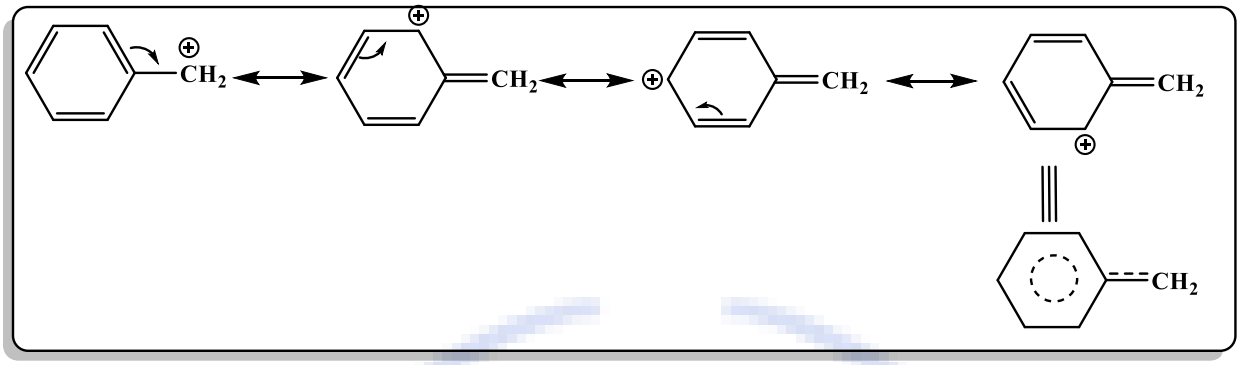
ان آيون الكاربون الموجب يكون شكله الهندسي مثلث مستوي trigonal planer وتهجين أوربيتالات ذرة الكاربون الحاملة للشحنة الموجبة هو sp^2 حيث ان ذرة الكاربون المركزية ينقصها زوج من الألكترونات فهي تحتوي على ست الكترونات في الغلاف الخارجي وهذه الألكترونات الستة تستعملها في تكوين أواصر تساهمية سكما σ مع ذرات الهيدروجين او مع مجاميع الألكيل اما الأوربيتال p_2 فلا يحتوي على الألكترونات كما في ادناه:



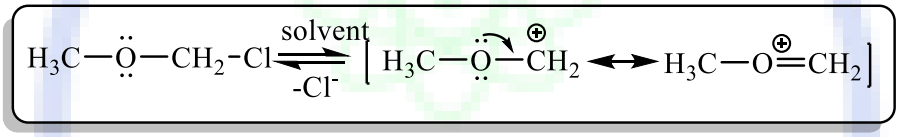
العوامل المؤثرة على استقرارية ايون الكاربونيوم:

1- **الرنين:** يعمل الرنين على زيادة انتشار الشحنة الموجبة في الجزيئة وذلك من خلال أواصر باي (π)

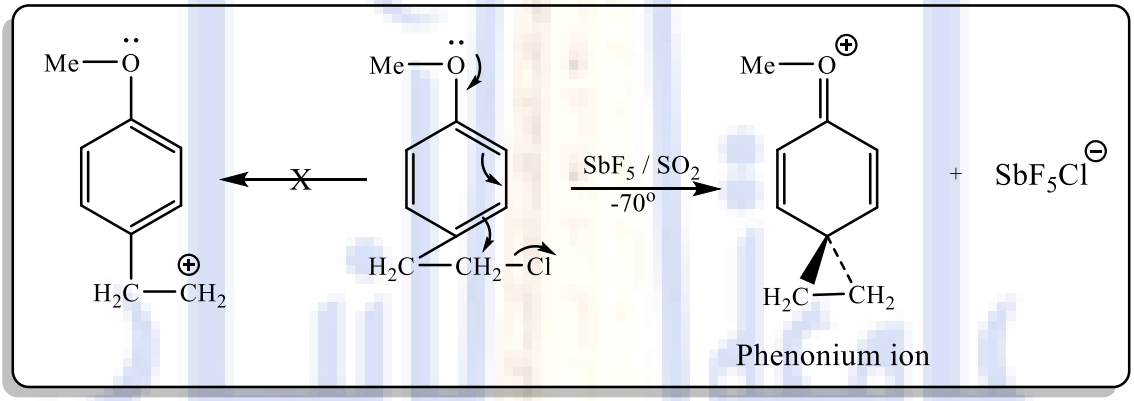




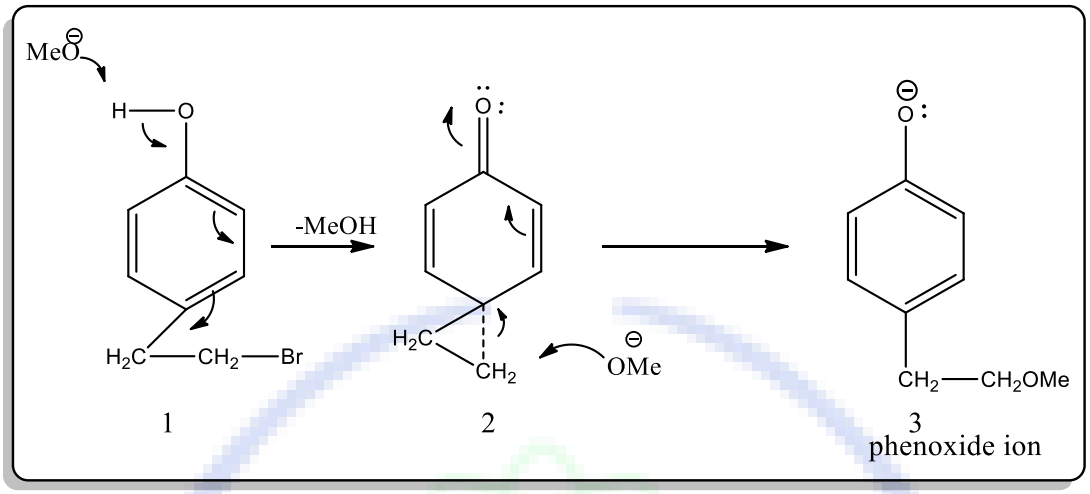
وأيضا يحدث انتشار للشحنة الموجبة للجزيئة الحاوية على ذرة تمتلك مزدوجات الكترونية غير مشتركة وتكون متصلة بصورة مباشرة بذرة الكاربون الحاملة للشحنة الموجبة وبهذا يحدث الرنين ومن هذه الذرات التي تمتلك ازواج الكترونية غير مشتركة هي O,N,S وكما موضح ادناه:



وجد ان بعض ايونات الكاربونيوم تأخذ اشكالا غي اعتيادية وذلك من اجل الحصول على ايون الكاربوينوم يكون اكثر استقراراً, مثال ذلك ايون الفينونيوم الجسري كما موضح ادناه:



حيث يحدث انتشار للشحنة الموجبة من خلال عامل الرنين على الجزئية من خلال تكوين ايون الفنونيوم الجسري والذي يزيد من استقرارية ايون الكاربونيوم والذي تكون فيه مجموعة الفنيل مجموعة مجاورة, وان تأثير المجموعة المجاورة يتضح مع مجموعة الهيدروكسيل OH- بمقدار اكبر من مجموعة - OCH_3 والتي تكون معوضة في الموقع بارا. حيث وجد ان التحلل المذيبي في حالة (p-OH) اسرع بحوالي 10^6 من (*p*-OMe) وتحت نفس شروط التفاعل, ويمكن أيضا عزل المركب الوسطي الجسري رقم (2) عند ظروف معينة على الرغم بانه ليس ايون كاربونيوم وكما موضح ادناه:

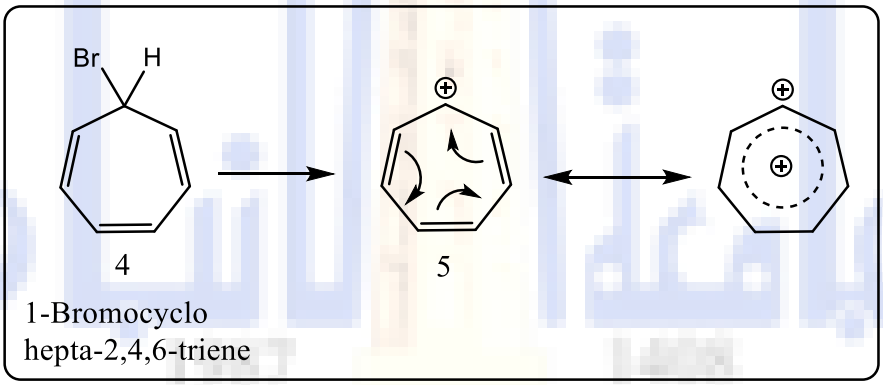


2- الاروماتية Aromatisation

من الشروط الواجب توفرها في المركب بحيث يكون اروماتي هي:

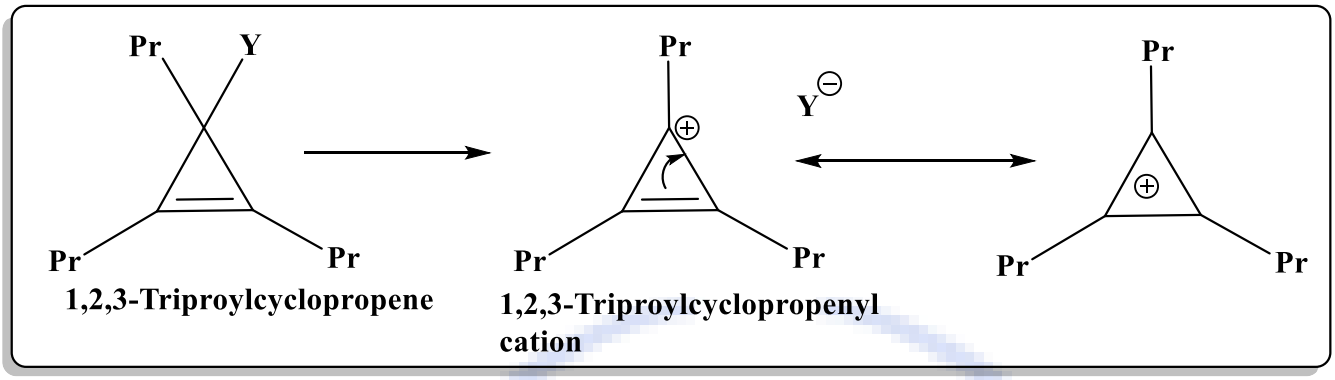
1- يجب ان تكون الزاوية مستوية.
2- يجب ان ينطبق عليه قانون هوكل وهو (4n+2) حيث ان n=0,1,2,3.... وهو يمثل عدد الكترونات باي والتي توجد داخل الحلقة وهذا القانون ينطبق فقط اذا كان المركب حلقي وليس مركب ذات سلسلة مفتوحة.
3- خدوث ظاهرة فوق التعاقب: أي يحدث انتشار للشحنة بشكل كامل داخل الحلقة وليس انتشار جزئي.

اذا حقق المركب الشروط أعلاه فانه يعتبر مركب اروماتي مثال ذلك :



ان المركب رقم (4) غير اروماتي لانه لا يحدث فيه تعاقب لكن تنطبق عليه قاعدة هوكل, اما المركب رقم (5) فيكون مستقر بسبب الاروماتية أي يكون جزيئية مستوية وينطبق عليه قاعدة هوكل ويحدث فيه تعاقب كامل للاواصر المزدوجة.

كذلك وجد ان المركب 1,2,3-Triproylcyclopropene يكون غير اروماتي بسبب عدم حدوث تعاقب اما المركب 1,2,3-Triproylcyclopropeyl cation فانه اروماتي وتحدث فيه ظاهرة التعاقب زكما موضح ادناه:



لذلك نلاحظ من الترتيب ادناه زيادة استقرارية ايون الكاربونيوم عند زيادة الحلقات الاروماتية وذلك بسبب زيادة انتشار الشحنة الموجبة له:

$$\underset{3^0}{ph_3\overset{\oplus}{C}} > \underset{2^0}{ph_2\overset{\oplus}{C}H} > \underset{1^0}{\overset{\oplus}{C}HPh_2}$$

زيادة الاستقرارية

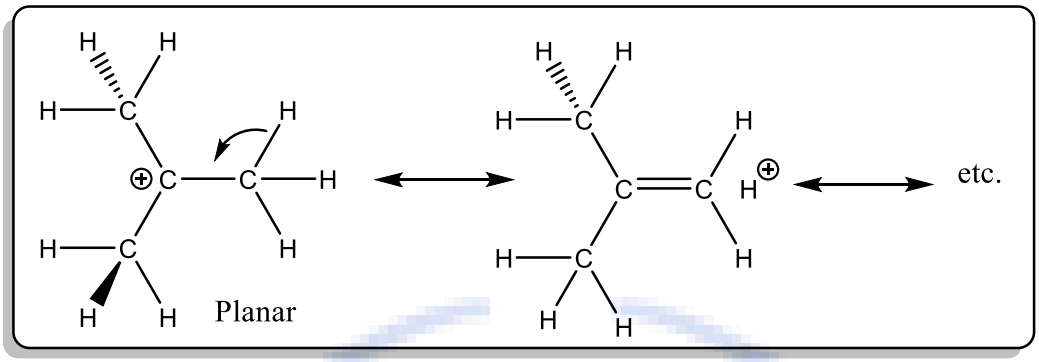
3-تأثير الحث الالكتروني: ان وجود مجاميع دافعة للالكترونات بالجزيئية التي تحتوي على ايون الكاربونيوم تعمل على انتشار الشحنة الموجبة وبذلك تزيد من استقرارية ايون الكاربونيوم ومن هذه المجاميع الدافعة هي مجاميع الالكيل حيث نلاحظ الترتيب ادناه عند زيادة مجاميع الالكيل فان الاستقرارية سوف تزداد:

$$\underset{3^o}{Me_3\overset{\oplus}{C}} > \underset{2^o}{Me_2\overset{\oplus}{C}H} > \underset{1^o}{MeCH_2\overset{\oplus}{}} > \overset{\oplus}{C}H_3$$

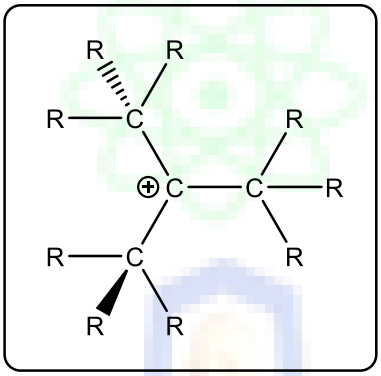
زيادة الاستقرارية

حيث نلاحظ ان المجاميع الدافعة للالكترونات تعمل على دفع الالكترونات باتجاة ذرة كاربون ايون الكاربونيوم مما يؤدي الى تقليل موجبية ذرة كاربون ايون الكاربونيوم مؤديا الى حدوث الانتشار الجزيئي للالكترونات بين الذرات أي تزيد من الكترونات ذرة كاربون ايون الكاربونيوم وهذا يحدث في الحث الالكتروني الدافع, اما الحث الالكتروني الساحب أي وجود مجاميع ساحبة للالكترونات فانها تقلل من استقرارية ايون الكاربونيوم وذلك لانها تسحب الاللكترونات من الذرة الحاملة لايون الكاربونيوم مما تؤدي الى زيادة موجبية هذه الذرة الحاملة للايون وتقل الاستقرارية للايون لان الشحنة سوف تكون مستقرة على الذرة.

4- **ظاهرة فوق التعاقب:** تعمل ظاهرة فوق التعاقب على زيادة انتشار الشحنة الموجبة على الجزيئة مما يؤدي الى زيادة استقرارية ايون الكاربونيوم. وهذه الظاهر تزداد بزيادة ذرات هيدروجين عند الموقع الفا بالنسبة الى ايون الكاربونيوم ومثال ذلك:



اما المركب ادناه:



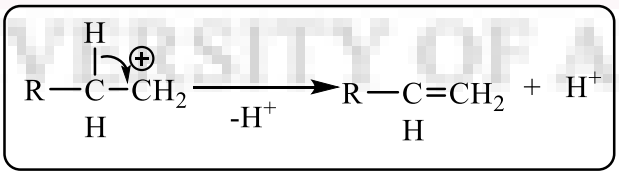
فانه مستقر وذللك بسبب الحث الالكتروني الدافع فقط أي وجود مجاميع دافعه ولايحدث فيه ظاهرة فوق التعاقب وذلك بسبب عدم وجود ذرات الفا-هيدروجين بالنسبة لايون الكاربونيوم الموجب.

تفاعلات ايونات الكاربونيوم: Reactions of Carbocation

توجد أربعة تفاعلات رئيسة من تفاعلات ايون الكاربونيوم وهي:

1- الاتحاد مع النيوكلوفيل او مجموعة تمتلك زوج الكتروني غير مشترك:

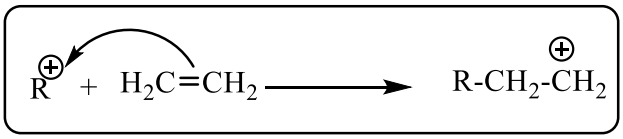
2- لفظ بروتون (يعطي ناتج مستقر) تفاعل حذف وأنتزاع:



3- إضافة الى آصرة غير مشبعة (يعطي آيون كاربون موجب جديد):

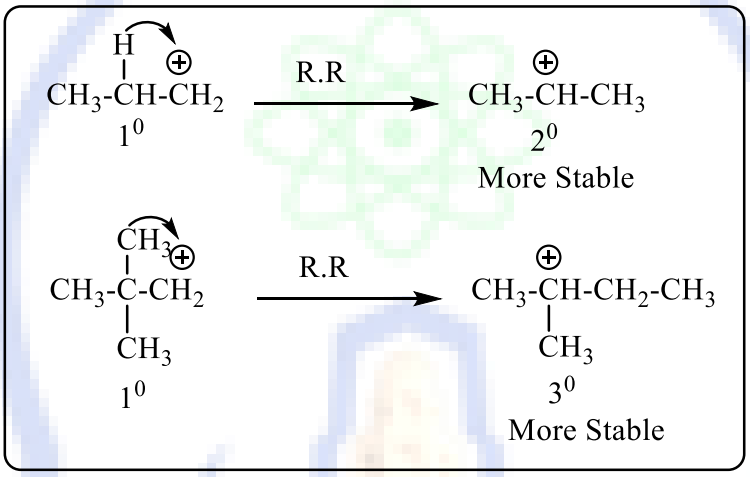
في هذا النوع من التفاعلات ينتج ايون كاربونيوم جديد وهذا النوع من التفاعل يستخدم في زيادة السلسلة الكاربونية:

UNIVERSITY OF ANBAR



4- إعادة الترتب (Rearranggement) :

في هذا التفاعل سوف يحصل انتقال مجموعة من ذرة الى اخرة وبالتالي نحصل على ايون كاربونيوم اكثر استقرار, حيث يحصل انتقال مجموعة الكيل(R) او اريل (Ar) او ذرة هيدروجين (H) وتكون محصلة هذا الانتقال هو تكوين ايون كاربونيوم جديد اكثر استقرارحيث تكون المجموعة المنتقلة متصلة بالذرة الحاملة لايون الكاربونيوم ومثال ذلك هو :



يجب ان يؤخذ بالاعتبار ان انتقال المجاميع في تفاعلات إعادة الترتب تأخذ الترتيب الاتي:

-H > -ph> -R

UNIVERSITY OF ANBAR