

التربية للعلوم الصرفة	الكلية
الكيمياء	القسم
Organic Chemistry	المادة باللغة الانجليزية
الكيمياء العضوية	المادة باللغة العربية
الثالثة	المرحلة الدراسية
د. محمد غنام مخلف	اسم التدريسي
Carbanion reactions	عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية
تفاعلات الكاربانيون	عنوان المحاضرة باللغة العربية
المحاضرة السادسة	رقم المحاضرة
<i>Organic Chemistry</i> 6ed , William H. Brown, Christopher S. Foote, Brent L. Iverson, Eric V. Anslyn, Bruce M. Novak, 2012	المصادر والمراجع
<i>Organic Chemistry</i> 3ed , Janice Gorzynski Smith, 2011	
<i>Organic Chemistry"</i> by Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren	



Carbanion reactions

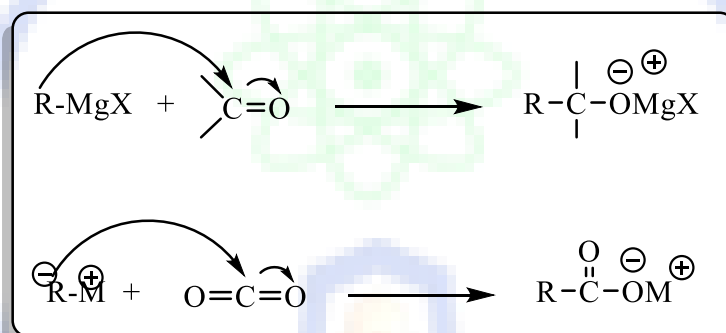
تفاعلات الكاربانيون:

توجد هنالك خمسة تفاعلات رئيسية تدخل فيها ايونات الكاربانيون وهي:

- 1- تفاعلات الإضافة.
- 2- تفاعلات الحذف.
- 3- تفاعلات الازاحة.
- 4- تفاعلات إعادة الترتيب.
- 5- هلجنة الكيتونات.

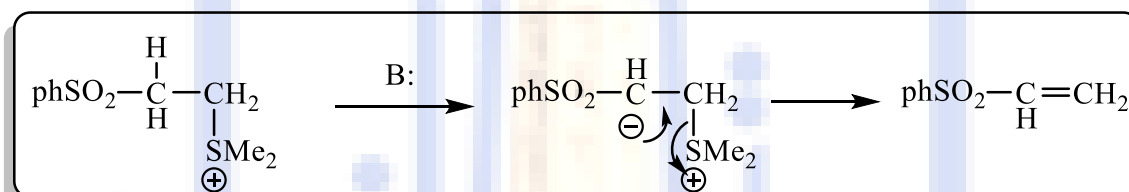
أولاً: تفاعلات الإضافة:

تدخل ايونات الكاربانيون بتفاعلات إضافة على مجاميع غير مشبعة مثال ذلك مجاميع الكاربونيل او على جزيئية تحتوي ثنائي أو أكسيد الكربون CO_2 تعطي بذلك ايونات الكربوكسيلات وكما موضح في ادناه:

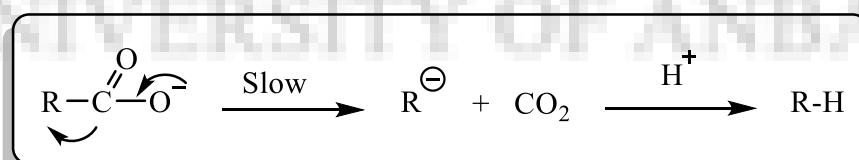


ثانياً: تفاعلات الحذف:

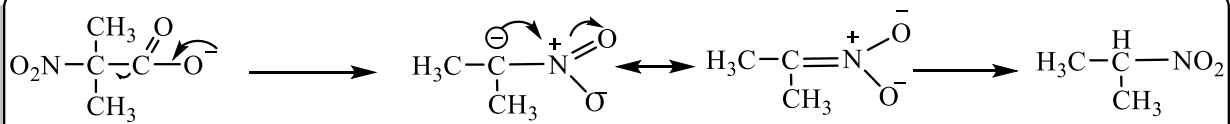
تسلك ايونات الكاربانيون تفاعلات حذف أحادية الجزيئية وثنائية الجزيئية أي وفق مكيانيكيات E_1CB , E_1 , E_2 وكما موضح ادناه:



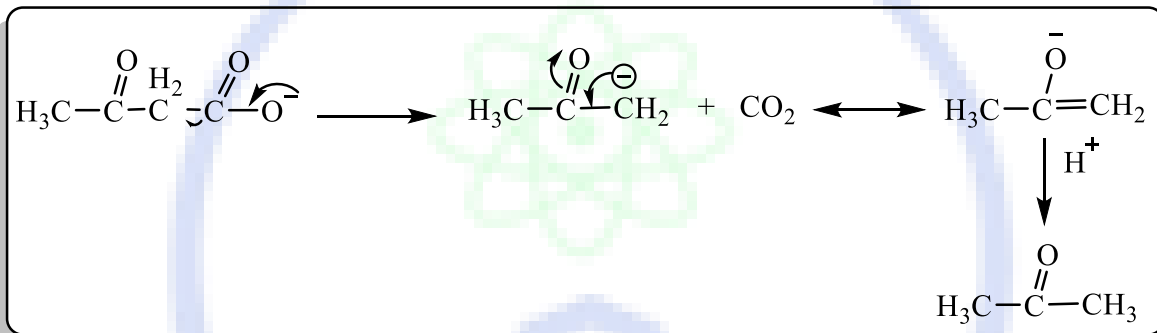
ومن اهم تفاعلات الحذف التي تدخلها ايونات الكاربانيون هي حذف جزيئية ثنائي أو أكسيد الكربون حيث يتم فقدان جزيئية CO_2 من انيونات الكربوكسيلات من خلال تكوين وسطي هو ايون الكاربانيون بعدها يتم سحب بروتون من المذيب معطيا بذلك الناتج النهائي, حيث ان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي تكوين ايون الكاربانيون , وان ايون الكاربانيون الأكثر استقرارا هو الأسرع فقدان لجزيئية CO_2 وكما في ادناه:



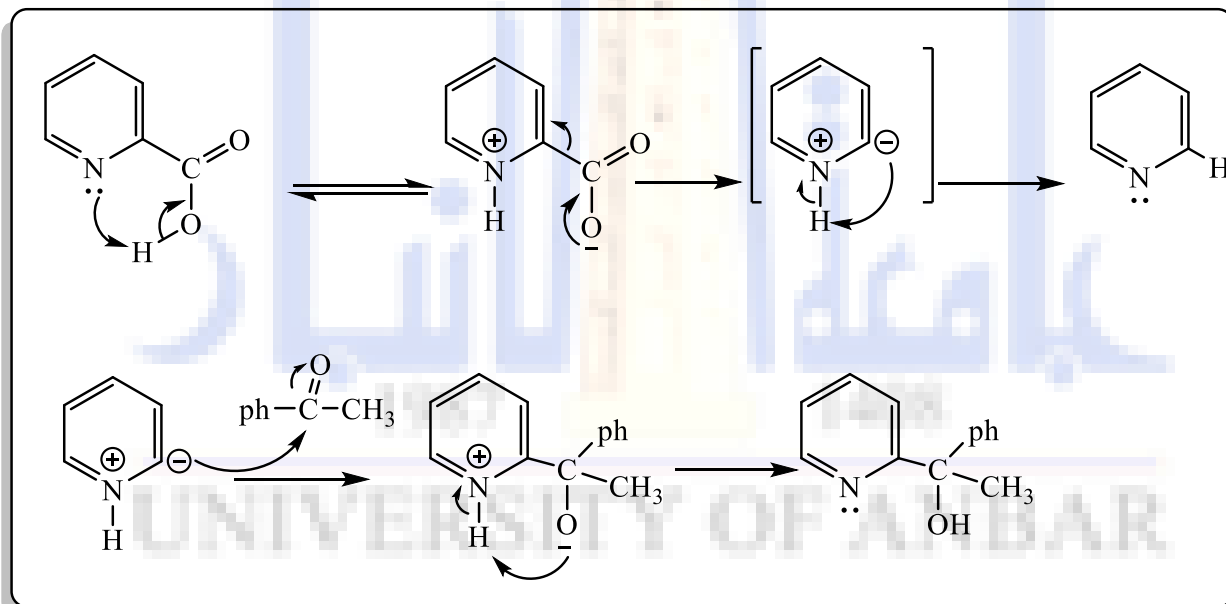
تعمل المجاميع الساحبة على زيادة استقرارية ايون الكاربانيون مؤديه بذلك الى ان يكون اسرع تكونا بسبب فقدان CO_2



ان فقدان جزيئة CO₂ يكون سهل وذلك بسبب وجود مجموعة النايترو والتي تعتبر مجموعة ساحبة للالكترونات حيث ان ايون الكاربانيون الناتج سوف يكون مستقر من خلال عاملين هما الحث الالكتروني الساحب وكذلك عامل الرنين مع مجموعة النايترو, وأيضا ان وجود مجموعة كاربونيل في المركبات تعمل على حذف جزيئة CO₂ حيث تعتبر مجموعة الكاربونيل مجموعة ساحبة تعمل على زيادة استقرارية ايون الكاربانيون المتكون وكما موضح ادناه:

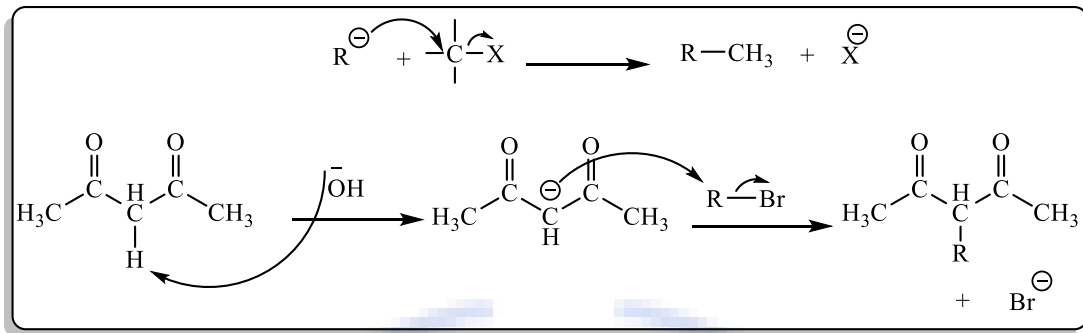


كذلك ان حوامض البريدين هي مثال على فقدان جزيئة CO₂ حيث ان فقدان جزيئة ثنائي اوكسيد الكاربون يتم عند الموقع α اسرع من الايزومرين β و γ وذلك بسبب ان ايون الكاربانيون في الموقع الفا يكون اكثر استقرارا من الموقع بيتا وكما وهذا يعود الى وجود N⁺ التي تؤثر على ذرة كاربون ايون الكاربانيون في الحالة الوسطية وكما موضح ادناه:

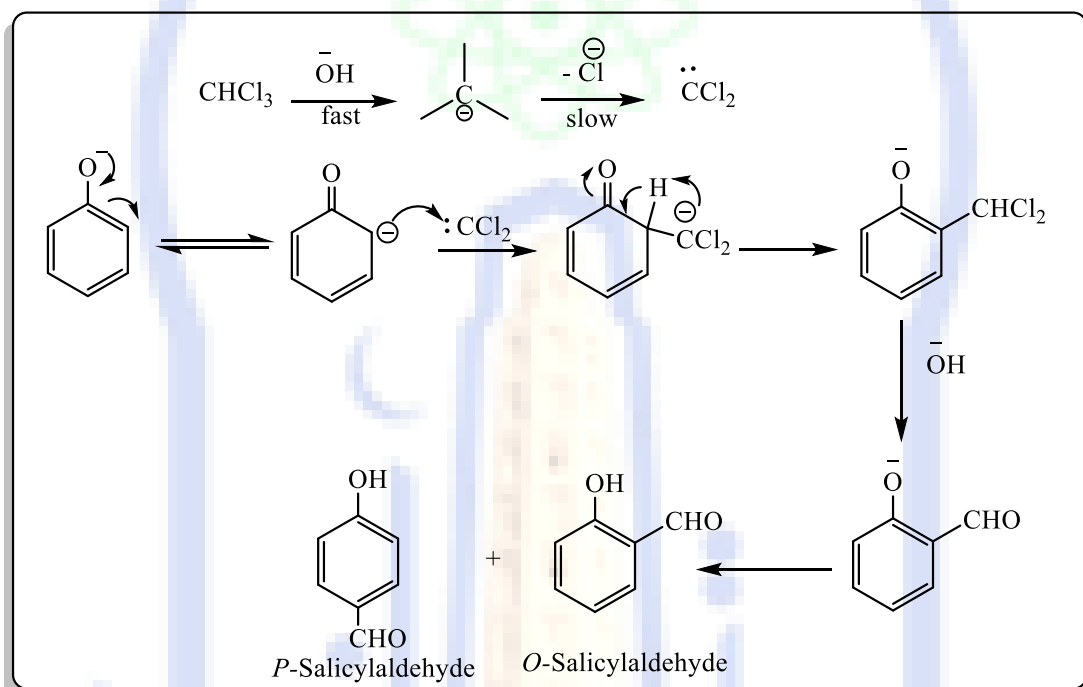


ثالثا: تفاعلات الازاحة:

يسلك ايون الكاربانيون نيكولوفيل قوي في تفاعلات الازاحة وكما موضح ادناه:

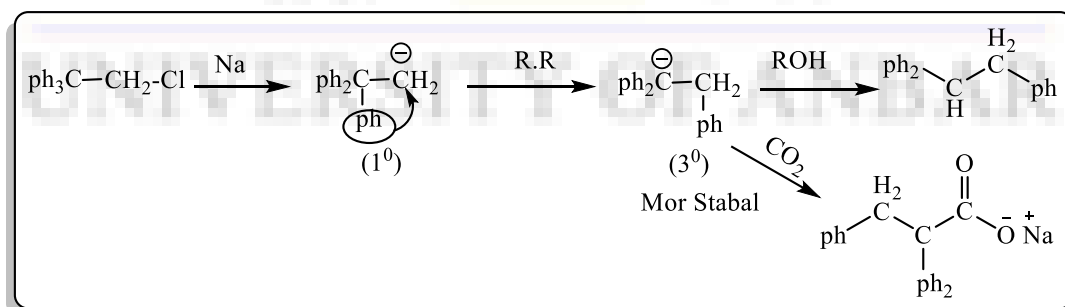


ومن ضمن التفاعلات المهمة في تفاعلات الازاحة هو تفاعل رايمر- تايمان وهو تفاعل يشمل تكوين ايون الكاربانيون وسطي يكون لا موضعي ومستقر هو ايون الفينوكسيد بعدها يتم اضافته الى ثنائي كلوروكاربين وهو يعتبر الكتروفيل أي يمتلك نقص الكتروني وهذا يعود بسبب تأثير القاعدة على الكلوروفوم وكما موضح ادناه:



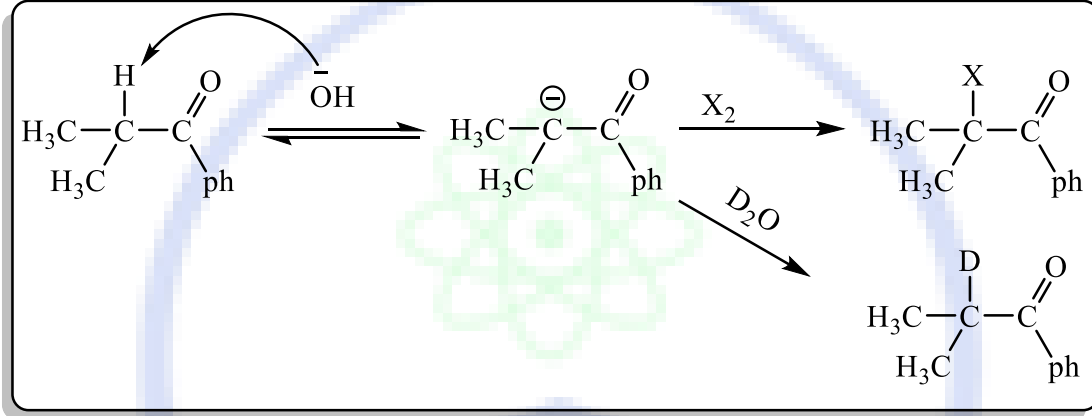
رابعاً: إعادة الترتيب:

يدخل ايون الكاربانيون تفاعلات إعادة الترتيب حيث تنتقل مجموعة بدون مزدوجها الالكتروني من اجل الحصول على ايون كاربانيون اكثر استقرار وكما موضح ادناه:



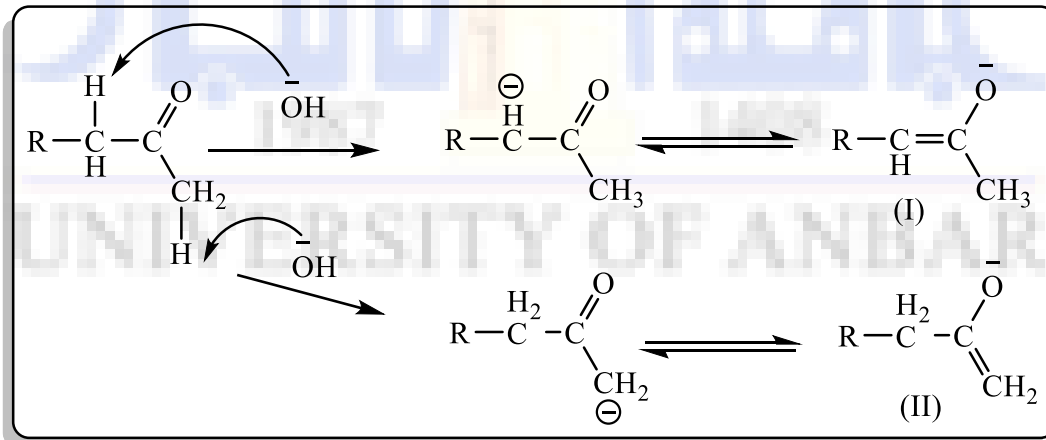
خامسا: هلجنة الكيتونات:

هلجنة الكيتونات تحدث في الوسط القاعدي والحامضي حيث تتهلجن الكيتونات في الوسط القاعدي وان سرعة تفاعلها تعتمد على تركيز كل من الكيتون والقاعدة $[\text{OH}^-]$ $\text{Rate} = K [\text{ketone}]$ أي ان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل في الوسط القاعدي تعتمد على تكوين ايون الكاربانيون , وبنفس الوقت وجد بان التفاعل مع الهالوجينات واوكسيد الديوتريوم (D_2O) تتم بنفس السرعة أي لا تعتمد على تركيز الهالوجينات وذلك لان إضافة الكاربانيون هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل كما موضح ادناه:



في حالة الكيتونات التي تكون غير متناظرة هنالك ملاحظتين :

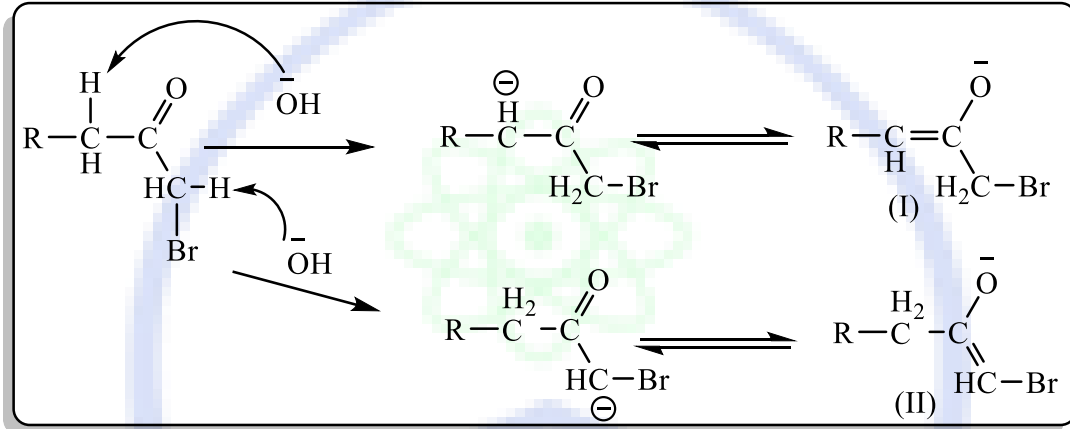
- 1- أي مجموعة سوف يتم سحب بروتون منها (CH_3 or CH_2) ؟
 - 2- عند تعويض ذرة هالوجين بذرة هيدروجين هل ستعوض ذرة الهالوجين الثانية على نفس الذرة الحاملة لذرة الهالوجين الأولى ام على غيرها.
- بالنسبة الى الملاحظة الأولى حيث ان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هو تكوين ايون الكاربانيون لذلك يجب ان يستقر بعد تكوينه وهنا بما انه وجود مجاميع دافعه فانها تعمل على تقليل الاستقرارية وتقلل من حامضية ذرة الهيدروجين لذلك سوف تهاجم مجموعة CH_3 - وكما موضح ادناه:



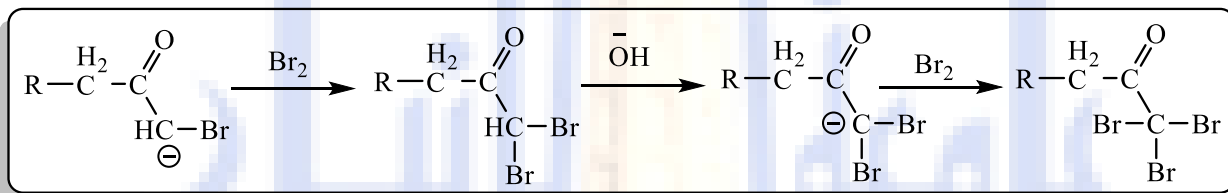
من خلال تكوين ايون الكاربانيون في أعلاه فان ايون الكاربانيون (II) هو اكثر استقرارا من ايون الكاربانيون (I) ولهذا سوف يتكون بصورة اسرع , وهذا يعود الى ان المركب (I) يحتوي على مجاميع

دافعة تعمل على تقليل حامضية ذرة الهيدروجين وتؤدي بنفس الوقت الى تقليل الاستقرارية, اما المركب (II) فلاتوجد فيه مجاميع دافعة فقط وجود مجموعة كاربونيل والتي تعتبر مجموعة ساحبة فتزيد من حامضية ذرة الهيدروجين وبالتالي تزيد من الاستقرارية.

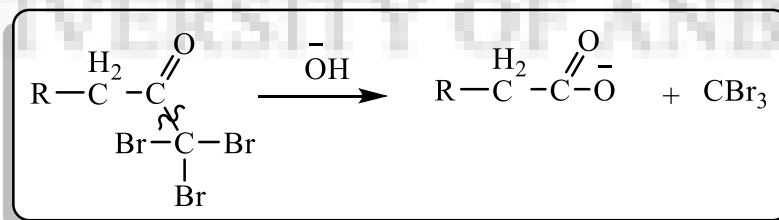
اما بالنسبة الى الملاحظة الثانية حيث بما ان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هو تكوين ايون الكاربانيون فان الأكثر استقرار هو الذي يكون معوض بالهالوجين والذي سوف يتكون أولا وبذلك تتم الهلجنة كما في ادناه:



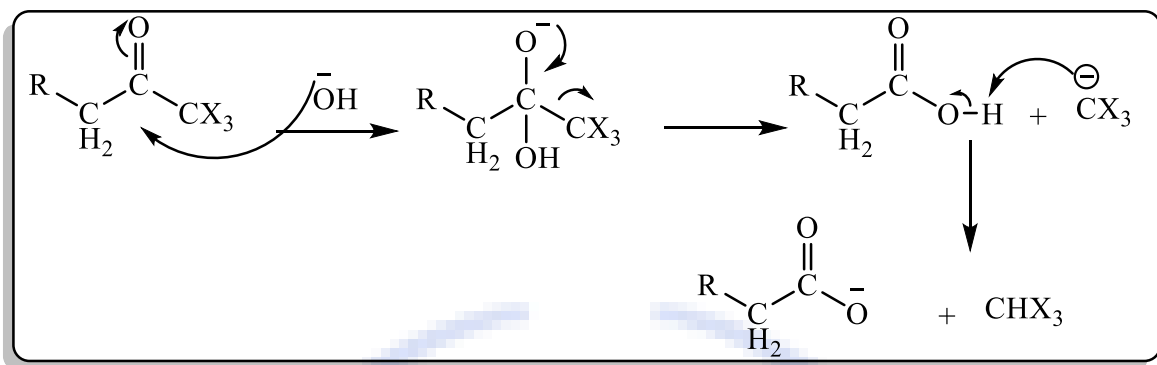
عند تكوين ايون الكاربانيون (I),(II) للمركب أعلاه نلاحظ ان المركب (II) هو الأكثر استقرار وذلك بسبب وجود مجموعتين ساحبة وهي مجموعة البروم ومجموعة الكاربونيل والتي تعمل على زيادة حامضية ذرة الهيدروجين وبالتالي تزيد من استقرارية ايون الكاربانيون ويكون اسرع تكونا لذلك سوف يكون تعويض ذرة الهالوجين الثانية على ذرة الكاربون الحاملة لذرة الهالوجين الأولى وأيضا ذرة الهالوجين الثالثة تتم أيضا على نفس ذرة الكاربون الحاملة لذرتي الهالوجين وتكون اسرع بالتعويض من الأولى والثانية وهذا يعود الى وجود مجموعتين بروم ومجموعة كاربونيل والتي تعتبر مجاميع ساحبة وكما في ادناه:



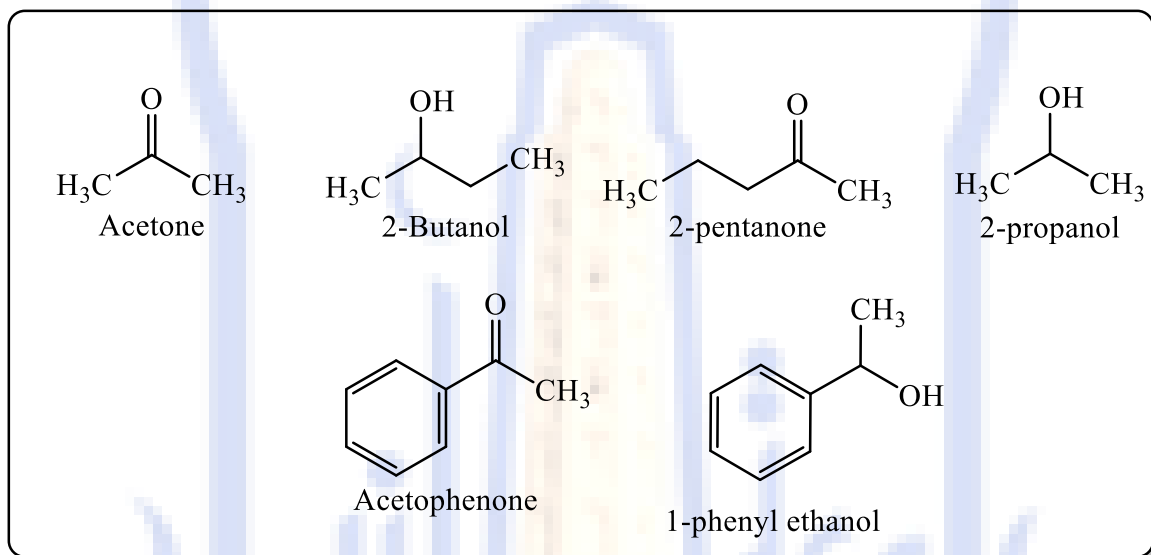
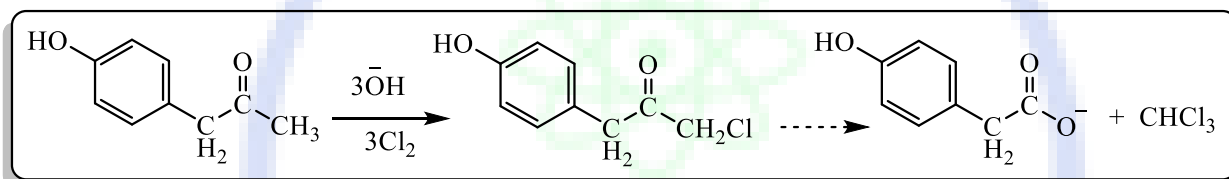
حيث وجد ان المركب الأخير تنشطر الاصرة C-C في الوسط القاعدي معطية بذلك ايون كاربانيون مستقر



وهو يدعى بتفاعل الهالوفورم حيث تعتبر مجموعة CBr₃ مجموعة مغادرة جيدة ترتبط بها ثلاث مجاميع ساحبة ويمكن توضيح هذا التفاعل كما في ادناه:

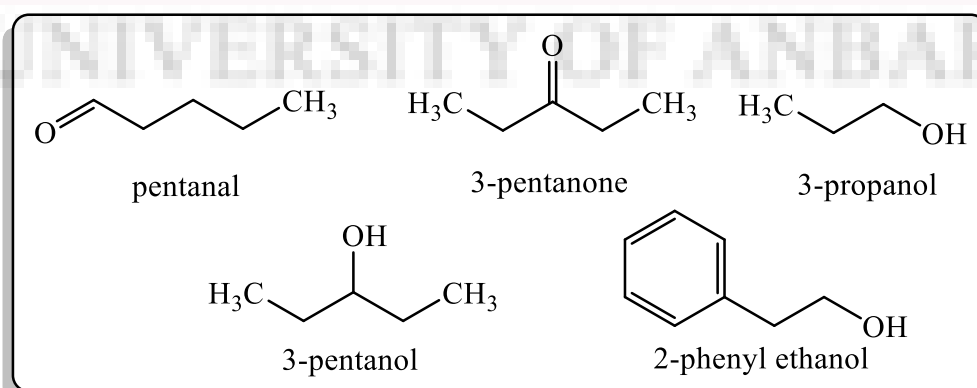


ومن الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات هو اليودوفورم الذي يكون مادة صلبة صفراء اللون وكما في ادناه:

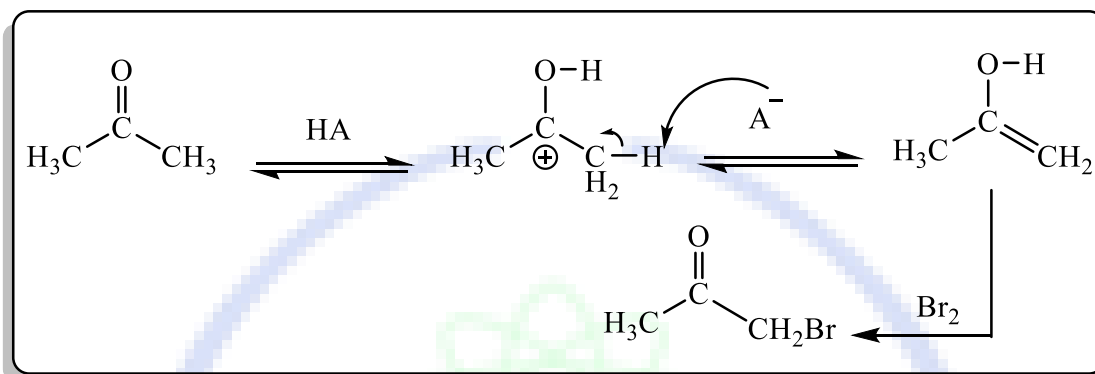


المركبات أعلاه تعطي كشف الايودوفورم

اما المركبات التالية فانها لاتطي كشف الايودوفورم



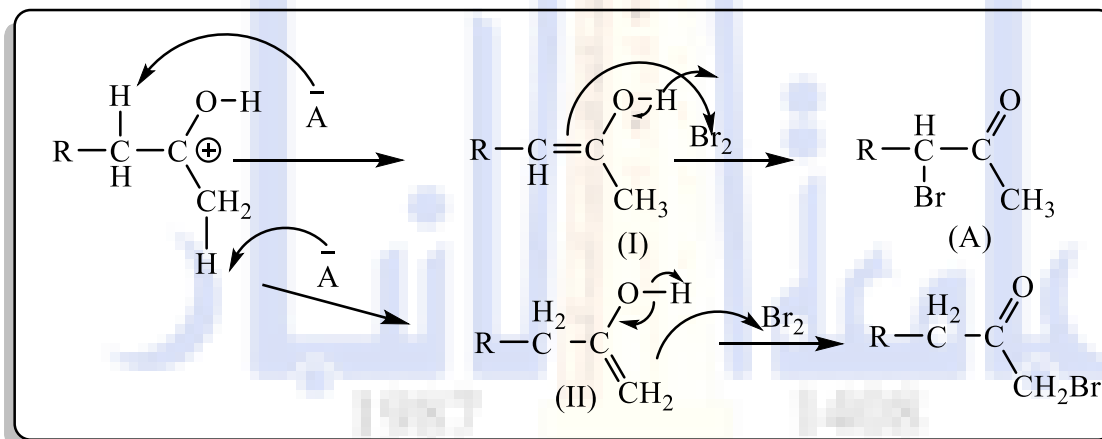
اما هلجنة الكيتونات في الوسط الحامضي فعند الهلجنة فقد وجد ان سرعة التفاعل في الوسط الحامضي تكون جميعها بنفس السرعة مع الهالوجينات ولكن ان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل في هذا الوسط فانها تعتمد على تكوين الاينول وكما موضح ادناه:



ام في حالة الكيتونات التي تكون غير متناظرة هنالك ملاحظتين :

$$\text{R}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$$

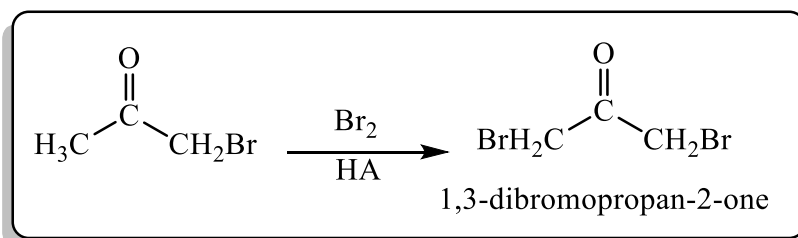
- 1- أي من ذرات الفا هيدروجين سوف تعاني افضلية التعويض بالهالوجين (CH_3 or CH_2) ؟
 - 2- عند تعويض ذرة هالوجين بذرة هيدروجين هل ستعوض ذرة الهالوجين الثانية على نفس الذرة الحاملة لذرة الهالوجين الأولى ام على غيرها.
- بالنسبة الى الملاحظة الأولى فان ايهما يعطي اينول اكثر استقرار وبالتالي يكون الأسرع تكونا وبما ان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هو تكوين الاينول لذلك نلاحظ الاتي:



ان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي تكوين اينول اكثر استقرارا لذلك فان الاينول (I) هو الأكثر استقرار وذلك لان سحب ذرات الفا هيدروجين من اجل تكوين الاينول سوف يكون من ذرة الكربون التي تكون اكثر تعويض دافعة اما الساحبة سوف تقلل من استقرارية الشحنة حيث ان المجاميع الدافعة تعمل على زيادة نيوكليوفيلية ذرة الكربون وبذلك تزيد من سرعة تكوين الاينول.

اما بالنسبة الى الملاحظة الثانية

ففي حالة المركب (A) لا يمكن تحديد موقع تعويض الذرة الثانية بسبب وجود مجموعة ساحبة ومجموعة دافعة , اما في حالة برومو الايسيتون نلاحظ الاتي:

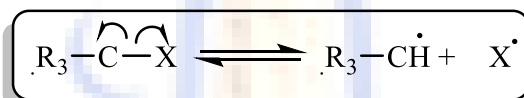


ان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي تكوين الاينول حيث نلاحظ من المثال أعلاه ان هلجنة المركب احادي الهالوجين مرة اخرة فان الاينول الأكثر استقرار سوف يتكون من خلال سحب ذرات الفا هيدروجين لمجموعة CH_3 - وليس من مجموعة CH_2Br - لذلك سوف تعوض ذرة الهالوجين الثانية على مجموعة CH_3 - أي ان المركب المتكون هو 1,3-Dibromopropan-2-one وليس 1,1-dibromopropan-2-one.

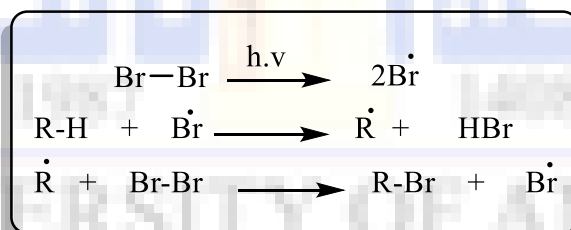
Free Radicals

الجزور الحرة:

ان التفاعلات التي درست سابقا شملت مشاركة متفاعلات ووسطيات قطبية أي ايونات كاربونيوم وكاربانيون والتي تكونت من الانشطار غير المتجانس للأصرة التساهمية وتكوين أو اصر تساهمية جديدة, اما في الجزور الحرة فانه يتم حصول انشطار متجانس حيث يتم الحصول على فصائل تحتوي الكترون منفرد (جزر), وان الجذر الحر هو عبارة عن ذرة كاربون حولها سبعة الكترونات لاتحمل شحنة وتكون ثلاثية التكافؤ وكما موضح ادناه:

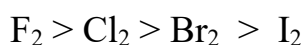


اغلب تفاعلات الجزور الحرة غالبا ما تحصل في الطور الغازي مثال ذلك احتراق أي مركب عضوي هو عبارة عن تفاعل جذري , ويمكن ان تحدث أيضا في المحلول وبالأخص اذا تم التفاعل في المذيبات غير القطبية من خلال التحفيز بالضوء او من خلال عوامل مساعدة تكون مواد لها القدرة على تكوين الجزور الحرة بصورة تلقائية مثال ذلك البيروكسيدات العضوية, حيث تكون تفاعلاتها اقل انتقائية واسهل تكوين بسبب ان الطاقة اللازمة لتكوينها تكون قليلة, وان الجزور الحرة تتكون عن طريق تفاعلات متسلسلة , ويمكن توضيح ذلك في ادناه:



وتتميز الجزور الحرة بامكانيته ان تعيد نفسها ذاتيا دون توقف ولكن من الممكن ان يتم التحكم بمثل هذه التفاعلات وايقافها من خلال المثبطات.

هلجنة الالكانات لتكوين الجزور الحرة تكون بالترتيب الاتي:

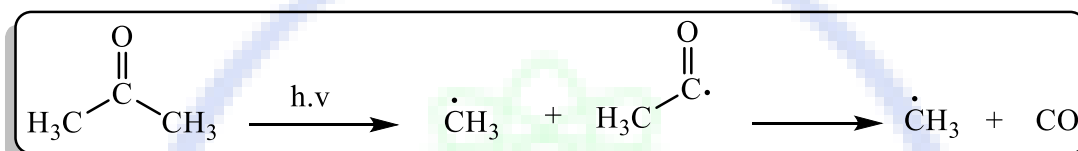


وأيضاً نفس الترتيب عند تفاعل الهالوجينات مع الألكينات بميكانيكية الجذور الحرة.

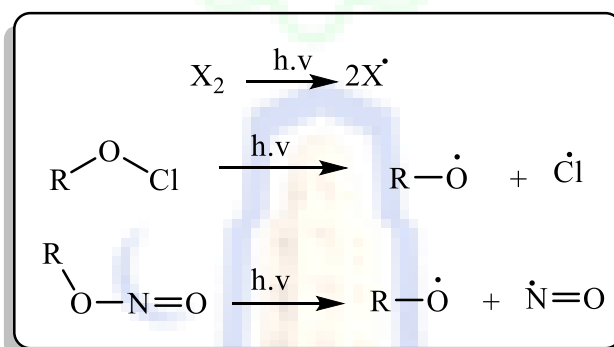
الحصول على الجذور الحرة:

توجد عدة طرق للحصول على الجذور الحرة ومنها الآتي:

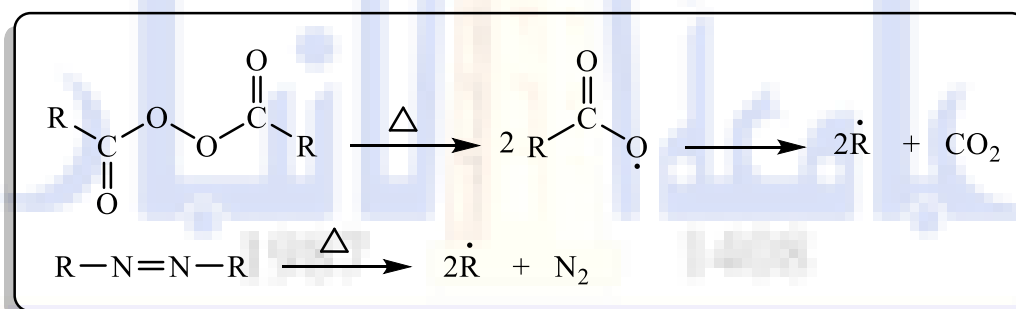
أولاً: التحلل الضوئي: إن الجزيئات العضوية لها القابلية على امتصاص الإشعاع بمنطقة فوق البنفسجية والمنطقة المرئية، مثال ذلك إن الأستون يتفكك في الطور الغازي عند طول موجي 320nm وكما في أدناه:



وأيضاً بعض المركبات تحلل في الضوء كما في أدناه:

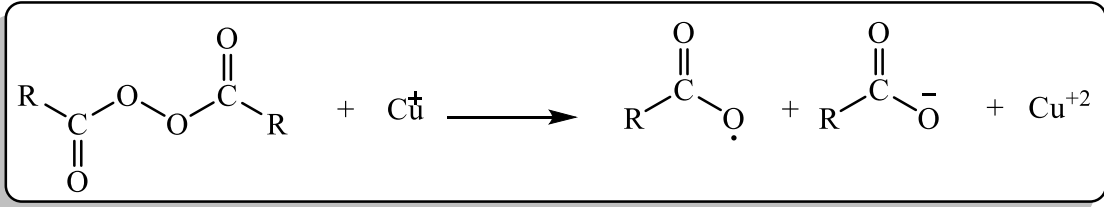


ثانياً: التحلل الحراري: عند تعرض الجزيئة العضوية إلى درجة حرارة عالية في حالتها الغازية يؤدي إلى تكوين الجذور الحرة وكما موضح أدناه:

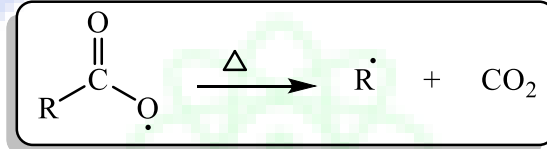


إن الجذر الحر الأكثر استقراراً هو الذي يحتاج إلى حرارة أقل لتكوينه.

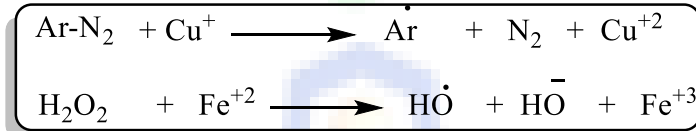
ثالثاً: تفاعلات ريدوكس (أكسدة واختزال): تعتمد هذه الطريقة على قابلية أيونات الفلزات على إعطاء الإلكترون وكما موضح أدناه:



وتستخدم ايونات الفلزات مثل Cu^+ , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} حيث تسرع وبشدة ايونات النحاس تفاعل تفكك بيروكسيدات الازيل وهي عملية اختزال, حيث يستمر هذا التفاعل ويتفكك الجذر الكربوكسيلي ويمكن ان يتفكك ويعطي جذر الكيلي وكما موضح ادناه:



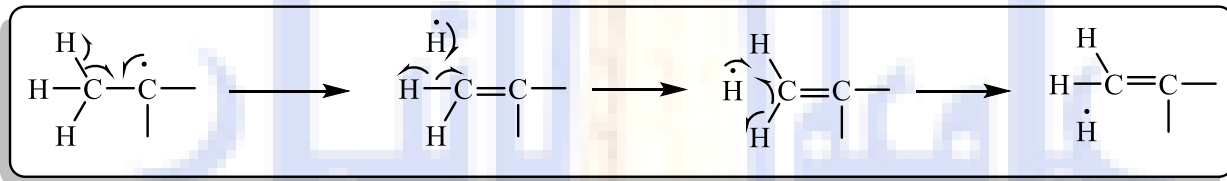
كذلك المركبات التالية:



استقرارية الجذور الحرة:

هنالك عاملين أساسيين في استقرارية الجذور الحرة وهي:

أولاً: ظاهرة فوق التعاقب: أساس هذه الظاهرة هي وجود ذرات الفا هيدروجين تكون متصلة بذرة الكربون الحاملة للجذر الحر حيث كلما زادت ذرات الفا هيدروجين كلما ازاد استقرارية الجذر الحر وكما موضح ادناه:

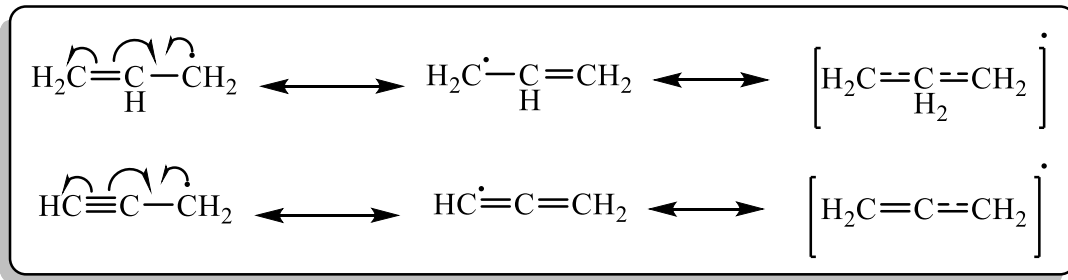


لذلك فان استقرارية الجذر الحر تأخذ الترتيب الاتي:

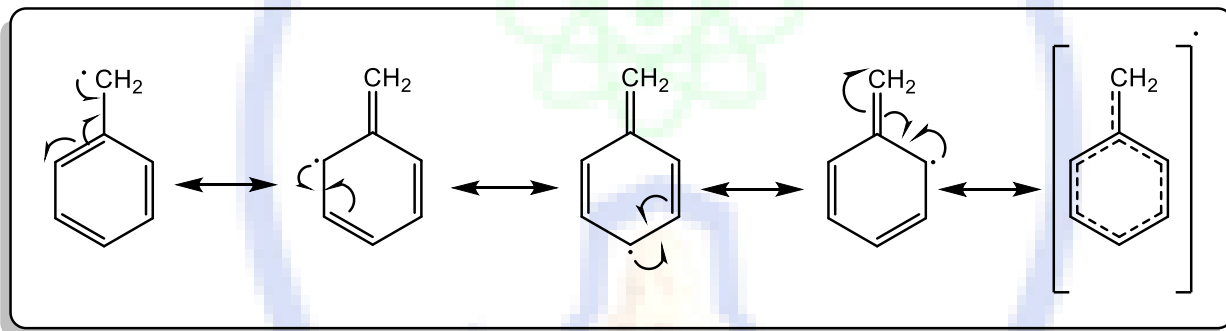


زيادة الاستقرارية

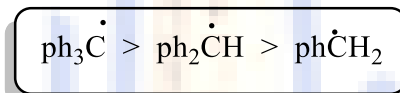
ثانياً: الرنين: من اهم العوامل المؤثرة على استقرارية الجذور الحرة هو عامل الرنين حيث تزداد استقرارية الجذور الحرة من خلال انتشار الالكترونات المنفرد في الجزيئة وكما موضح ادناه:



الجذر الحر الثاني اقل استقرار من الأول وذلك لعد تكافؤ الرنين وذلك لاحتوائه على اصرة ثلاثية. كذلك يحدث الرنين من خلال الحلقات الاروماتية حيث يكون الجذر الحر اكثر استقرار وذلك بسبب انتشار الالكترين المنفرد مع أواصر باي للحلقة الاروماتية مما يؤدي الى زيادة الاستقرار وكما موضح ادناه:

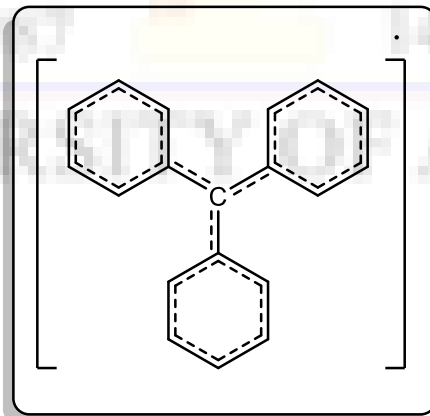


حيث كلما زادت عدد الحلقات الاروماتية زاد استقرار الجذر الحر وكما موضح ادناه:

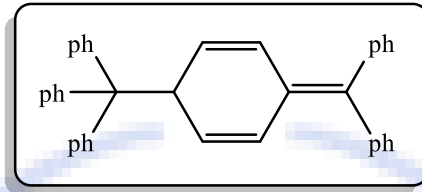


زيادة الاستقرار

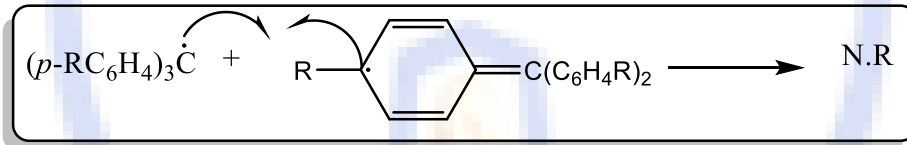
لكن بشرط ان تكون هذه الحلقات الثلاث بوضعية مستوية أي تهجين من نوع sp^2 (بشكل مروحي) أي عندما تكون اوربتالات (p) لذرة كاربون الحلقة الاروماتية بشكل متوازي مع اوربتالات (p) لذرة كاربون الجذر الحر وكما موضح ادناه:



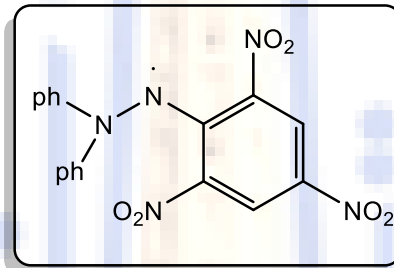
كان من المتوقع ان يكون الجذر الحر ($\text{ph}_3\text{C}^\bullet$) دايمر (أي ينتج من اتحاد جزيئين حريين متشابهين) وهذا الدايمر الناتج من الجر الحر يكون بالشكل ($\text{ph}_3\text{C-Cph}_3$) ولكن عند التحليل وجد بان ان الدايمر ليش بالشكل السابق وانما بالشكل التالي :



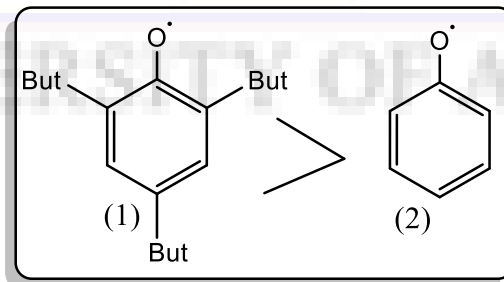
أي ان الارتباط بين ذرة الكربون وموقع بارا من الحلقة الاروماتية يكون وهذا يعود الى سبب انتقال الكترون داخل الحلقة وعندما يصل الى موقع بارا فانه سوف يتصل مع ذرة الكربون ويكون الدايمر, كذلك توجد هنالك أنواع أخرى من الجذور الحرة حيث يوجد جذر حر معوض بمجاميع كبيرة عند الموقع اورثو او بارا يكون مستقر اكثر من الغير معوض وذلك لانهاال اتكون دايمر وهذا يعود الى الاعاقه الفراغية التي تحصل بسبب التعويض حيث تمنع هذه الإعاقة من تكوين الدايمر وبالتالي سوف يستقر الجذر الحر من خلال عامل الرنين بسبب انتشار الالكترون المنفرد كما في ادناه:



كذلك الحال وجد ان المركب التالي:



اكثر استقرار وذلك بسبب الاعاقه الفراغية بسبب وجود المجاميع المعوضة والتي تجعل الجذر الحر اقل استعدادا للارتباط بالجذر الحر الاخر ويكون مستقر أيضا من خلال عامل الرنين, اما بالنسبة للمركبين ادناه:

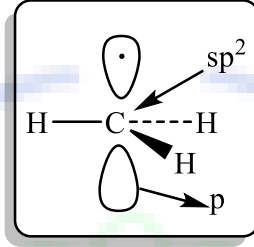


حيث ان الجذر الحر رقم 1 هو اكثر استقرار من الجذر الحر رقم 2 وهذا بسبب حدوث الإعاقة الفراغية بسبب وجود المجاميع المعوضة وبالتالي تزيد من الاستقرارية.

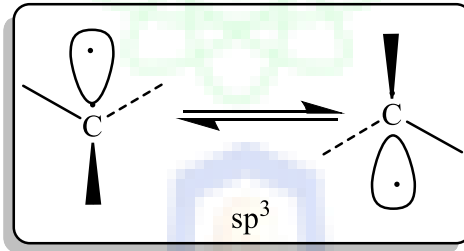
الشكل الفراغي للجذر الحر:

يمتلك الجذر الحر شكلين فراغيين وتكون حالة تهجينهما sp^2 , sp^3 كما في ادناه:

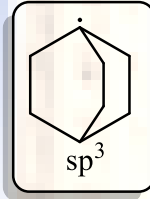
أولاً: ان يكون بشكل مستوي ذو تهجين sp^2 كما في الشكل ادناه:



ثانياً: ان يكون بشكل هرمي أي رباعي السطوح ذو تهجين sp^3 كما في الشكل ادناه:



حيث ان الشكل الفراغي للجذر الحر الأكثر استقرار هو ذات التهجين (sp^2) أي بشكل مستوي , حيث وجد ان الجذر الحر ممكن ان يأخذ الشكل الهرمي أي نوع التهجين (sp^3) ويمكن تحضيره على ذرة كربون جسرية ولكن بصعوبة كما في الشكل ادناه:



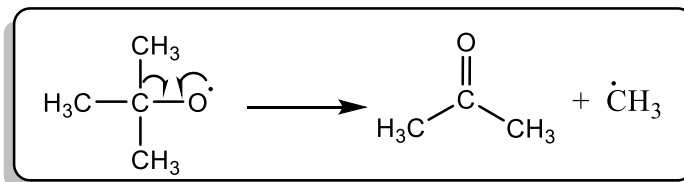
تفاعلات الجذور الحرة:

من اهم التفاعلات التي تدخلها الجذور الحرة هي :

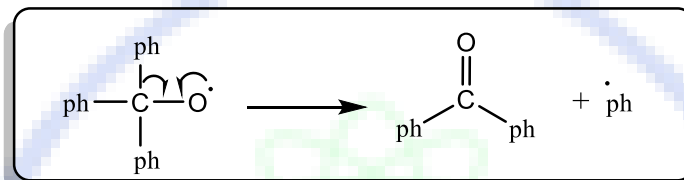
- 1- تفاعلات أحادية الجزيئة: مثال عليها التجزء وإعادة الترتب وتكوين الحلقة.
- 2- تفاعلات ثنائية الجزيئة بين الجذور الحرة : مثال عليها الديمرة والتجزء غير المتجانس.
- 3- تفاعلات ثنائية الجزيئة بين الجذور والجزيئات الأخرى: مثال عليها الإضافة والازاحة وحذف الذرات.

أولاً: تفاعلات أحادية الجزيئة:

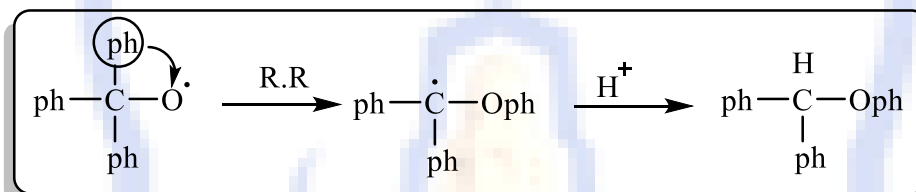
أ- التجزء (الانشطار) : تعتبر جذور الكوكسي ($RO\cdot$) من اهم الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات وكما موضح ادناه:



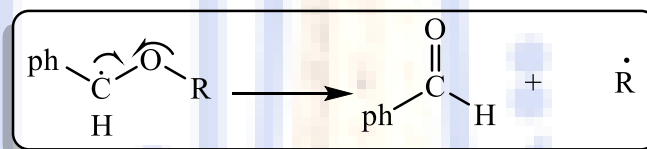
حيث ان سرعة تفاعل الانشطار تعتمد بشكل أساسي على استقرارية الجذر الحر الناتج أي كلما كان الجذر الحر أكثر استقراراً تزداد سرعة تفاعل الانشطار، أما في المركب أدناه:



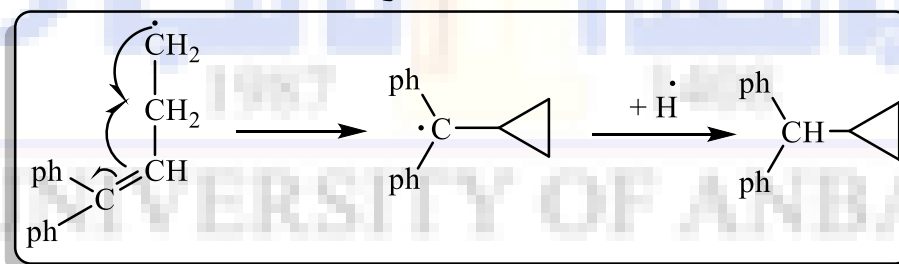
فان هذا التفاعل لا يحدث لان استقرارية الجذر الحر الناتج تعتمد على الرنين او ظاهرة فوق التعاقب وفي المركب أعلاه فان الجذر الحر الناتج يكون غير مستقر لانه غير اروماتي وبالتالي لا يعاني جذر الكوكسي انشطار وانما يحصل إعادة ترتيب للحصول على جذر حر مستقر وكما موضح أدناه:



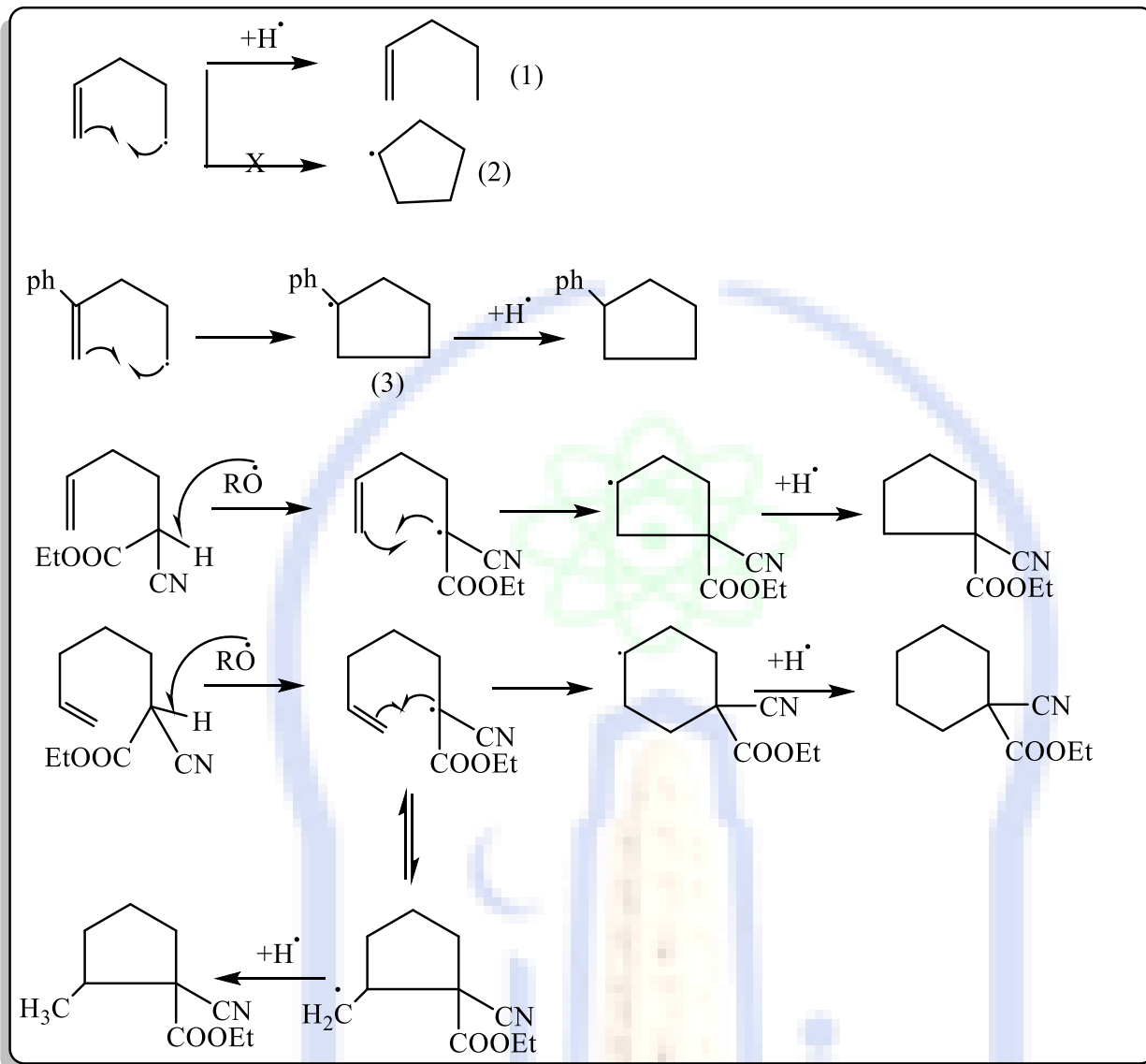
كذلك جذور α -الكوكسي الكيل كما موضح أدناه:



ب- تفاعلات تكوين الحلقة: من شروط تفاعلات تكوين الحلقة هو يجب ان يحتوي المركب على اصرة ثنائية او ثلاثية او حلقة اروماتية وكما موضح أدناه:

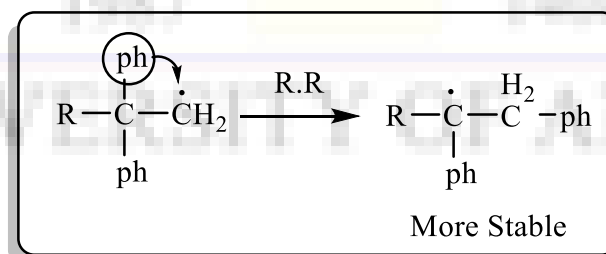


ان المركب أعلاه يعاني غلق وتكوين حلقة وذلك لان الجذر الحر قبل الغلق يكون غير مستقر وفعال جدا اما الجذر الحر الناتج بعد الغلق فانه يكون مستقر بسبب الرنين وذلك بسبب وجود مجاميع الفينيل مما يؤدي الى سهولة تكوينه، لذلك فان احتمالية تكوين الحلقة من خلال تفاعل الغلق الحلقي يعتمد بصورة رئيسية على استقرارية الجذر الحر الناتج وكذلك على استقرارية قبل الغلق وكما موضح في الأمثلة أدناه:



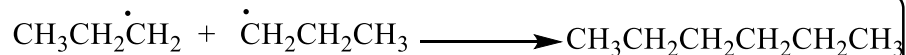
ان المركب رقم (2) لا يتكون لانه غير مستقر اما المركب رقم (3) يكون مستقر بسبب الرنين وذلك لوجود مجموعة الفينيل التي تؤدي الى انتشار الالكترن وبالتالي استقراره وسهولة تكوينه.

ج- إعادة الترتيب: تدخل الجذور الحرة تفاعلات إعادة الترتيب وذلك من اجل الحصول على جذر حر اكثر استقرارا وكما موضح ادناه:

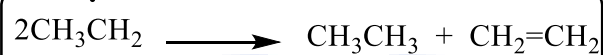


ثانيا: تفاعلات ثنائية الجزيئة: هنالك نوعين من هذه التفاعلات وهي:

أ- **الديمرية:** وهو من التفاعلات السريعة والتي تؤدي الى إعطاء المركب النهائي وكما موضح ادناه:

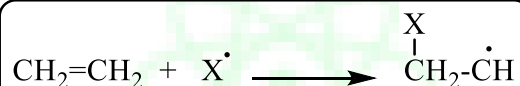


ب- **التجزء غير المتجانس:** وهي أيضا تعطي مركبات نهائية وكما موضح ادناه:



ثالثا: **تفاعلات ثنائية الجزيئة بين الجذور والجزيئات:** وهي تضم التفاعلات الآتية:

أ- **الإضافة:** يمكن إضافة الجذور الحرة الى جزيئات تحتوي على أوامر ثنائية وكما موضح ادناه:



ب- **انتزاع الذرات:** يمكن ان تعمل الجذور الحرة على انتزاع الذرات من جزيئات أخرى وكما موضح ادناه:



ج- **الإزاحة:** تعمل الجذور الحرة على إزاحة الذرات من الجزيئات وكما موضح ادناه:

