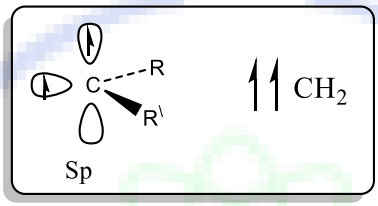
| | |
|---|---|
| الكلية | التربية للعلوم الصرفة |
| القسم | الكيمياء |
| المادة باللغة الانجليزية | Organic Chemistry |
| المادة باللغة العربية | الكيمياء العضوية |
| المرحلة الدراسية | الثالثة |
| اسم التدريسي | د. محمد غنام مخلف |
| عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية | Carbene |
| عنوان المحاضرة باللغة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

UNIVERSITY OF ANBAR

## الكاربين: Carbene

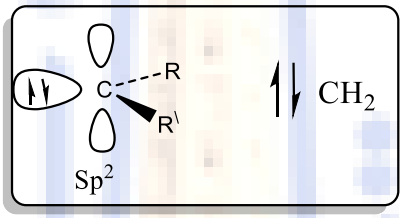
يعتبر المثلين ذات الصيغة التركيبية $CH_2$: ابسط جزيئة للكاربين وهي ذات تأصر ثنائي وتكون محاطة بستة الكترونات لذلك يوجد نقص الكتروني لها لكنها لاتحمل شحنة موجبة وانما تكون متعادلة الشحنة , حيث توجد هيئتين فراغيتيين للكاربين وهي:

1- **Triplet Carbene** : في هذا الشكل الفراغي يكون الالكترونيين الموجودة على ذرة الكاربون بشكل منفر داخل اوربتالات (P) ويكون تهجينه من نوع Sp وكما موضح ادناه:



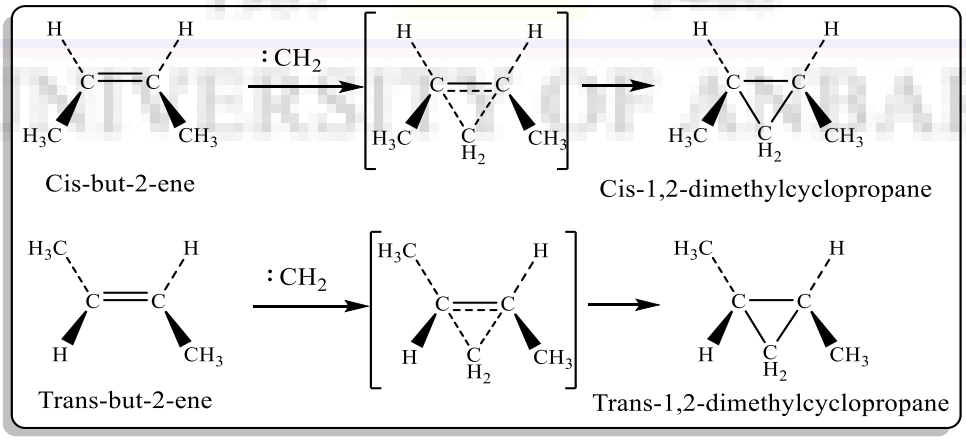

يمتاز هذا الشكل بان يكون اكثر انتقائية في التفاعلات وذلك بسبب الاستقرارية الناتجة عن طريق توزيع الالكترونات بشكل منفرد وحسب قاعدة هوند, وتكون اقل انتقائية فراغية ( أي نحصل على مزيج من مركبين اما عالي انتقائية أي اذا كان سيز نحصل سيز او ترانس نحصل ترانس وذلك لانه لايحدث فيه تغير في شكل المركب فراغيا), وهذه الحالة تمتاز بان تفاعلاتها تتم بخطوتين وتعطي ناتجين في الغالب .

2- **Singlet Carbene** : في هذه الحالة فأن الكترونين ذرة كاربون الكاربين يكونان مزدوجين متعاكسين البرم ويكون تهجين ذرة الكاربون من نوع $Sp^2$ , وان هذا الحاله تمتاز بكونها اقل انتقائية في التفاعلات ولكن تكون اكثر انتقائية فراغية وتفاعلاتها تحدث بخطوه واحده معطيه بذلك ناتج واحد فقط.

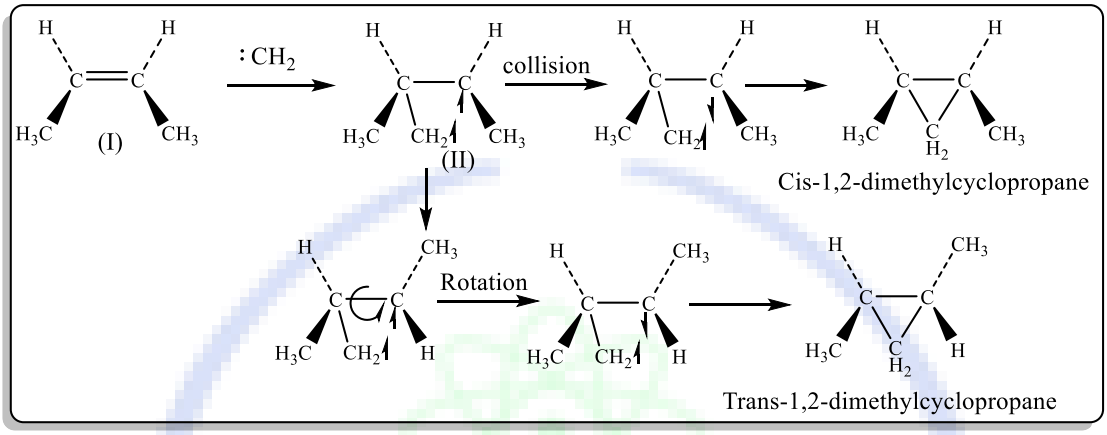



ان الكاربين في حالة singlet دائما يكون اقل استقرار من Triplet , حيث يمكن التمييز بين هاتين الحالتين من خلال تفاعل إضافة الكاربين الى الاصرة المزدوجة حيث نلاحظ:

أ- **في حالة singlet** : بما ان الاكارونيين يكونان بحالة برم متعاكس والتفاعل يتم بخطوة واحدة ويعطي ناتج واحد لذلك فان الانتقائية الفراغية عالية وكما موضح ادناه:



ب- **اما في حالة Triplet** بما ان الالكترونين يكونان بشكل منفرد ويكون برمهما متوازي وأيضا التفاعل يتم بخطوتين ويعطي ناتجين لذلك فان الكاربين يمتاز بانه اقل انتقائية فراغية وكما موضح ادناه:

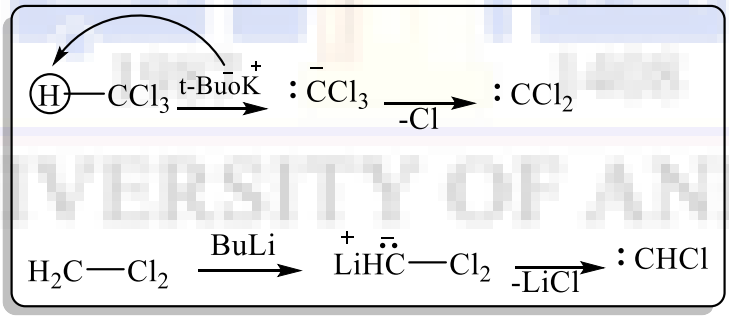



نلاحظ ان الخطوة الأولى (I) يحدث التفاعل عن طريق تكوين اصرة تساهمية بين الكترونين الكاربين ذوات البرم المتعاكس حيث يعطي الناتج (II) وعند تعرضه الى تصادم فسوف يؤدي هذا التصادم الى عكس برم احد الالكترونين معطيا بذلك الهيئة الفراغية Cis , وان ناتج الخطوة الأولى سوف يكون في حالة دوران حول الاصرة المنفردة معطيا بذلك احتمالية تكوين المركب ذات الهيئة الفراغية Trans , وعند حدوث التصادم اثناء الدوران فسوف يؤدي الى عكس البرم لاحد الالكترونين مما يؤدي الى تكوين اصرة تساهمية بين الالكترونين المتعاكسين معطيا بذلك الايزومر Trans, لذلك تعتبر هذه الطريقة للتميز بين حالتين الكاربين حيث اذا اعطى التفاعل ناتج واحد فان الكاربين يكون بحالة Singlet أي احتفظ بالهيئة الفراغية , اما اذا اعطى ناتجين فان الكاربين يكون بحالة Triplet أي انه لم يحتفظ بالفراغية.

## طرق الحصول على الكاربين:

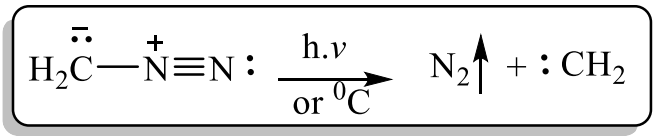
توجد عدة طرق للحصول على الكاربين ومنها:

1- **حذف الفا:** في هذه الطريقة يتم حذف مجموعة الفا بدون الكتروناتها وغالبا ما تكون المجموعة هي ايون الهيدروجين الموجب, بعدها يتم حذف مجموعة ثانية ولكن مع الكتروناتها أي مجموعة مغادرة جيدة وغالبا ما تكون هاليد, حيث يكون الكاربين في هذه الحالة يحتوي على مجموعة مغادرة جيدة وكما موضح ادناه:

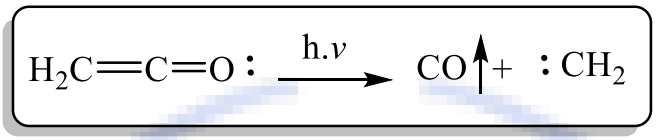



**2- التحلل الحراري او الضوئي لثنائي ازو الكان:**

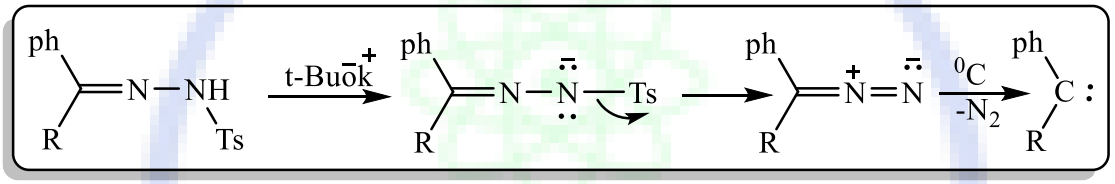
في هذه الطريقة يتم الحصول على الكاربين من خلال التحلل الضوئي او الحراري لمركبات الازو الكان وكما موضح ادناه:



3- **التحلل الضوئي للكيتينات** وكما موضح ادناه:



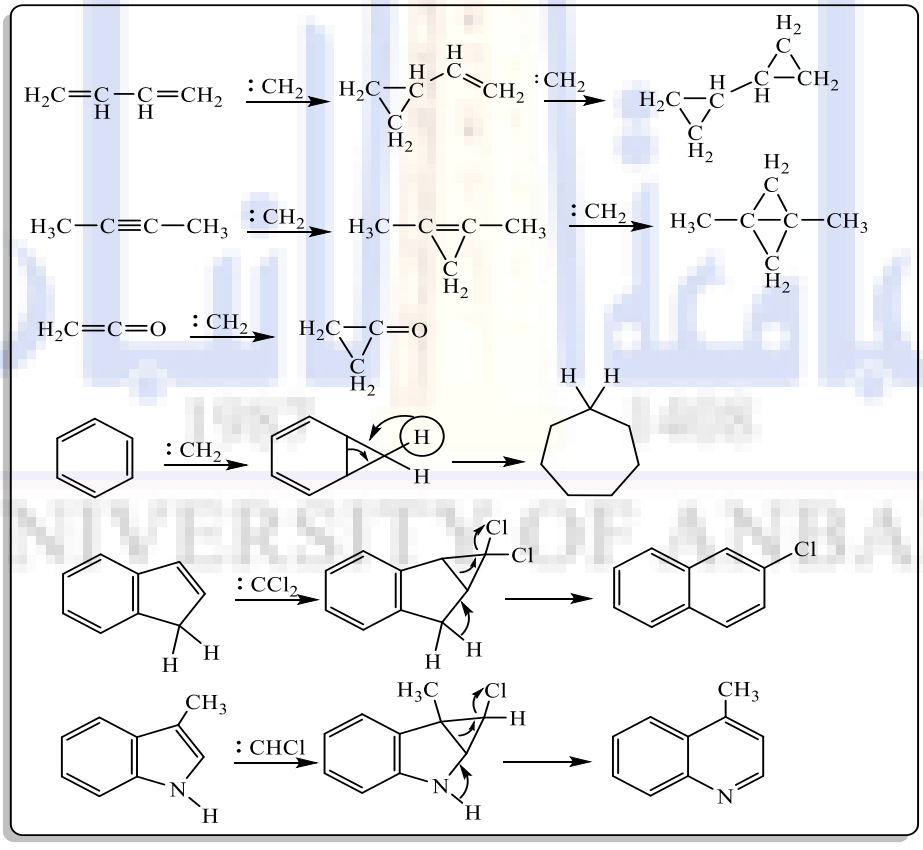
4- **التحضير من توسيل هيدرازون**: يمكن تحضير الكاربين من التوسيلات هيدرازون وكما موضح ادناه:



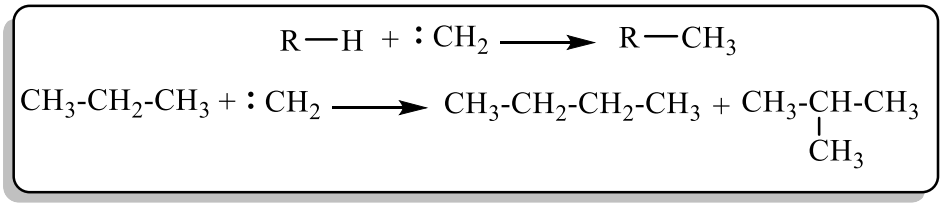
## تفاعلات الكاربين:

### 1- الإضافة الى المركبات غير المشبعة:

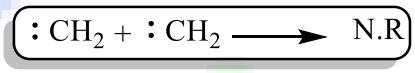
يتم إضافة الكاربين الى المركبات الغير مشبعة والتي تحتوي على أواصر ثنائية او ثلاثية حيث يزداد عدد ذرات الكاربون وكذلك الى المركبات الاروماتية ويحدث فيها إعادة ترتب أي توسيع الحلقة وكما موضح في ادناه:



2- **التفاعل مع أواصر R-H** وكما موضح ادناه:

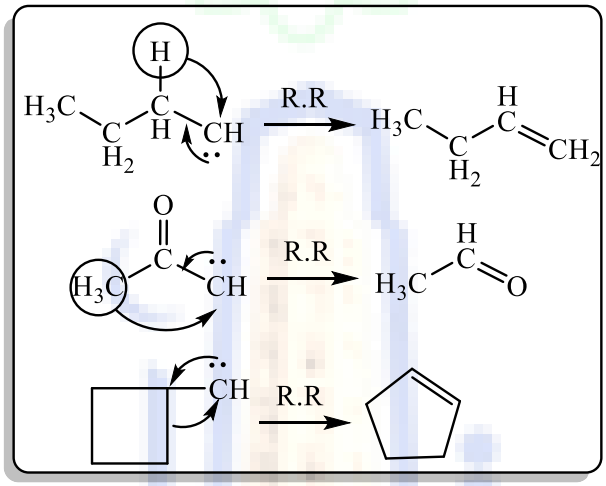



3- **تفاعلات الديمرة** : لاتحد ث تفاعلات الديمرة ( البلمرة) في الكاربين لانها تمتلك طاقة عالية وكما موضح ادناه:

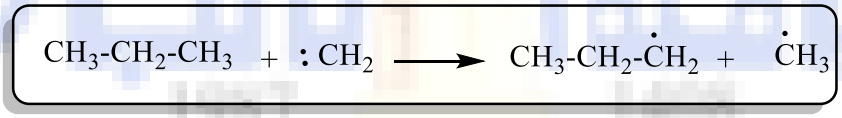



4- **تفاعلات إعادة الترتب**:

يدخل الكاربين في تفاعلات الترتب من خلال انتقال مجموعة الكيل او هيدروجين وذلك من اجل الحصول على نواتج تكون اكثر استقرارا وكما موضح ادناه:



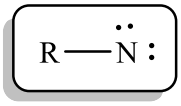

5- **تكوين الجذور الحرة**: يمكن الحصول على الجذور الحرة من خلال تفاعل الكاربين مع الهيدروكاربونات حيث يقوم الكاربين بسحب ذرة او بروتون ليعطي جذور حرة وكما موضح ادناه:



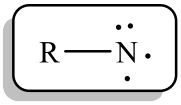

## النترينات: Nitrene

وهو من الوسطيات الفعالة وهو مشابة للكاربين لكن يكون نتروجيني, حيث تكون هنالك ستة الكترونات على ذرة النتروجين ولاتحمل شحنة, ويوجد أيضا بحالتين وهما:

1- **Singlet** : حيث تكون فيه الاكترونات على ذرة النتروجين بشكل مزدوج كما موضح ادناه:



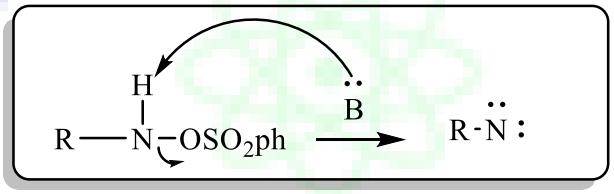
2- **Triplet** : وهي الحالة التي تكون اكثر استقراراً من Singlet حيث تكون الالكترونات فيها بشكل منفر وكما موضح ادناه:



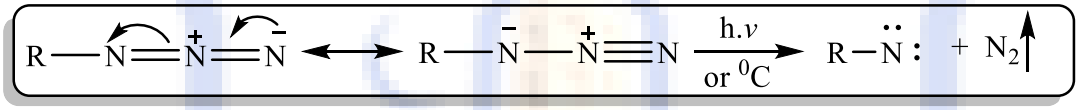
## الحصول على النترين:

توجد عدة طرق للحصول على النترين وهي مشابه لتحضير الكاربين وهي:

أ- **حذف الفا**: في هذه الطريقة يتم حذف مجموعة الفا بدون الكتروناتها وغالبا ما تكون المجموعة هي ايون الهيدروجين الموجب, بعدها يتم حذف مجموعة ثانية ولكن مع الكتروناتها أي مجموعة مغادرة وكما موضح ادناه:



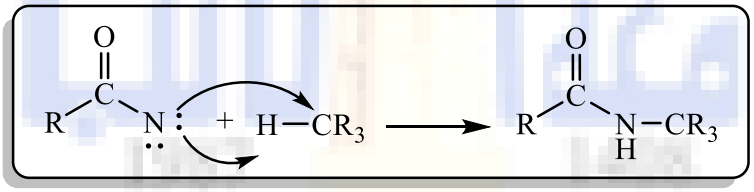
ب- **تحلل المركبات التي تحتوي على اصرة ثنائية** : يمكن الحصول على النترين من خلال التحلل الضوئي او الحراري لبعض المركبات التي تحتوي اصرة ثنائية ومنها مركبات الازيدات وكما موضح ادناه:



## تفاعلات النترين:

تدخل النترينات في تفاعلات عدة ومن اهم هذه التفاعلات هي:

1- **التفاعل مع الاصرة (C-H)** : وهي تفاعلات خاصة بمركبات نترينات الاسيل والسلفونيل وكما موضح ادناه:



2- **الإضافة الى المركبات غير المشبعة**: يمكن ان يدخل النترين في تفاعلات الإضافة الى المركبات التي تكون غير مشبعة أي تحتوي على أواصر ثنائية وكما موضح ادناه: