أيونات الكاربون الموجبة وذرات N و O ناقصة - للإلكترونات مع تفاعلاتها

Carbocations, electron-deficient N and O atoms and their reactions

أيونات الكاربون الموجبة Carbocations

١- طرق تكوين أيونات الكاربون الموجبة
أ- الانشطار الاهتباذي للفضائل المتعادلة
ب- إضافة أيونات موجبة لفضائل متعادلة
ج- من أيونات موجبة أخرى

أ- انشطار لاهتباذي لفضائل متعادلة:-
أوضح مثال لهذا هو التأين البسيط عند تكوين مزدوجات أيونية:-

a- $(CH_3)_3C-Br \rightleftharpoons (CH_3)_3\overset{+}{C}\ \overset{-}{Br}$

b- $Ph_2CH-Cl \rightleftharpoons Ph_2\overset{+}{C}H\ \overset{-}{Cl}$

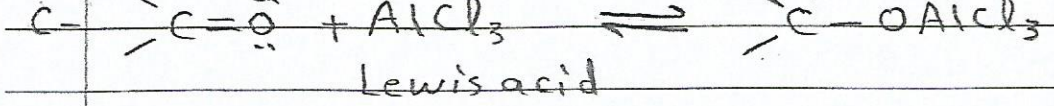
c- $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-F + SbF_5 \rightleftharpoons CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{+}{C}H}}\ \overset{-}{SbF_6}$

d- $(CH_3)_3C-H + SbF_5/FSO_3H \longrightarrow H_2 + (CH_3)_3\overset{+}{C}\ \overset{-}{SbF_5FSO_3}$
Super acid

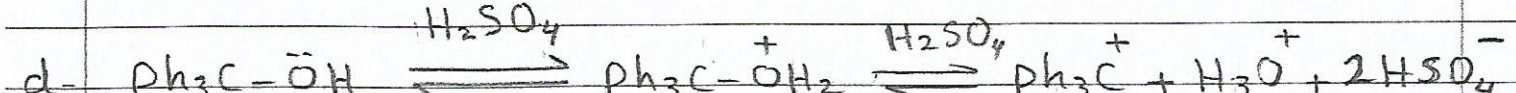
ب- إضافة الأيونات الموجبة الى فضائل متعادلة:-
مثل: برتنة protonation الذرة غير المشبعة.

a- $R-CH=CH-R \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R-\overset{+}{C}H-CH_2-R$
Alkene

b- $\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \left[C-\overset{+}{O}H \leftrightarrow \overset{+}{C}-\ddot{O}H \right]$

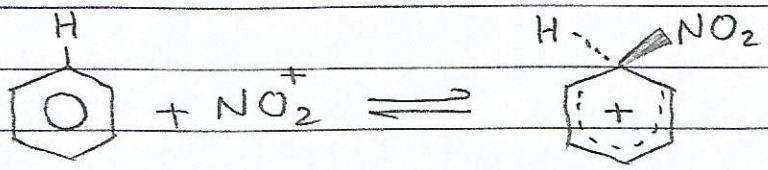
c- 

Lewis acid

d- 

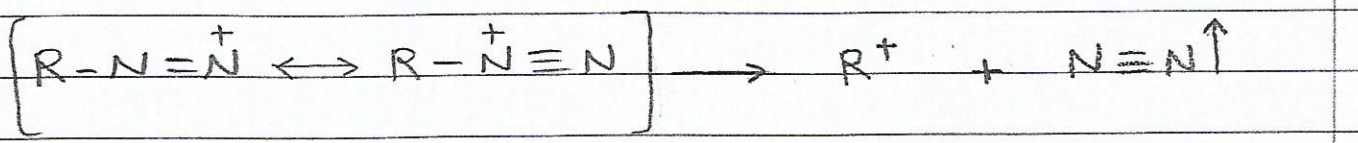
Triphenylcarbinol

ومثل نترتة البنزين



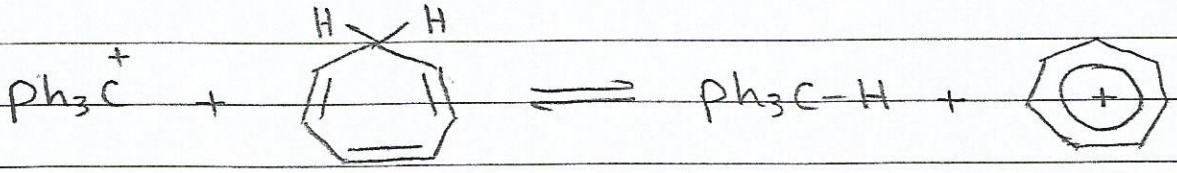
أيون كاربون موجب
لاموضعي

ج- من أيونات موجبة اخرى :-
مثال : تفكك أيونات الدايازونيوم الموجبة الناتجة من تفاعل $NaNO_2/HCl$ مع الامينات .



Diazoniumsalts Carbocation Nitrogen gas

مثال : استعمال أيونات كاربون موجبة سهلة التكوين لتكوين أيونات كاربون موجبة أخرى يصعب الحصول عليها بالسهولة نفسها .



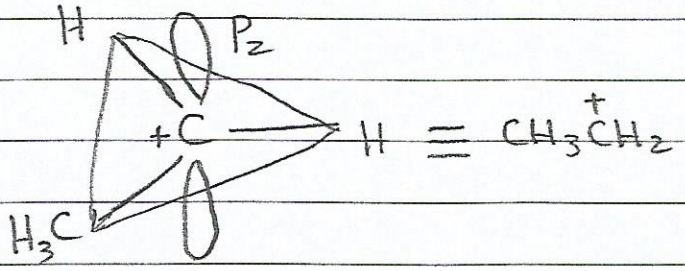
أيون كاربون موجب مستقر (شبه اروماتي)

Cyclohepta-2,4,6-triene غير اروماتي

أيون كاربون موجب 3^{o}

٤- استقرارية وبنية أيونات الكاربون الموجبة

إن أيون الكاربون الموجب شكله الهندسي هو مثلث مستوي trigonal planar وتهجين اوربيتالات ذرة الكاربون الحاملة للشحنة الموجبة هو sp^2 حيث ان ذرة الكاربون المركزية ينقصها زوج من الالكترونات فهي تحتوي على ستة الكترونات في الغلاف الخارجي، وهذه الالكترونات الستة تستعملها في تكوين أواصر تساهمية سكما (σ) مع ذرات الهيدروجين أو مع مجاميع الالكيل. أما الاوربيتال P_z فلا يحتوي على الكترونات.



$\equiv CH_3\overset{+}{C}H_2$

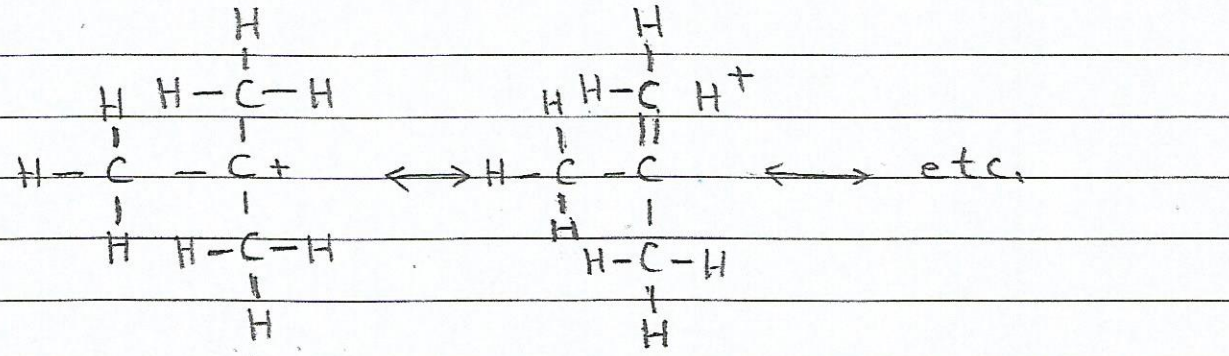
* تتبع أيونات الكاربون الموجبة الالكيلية ترتيب الاستقرارية الآتية:

$$Me_3\overset{+}{C} > Me_2\overset{+}{C}H > Me\overset{+}{C}H_2 > \overset{+}{C}H_3$$

3° 2° 1° مثيلي

كلما يزداد تعويض مجاميع الالكيل على ذرة كاربون أيون الكاربون الموجب تزداد الاستقرارية.

بسبب انتشار الشحنة الموجبة الناتج عن الحث وفوق التعاقب والذي يزداد عندما يكون ايون الكاربون الموجب مستوياً planar حيث تحمل لا موضعية عالية في التوزيع الفراغي للأيون.

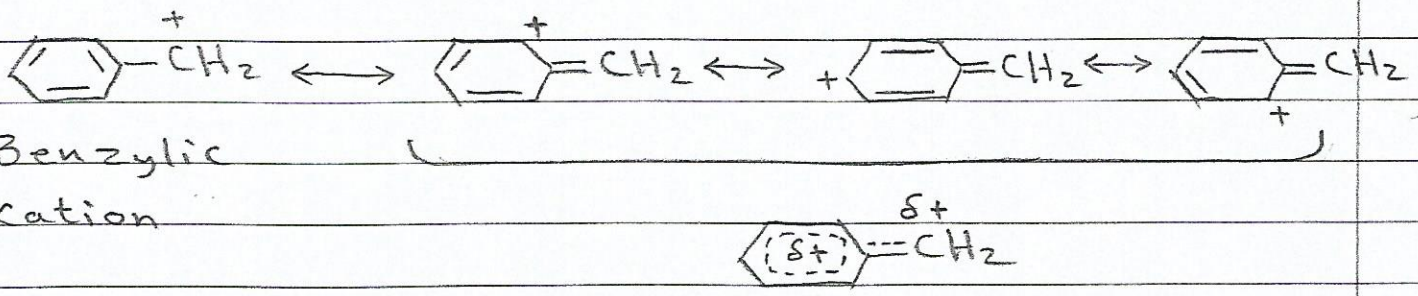


* استقرار الأيون الدليلي الموجب allylic cation والأيون البنزيلي الموجب benzylic cation.

بسبب انتشار الشحنة الموجبة على اوربيتالات π بالرنين لتعطي هاهمات رنينية متكافئة لها أقل طاقة وأكبر استقرار.

$$CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH=CH_2$$

Allylic cation



Benzylic cation

* ان شرط استقرار أيون الكاربون الموجب هو أن يكون مستوياً (sp^2) وذلك وفقاً للحسابات الكمية الميكانيكية التي اثبتت ان التوزيع المستوي sp^2 هو أكثر استقراراً من الهرمي sp^3.

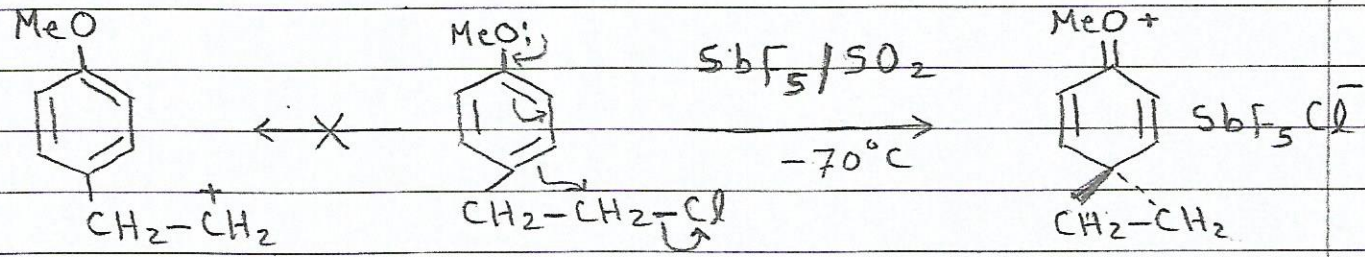
* يتحلل CH_3OCH_2Cl بالمذيب بمقدار 10^4 أسرع من CH_3Cl. بسبب استقرار أيون الكاربون الموجب بالرنين الناتجة عن المزدوج الالكتروني الحر على ذرة الاوكسجين.

$$CH_3-O-CH_2-Cl \underset{-Cl^-}{\overset{\text{solvent}}{\rightleftharpoons}} \left[CH_3-\ddot{O}-\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow CH_3-\overset{+}{O}=CH_2\right]$$

$$CH_3-Cl \underset{-Cl^-}{\overset{\text{solvent}}{\rightleftharpoons}} \overset{+}{C}H_3$$

× الاستقرار غير الاموضعية Delocalisation stability

يحصل من خلال تأثير فعل المجموعة المجاورة المؤدية الى تكوين أيون كاربون موجب جزيء (Bridged).



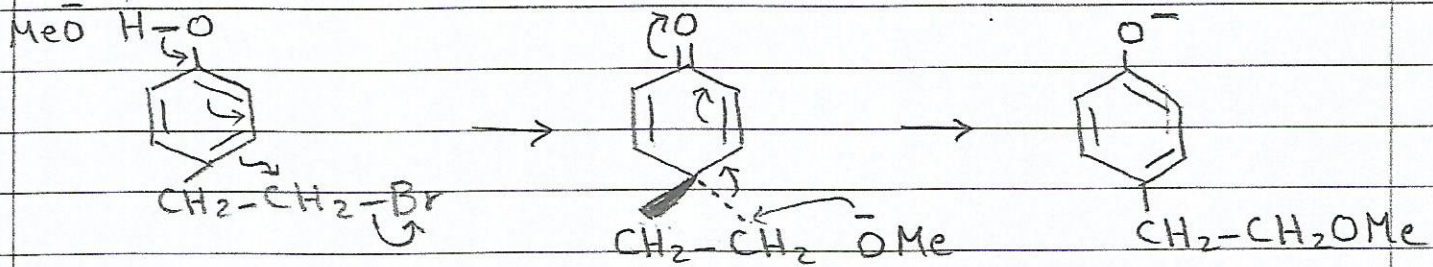
(3) (1) (2)

phenonium ion

أيون فينونيوم

إن تأثير SbF_5 في SO_2 السائل على المركب (1) يؤدي الى تكوين (2) وليس الأيون الموجب (3) بسبب تاثير المجموعة المجاورة الفنيل phenyl.

إن تأثير المجموعة المجاورة تتضح مع OH بمقدار اكبر بكثير من OCH_3 المعوضة في الموقع بارا. حيث وجد بأن التحلل المذيبي في حالة p-OH يكون 10^5 مرة أسرع من p-OCH_3 تحت شروط متماثلة.



(4) (5) (6)

phenoxide ion

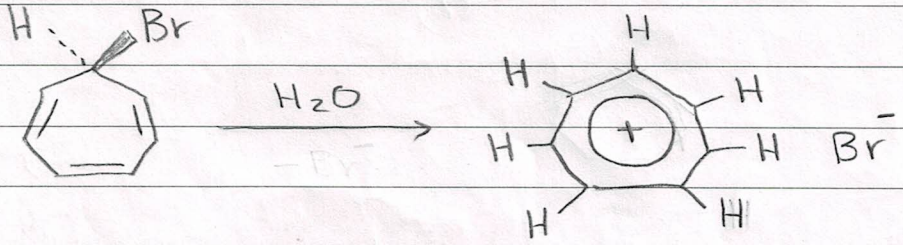
أيون الفينوكسيد

× في حالة p-OH تكون أيون الفينوكسيد السالب الأكثر استقراراً مقارنة مع أيون الفينونيوم phenonium ion.

الاستقرار عبر اللاموضعية يمكن أن يحصل أيضاً من خلال الارومة Aromatisation.

مثال: المركب (7) هو 1-bromocyclohepta-2,4,6-triene (بروميد التروبوليوم tropoliumbromide) غير اروماتي لان الجزيئة غير مستوية وتهجين ذرة الكاربون الحاملة للهاليد هو sp^3 وليس sp^2.

عند الذوبان في الماء تلفظ أيون البروميد في المحلول (أيوني وليس تساهمي) لتعطي الايون الموجب (8) المستوي، تهجينه sp^2، لديه 6 πe يمكن احتواءها في ثلاثة اوربيتالات جزيئية منتشرة على ذرات الكاربون السبعة أي له نظام هوكل Hückel $4n+2$ $(n=1)$ ومشابه للبنزين ويظهر استقرارية شبه أروماتية quasi-aromaticity، أن أيون الكاربون الموجب المستوي يستقر هنا من خلال الارومة.



(7) (8)

Tropolium bromide Tropolium cation

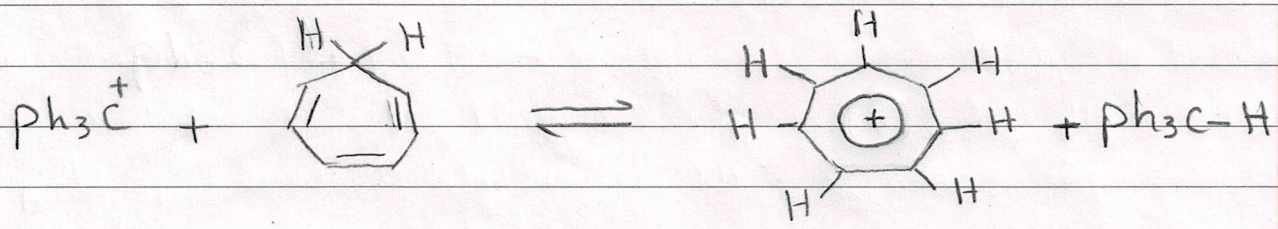
* إن الأيون (8) هو أكثر استقراراً 10^{11} مرة من الأيون (٩) ذي اللاموضعية العالية. بسبب الاستقرار الاروماتي العالي للايون الموجب (8) التي تجعله اكثر استقراراً من الايون الموجب (٩) ذي اللاموضعية العالية.

> ph_3c^+

Tropolium cation (8)

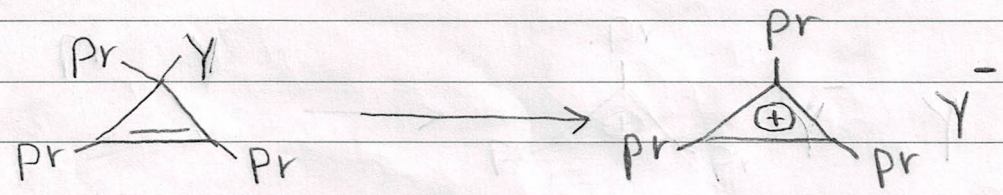
Triphenylmethyl cation (٩)

ان الأيون (8) يتكون أساساً من الأيون (9)



Triphenylmethyl cation (9) — Cycloheptatriene — Tropolium cation (8)

وجد بأن المركب 1,2,3-tripropylcyclopropene تكوّن وبركة فائقة مزدوجات أيونية تحوي أيون السايكلوبروبينيل الموجب cyclopropenyl cation (10).

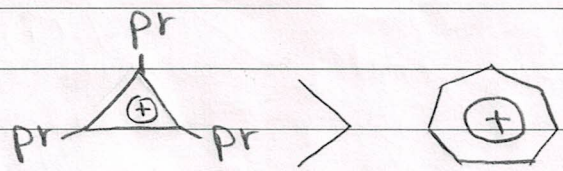


1,2,3-Tripropylcyclopropene — نظام حلقي لها 2πe عندما n=0 (نظام هوكل)

1,2,3-Tripropylcyclopropenyl Cation (10)

ان الأيون مستقر بسبب لانه اروماتي وحتوي (sp^2) وينطبق عليه نظام هوكل (n=0).

* وجد بان الأيون (10) هو أكثر استقراراً (10^3 مرة) من الأيون الموجب (8).



(10) (8)

* ثبت مؤخراً من الممكن عزل مزدوج أيوني يحوي أيون السايكلوبروبينيوم الموجب cyclopropenium كمادة بلورية بيضاء.