

**أيونات الكربون الموجبة وذرات N و O
ناقصة – لالكترونات مع تفاعلاتها**

**Carbocations, electron –
deficient N and O atoms and
their reactions**

أيونات الكاربون الموجبة Carbocations

1. طرق تكوين أيونات الكاربون الموجبة

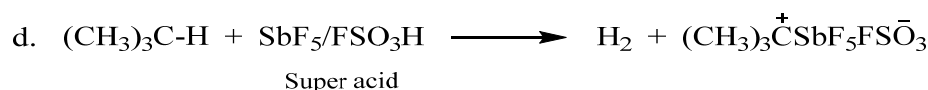
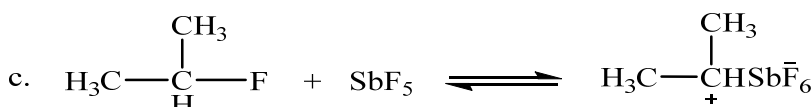
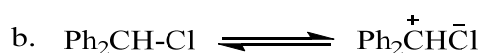
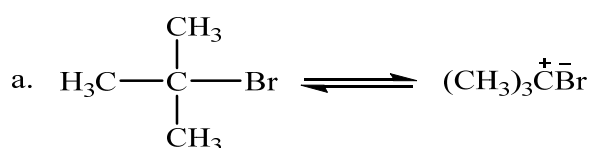
أ. الانشطار اللامتجانس للفصائل المتعادلة

ب. إضافة الأيونات الموجبة الى فصائل متعادلة

ج. من أيونات موجبة أخرى

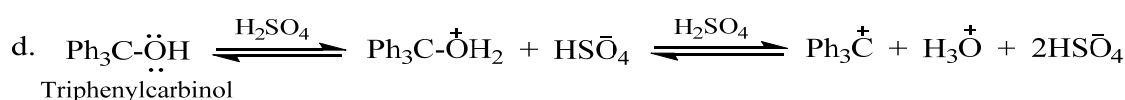
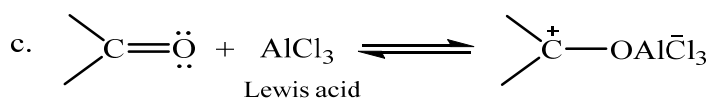
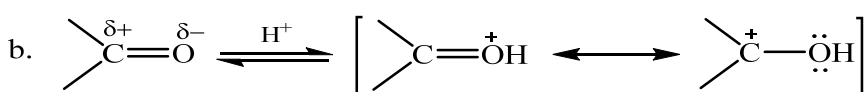
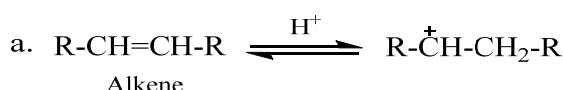
أ. الانشطار اللامتجانس للفصائل المتعادلة:-

أوضح مثال لهذا هو التآين البسيط عند تكوين مزدوجات أيونية:-

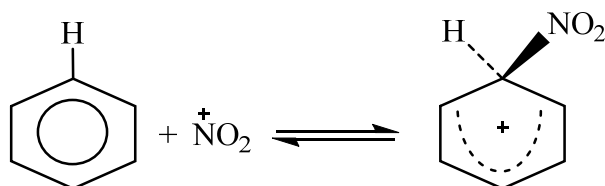


ب. إضافة الأيونات الموجبة الى فصائل متعادلة:-

مثل: برتنة Protonation الأصرة غير المشبعة.



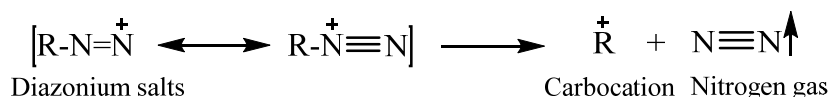
ومثل نترتة البنزين:-



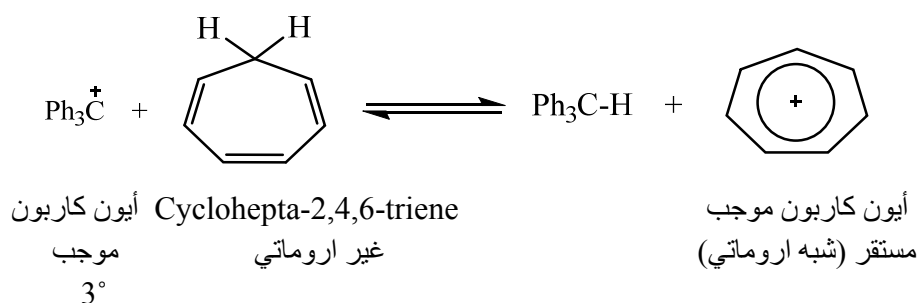
أيون كاربوم موجب لاموضعي

ج. من أيونات موجبة أخرى:-

مثال: تفكك أيونات الديازونيوم الموجبة الناتجة من تفاعل NaNO_2/HCl مع الامينات.

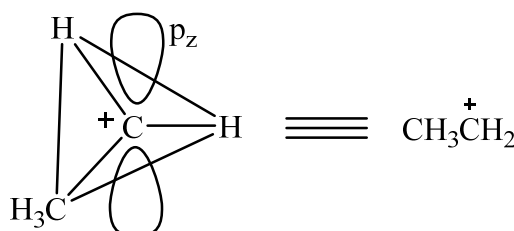


مثال: استعمال أيونات كاربون موجبة سهلة التكوين لتكوين أيونات كاربون موجبة أخرى يصعب الحصول عليها بالسهولة نفسها.

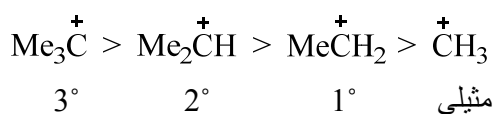


2. إستقرارية وبنية أيونات الكاربون الموجبة

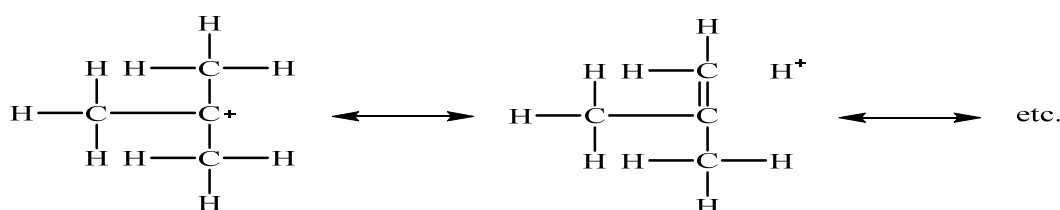
إن أيون الكاربون الموجب شكله الهندسي هو مثلث مستوي Trigonal planar وتهجين أوربيتالات ذرة الكاربون الحاملة للشحنة الموجبة هو sp^2 حيث أن ذرة الكاربون المركزية ينقصها زوج من الإلكترونات فهي تحتوي على ستة إلكترونات في الغلاف الخارجي، وهذه الإلكترونات الستة تستعملها في تكوين أواصر تساهمية سكما (σ) مع ذرات الهيدروجين أو مع مجاميع الألكيل. أما الأوربيتال p_z فلا يحتوي على إلكترونات.



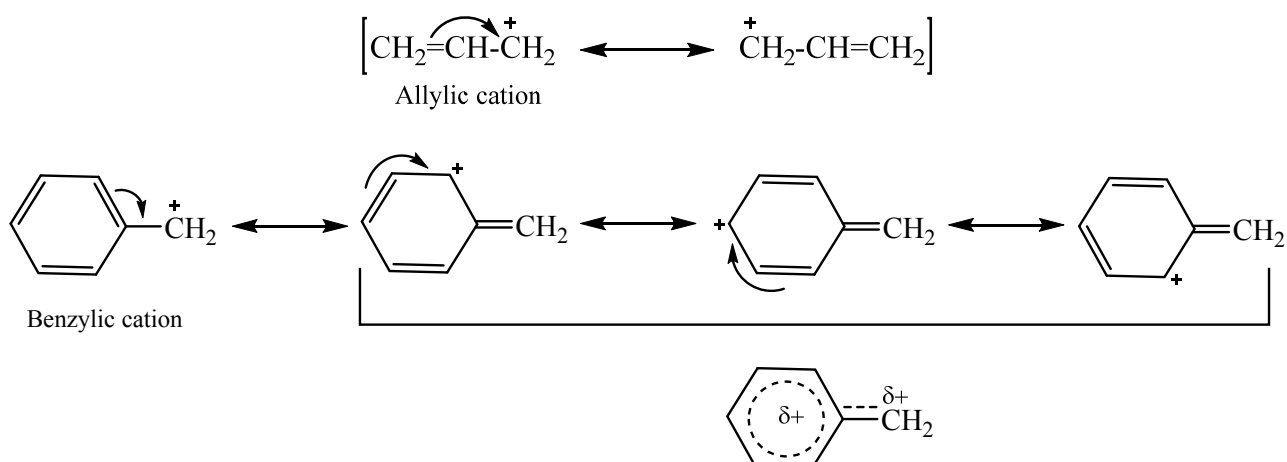
* تتبع أيونات الكاربون الموجبة الألكيلية ترتيب الاستقرارية الآتية:-



كلما يزداد تعويض مجاميع الألكيل على ذرة كاربون أيون الكاربون الموجب تزداد الاستقرارية. بسبب انتشار الشحنة الموجبة الناتج عن الحث وفوق التعاقب والذي يزداد عندما يكون أيون الكاربون الموجب مستوياً Planar حيث تحصل لاموضعية عالية في التوزيع الفراغي للأيون.



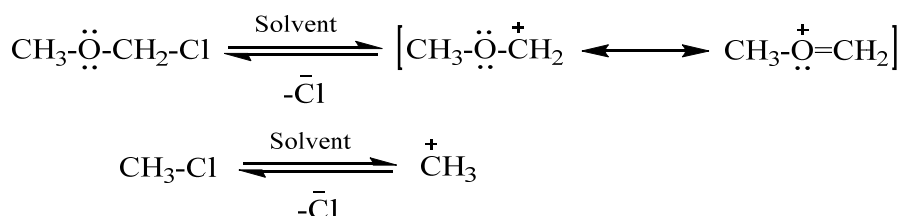
* أستقرار الأيون الأليلي الموجب Allylic cation والأيون البنزيلي الموجب Benzylic cation. بسبب انتشار الشحنة الموجبة على أوربيتالات π بالرنين لتعطي مساهمات رنينية متكافئة لها أقل طاقة وأكبر أستقرار.



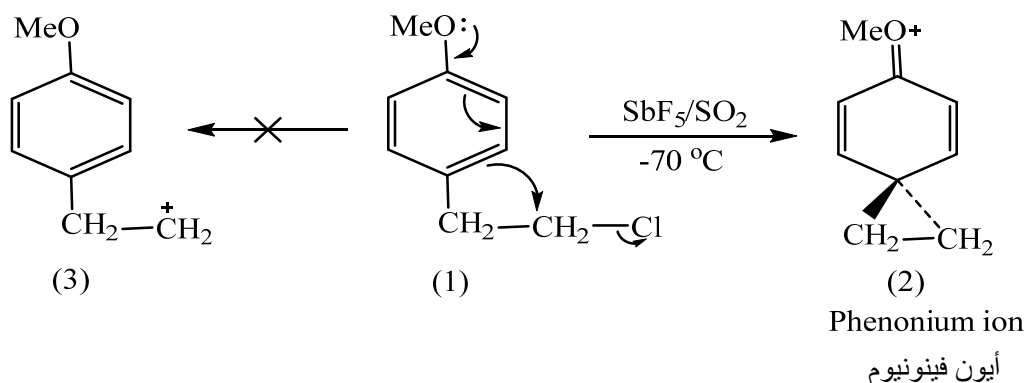
* إن شرط استقرار أيون الكربون الموجب هو أن يكون مستويًا (sp^2) وذلك وفقاً للحسابات الكمية الميكانيكية التي أثبتت أن التوزيع المستوي sp^2 هو أكثر استقراراً من الهرمي sp^3 .

* يتحلل $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ بالمذيب بمقدار 10^4 أسرع من CH_3Cl .

بسبب استقرار أيون الكربون الموجب بـ اللاموضعية الناتجة عن المزدوج الإلكتروني الحر على ذرة الأوكسجين.

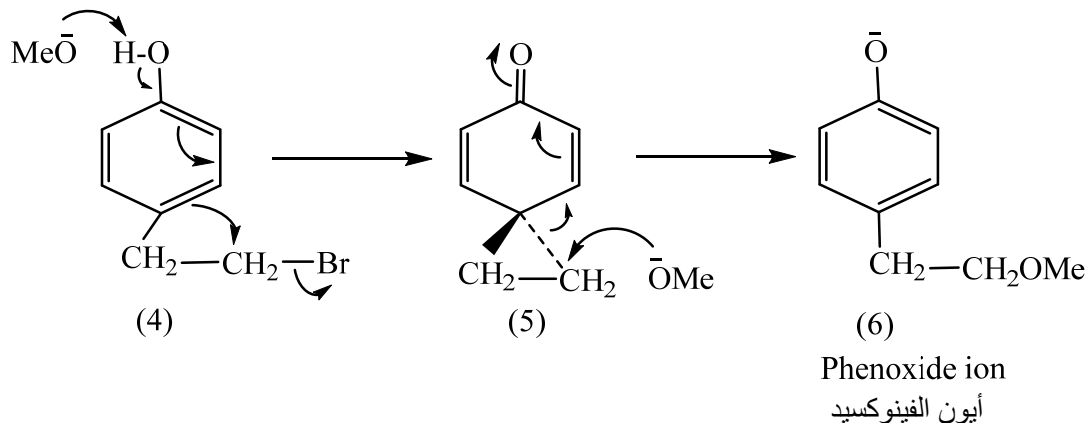


* الاستقرار عبر اللاموضعية Delocalisation stability يحصل من خلال تأثير فعل المجموعة المجاورة المؤدية إلى تكوين أيون كربون موجب جسري (Bridged).



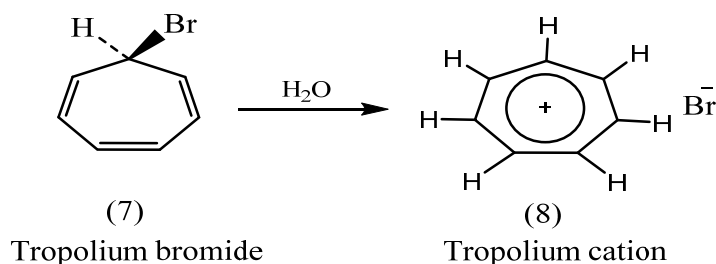
إن تأثير SbF_5 في SO_2 السائل على المركب (1) يؤدي الى تكوين (2) وليس الأيون الموجب (3) بسبب تأثير المجموعة المجاورة الفينيل Phenyl .

إن تأثير المجموعة المجاورة يتضح مع OH بمقدار أكبر بكثير من OCH_3 المعوضة في الموقع بارا. حيث وجد بأن التحلل المذبذبي في حالة $p\text{-OH}$ يكون 10^6 مرة أسرع من $p\text{-OCH}_3$ تحت شروط متماثلة.

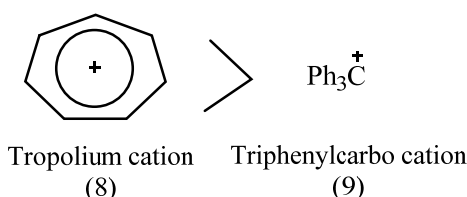


* في حالة $p\text{-OH}$ يتكون أيون الفينوكسيد السالب الأكثر استقراراً مقارنة مع أيون الفينونيوم Phenonium ion .
الاستقرار عبر اللاموضعية يمكن أن يحصل أيضاً من خلال الأرومة Aromatisation .

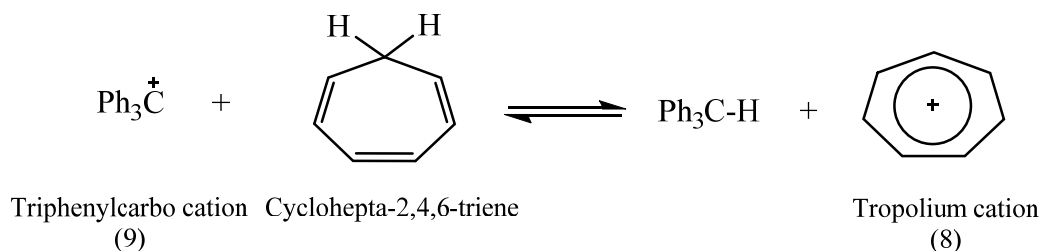
مثال: المركب (7) هو 1-Bromocyclohepta-2,4,6-triene (بروميدي التربوليوم Tropolum bromide) غير اروماتي لان الجزيئة غير مستوية وتهجين ذرة الكربون الحاملة للهاليد هو sp^3 وليس sp^2 . عند الذوبان في الماء تلفظ أيون البروميدي في المحلول (أيوني وليس تساهمي) لتعطي الأيون الموجب (8) المستوي، تهجينه sp^2 ، لديه $6\pi e$ يمكن احتوائها في ثلاثة اوريبيتالات جزيئية منتشرة على ذرات الكربون السبعة أي له نظام هوكل $4n+2$ Hückel ($n=1$) مشابه للبنزين ويظهر استقرارية شبه أروماتية Quasi-aromaticity . ان أيون الكربون الموجب المستوي يستقر هنا من خلال الارومة.



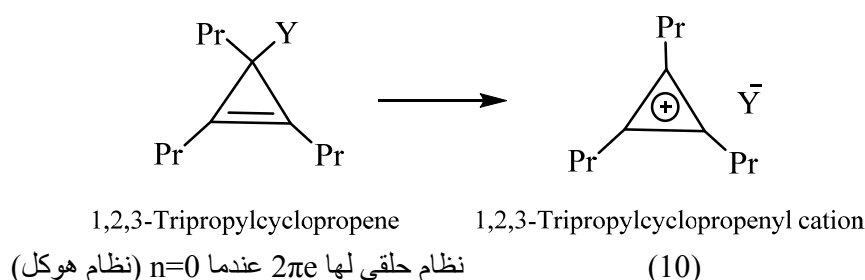
* إن الأيون (8) هو أكثر استقراراً 10^{11} مرة من الأيون (9) ذي اللاموضعية العالية. بسبب الاستقرار الاروماتي العالي للأيون الموجب (8) التي تجعله أكثر استقراراً من الأيون الموجب (9) ذي اللاموضعية العالية.



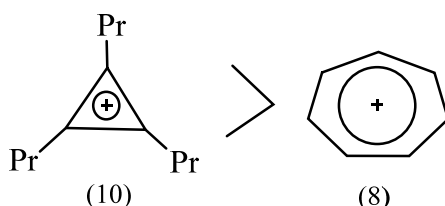
إن الأيون (8) يتكون أساساً من الأيون (9).



وجد بأن المركب 1,2,3-Tripropylcyclopropene ثلاثي بروبييل سايكلوبروبين فائقة مزدوجات أيونية تحوي أيون السايكلوبروبينيل الموجب (10) Cyclopropenyl cation.



إن الأيون $\Delta^+\text{SbCl}_6$ مستقر بسبب لانه اروماتي ومستوي (sp^2) وينطبق عليه نظام هوكل ($n=0$).
* وجد بان الأيون (10) هو أكثر استقراراً (10^3 مرة) من الأيون الموجب (8).



* ثبت مؤخراً من الممكن عزل مزدوج أيوني يحوي أيون السايكلوبروبينوم الموجب Cyclopropenium كمادة بلورية بيضاء.

3. تفاعلات أيون الكربون الموجب Carbocation reactions

تمر أيونات الكربون الموجبة بأربعة أنواع من التفاعلات هي:-

أ. الاتحاد مع نيوكلوفيل

ب. لفظ بروتون

ج. إضافة الى أصرة غير مشبعة

د. إعادة ترتيب اشكالها

يؤدي التفاعل الأولان من هذه غالباً الى تكوين نواتج مستقرة، بينما تؤدي (ج) و (د) الى تكوين أيونات كربون موجبة جديدة يكون المجال أمامها مفتوحاً للقيام بأنواع مختلفة من التفاعلات.