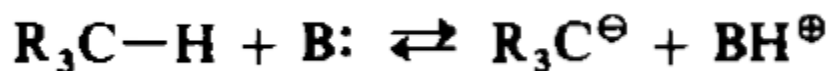


الكربأنيونات (أنيون الكاربان): Carbanion

عبارة عن ذرة كاربون تمتلك مزدوج الالكتروني والعديد من التفاعلات العضويه تؤدي الى تكوين ايون الكاربان كوسطي وينشأ من كسر الاصره كاربون هيدروجين وهو كسر غير متجانس يؤدي الى تكوين قاعده مع انيون الكاربان



تكوين الكربأنيونات: Carbanion formation

الطريقه الشائعه هي ازاله ذره او مجموعه X من كاربون حيث تترك X مزدوجها الالكتروني المتاصر:



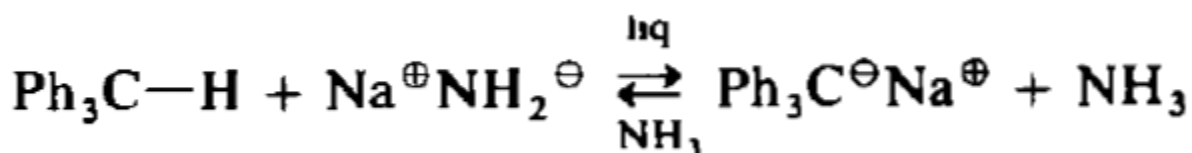
من اكثر المجاميع المغادره هي X=H

وجود مجاميع مغادره معروفه مثل Cl في كلوريد ثلاثي فنيل مثل triphenylmethyl chloride



مفهوم الكربأنيون: فصيل يحتوي على ذره كاربون ثلاثيه حامله مزدوج الكتروني و استقراريه القاعده المتكونه او ايون الكاربأنيون تعتمد على قوه الحامض الذي يتولد اذا كان هذا الحامض ضعيف تكون القاعده المتكونه او ايون الكربان اقوى.

لذلك وجد بان Ph_3C-H له قيمه $pKa=33$ اي انه حامض اقوى بكثير من CH_4 $pKa=43$ ويمكن الحصول على الكاربأنيون بفعل اميد الصوديوم اي $NaNH_2$ في الامونيا السائله:



ثلاثي فنيل صوديوم قاعده عضويه قويه جدا بس بقابليه الاستيلاء الجيده على بروتون للكربأنيون. ان الالكينات هي اقوى حامضيه بقليل من الالكانات $CH_2=CH_2$ له قيمه $pKa \approx 37$ الا ان الالكينات هي ذات حامضيه اقوى بكثير حيث ان للاستلين $CH \equiv CH$ قيمه $pKa \approx 25$. بالطبع يمكن تكوين الكربأنيون $HC \equiv C^-$ (او كذلك $RC \equiv C^-$) من

الهيدروكاربون عند معاملته مع NH_2 في الامونيا السائله.

استقراريه الكاربأنيون Carbanion stabilisation

هناك عدد من الصفات التركيبية في R-H التي تعزز من سهوله ازاله H بوساطة القواعد من خلال جعله اكثر حامضيه و كما ان هناك عددا من الصفات التي تعمل على استقراريه الانيون R⁻ الناتج. ومن اهم الصفات التي تعمل على استقرار الكربأنيونات هي:

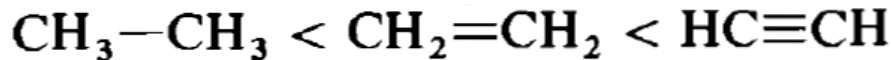
1- زياده الصفه S (S-character) على ذره الكربون الكربأنيون.

2- تأثيرات الحث الالكتروني - الساحب.

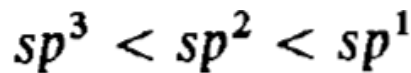
3- تعاقب المزدوج الالكتروني المنفرد للكربأنيون مع رابطة مضاعفه.

4- عبر الارومه (aromatisation)

1-تأثير زياده الصفه S: يلاحظ من خلال زياده حامضيه ذرات الهيدروجين بالترتيب



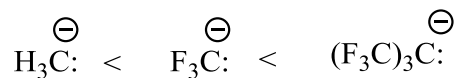
وهذا يعكس الصفه في الاوربيتيال الهجين المساهم في الرابطة الفا مع الهيدروجين أي



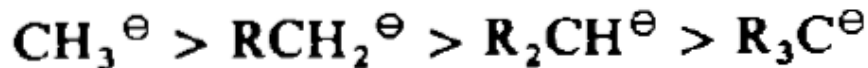
ان الاوربيتيالات S هي اقرب الى النواة من الاوربيتيالات المقابله P، وفي مستوى طاقه أدنى لذلك فان المزدوج الالكتروني في الاوربيتيال SP¹ يكون منجذبا بصوره اقوى واقرب نحو ذره الكربون مقارنة مع المزدوج الالكتروني في اي من الاوربيتيال SP² او SP³ (زياده كهروساليبه ذره الكربون). ان هذا يعمل على جعل ذرة الهيدروجين اسهل للفقد وبدون مزدوجها الالكتروني اي حامضيه اكثر، بل ايضا يعمل استقرار الكربأنيون الناتج.

2-تأثير الحث الالكتروني-الساحب:

يلاحظ في حالة CHF₃ (pKa=28) و CH(CF₃)₃ (pKa=11) حيث يختلف عن قيمه CH₄ (pKa=43) بسبب تأثير الحث الالكتروني الساحب والقوي جدا لذرات الفلور التي تؤدي في جعل ذره الهيدروجين اكثر حامضيه كما و تؤدي الى استقرار الكربأنيونات الناتجه CF₃⁻ و C⁻(CF₃)₃ عبر السحب الالكتروني. بالطبع ان التأثير هو اكثر في حاله CH(CF₃)₃ بسبب اسهام تسعه ذرات فلور مقارنة بثلاث فقط في CHF₃ رغم انها لا تؤثر بصوره مباشره على ذرة كربون الكربأنيون.



اما تأثير عدم استقرار ايون الكربأنيون بسبب الحث الالكتروني الدافع لمجاميع الالكيل يتضح من الترتيب التالي لاستقرار الكربأنيون.

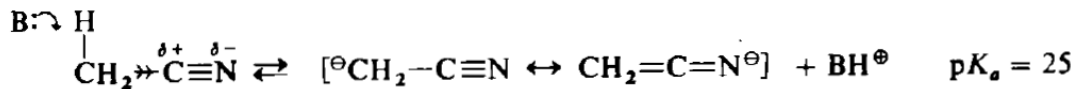


3- العامل الثالث اكثر العوامل تأثيرا بسبب حالة التعاقب للمزدوج الالكتروني في الكربانيون مع المركب مثلا كما مع

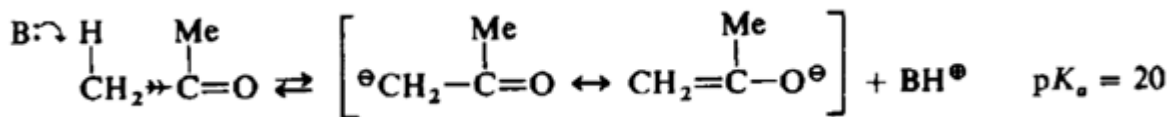


في كل حاله تأثير حتي الكتروني ساحب يزيد من حامضيه الهيدروجينات على ذرات الكربانيون البادئه بالتكون علما ان استقرار الكربانيون الناتج بتاثير اللاموضعيه هو الذي يكون ذا اهميه اكثر، والسبب في ذلك يعود الى ظهور اشكال ريزونانس مع الاواصر المزدوجه الموجوده في هذه المجاميع:

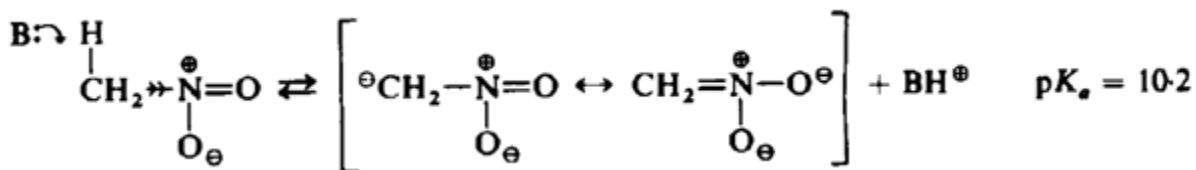
القاعده تعمل على سحب البروتون و تؤدي الى استقرار ايون الكربانيون



بسبب التعاقب الحامضيه تزداد والاستقرارية تزداد لايون الكربانيون.

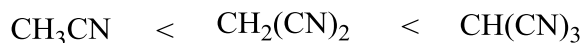


نفس السبب



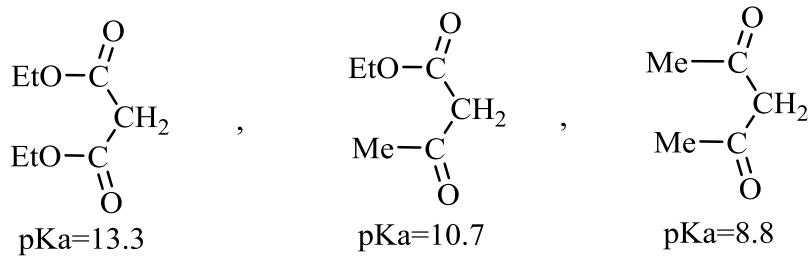
تأثير حتي وميزوميري حيث يظهر تأثيرها الميزو ميري اكبر يؤدي الى زياده القوه الحامضيه و استقراريه قوه القاعده اي ايون الكربانيون.

ادخال مجموعه NO2 و CN على جزيئة المثل تزيد من قوه الحامضيه وزيادة استقراريه ايون الكربانيون المتكون

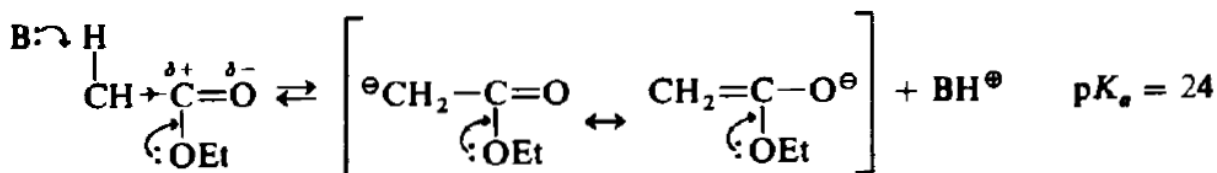


والسبب يعود الى التاثيرات الحثيه والميزو ميرييه حيث وجود ان قوه الحامضيه لكل من CH(CN)₃ و CH(NO₂)₃ توازي او تقترب من الحوامض المعدنيه HCl و HNO₃ والسبب كلما تزداد المجاميع الساحبه تحت تأثير حتي وميزوميري تزداد الاستقراريه وتسهل من عمليه تايين البروتون.

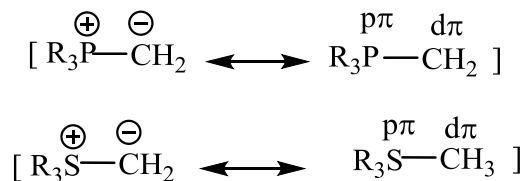
مجموعه الكربوكسيلات مثل COOEt وهي الاستر اقل تأثير على استقرار الكربانيون من مجموعه الكاربونيل (C=O) في الالدهيدات والكيونات البسيطة كما يلاحظ:



حيث يعزى ذلك الى قابليه الوهب الالكتروني التعاقبي للمتزوجات الالكترونية المنفرده على ذره اوكسجين مجموعه $\ddot{\text{O}}\text{Et}$

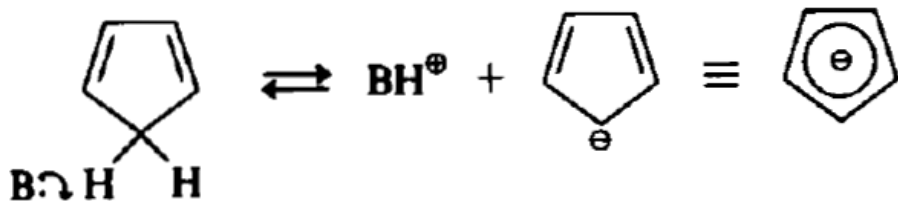


مع عناصر المجموعه الثانيه حيث هناك حالات تعاقب ما بين المزدوج الالكتروني لكاربون ايون الكاربان مع عناصر الخط الثاني الكبريت S والفسفور P من خلال استخدام اوربيبتالات d الفارغه لاحتواء المزدوجات الالكترونية لذره كاربون الكاربانيون.



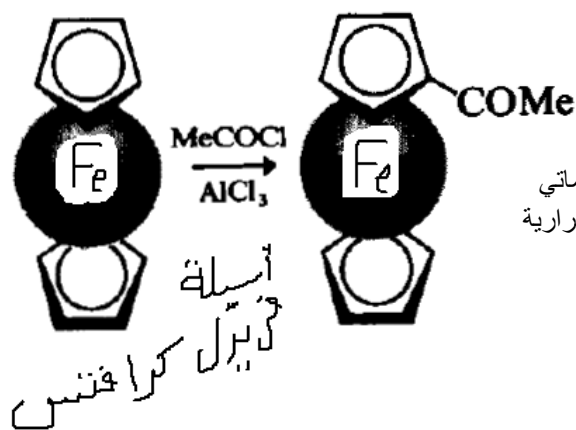
4-الارومة: Aromatisation

يلاحظ في سايكلوبنتادايين cyclopentadiene الذي وجد بان له قيمه $\text{p}K_a=14.5$ مقارنة بالقيمه $37 \approx$ لالكين بسيط.



حيث يعزى ذلك الى ان الكاربانيون الناتج انيون السايكلوبنتاداينيل (cyclopentadienyl anion) يمتلك نظام اروماتي بسبب حاله عدم تموقع الالكترونات الست ومن ضمنها المزدوج الالكتروني وهو ظهور صفات استقرار شبه-اروماتيه ويكون مستقرا عبر الظاهره الاروماتيه (الارومه).

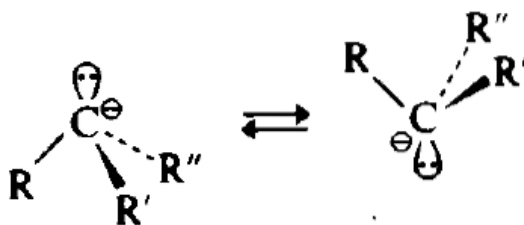
ان الصفه الاروماتيه (مثلا تفاعلات فريدل كرافتس) تظهر في سلسله مثيره من المركبات المتعادل والمستقره مثلا فيروسين ferrocene والتي فيها يمسك المعدن بروابط باي (π) و بهيئة ساندويچ جزئى بين بنييتي السايكلوبنتاداينيل:



حيث هو برهان لظهور السلوك الاروماتي الذي ينشأ والذي يؤدي الى زيادة الاستقرارية خلال الارومة

كيمياء الفراغية الكاربانيون:

من الناحية النظرية يمكن لكاربانيون بسيط من النوع R_3C^- ان يتخذ توزيعا فراغيا هرميا SP^3 او مستويا SP^2 او ربما بشيء ما بين الوضع الهرمي والمستوى. كل الاستنتاجات تؤكد ان الكاربانيون يفضل الشكل الهرمي على الشكل المستوي ولكن ليس هذا مطلقا بل هناك انيونات كاربان تقترب من الشكل المستوي. ان الفضلية الشكل الهرمي الذي يحتل فيه المزدوج الالكتروني غير المشترك الاوربيتال SP^3 الرابع، اي انها تشبه الامينات التي تشابهها الكترونيا. فان بوسع الاشكال هذه ان تتحول وبسرعه الى صورها المراويه كما تفعل الامينات الكيرالية الثالثية ذات الصيغه $RR'R''N$: والتي لا يمكن فصلها الى اندادها البصريه (Enantiomers) بسبب تحولها السريع بعضها الى بعض.



ولذلك ثبت من المستحيل تعيين ابقاء التوزيع الفراغي في المجاميع $RR'R''C$ في التفاعلات التي تساهم فيها الكاربانيون وسطيته. دلائل ايجابية تدعم افضلية التوزيع الفراغي SP^3 تأتي من تفاعلات الكاربانيون تحصل بسهولة لكاربونات راس الجسر (Bridge head) في حين تفشل تفاعلات ايونات الكربون الموجب المقابلة.

في المركبات العضويه المعدنيه ذات الصيغه $RR'R''C-M$ جميع انواع الارتباط هي ابتداء من النوع التساهمي عبر التساهمي القطبي $RR'R''C^{\delta-}M^{\delta+}$ الى الايوني $RR'R''C^-M^+$.

لوحظ ان المركبات العضويه المعدنيه في معظم تفاعلاتها ستؤدي الى تكوين نواتج راسيميه او انقلاب التوزيع الفراغي حول كاربون انيون الكاربان.

ونواتج هذه التفاعلات تعتمد على ثلاثة عوامل رئيسية:

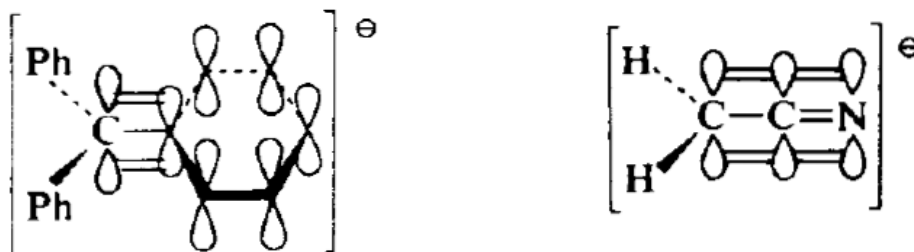
1- طبيعة مجاميع الالكيل

2- نوع المذيب

3- نوع المعدن الذي يتصل بالكربون في حالات استخدام الكاربأنيون

حتى مع اكثر الامثلة ايونيه يبدو من غير الممكن اننا نتعامل مع كاربأنيونات بسيطة لهذا وجد في تفاعل EtI مع $[PhCOCHMe]^- M^+$ بان نسب معدلات السرعة تحت ظروف مشابهه تختلف في مدى $10^4 \approx$ عندما تكون M .Li , Na , K=

الكاربأنيونات التي لديها معوضات قادرة على التعاقب اللاموضعي للمزدوجي الالكتروني ستكون بحكم الظروف مستويه SP^2 لكي تسمح باكبر تشابك ممكن بين الاوربيتال P واوربيتالات المجموعه المعوضه كما في المثال الاتي:

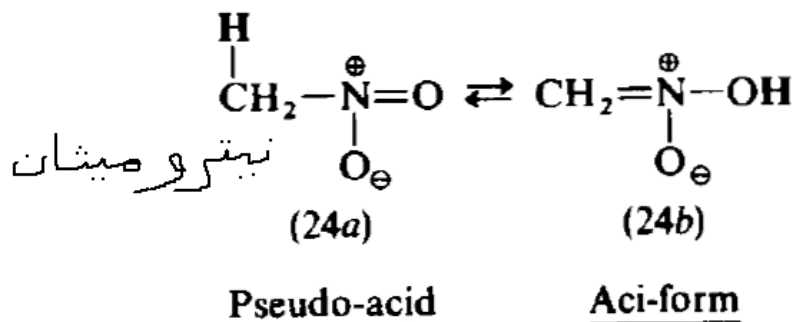
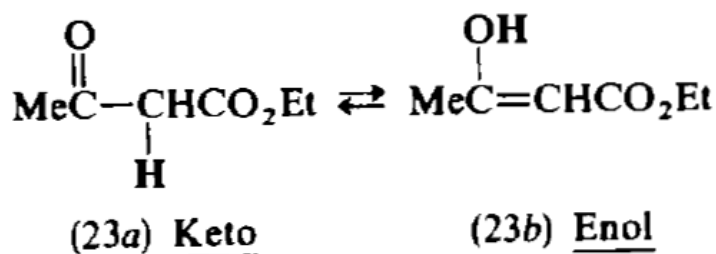


ولن يحصل الاستقرار المتوقع اذا منع مثل هذا التراصف لاسباب تركيبه او فراغيه.

الكاربأنيونات والتوتوميرية:

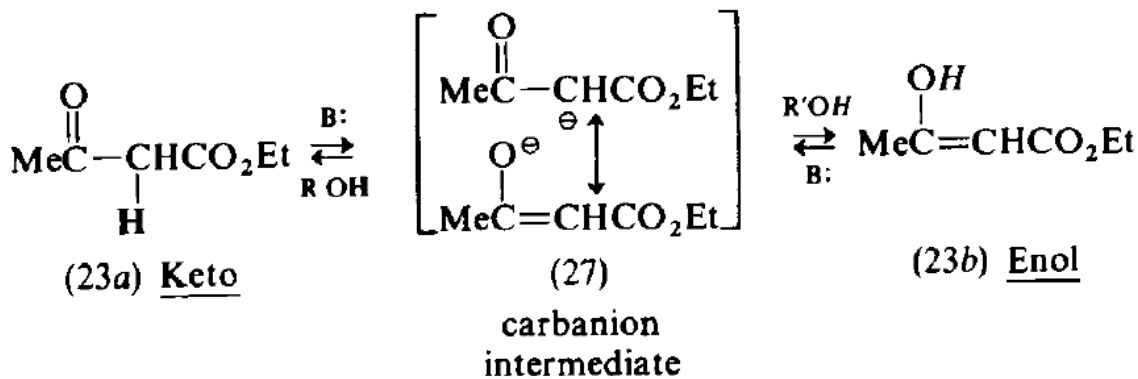
بالامكان استخدام التعريف المحدد للتوتوميرية (Tautomerism) لوصف التحول البيني العكسي للايزومرات في جميع الحالات وتحت كل الظروف. في الواقع

استخدم التعبير بصورة محددة متزايدة للايزومرات التي تتحول إلى بعضها بسرعة معتدلة وتختلف بعضها عن بعض فقط في (a) التوزيع الالكتروني، (b) موقع الذرة أو المجموعة المتحركة نسبياً، الذرة المتحركة هي الهيدروجين في معظم الأمثلة، وتعرف الظاهرة بالبروتوتروبي (Prototropy). من الأمثلة الشائعة هي β -كيتواسترات β -ketoesters مثل اثيل 2-كيتوبوتانويت ethyl 2-ketobutanoate (استيتواسيتات اثيل، (23) ethyl acetoacetate) ومركبات النيترو الاليفاتية مثل نيتروميثان (24): وتحفز مثل هذه التفاعلات بكل من الحوامض والقواعد:

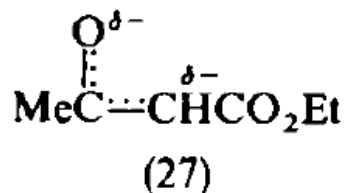


إن العديد من المركبات التي تُعاني من تحولات بروتوتروبية كيتو ← إنول سريعة وبسرعة بالقاعدة مثل β - كيتواسترات، 1,3-(β) ثنائي كيتونات، مركبات النيترو الأليفاتية. الخ تكوّن كاربأنيونات مستقرة نسبياً مثل (25) يمكن فصلها في كثير من الأحيان. لذلك من الممكن الحصول على كاربأنيونات من صيغ «كيتو» للكيتواستر (23a) والنيتروميثان (24a)، وأيضاً تحت ظروف ملائمة يرتبطها بحيث نحصل على صيغ الأينول النقية (23b) و (24b) على التوالي. ولذلك يبدو محتملاً جداً بأن يتبع تحولها البيني مساراً بيني الجزئية (a). كلها كانت حامضية المادة الأولية أكثر أي أن الكاربأنيون الذي ستكوّنه أكثر استقراراً، فإن اشتراك الكاربأنيون كوسطي في

التحول البروتوتروبي يكون أكثر احتمالاً. الميكانيكية (a) توضح بصورة جيدة الفرق بين التوتوميرية (Tautomerism) والميزوميرية (Mesomerism)، والتي تؤدي إلى التباس في كثير من الأحيان، لذلك لو أخذنا إيثيل 2-كيتوبوتانوات (ethyl 2-ketobutanoate) كمثال



(23a) و (23b) هي توتومرات، متميزة تماماً، كفضائل كيميائية مختلفة وتتحول بينياً بسرعة إلى بعضهما، وإن كان بالإمكان فصلها بحالة نقيّة في المثال هذا. البنيتان المكتوبتان للكربانيون الوسطي (27) هي ميزومرات ليس لها وجود حقيقي ولكنها محاولات غير دقيقة لتمثيل التوزيع الإلكتروني في الكربانيون اثنائي هو تركيب واحد فقط. وربما من الأفضل أن يمثل (27) بشكل واحد ذي الصيغة التالية:



تفاعلات الكربانيون Reaction of carbanion

الكربانيون وسطيات فعالة في العديد من التفاعلات الرئيسية في الكيمياء العضوية ومن هذه التفاعلات

1- تفاعلات الاضافة Addition reaction

2- تفاعلات الانتزاع (الحذف) Elemination reaction

3- تفاعلات التعويض او الازاحة Substitution or displacement reaction

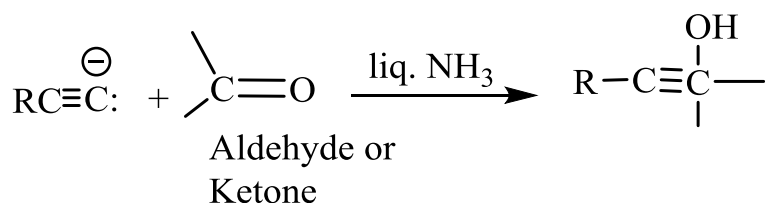
4- تفاعلات اعادة الترتب Rearrangement reaction

5- تفاعلات الاكسدة Oxidation reaction

6- تفاعلات الهلجنة Halogenation reaction

1- تفاعلات الاضافة

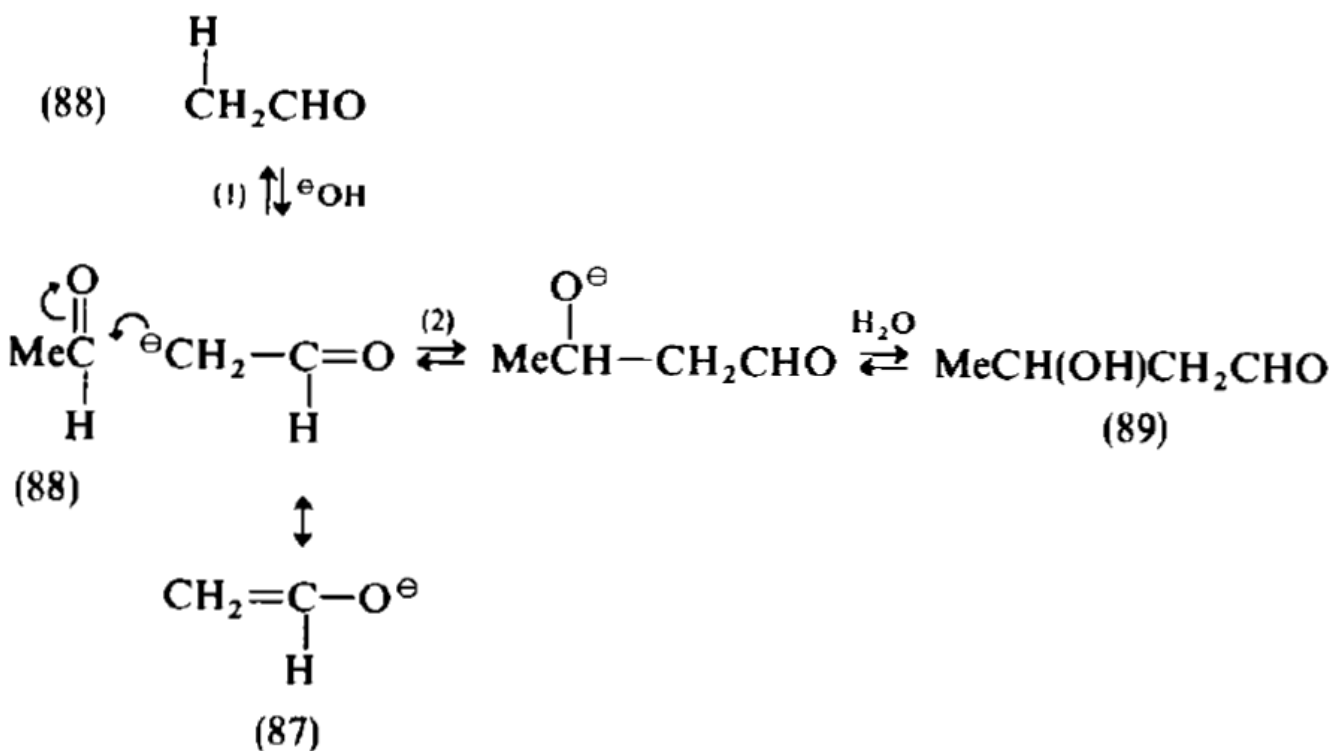
تضاف الكربانيونات مثل انيون الاستلبد او كواشف كرينيارد اضافة نيوكليوفيلية الى مجموعة الكربونيل



تضاف الكربانيونات اضافة ضمنية الجزئي مثل تفاعل الادول مثلا تفاعل ديكمان Dieckman واعداء ترتب حامض البنزليك.

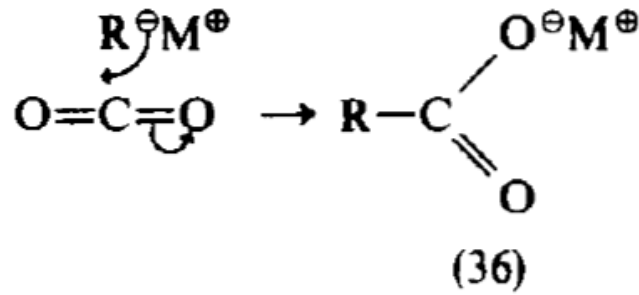
تفاعلات الدول:

في الحالة هذه يضيف الكربانيون (87) المتكون بفعل القاعدة (اعتيادياً HO^-) على ذرة $\text{H}-\alpha$ جزيئة مركب كربونيل (88)، إلى كربون الكربونيل في جزيئة (88) أخرى حيث يتكوّن مركب β -هيدروكسي كربونيل (B-hydroxycarbonyl) لذلك مع الايثانال (Ethanal) CH_3CHO يكون الناتج 3-هيدروكسي بيوتانال (3-hydroxybutanal) (89) أي الدول نفسه:



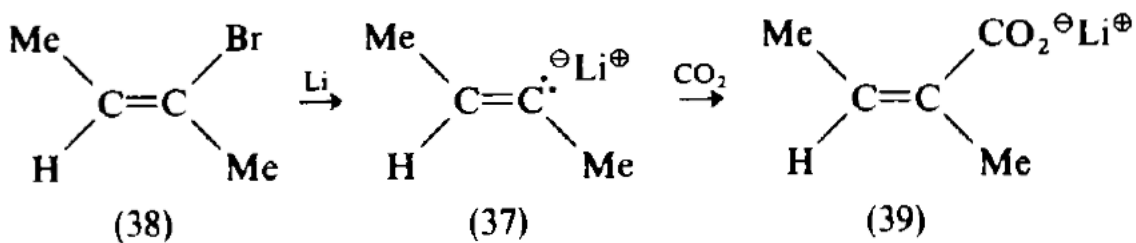
الكربنة:

مثال آخر ملفت للانتباه ومفيد تحضيراً للكاربانيونات، وكذلك للمركبات العضوية المعنية التي تعمل كمصدر لشحنة سالبة - هو الاضافة الى الالكتروفيل الضعيف جداً CO_2 ، لتكوين أنيون الكاربوكسيلات (36) المقابل - كربنة -:



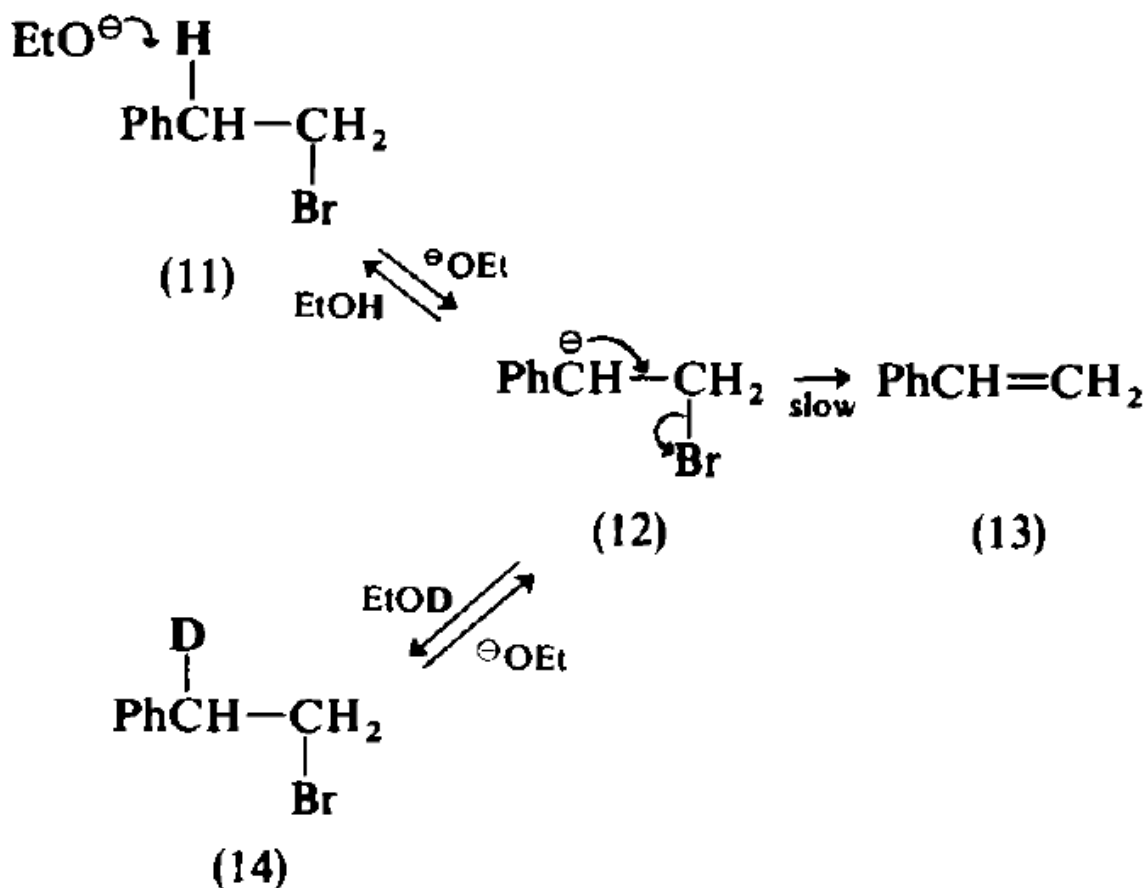
ويحصل التفاعل هذا مع الكيلات، اريلات او استيليدات المعادن الأكثر كهروإيجابية من المغنيسيوم، ولكنها تضم كواشف كرينارد، ويجرى التفاعل غالباً بإضافة محلول المركب العضوي المعدني في مذيب خامل الى كمية كبيرة من مسحوق CO_2 الصلب، وهو طريقة مهمة خصوصاً لتحضير الحوامض الاستيلينية - تفاعل كواب - شمدت (ص 414) هو مثال آخر لكربنة الكاربانيون.

لقد استخدم تفاعل الكربنة هذا بصورة واسعة لدراسة الكاربانيونات من خلال تحسّن تكوينها بعد تحويلها إلى نواتج مستقرة يمكن تشخيصها. فمثلاً لوحظ مقدار كبير من ابقاء التوزيع الفراغي في كاربانيون الالكينيل (37) عند تفاعل (38) مع الليثيوم وتحويله إلى (39):



2-تفاعلات الانتزاع (الحذف):

تستخدم الكربانيونات كوسيطات في تفاعلات الانتزاع اي تلك التي تحصل بالمسار E.1cB حيث مجموعة ph تزيد من حامضية الهيدروجين -بيتا (β-هيدروجين) وكذلك من استقرار ايون الكربانيون الناتج عبر اللاموضعيه.

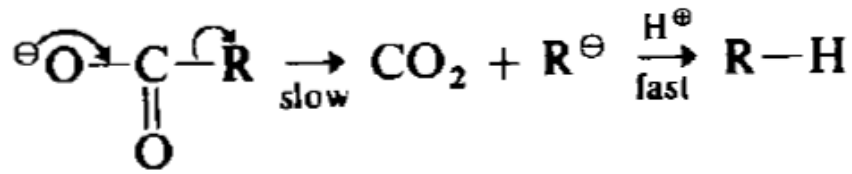


عندما أُجري التفاعل مع EtO^{\ominus} بوجود EtOD وجد بأن (11) الذي أُعيد عزله بعد حوالي نصف -التساعيل الى (13)، لا يحتوي على أي ديوتيريوم، أي لم يتكون (14). كما وأن الألكين (13) لم يحتوي على أي ديوتيريوم، وهذا ما كان متوقفاً في حالة حصول انتزاع من (14) المتكون. أي أن الحالة المفضلة جداً هذه لا يمكن أن تحصل بالمسار E.1cB ذي الصيغة الموصوفة اعلاه، رغم أننا لم نهمل كلياً الحالة التي فيها $k_2 \gg k_1$ أي تكوين كربانيون بصورة لامعاكسة كلياً.

مثال آخر هو تفاعل ازالة ثاني اوكسيد الكربون (decarboxylation).

إزالة ثاني اوكسيد الكربون :

يُعتقد بأن فقدان CO₂ من أنيونات الكربوكسلات (41) يشمل كاربأنيون وسطي (42) الذي يقوم فيما بعد بأخذ بروتون من المذيب أو مصدر آخر :



(41)

(42)

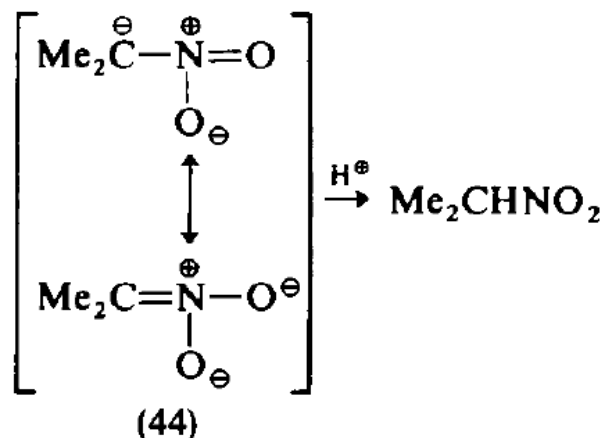
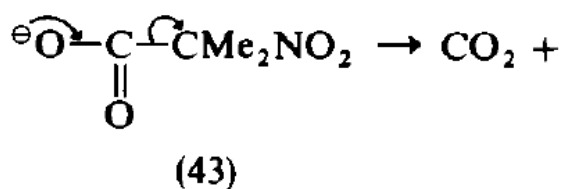
فقدان CO₂ يكون عادة الخطوة المحددة لمعدل السرعة، أي يكون قانون معدل

السرعة :

$$\text{Rate} = k[\text{RCO}_2^{\ominus}]$$

ويتم انتزاع البروتون التابع بخطوة سريعة. ولذلك من المتوقع أن يحفز فقدان CO₂ بالمجاميع الساحبة للالكترونات في R والتي بإمكانها أن تجعل الكاربأنيون الوسطي (42) مستقراً من خلال لاموضعية شحنته السالبة. إن هذا يلاحظ في سهولة إزالة ثاني اوكسيد الكربون من انيون الكربوكسلات (43) المعوض بمجموعة نيترو، مقارنة مع Me₂CHCO₂[⊖] نفسه :

$\text{Me}_2\text{CHCO}_2^\ominus$ itself:

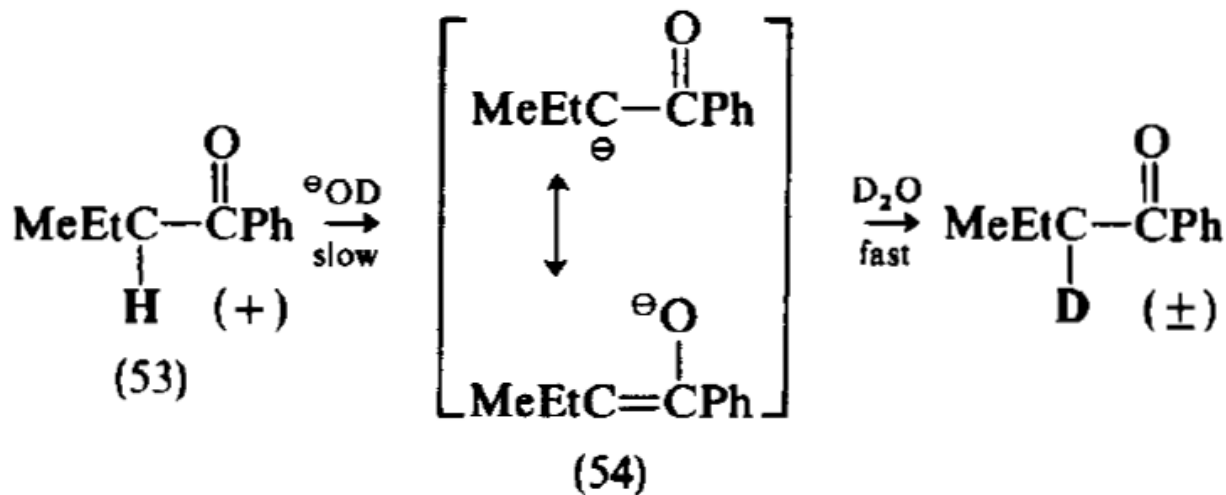


3-تفاعلات التعويض او الازاحة:

تشارك الكاربانيونات أو الفصائل المشابهة في العديد من أنواع تفاعلات الازاحة، اما كوسطيات او كنيكليوفيلات مهاجمة.

1.3.5.10 استبدال الديوتيريوم :

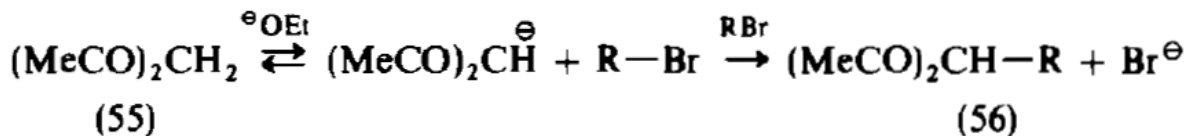
إن الكيتون (53) يعاني من استبدال ذرة α -هيدروجين فيه بديوتيريوم عند معاملته مع قاعدة ($^\ominus\text{OD}$) في محلول D_2O . عند إجراء التفاعل مع الصيغة النشطة ضوئياً للكيتون (53) وجد بأنها تعاني من فقدان النشاط الضوئي (الراسيمية racemisation) بمعدل سرعة استبدال الديوتيريوم نفسه. وإذا أجرى تفاعل استبدال المركب الشبيه الذي يحوي D بدلاً من H في D_2O نجد وجود تأثير حركي أولي للنظير (K_H/K_D) عند مقارنة نسبة سرعت تفاعلات الاستبدال للمركبين:



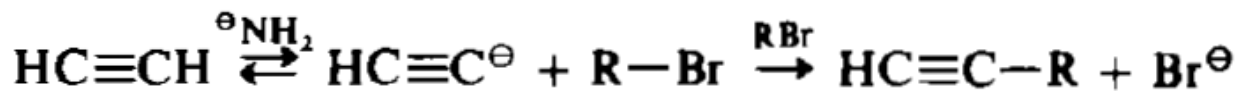
إن الحالة هذه تقترح خطوة بطيئة محددة للسرعة تشمل كسر الأصرة C-H وتكوين كاربأنيون وسطي مستقر (54)، يعقبها تفاعل سريع لاخذ D من المذيب D₂O. يحصل فقدان النشاط الضوئي عند كسر أي آصرة C-H، إذ أن الأواصر المرتبطة بذرة كاربون الكاربأنيون ستخذ توزيعاً فراغياً مستوياً لكي يتسنى استقرار الكاربأنيون عبر اللاموضعية مع C=O المجاورة.

نيكليوفيلات الكاربأنيون:

من الكاربأنيونات المفيدة خاصة بالمفاهيم التحضيرية هي تلك المشتقة من CH₂(COOEt)₂ ، β- كيتواسترات، 1،3- (β) ثنائية الكيتونات مثل (55). الخ - ما يسمى بالمثلينات الفعالة 'reactive methylenes'

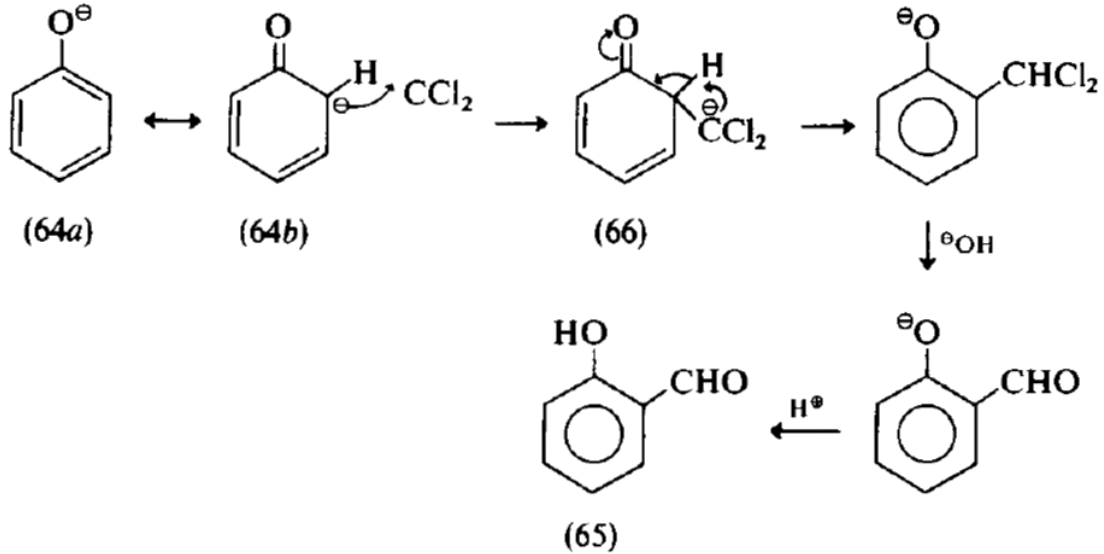


ويمكن إجراء تفاعلات الالكه على انيون الاستيليد acetylide



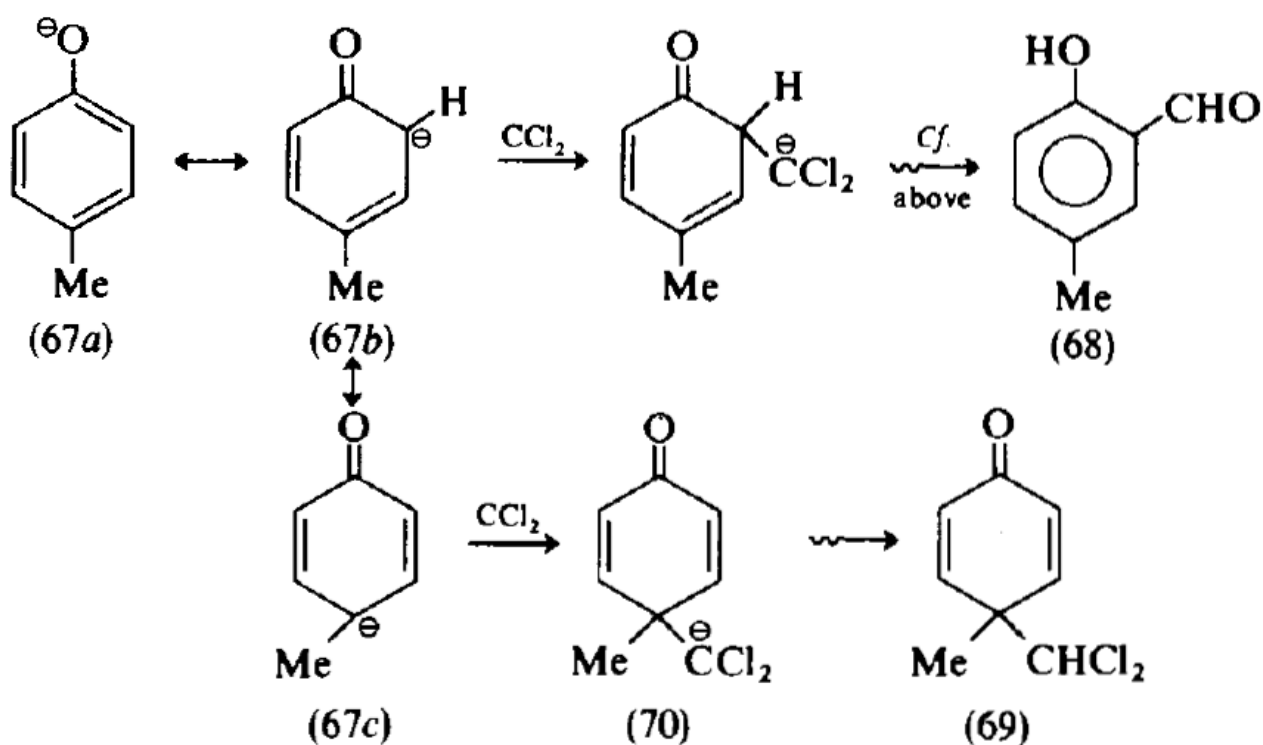
تفاعل رايمر - تايمان :

إن التفاعل هذا يشمل اريل كاربأينون لاموضعي (64) وكذلك $\ominus\text{CCl}_3$ مشتق من فعل القواعد القوية على CHCl_3 (ص 371). إن الآخر يتواجد بصورة عابرة إذ انه يتفكك بسرعة إلى CCl_2 الذي هو الكتروفيل شديد النقص - للالكترونات ويهاجم الحلقة الأروماتية :

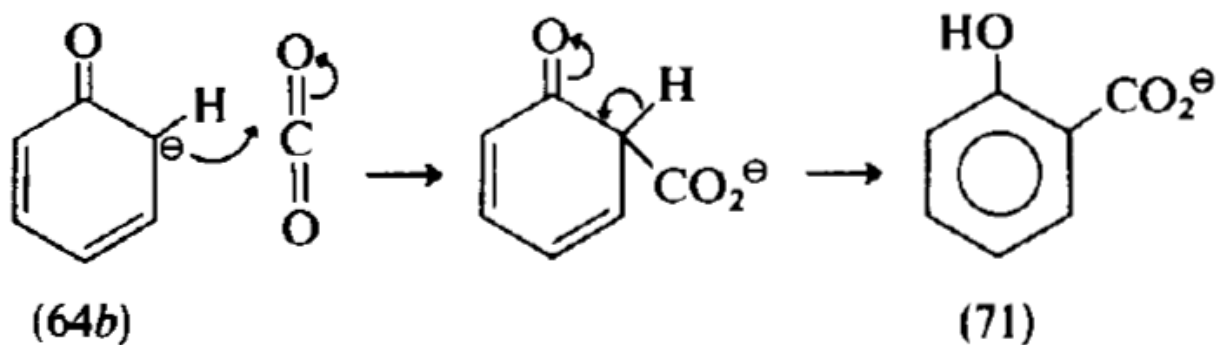


إن المركب الناتج من أيون الفينوكسيد (64) بعد التحميص يكون الالديهيد - اورثو (سالسيلديهيد Salicaldehyde ، 65) إضافة إلى كمية قليلة جداً من الايزومر - بارا .

بعض التأييد للمسار المقترح اعلاه يأتي من الملاحظات التي نجدها عند إجراء تفاعل مماثل على انيون بارا - هيدروكسي تولوين (p-hydroxytoluene) (بارا - كريسول p-cresol ، 67) :



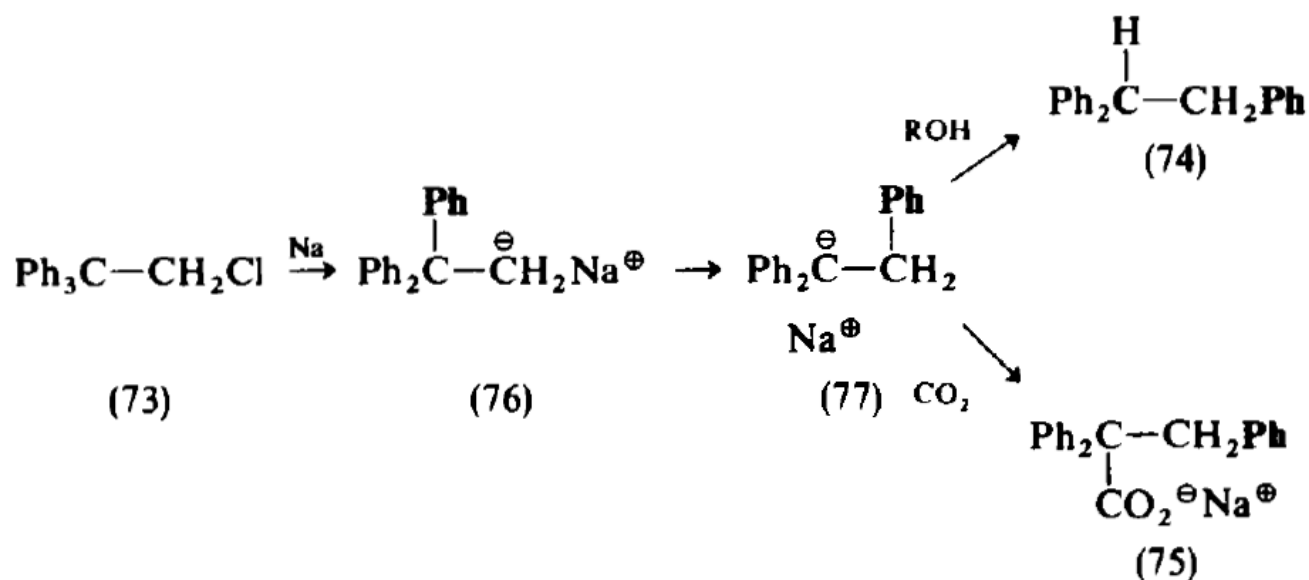
بإمكان فصل مركب ثنائي - كلورو غير متحلل مائياً (69)، إضافة
 للالديهيد-اورثر المتوقع (68). هجوم CCl_2 على الموقع-بارا في (67c) يؤدي إلى
 تكوين الوسطي (70) الذي على العكس من الشبيه (65) أعلاه ليس له ذرة H يمكن
 استرجاعها لاسترجاع العسفة الأروماتية المدخلة، وعليه فإن (70) سيأخذ بروتون عند
 التحميض النهائي فقط مكوناً بذلك المركب (69). ويعزى امتناع مركب ثنائي-كلورو
 (69) عن التحلل المائي، جزئياً بسبب عدم ذوبانه في محيط القاعدة المائية، وكذلك إلى
 الإعاقة الفراغية بسبب طبيعة الموقع من نوع نيوبنتيل (neopentyl) لذرات الكلورين
 (انظر ص 130). تفاعل كولب-شميدت (Kolbe-Schmidt) الشبيه بالتفاعل أعلاه
 يشمل CO_2 كالكتروليفيل في الهجوم على مسحوق فينوكسيد الصوديوم (64b):



إن الناتج هو أورثو-هيدروكسي بنزوات الصوديوم (Sodium o-hydroxybenzoate) (الساليسيلات Salicylate) (71) تقريباً كلياً.

4- إعادة الترتيب:

إعادات الترتيب التي تشمل كاربأنيونات والتي خلالها تتحرك المجموعة المهاجرة إلى ذرة كربون الكاربأنيون بدون مزدوج الكتروني هي أقل شيوعاً بكثير من تلك التي تشمل أيونات كاربونيوم (ص 162) والتي خلالها تجلب المجموعة المهاجرة مزدوجاً الكترونيّاً معها. إلا أن هناك أمثلة معروفة لانتقالات 1،2 لمجاميع أريل من ذرة كربون كما مثلاً عند تفاعل الصوديوم مع الكلوريد (73):

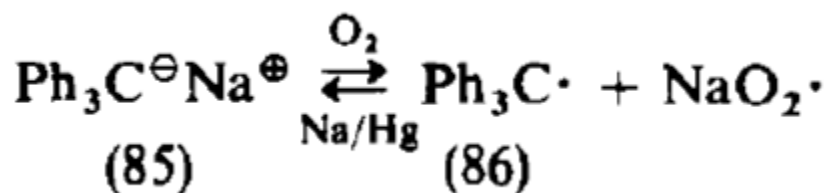


إن الناتج هو كما متوقع الكيل صوديوم، إلا أن البرتنة والكربنة تؤدي إلى تكوين النواتج المعاد ترتبها (74) و (75) على التوالي. وليس معروفاً فيما لو يتكون الكيل

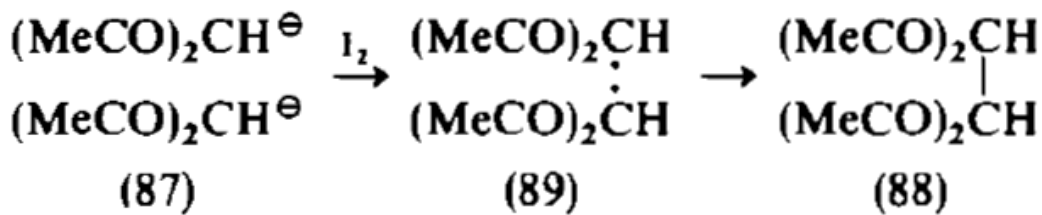
الصوديوم (76) غير المترتب أولاً ثم يعاد ترتبه أو أن فقدان Cl وهجرة Ph تتم بخطوة تواقية كلياً بحيث يتكون الكيل الصوديوم المعاد ترتبه (77) مباشرة.

5- الأكسدة:

بالإمكان أكسدة الكاربانيونات تحت ظروف مناسبة، حيث يتأكسد الأنيون ثلاثي فنييل مثيل (triphenylmethyl) (85) ببطء معتدل بالهواء:

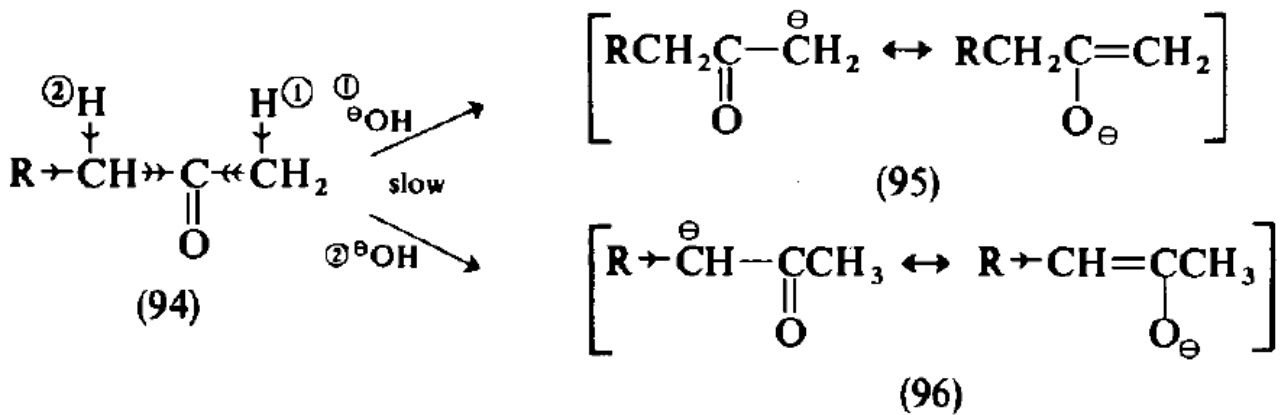


بالامكان اختزال الجذر الناتج (86) رجوعاً إلى الكاربأنيون عند رجه مع مملغم الصوديوم. وفي حالات ملائمة كما في (87) مثلاً، بالامكان أن تكون عملية أكسدة الكاربأنيونات بعوامل مؤكسدة ذات الكترول واحد، كالأيودين مفيدة تخليقياً لتكوين آصرة كاربون-كاربون من خلال تكوين دايمر (dimerisation) (88) الجذر الناتج (89):



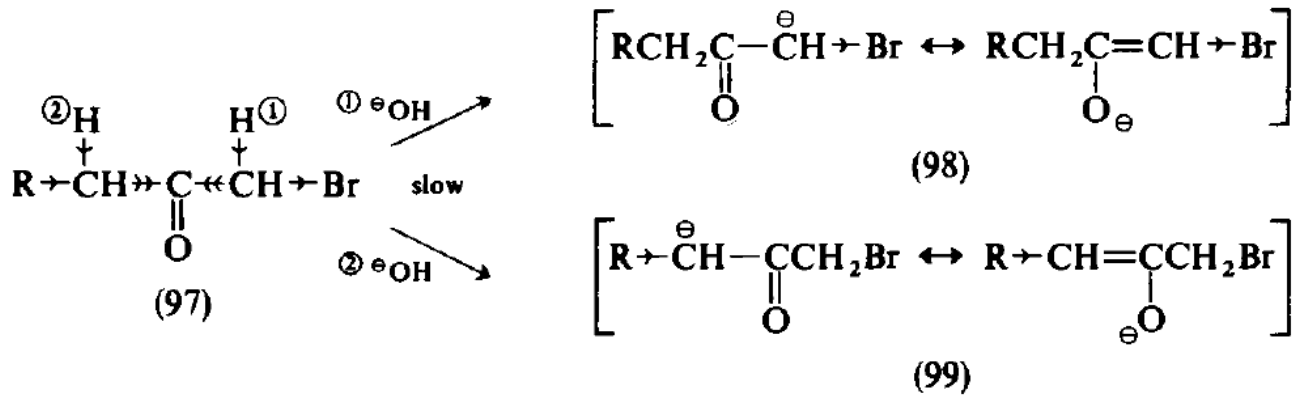
6- هليجنة الكيتونات:

في حالة كيتونات مثل (94) والتي لها مجموعة بديلة من ذرات α - H يمكن الهجوم عليها ينشأ سؤالان: (a) مجموعة ستهاجم بصورة أفضل - CH_2 - أم CH_3 -؟؛ (b) عند تعويض H واحدة بهالوجين، هل سترتبط الهالوجين الثانية بذرة الكاربون - α نفسها أو بذرة كاربون أخرى؟ بالنسبة إلى ما يخص (a) فإن تأثير الحث الالكتروني الدافع لمجموعة الألكيل سيجعل من ذرات هيدروجين مجموعة - CH_2 - أقل حامضية من تلك المجموعة - CH_3 وبالتالي ستقلل من استقرار الكاربأنيون (96) مقارنة بالكاربأنيون (95):



وبالتالي سيتكون (95) بصورة مفضلة حيث وجد بأن الهلجنة تحصل على مجموعة CH_3 - بالتاكيد.

إجابة السؤال (b) تنشأ أيضاً من ملاحظة الكاربانيونات البديلة (98) و (99) التي يحصل عليها من الكيتون احادي الهالوجين (97):



تأثير الحث الالكتروني الساحب للبروم في (97) يجعل ذرات α - هيدروجين على ذرة الكربون - α للمجموعة $\text{CH}_2\text{-Br}$ أكثر حامضية من تلك على ذرة الكربون - α للمجموعة R-CH_2 وبالتالي ستعمل أيضاً على استقرار الكاربانيون (98) مقارنة بالكاربانيون (99)، هذا الفارق سيعزز بالطبع بوساطة تأثير المجموعة R ، وبالتالي فإن الأول سيتكون بصورة مفضلة، حيث وجد بأن استمرار الهلجنة يحصل على المجموعة CH_2Br وليس في R-CH_2 . ليس ذلك فقط بل أن تأثير الحث الالكتروني الساحب لذرة البروم سيجعل تكوين (98) أكثر سهولة من تكوين (95) أي أن الهلجنة الثانية ستحصل بسهولة أكثر من الأولى، وبالمقابل فإن الهلجنة الثالثة ستكون أسرع أيضاً.