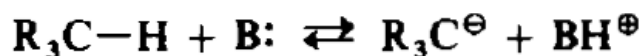


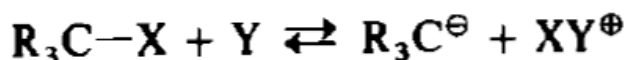
الكربأنيونات (أنيون الكربان): Carbanion

عبارة عن ذرة كربون تمتلك مزدوج الإلكترونات والعديد من التفاعلات العضوية تؤدي إلى تكوين أيون الكربان كوسيطي وينشأ من كسر الأصرة كربون هيدروجين وهو كسر غير متجانس يؤدي إلى تكوين قاعدة مع أنيون الكربان



تكوين الكربأنيونات: Carbanions formation

الطريقة الشائعة هي إزالة ذرة أو مجموعته X من كربون حيث تترك X مزدوجها الإلكتروني المتأخر:



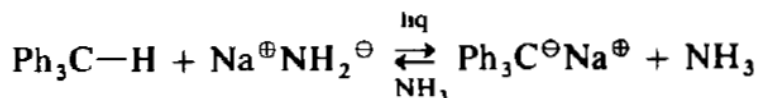
من أكثر المجاميع المغادرة هي X=H

وجود مجاميع مغادرة معروفة مثل Cl في كلوريد ثلاثي فنييل مثيل triphenylmethyl chloride



مفهوم الكربأنيون: فصيل يحتوي على ذرة كربون ثلاثية حامله مزدوج الإلكترونات و استقراره القاعده المتكونه او ايون الكربأنيون تعتمد على قوة الحامض الذي يتولد اذا كان هذا الحامض ضعيف تكون القاعده المتكونه او ايون الكربان اقوى.

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



ثلاثي فنييل 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 قيمة $pK_a \approx 37$ الا ان الالكينات هي ذات حامضيه اقوى بكثير حيث ان للاستلين $CH \equiv CH$ قيمة $pK_a \approx 25$. بالطبع يمكن تكوين الكربأنيون $HC \equiv C^-$ (او كذلك $RC \equiv C^-$) من

الهيدروكربون عند معاملته مع $\overset{\ominus}{N}H_2$ في الامونيا السائله.

استقرارية الكاربأنيون Carbanion stabilization

هناك عدد من الصفات التركيبية في R-H التي تعزز من سهوله ازاله H بواسطة 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 الكاربأنيونات هي:

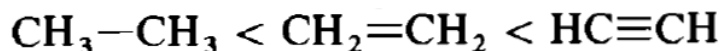
1- زياده الصفة S (S-character) على ذره الكربون الكاربأنيون.

2- تأثيرات الحث الالكتروني - الساحب.

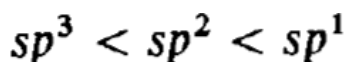
3- تعاقب المزدوج الالكتروني المنفرد للكاربأنيون مع رابطة مضاعفه.

4- عبر الارومه (aromatization)

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



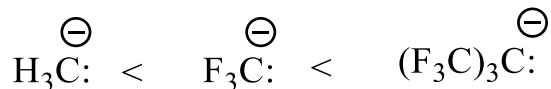
وهذا يعكس الصفة في الاوربيتال الهجين المساهم في الرابطة الفا مع الهيدروجين أي



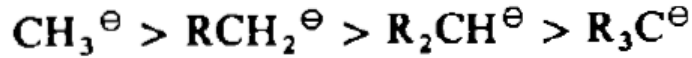
ان الاوربيتالات S هي اقرب الى النواة من الاوربيتالات المقابلة P، وفي مستوى طاقه أدنى لذلك فان المزدوج الالكتروني في الاوربيتال SP¹ يكون منجذبا بصوره اقوى واقرب نحو ذره الكربون مقارنة مع المزدوج الالكتروني في اي من الاوربيتال SP² او SP³ (زياده كهروسالبية ذره الكربون). ان هذا يعمل على جعل ذرة الهيدروجين اسهل للفقد وبدون مزدوجها الالكتروني اي حامضيه اكثر، بل ايضا يعمل استقرار الكاربأنيون 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 الكاربأنيونات الناتجة CF₃⁻ و C⁻(CF₃)₃ عبر السحب الالكتروني. بالطبع ان التأثير هو اكثر في حاله CH(CF₃)₃ بسبب اسهام تسعة ذرات فلور مقارنة بثلاث فقط في CHF₃ رغم انها لا تؤثر بصوره مباشره على ذرة كربون الكاربأنيون.



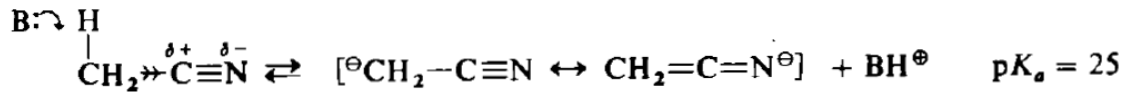
اما تأثير عدم استقرار ايون الكربانيون بسبب الحث الالكتروني الدافع لمجاميع الالكيل يتضح من الترتيب التالي لاستقرار الكربانيون.



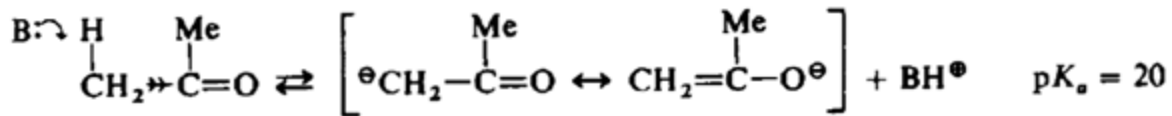
3-العامل الثالث اكثر العوامل تأثيرا بسبب حالة التعاقب للمزدوج الالكتروني في الكربانيون مع المركب مثلا كما مع



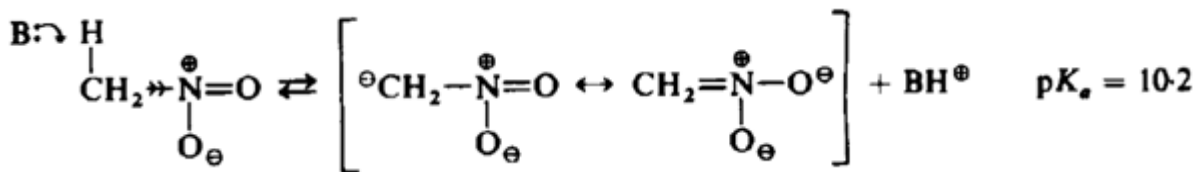
في كل حاله تأثير حثي الكتروني ساحب يزيد من حامضيه الهيدروجينات على ذرات الكربانيون البادئه بالتكون علما ان استقرار الكربانيون الناتج بتاثير اللاموضعيه هو الذي يكون ذا اهميه اكثر، والسبب في ذلك يعود الى ظهور اشكال ريزونانس مع الاواصر المزدوجه الموجوده في هذه المجاميع:
القاعده تعمل على سحب البروتون و تؤدي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



بسبب التعاقب الحامضيه تزداد والاستقرارية تزداد لايون الكربانيون.



نفس السبب



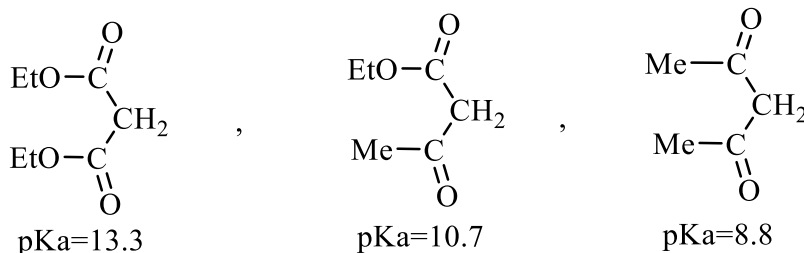
تأثير حثي وميزوميري حيث يظهر تأثيرها الميزو ميري اكبر يؤدي الى زياده القوه الحامضيه و استقراريه قوه القاعده اي ايون الكربانيون.

ادخال مجموعه NO_2 و CN على جزيئة المثلثل تزيد من قوه الحامضيه وزياده استقراريه ايون الكربانيون المتكون

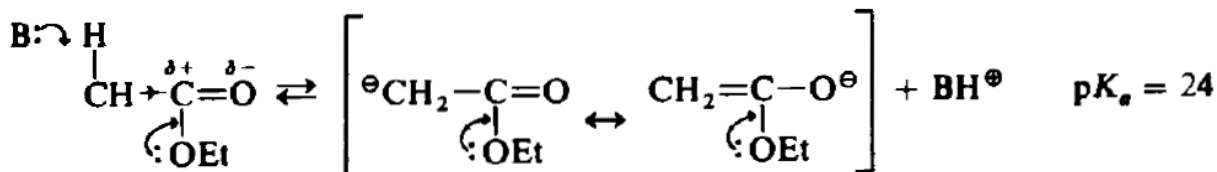


والسبب يعود الى التأثيرات الحثيه والميزو ميرييه حيث وجود ان قوة الحامضيه لكل من $\text{CH}(\text{CN})_3$ و $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ توازي او تقترب من الحوامض المعدنيه HCl و HNO_3 والسبب كلما تزداد المجاميع الساحبه تحت تاثير حثي وميزوميري تزداد الاستقراريه وتسهل من عمليه تايين البروتون.

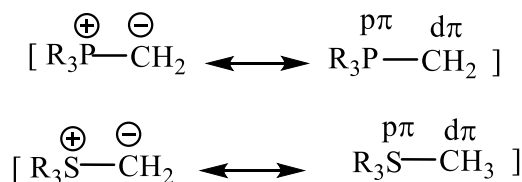
مجموعه الكاربوكسيلات مثل COOEt وهي الاستر اقل تاثير على استقرار الكاربانيون من مجموعته الكاربونيل $(\text{C}=\text{O})$ في الالديهيدات والكيتونات البسيطة كما يلاحظ:



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

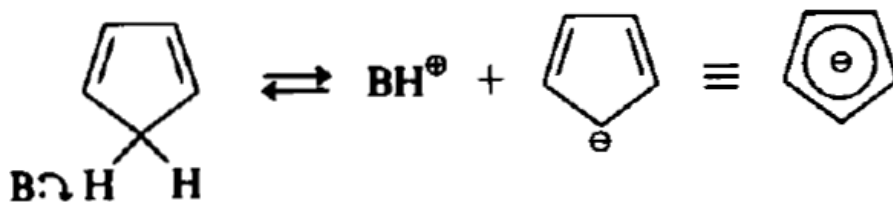


مع عناصر المجموعه الثانيه حيث هناك حالات تعاقب ما بين المزدوج الالكتروني لكاربون ايون الكاربان مع عناصر الخط الثاني الكبريت S والفسفور P من خلال استخدام اوربيبتالات d الفارغه لاحتواء المزدوجات الالكترونيه لذره كاربون الكاربانيون.



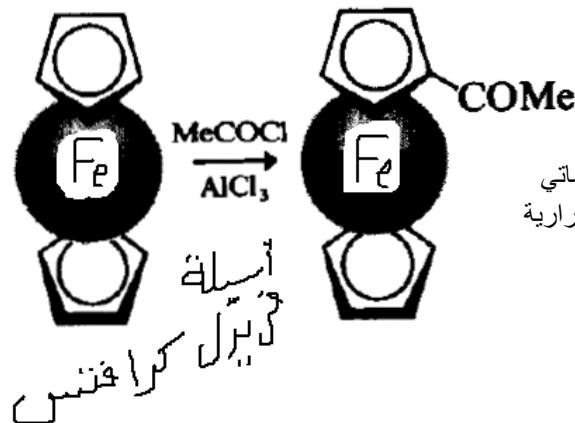
4-الارومة: Aromatization

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



حيث يعزى ذلك الى ان الكاربأنيون الناتج انيون السايكلوبنتادينيل (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 يمك المعدن بروابط باي (π) و بهيئه سانديج جزئي بين بنيتي السايكلوبنتادينيل:



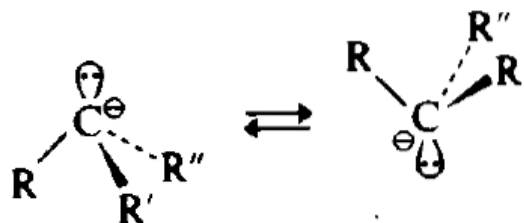
كيميو فراغية الكاربأنيون:

من الناحيه النظرية يمكن لكاربأنيون 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 الكاربأنيون يفضل الشكل الهرمي على الشكل المستوي ولكن ليس هذا مطلقا بل هناك انيونات كاربان تقترب من الشكل المستوي.

ان افضلية 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 الكيراليه الثالثيه ذات الصيغه $RR'R''N$: والتي لا يمكن فصلها الي 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 الكربأنيون وسطيته. دلائل ايجابية تدعم افضليه التوزيع الفراغي SP^3 تأتي من تفاعلات الكربأنيون تحصل بسهولة لكربونات 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 كربون انيون الكربان.

ونواتج هذه التفاعلات تعتمد على ثلاثة عوامل رئيسيه:

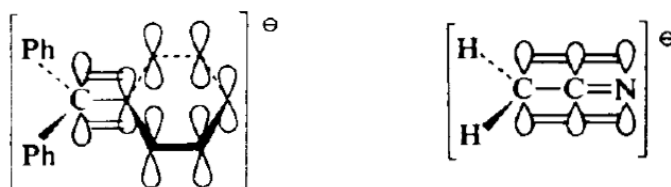
1- طبيعة مجاميع الالكيل

2- نوع المذيب

3- نوع المعدن الذي يتصل بالكربون في حالات استخدام الكربأنيون

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

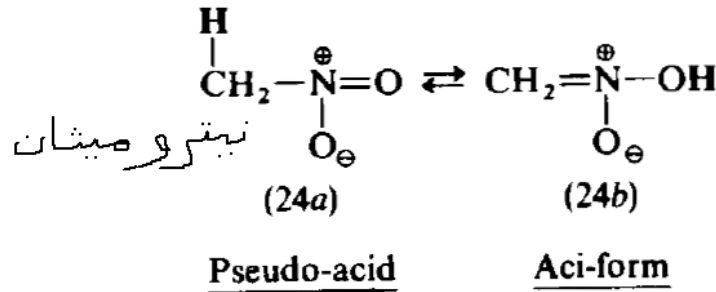
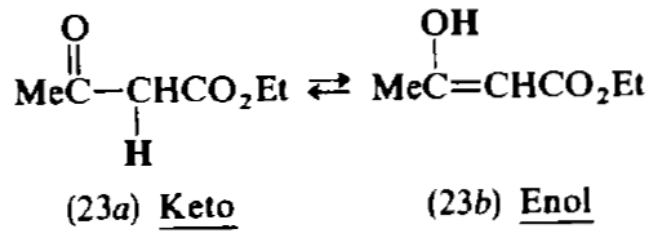
الكربأنيونات التي لديها معوضات قادرة على التعاقب اللاموضعي للمزدوجي الالكتروني ستكون بحكم الظروف مستويه SP^2 لكي تسمح باكبر تشابك ممكن بين الاوربيتال P واوربيتالات المجموعه المعوضه كما في المثال الاتي:



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

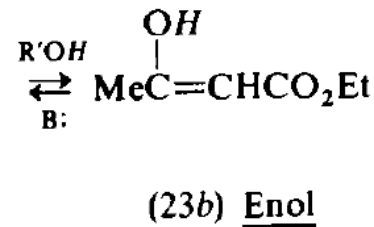
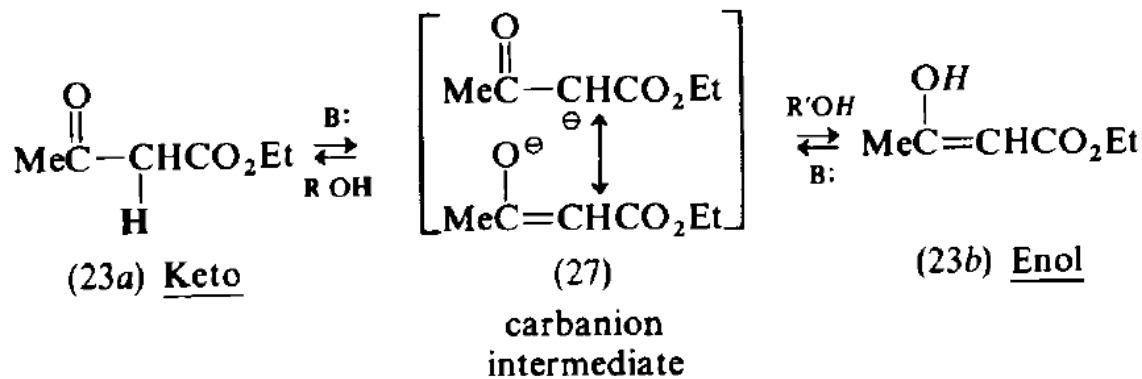
الكربأنيونات والتوتوميرية:

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

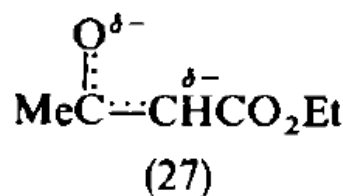


إن العديد من المركبات التي تُعاني من تحولات بروتوتروبية كيتو ← إنول سريعة وبسرعة بالقاعدة مثل β - كيتواسترات، 1,3-(β) ثنائي كيتونات، مركبات النيترو الأليفاتية. الخ تكوّن كاربانيونات مستقرة نسبياً مثل (25) يمكن فصلها في كثير من الأحيان. لذلك من الممكن الحصول على كاربانيونات من صيغ «كيتو» للكيتواستر (23a) والنيتروميثان (24a)، وأيضاً تحت ظروف ملائمة برتنتها 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 الكاربانيون الذي ستكوّنه أكثر استقراراً، فإن اشتراك الكاربانيون 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 نغمة في المثال هذا. البنيتان المكتوبتان للكربانيون الوسطي (27) هي ميزومرات ليس لها وجود حقيقي ولكنها محاولات غير دقيقة لتمثيل التوزيع الإلكتروني في الكربانيون الذي هو تركيب واحد فقط. وربما من الأفضل أن يمثل (27) بشكل واحد ذي الصيغة التالية:



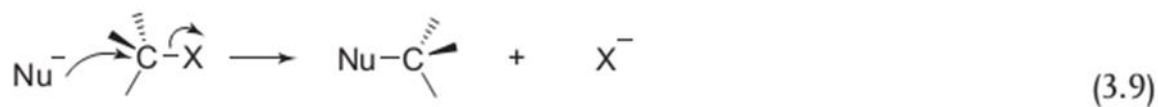
3.4

Reactions of Carbanions

A carbanion may act as base or nucleophile depending on the reaction conditions. Action as a base involves electron pair donation to H^+ , whereas nucleophilic reactions involve electron pair donation to other atoms such as carbon. Can we relate base strength to nucleophilic reactivity? Here are some comparisons:

base strength: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- > \text{OH}^- > \text{CN}^- > \text{Cl}^-$;

nucleophilic reactivity: $\text{CN}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^-$.



Carbanions are very useful intermediates for the formation of new carbon-carbon bonds. Thus carbanions participate in (i) $\text{S}_{\text{N}}2$ alkylation reactions, (ii) α -halogenation of ketones, (iii) 1,2 additions to carbonyl functions, and (iv) 1,4-additions such as Michael reactions. Fluorinated carbanions are very common useful intermediates for the synthesis of new fluorinated materials.

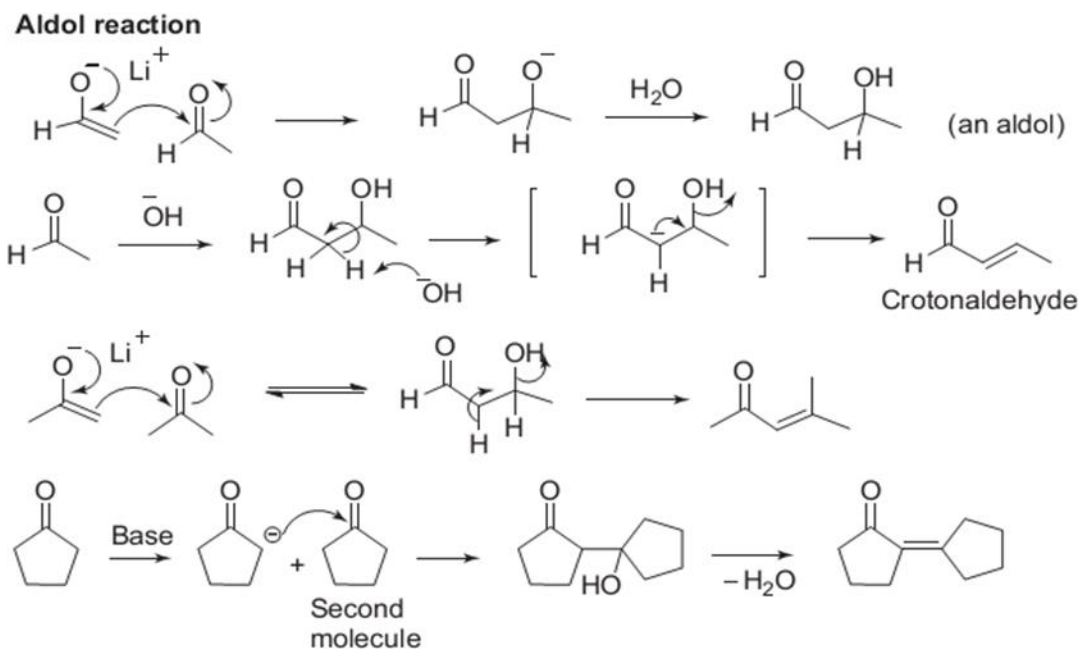
3.5

Enolate Reactions with Carbonyl Groups

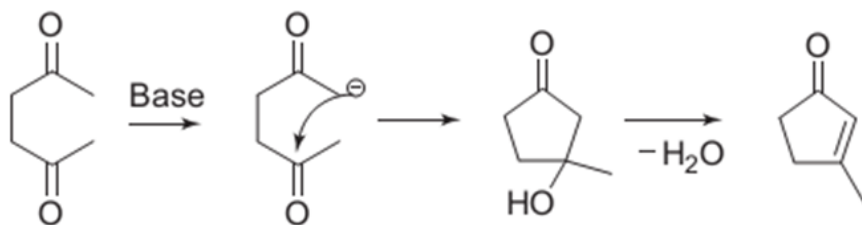
Carbanions frequently add to the carbonyl double bond. The aldol reaction, Claisen reaction, Dieckmann reaction, Michael reaction, and Knoevenagel condensation are familiar examples of carbanions (as enolates) undergoing nucleophilic addition to carbon-oxygen double bonds.

3.5.1

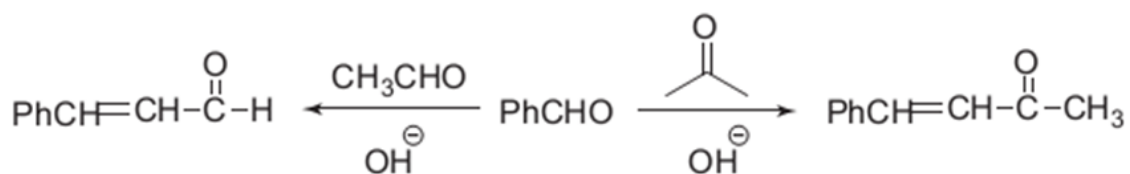
Aldol Condensation



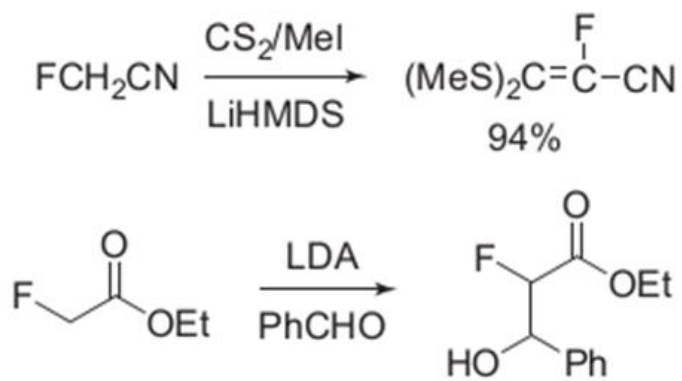
Intramolecular aldol condensation



Scheme 3.12 Aldol reactions.

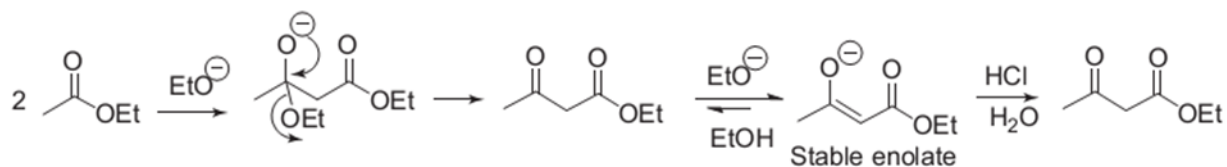


Scheme 3.13 Aldol condensation.

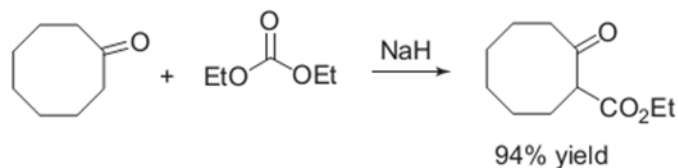
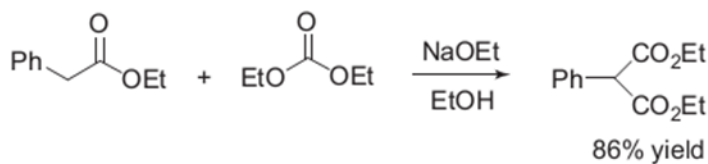


Scheme 3.14 Cross-aldol reaction.

Claisen ester condensation



Crossed Claisen ester condensation

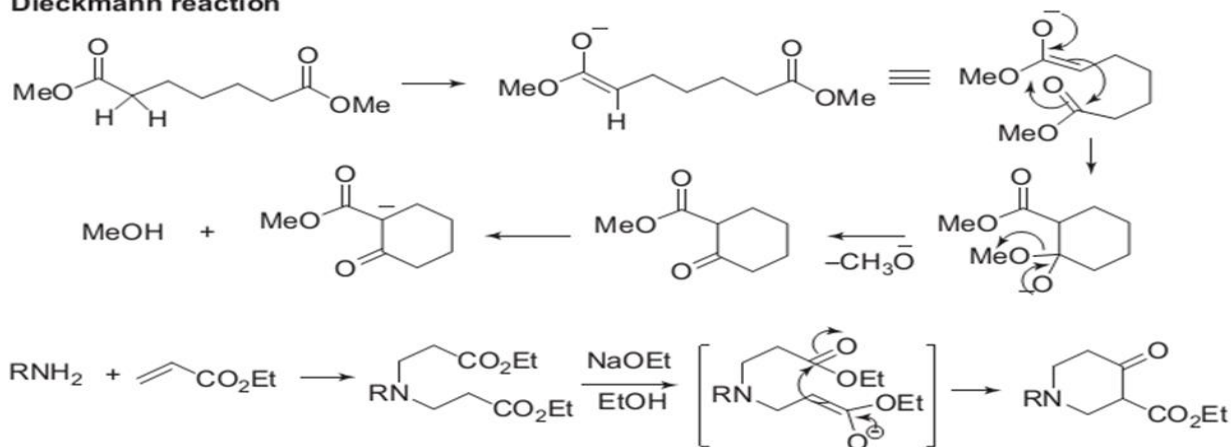


Scheme 3.15 Claisen condensation.



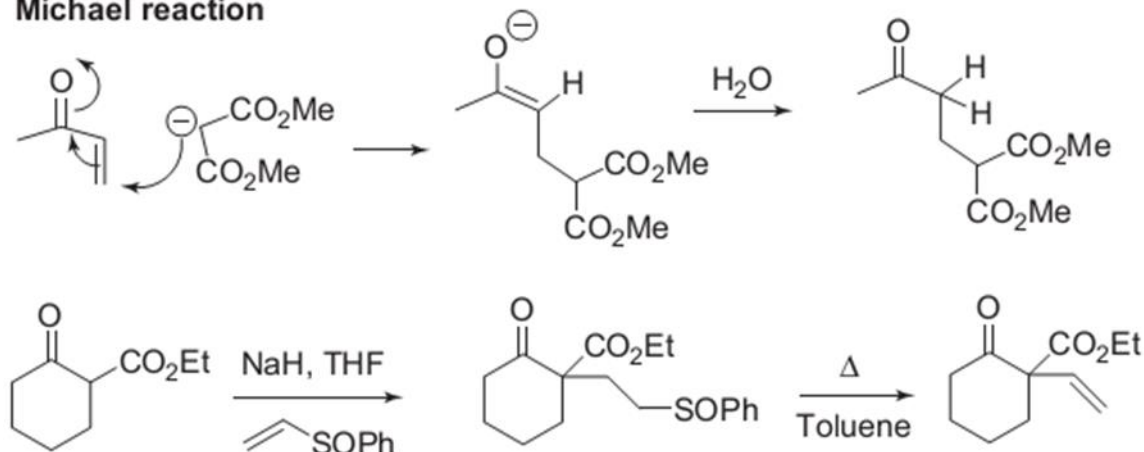
Intramolecular Claisen condensations go by the name of Dieckmann condensations and are useful for the preparation of five- and six-membered rings (Scheme 3.16).

Dieckmann reaction



Scheme 3.16 Dieckmann reaction.

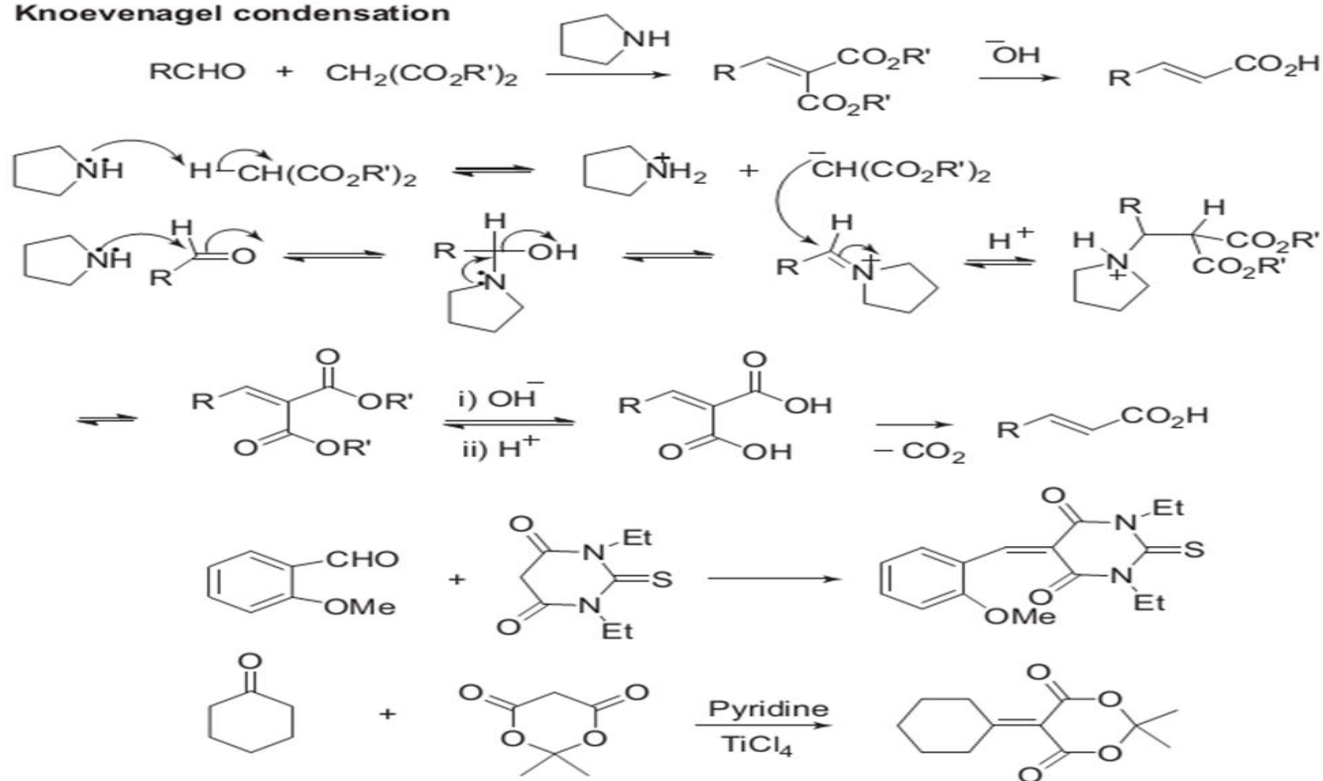
Michael reaction



Scheme 3.17 Michael reaction.

The **Knoevenagel condensation** reaction is a reaction of an enolate with an aldehyde or ketone named after Emil Knoevenagel. It is a modification of the aldol condensation. A Knoevenagel condensation is a nucleophilic addition of an active hydrogen compound to a carbonyl group followed by dehydration (Scheme 3.18).

Knoevenagel condensation

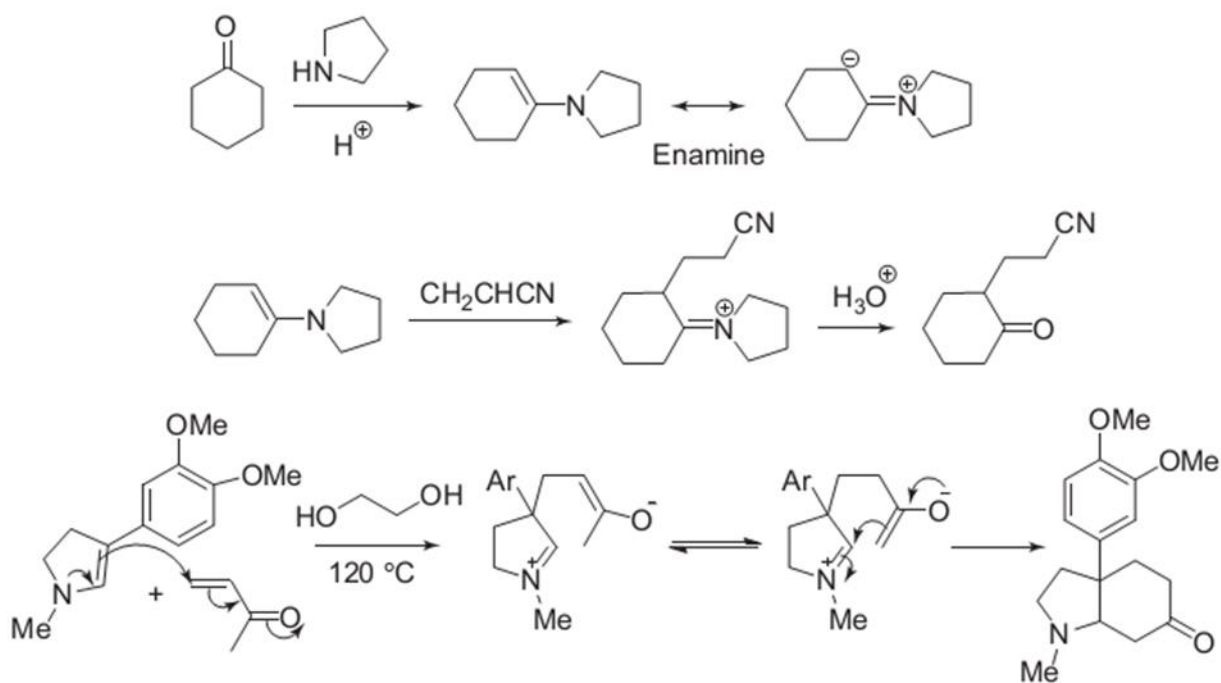


Scheme 3.18 Knoevenagel reaction.

3.5.2

Enamine Additions

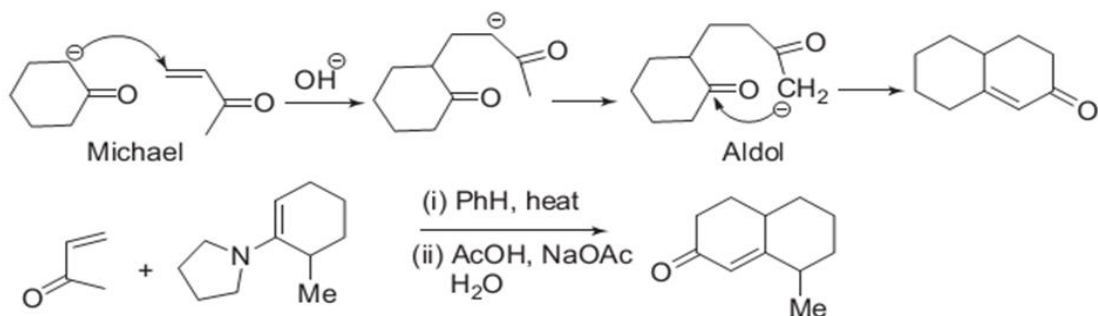
Enamines, the products of the acid-catalyzed addition of secondary amines to aldehydes or ketones, can be viewed as weakly nucleophilic enolate anions. Enamines react with α,β -unsaturated carbonyl systems in a Michael-type reaction, introducing new carbon-carbon bonds adjacent to the carbonyl group.



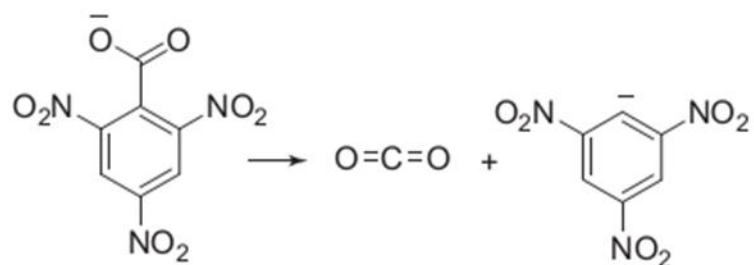
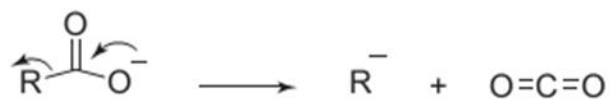
Scheme 3.19 Michael-type reaction.

3.5.3

Robinson Ring-Forming Reaction



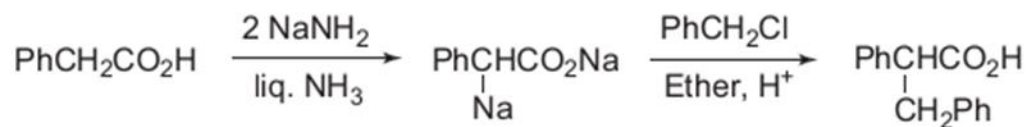
Scheme 3.20 Robinson ring-forming reaction.



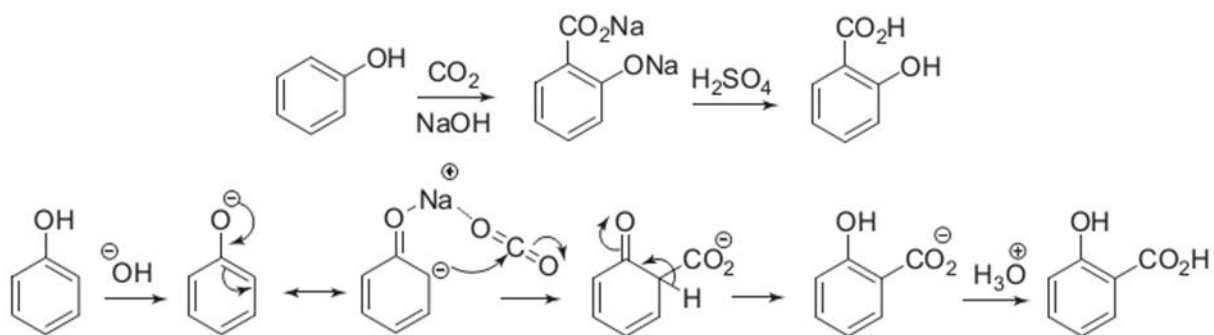
Scheme 3.22 Decarboxylation of carboxylic acid.



Scheme 3.23 Carbanion acting as nucleophile.



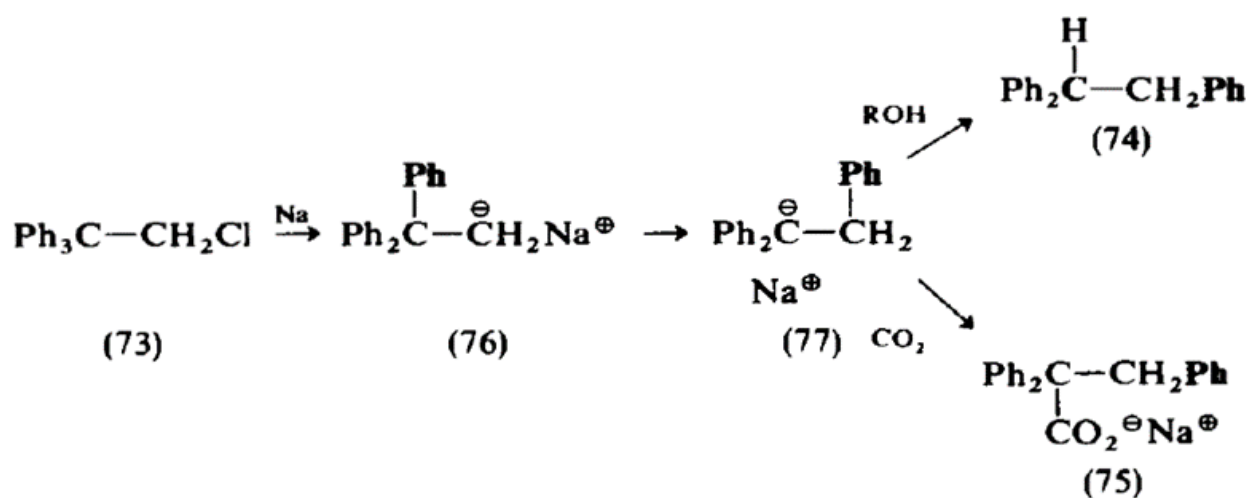
Scheme 3.24 Carbanion as nucleophile in $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction.



Scheme 3.25 Kolbe-Schmidt reaction.

4- إعادة الترتب:

إعادات الترتب 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 الكترونياً معها. إلا أن هناك أمثلة معروفة لانتقالات -1، 2 لمجاميع أريل من ذرة كربون كما مثلاً عند تفاعل الصوديوم مع الكلوريد (73):

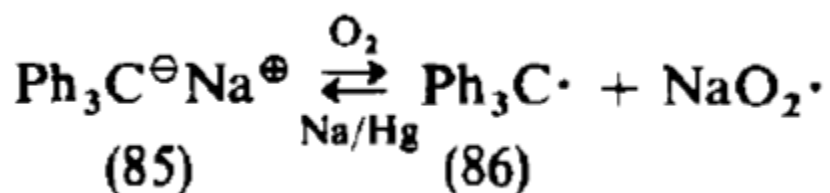


إن الناتج هو كما متوقع الكيل صوديوم، إلا أن البرتنة والكربنة تؤدي إلى تكوين النواتج المعاد ترتيبها (74) و (75) على التوالي. وليس معروفاً فيما لو يتكون الكيل

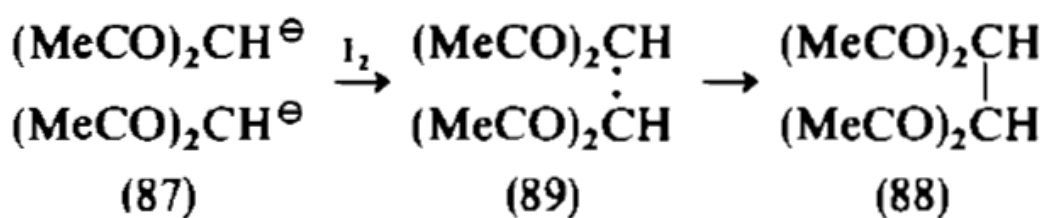
الصوديوم (76) غير المترتب أولاً ثم يعاد ترتيبه أو أن فقدان Cl وهجرة Ph تتم بخطوة تواقية كلياً بحيث يتكون الكيل الصوديوم المعاد ترتيبه (77) مباشرة.

5- الأكسدة:

بالامكان--أكسدة الكاربأنيونات تحت ظروف مناسبة، حيث يتأكسد الانيون ثلاثي فنيل مثيل (triphenylmethyl) (85) ببطء معتدل بالهواء:

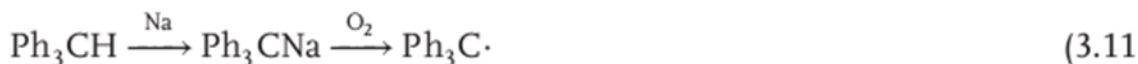


بالامكان اختزال الجذر الناتج (86) رجوعاً إلى الكاربأنيون عند رجه مع مملغم الصوديوم. وفي حالات ملائمة كما في (87) مثلاً، بالامكان أن تكون عملية أكسدة الكاربأنيونات بعوامل مؤكسدة ذات الكترون واحد، كالا يودين مفيدة تخليقياً لتكوين أصرة كاربون-كاربون من خلال تكوين دايمر (dimerisation) (88←) الجذر الناتج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

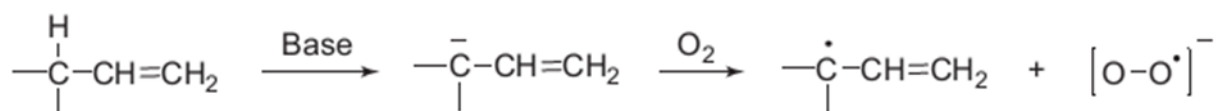




The triphenylmethyl carbanion is oxidized slowly by air to give the triphenyl methyl free radical (Eq. (3.11)):



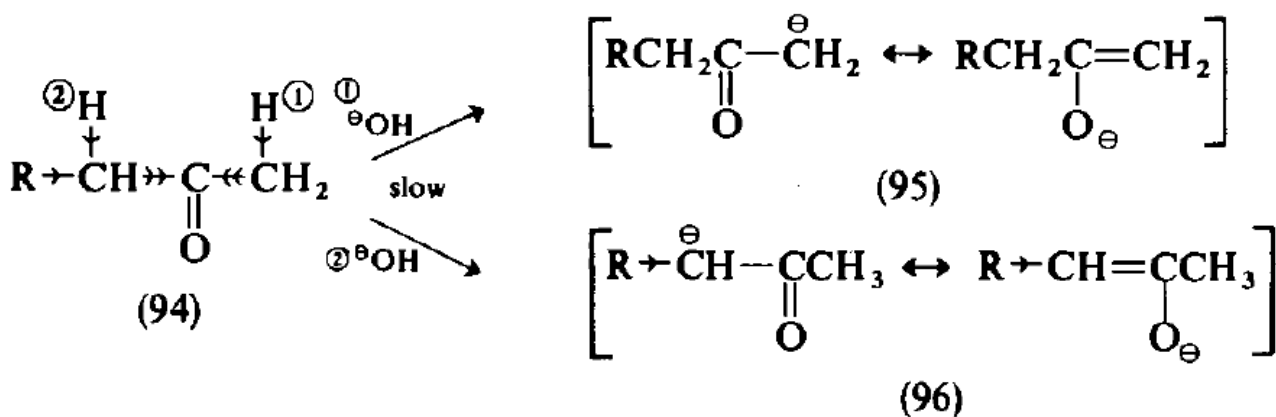
Carbanions react with O_2 in alkaline medium to give a radical (Scheme 3.26).



Scheme 3.26 Oxidation of a carbanion.

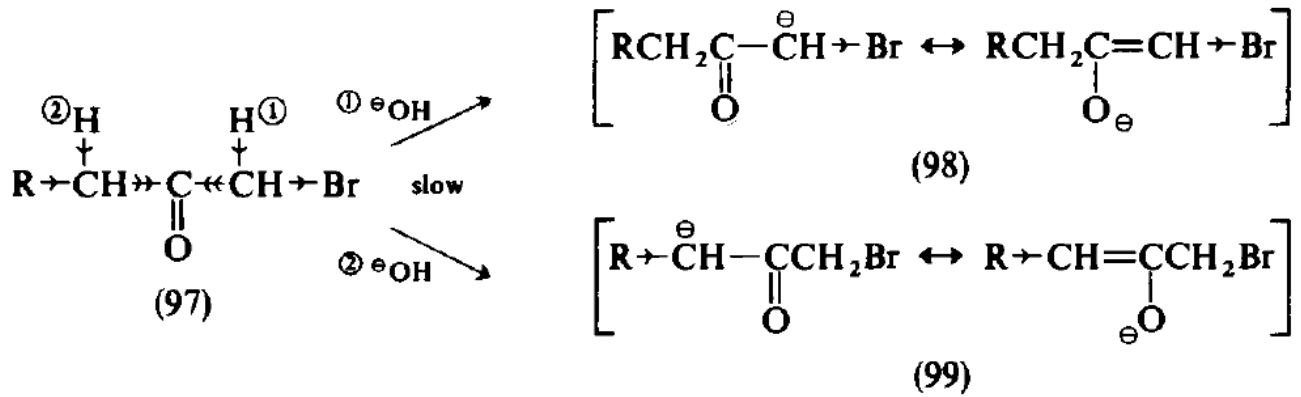
6- هليجنة الكيتونات :

في حالة كيتونات مثل (94) والتي لها مجموعة بديلة من ذرات α -H يمكن الهجوم عليها ينشأ سؤالان: (a) مجموعة ستهاجم بصورة أفضل $\text{---CH}_2\text{---}$ أم $\text{---CH}_3\text{---}$ ؟؛ (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 $\text{---CH}_2\text{---}$ أقل حامضية من تلك المجموعة ---CH_3 وبالتالي ستقلل من استقرار الكاربانيون (96) مقارنة بالكاربانيون (95):



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

إجابة السؤال (b) تنشأ أيضاً من ملاحظة الكاربأنيونات 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 الكاربون- α للمجموعة $\text{CH}_2\text{-Br}$ أكثر حامضية من تلك على ذرة الكاربون- α للمجموعة R-CH_2 وبالتالي ستعمل أيضاً على استقرار الكاربأنيون (98) مقارنة بالكاربأنيون (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.