

تفاعلات أيونات الكربون السالبة (الكاربأنيونات) :-

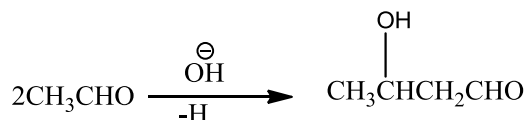
تدخل أيونات الكربون السالبة التفاعلات الرئيسية الآتية :-

1- الأضافة Addition 2- الأنتزاع Elemenation 3- الأزاحة

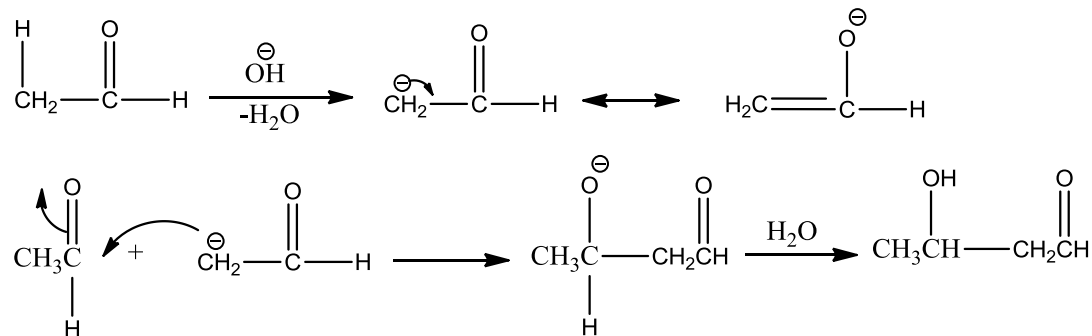
1- إعادة الترتب Rearrangement

1- الأضافة :- وهي إضافة أيون الكربون السالب الى مجموعة الكاربونيل C=O وهناك عدة تفاعلات من هذا النوع أهمها مايلي :-

(a) - تفاعل ألدول :- وفي هذا التفاعل يضاف أيون الكربون السالب المتكون بفعل القاعدة (OH) على ذرة ألفا هيدروجين H- α جزئية مركب كاربونيل الى كاربون الكاربونيل أخرى حيث يتكون مركب β - هيدروكسي كاربونيل β - hydroxyl carbonyl

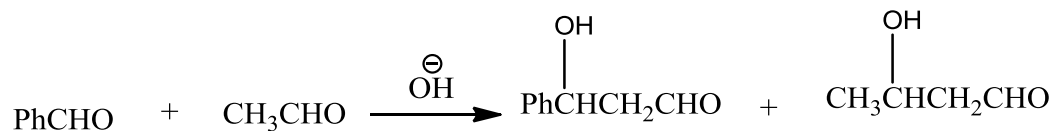


Mech/

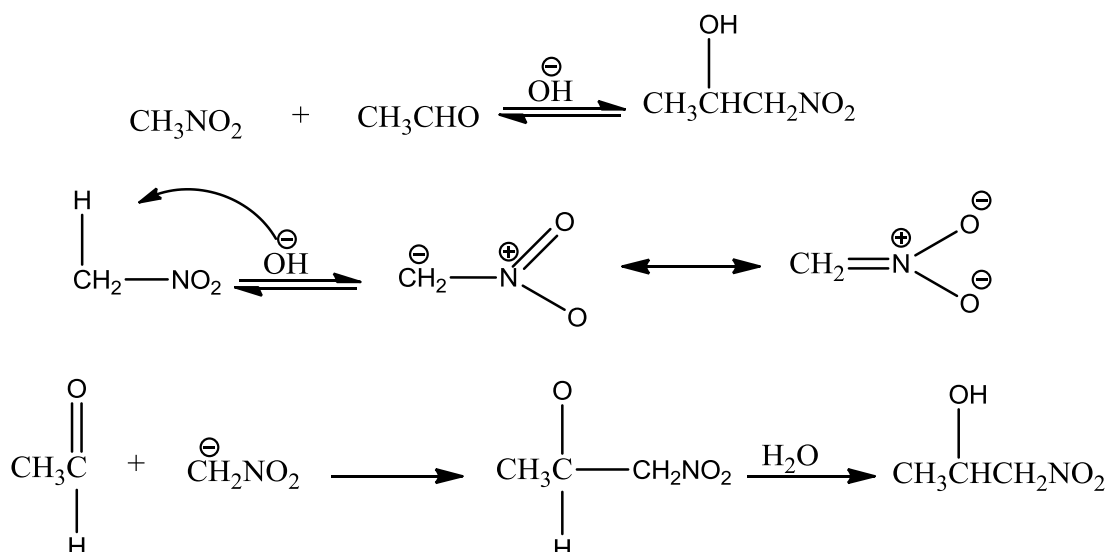


تكايف الدول المتقاطع Crossed aldol حيث يكون لدى كل الألديهيدات (او مركبات كاربونيل اخرى ملانمة)

ذرات H- α حيث يحتمل تكون مزيج من أكثر من ناتج واحد

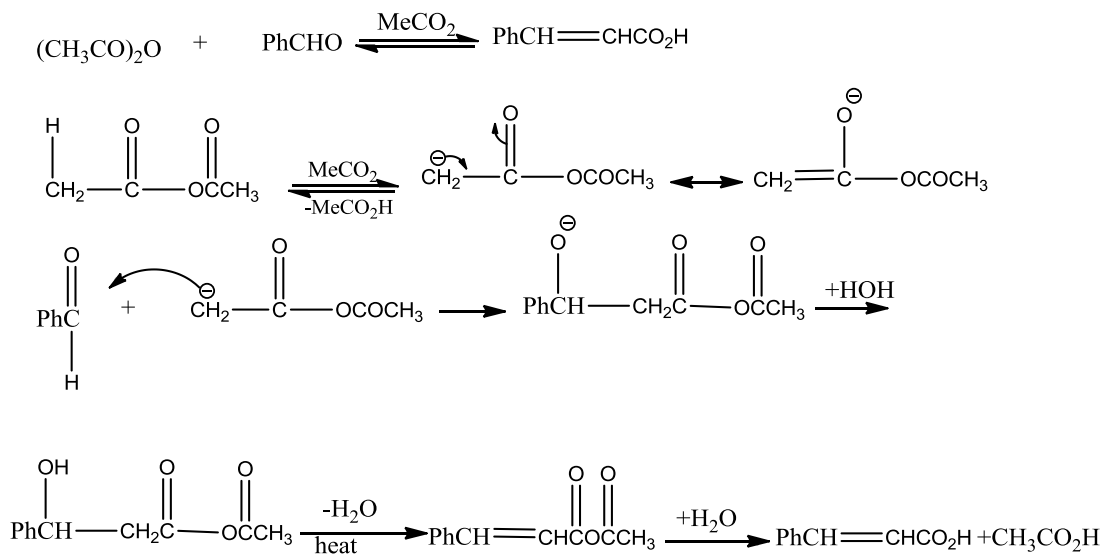


b- ننترو الكانات :- يتضمن إضافة أيونات كاربون سالبة والمشتقة من مركبات ننترو اليفاتية مثل ننترو ميثان nitromethane الى الألديهيداتوالكيتونات

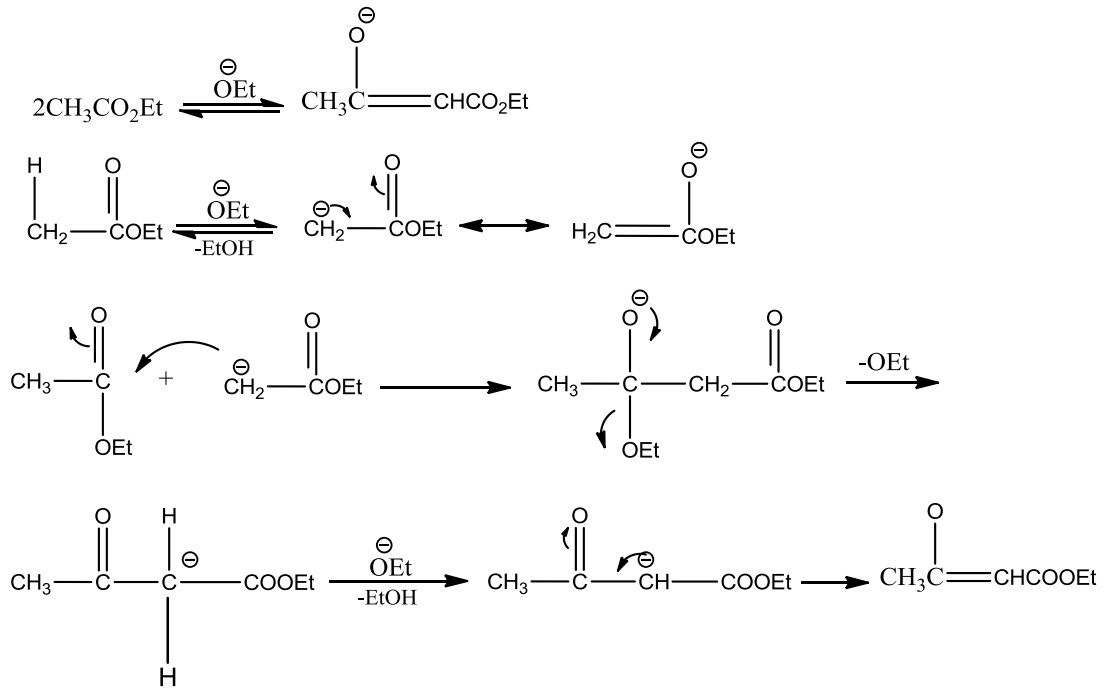


c- تفاعل بيركن :- يتكون الكاربأنيون في هذا التفاعل بأزالة ذرة ألفا هيدروجين من جزيئة أنهيدريد حامض acid anhydride بواسطة قاعدة والقاعدة المستخدمة هي الأيون السالب للحامض المقابل للأنهيدريد يضاف الكاربأنيون الى كاربون كاربونيل الألديهيد اروماتي والنتاج هو حامض الفا ، بيتا غير المشبع ولنأخذ المثال تحضير حامض 3-

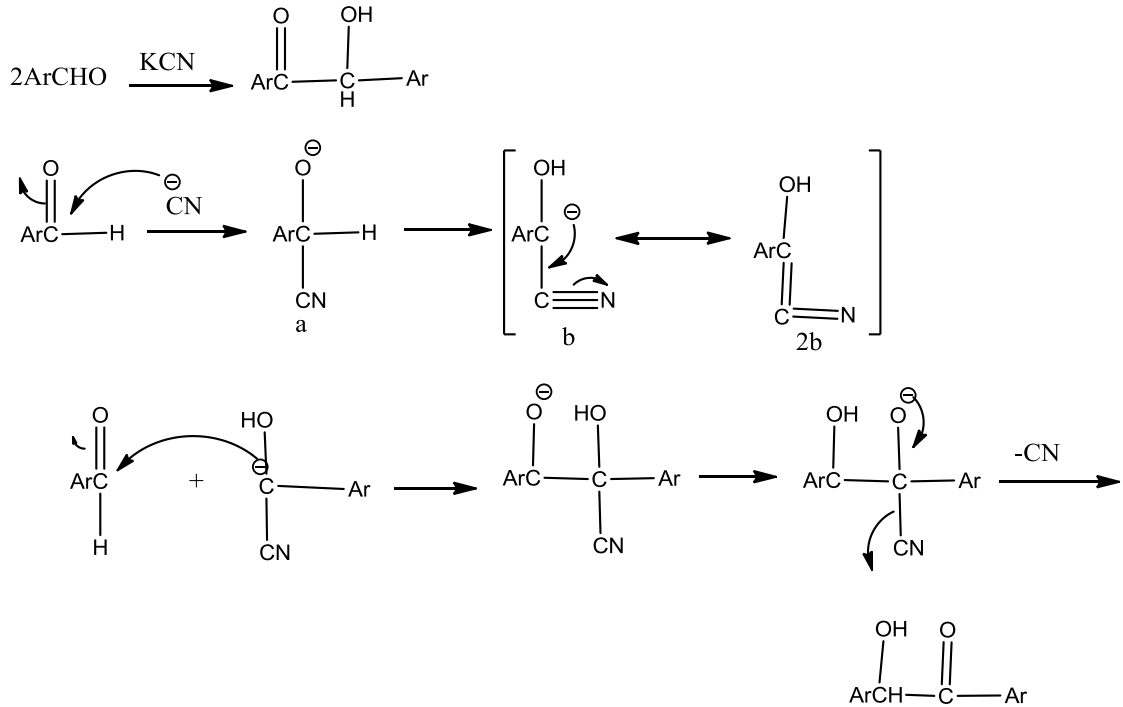
3-Phenylpropenoic acid فنييل بروبينوك



d- تكاتف استر كلايسن :- في هذا التفاعل يضاف الكاربأنيون المشتق من أستر يحتوي على ألفا هيدروجين بفعل القاعدة الى ذرة كاربون كاربونيل جزيئة أستر اخرى ويتكون بيتا كيتو أستر β - keto ester



E- تكاتف بنزوين :- هو تفاعل الديهايدأروماتية ArCHO بوجود CN^- حيث يهجم CN^- على ذرة كاربون كاربونيل احدى الجزينات ويتكون أيون الكاربون السالب ككيان وسطي ويضاف أيون الكاربون السالب الى ذرة كاربون كاربونيل جزينة أخرى من ArCHO ويتكون 2-هيدروكسي كيتون **2-hydroxyl ketone**



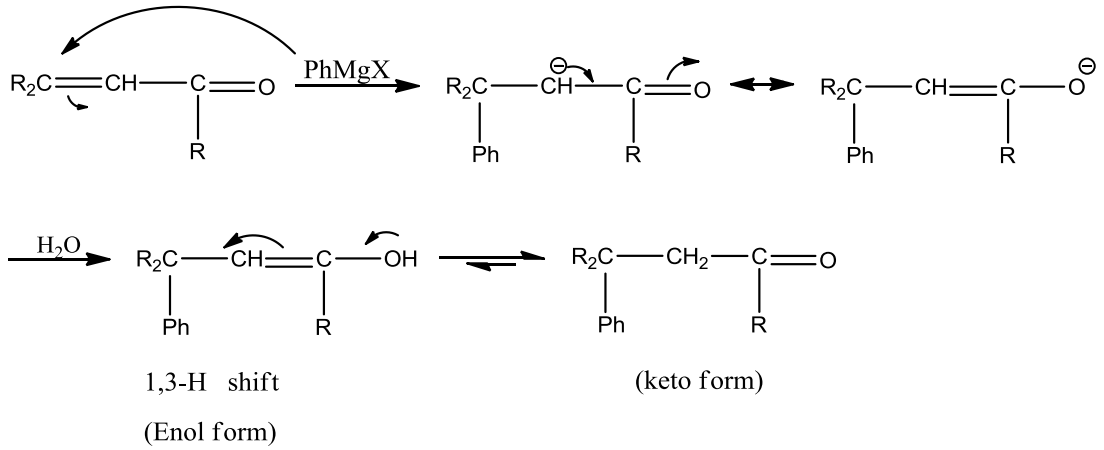
س :- ما سبب استخدام CN^- في هذا التفاعل؟

ج :- 1- نيوكلو فيل جيد

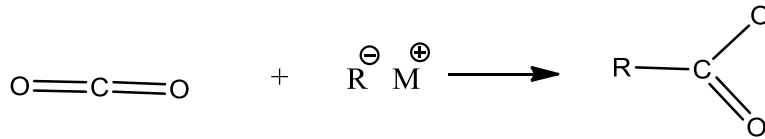
2-مجموعة مغادرة جيدة

3- وهو السبب الأهم قدرته على سحب الألكترونات التي ستزيد من حامضية (H) في (a) وتسرع في تكوين أيونالكاربانيون(b) الذي يوسع مجموعة CN ان تجعله مستقرا من خلال اللاموضعية للشحنة السالبة (b) (2b)

أضافة 4,1 :- وهو أضافة أيون الكاربانيون الى النظام $C=C-C=O$ (نظام غير مشبع متعاقب)

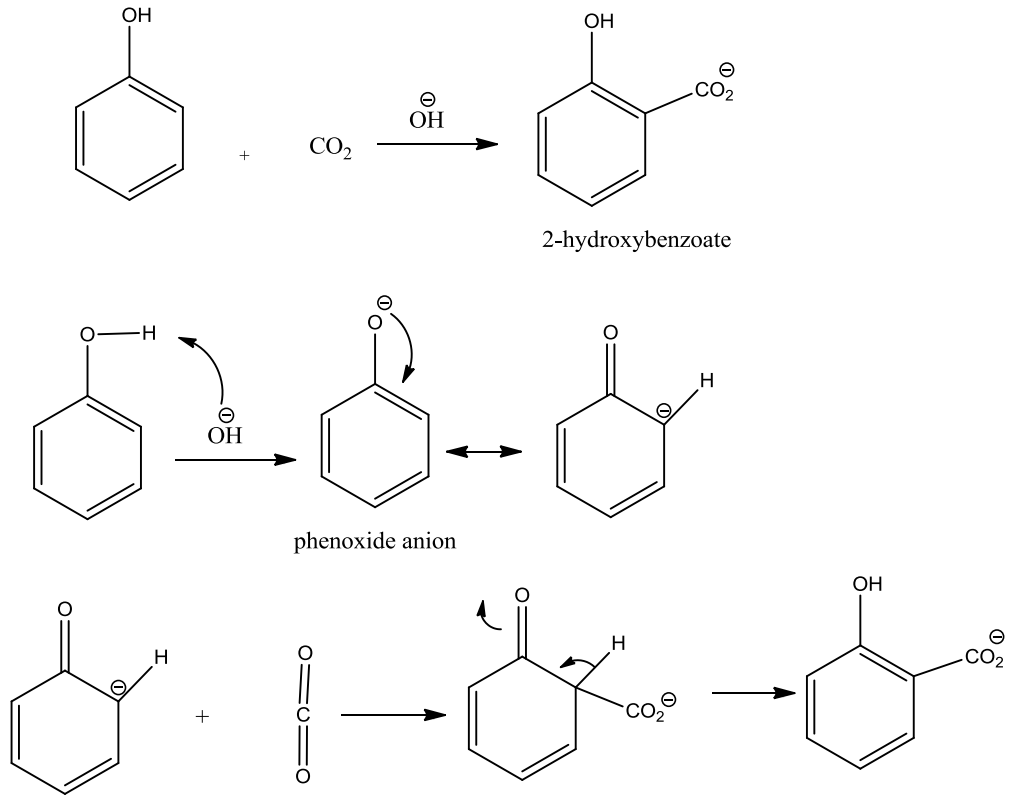


الكرينة :- وهو أضافة أيونالكاربانيون الى الألكتروفيل الضعيف جدا CO_2 ليعطي أيونالكاروكسيالات السالب المقابل - كرينة

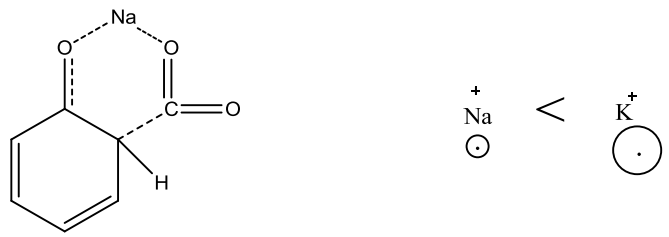


ويحصل هذا التفاعل مع الكيلات أو أريلات أو أستيليدات المعادن الأكثر كهروأيجابية من المغنسيوم وتضم ايضا كواشف كرينارد ويجري التفاعل غالبا بأضافة محلول المركب العضوي المعدني مثل $R^- M^+$ في مذيب خامل الى كمية كبيرة من مسحوق CO_2 الصلب وهو طريقة مهمة خصوصا في تحضير الحوامض الأستيلينية

تفاعل كولب - شمدمت :- هو تفاعل فينول مع ثنائي أوكسيد الكربون في محيط قاعدي (OH) ان أريل كاربانيوناللاموضعي يتحد مع كاربون ثنائي أوكسيد الكربون



عند اجراء التفاعل في محيط قاعدي (NaOH) فإن الناتج هو أورثو هيدروكسي بنزوات الصوديوم مع كمية قليلة جدا من الأيزومر - بارا ولكن عند اجراء التفاعل في محيط قاعدي KOH (على فينوكسيد البوتاسيوم) فإن الناتج الرئيسي يكون ملح الحامض - بارا (بارا -هيدروكسي بنزوات البوتاسيوم) وأن سبب أفضلية الهجوم على الموقع أورثوفينوكسيد الصوديوم ناتج عن استقرار الحالة الانتقالية بواسطة Na^+ في المزدوج الأيوني



$\text{Na}^+ < \text{K}^+$ الأيون الموجب هو أكبر وبالتالي يحتمل ان يكون دوره اقل تأثيرا في الأستقرار هذا وبذلك يصبح الهجوم على الموقع بارا اكثر منافسة لقد أستخدم تفاعل الكربنة بصورة واسعة لدراسة ايونات الكربون السالبة (الكاربانيونات) من خلال تحسس تكوينها بعد تحويلها الى نواتج مستقرة يمكن تشخيصها فمثلا لوحظ مقدار كبير من ابقاء التوزيع الفراغي في كاربانيونالالكنيل عند تفاعل المركب (1) مع فلز الليثيوم

