

الوسيطيات الفعالة Reactive intermediats

الفصل الثاني: أيونات الكربون الموجبه وذرات N و O ناقصه للالكترونات مع تفاعلاتها

يتكون أيون الكربون الموجب من الانشطار الغير متجانس لفصائل متعادله ومن طرق عديده اخرى ويكون شكله الهندسي مثلث مستوي وتهجين اوربيتالات ذرة الكربون الحامله للشحنة sp^2 .

ايون الكربون الموجب: طرق تكوينه، بنيته، استقراره

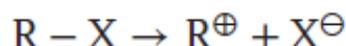
تفاعلات أيون الكربون الموجب مع الامثلة

انواع إعادات ترتيب أيون الكربون الموجب

إعادة الترتيب الى ذرات N و O ناقصة للالكترونات

ايون الكربون الموجب Carbocations

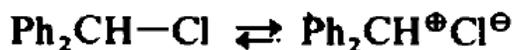
وهو فقير للالكترونات حيث يحتوي على ستة الكترونات فقط في غلاف التكافؤ ويتفاعل كالكتروفيل.



طرق تكوين ايونات الكربون الموجب:

1- الانشطار اللامتجانس للفصائل المتعادلة:

اوضح مثال: التاين البسيط عند تكوين مزدوجات ايونيه:



من الضروري ان يكون الوسط عالي القطبيه (ϵ) في كل حاله وذا قابليه قويه لتمذوب الايونات حيث يعمل Ag^+ على تسريع التفاعلات وغالبا حرف نوع التفاعل من SN^2 الى SN^1 من خلال أضافه ايونات الفضة.



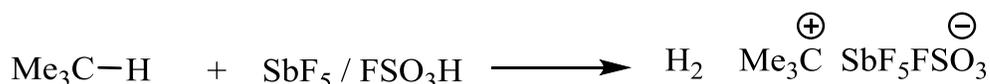
*كذلك يمكن حث التاين بواسطة حوامض لويس مثل BF_3 ايضا



وينتج في هذه الحالة ايون الاسيل (acyl cation) الموجب ويتاثر التوازن الى حد كبير بالاستقرارية العاليه جدا للايون BF_4^- وكذلك في حاله AlCl_3 يتفكك كاتيون الاسيل القليل الاستقرار نسبيا مكون ايون Me_3C^+ المستقر و يميل الى اليمين بسبب تحرر CO.

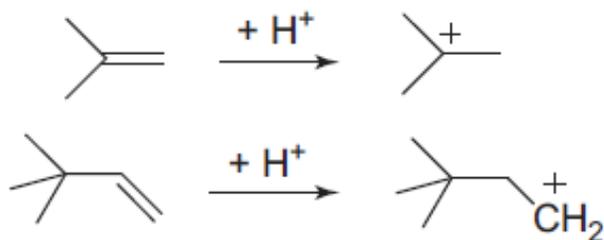


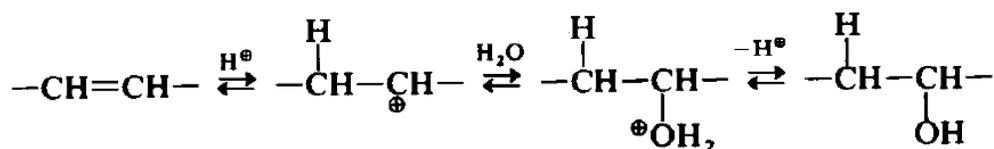
*استخدام الحوامض الخارقة super acids مثل $\text{SbF}_5/\text{FSO}_3\text{H}$ من قبل الباحثين تسمح بتكوين ايونات الموجبة حتى من الايونات:



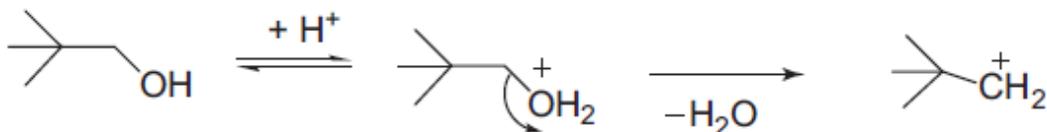
2-إضافة الايونات الموجبة إلى فصائل متعادلة:

اكثر الايونات الموجبه شيوعا هو H^+ الذي يضيف إلى الروابط غير المشبعة إي عملية برتنه (protonation) كما في أضافه الماء (hydration) المسرعة بالحامض لالكينات.

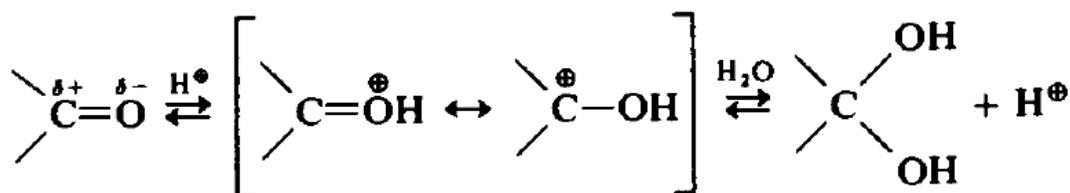




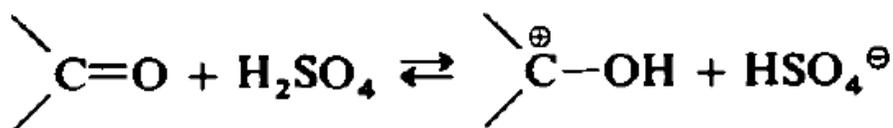
*انتزاع الماء المسرع -بالحامض من الكحولات:



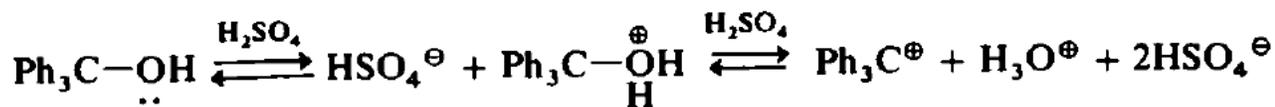
*البرتنة يمكن ان تحصل علي اوكسجين الاصره المزدوجه كاربون-اوكسجين:



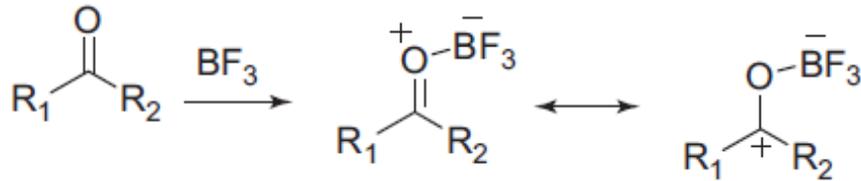
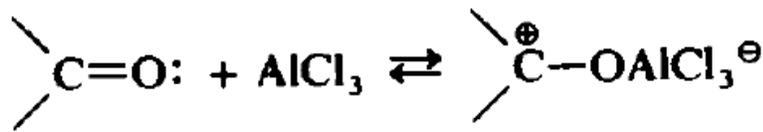
*حصول البرتنة من هذا النوع في غياب الماء من خلال الانخفاض المضاعف في درجة الانجماد الملاحظه مع الكيتونات في حامض الكبريتيك:



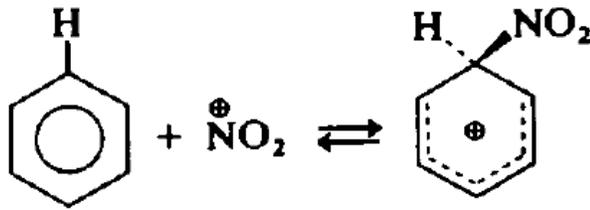
* يمكن تكوين ايونات الكربون الموجب carbocation من خلال برتنه زوج منفرد من الالكترونات اذا ادى ذلك على تحويل الذره المبرتنه الى مجموعه مغادره جيده وبذلك يحفز التاين:



*استخدام حوامض لويس Lewis acids:



*وايونات موجبه اخر مثل NO_2^+ كما في نترنة البنزين (Nitration) حيث يتكون وسطى ويلاند او معقد- σ (سكما) حيث الوسط هو ايون الكربون الموجب اللاموضعي.

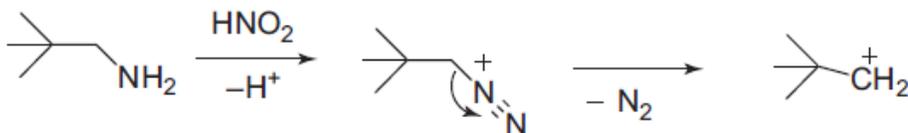
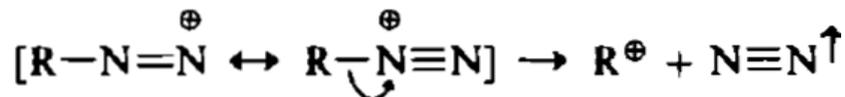


حيث يمكن خلالها ان تكون اصره C-NO_2 وكسر الاصره C-H بطيئه ومحدده لمعدل السرع.

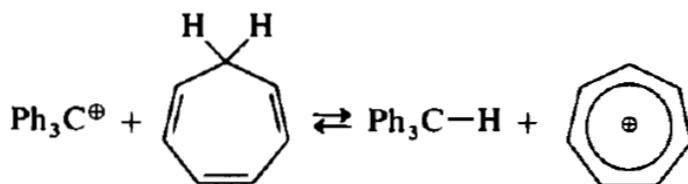
وفقدان H^+ من الوسطي سيمكن من استعادة الحاله الاروماتيه العاليه الاستقراريه في النيترو بنزين الناتج.

3-من ايونات موجبه اخر:

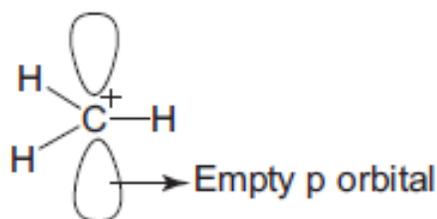
يمكن الحصول على ايونات الكربون الموجب من تفكك ايونات موجبه اخر مثل ايونات الدياتونيوم الموجبه من قبل $\text{NaNO}_2 / \text{HCl}$ على الامينات



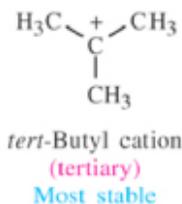
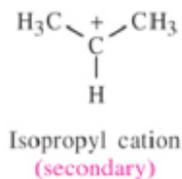
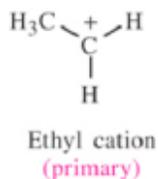
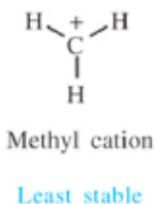
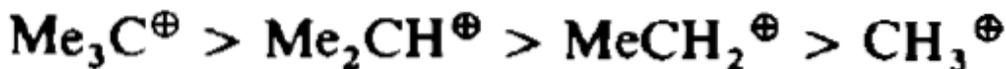
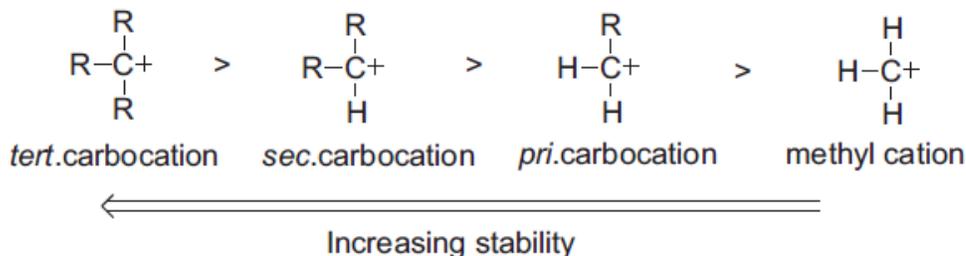
و ايضا باستخدام ايونات الكربون الموجبه سهله التكوين لاستخدام اخرى يصعب الحصول عليها بالسهوله نفسها:



استقرارية وبنية ايونات الكربون الموجب Stability and structure of carboctions



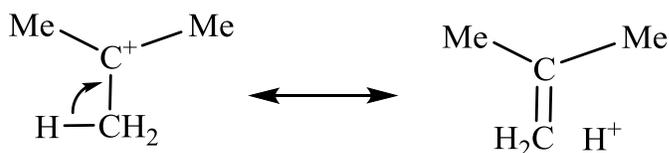
ايونات الكابون الموجب الالكيلية تتبع ترتيب الاستقراريه:



- smallest inductive effect
- no hyperconjugation

- largest inductive effect
- most hyperconjugation

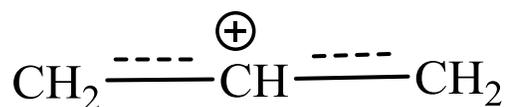
اي زيادة استقرار ايون الكربون الموجب تأتي من زيادة التعويض على ذره كربون ايون الكربون الموجب تؤدي الى زيادة انتشار الشحنة الموجبه نتيجة التأثيرين الحثي لمجموعه الالكيل حيث تعمل على اطفاء جزء من الشحنة الموجبه لايون الكربون الموجب وبالتالي تزيد من استقراريته. وكذلك فوق التعاقب بتشكيل نوع من اواصر باي (π) من خلال الكروني H الفا



*من العوامل التي تعمل على استقرار ايون الكربون الموجب ان يكون مستويا (planar) اي تهجين SP^2 حيث بالامكان حصول لا موضعيه في التوزيع الفراغي. ان التوزيع مستوي SP^2 هو اكثر استقرار من الهرمي SP^3 بحوالي 84 تقريبا. (بسبب التأثيرات الالكترونية والفراغيه) وتزداد عدم استقراريه الايون الموجب وبالتالي صعوبة تكونه كلما ابتعد عن الوضع المستوي او يمنع من بلوغه. في حالة SP^2 تكون مجاميع الثلاث هي ابعد ما يمكن بعضها عن بعض في ايون الكربون الموجب المستوي ونسبه التقليل في الازدحام يزداد بزيادة الحجم (H Me) استنادا الى التأثيرين الالكتروني والفراغي وهناك عامل رئيس يؤثر على استقرارية ايونات الموجبة هو احتمال انتشار الشحنة الموجبه خصوصا عندما يشمل هذه الاوربيبتالات باي (π).

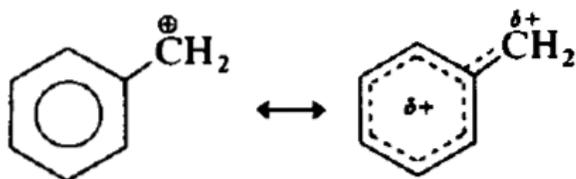
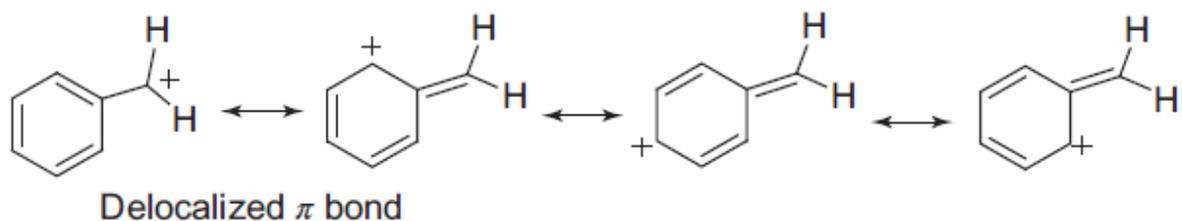


التعاقب مع الاواصر المزدوجه او نظام باي (π) او المزدوجات الالكتروني غير المتاصره سيؤدي الى زيادة استقراريه ايون الكربون الموجب (زياده انتشار الشحنة الموجبه يعني زياده الاستقرارية) حيث الشحنة الموجبه لا تتمركز على ذرة الكربون بل منتشرة على الشكل الريزونانسي



ايون الكربون الموجب يفضل التهجين SP^2 حيث يتداخل جانبي الاوربيبتال الفارغ مع اوربيبتالات P وسوف يحصل انطفاء جزء من الشحنة الموجبه و بالتالي يؤدي الى زياده الاستقرارية

مثال اخر:



Rank the following carbocations in order of increasing stability?

a.	b.	c.	d.	A. a,b,c,d
				B. c,d,b,a
2°	3°	1°	methyl	C. d,c,a,b
				D. b,c,a,d
				E. d,a,c,b

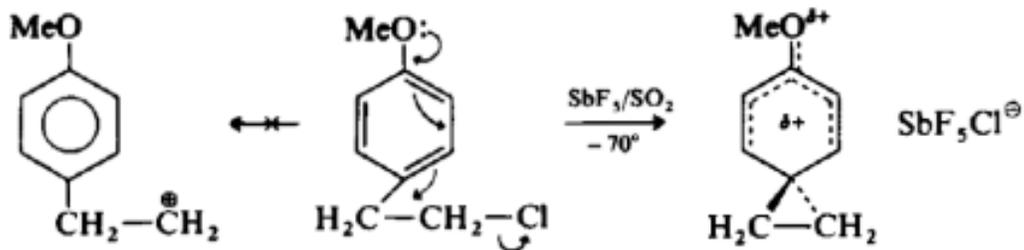
وجود حاله تعاقب تحدث على هيئه اشكال ريزونانس



ينعكس التأثير للمزدوج الالكتروني المنفرد على ذره الاوكسجين اعلاه من حقيقه ان $\text{Me}\ddot{\text{O}}\text{CH}_2\text{Cl}$ يتحلل بالمذيب بمقدار 10^4 اسرع من CH_3Cl في الاقل.

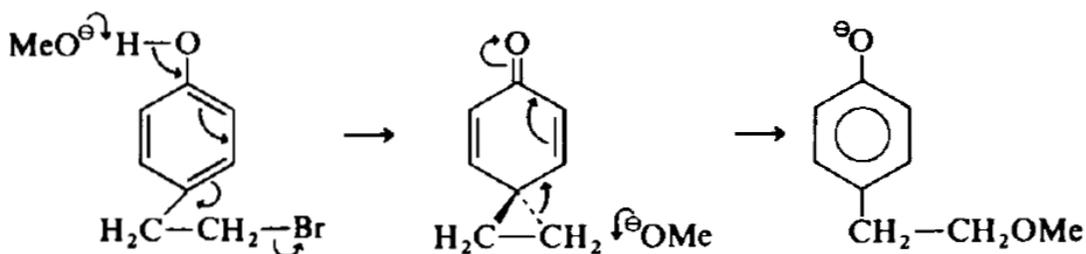
يعود هذا الفارق الى مجموعه الميثوكسي في زيادة استقرار ايون الكربون الموجب حيث المجاميع الدافعه للالكترونات تزيد من الاستقرار به.

*الاستقرارية من خلال اللاموضعية يمكن ان يحصل من خلال تأثير فعل المجموعه المجاوره المؤديه الى تكوين ايون الكربون الموجب الجسري (Bridged). وعليه ان نعمل SbF_5 في SO_2 السائل على $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ يؤدي الى تكوين المركب ايون الكربونيوم الموجب الجسري وليس المركب الاخر:

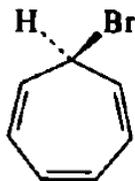


اذ يعمل الفينيل كمجموعه مجاوره وتعرف الفصائل التي لها مجموعه فنيل جسريه كهذه بايونات فينونيوم (Phenonium ions).

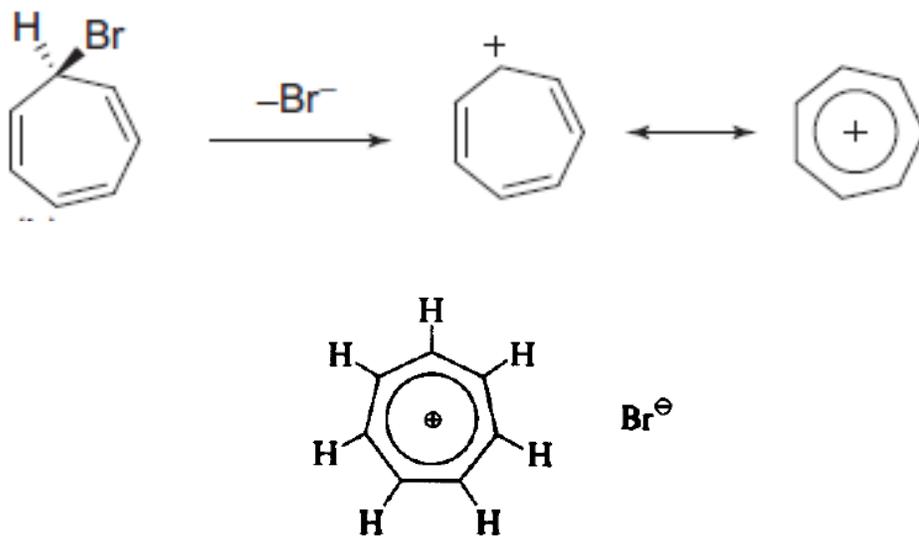
*ان تأثير المجموعه المجاوره يتضح مع OH بمقدار اكبر بكثير من OCH_3 المعوضه في الموقع بارا. حيث وجد بان التحلل المذيبي في حاله $p\text{-OH}$ يكون 10^6 تقريبا مره اسرع من $p\text{-OCH}_3$ تحت شروط مماثله بل ويمكن عزل الوسطى الجسري في ظروف معينه بالرغم من انه الان ليس بايون كربون موجب (carbocation).



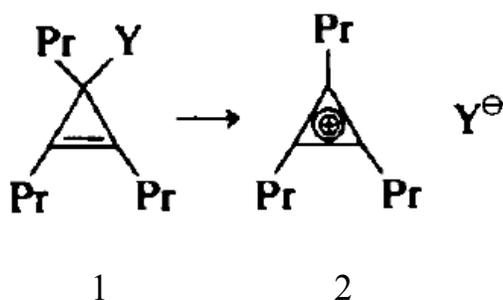
*الاستقرار عبر اللاموضعية يمكن ان يحصل ايضا من خلال الارومه (aromatisation) ولهذا نجد بان 1-برومو سايكلو هبتا-2,4,6-تريين (1-bromocyclohepta-2,4,6-triene) ويسمى كذلك بروميد التروبيليوم (tropylium bromide).



ماده بلوريه صلبه كثيره الذوبان في الماء مكونه ايونات البروميدي في المحلول بمعنى انه يكون بهيئة مزدوج ايوني وليس كما في الشكل التساهمي اعلاه وسبب هذه السلوك ياتي من حقيقة ان الايون الموجب لديه $6\pi_e$ يمكن احتوائها في ثلاثة اوربيتالات جزيئية منتشرة على الكربونات السبعة اي انه نظام هوكل $4n+2$ ($n=1$) مشابه للبنزين ويظهر استقراريه شبه-اروماتيه. ان ايون الكربون الموجب المستقر هنا من خلال الارومة.



حاله خاصه مثيره الى الانتباه لاستقرار ايون الكربون الموجب نجدها مع انظمه هوكل ($4n+2$) عندما $n=0$ اي انظمه حلقيه لها $2\pi_e$. اذ وجد بان مشتقات 1,2,3-ثلاثي بروبييل السايكلوبروبين [1] (1,2,3-tripropylcyclopropene) تكون وبسرعه فائقه مزدوجات ايونية تحوي ايون السايكلوبروبينيل الموجب [2] (cyclopropyl cation) المقابل.



تفاعلات ايون الكربون الموجب: Carbocation reactions

ايونات الكربون الموجب تمر باربعة انواع من التفاعلات:

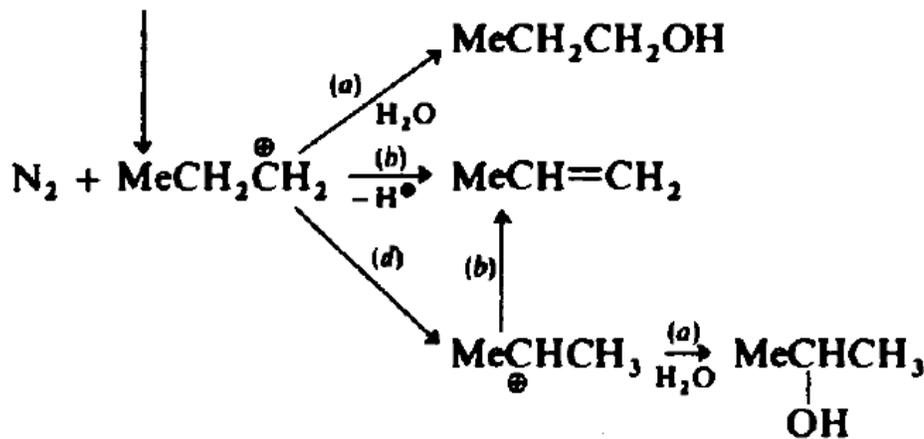
a-الاتحاد مع نيوكليوفيل Combination with nucleophile

b- لفظ بروتون Elimination of proton

c-إضافة الى رابطة غير مشبعة Addition to an unsaturated linkage

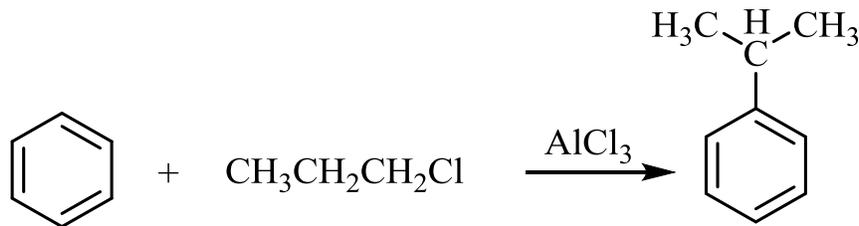
d-إعادة ترتيب اشكالها Rearrangement of their structure

التفاعلات الأولى والثانية يؤدي إلى تكوين نواتج مستقرة بينما c و d تؤدي إلى تكوين أيونات كربون موجب جديد. معظم هذه التفاعلات ممثلة في تفاعل 1-أمينو بروبان (1-aminopropane) مع نيتريت الصوديوم (sodium nitrite) و حامض الهيدروكلوريك المخفف [سلوك أيونات الدايازونيوم (Diazonium cations)].



تفاعل أيون 1-بروبيل الموجب مع الماء ينتج 1-بروبانول (تفاعل a) ولفظ بروتون من أيون 1-بروبيل الموجب ينتج 1-بيوتين (تفاعل b) بينما إعادة ترتيب أيون 1-بروبيل الموجب إلى أيون 2-بروبيل الموجب (تفاعل d) عن طريق انتقال أيون الهيدريد (H⁻).

ومن هذه التفاعلات هو الكلة فريدل-كرافتس Friedel-Crafts

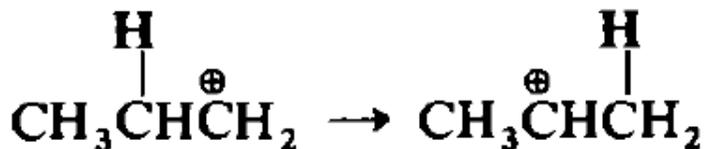


اعادات ترتيب ايون الكربون الموجب:

تفاعلات الترتيب يمكن ان تقسم الى قسمين:

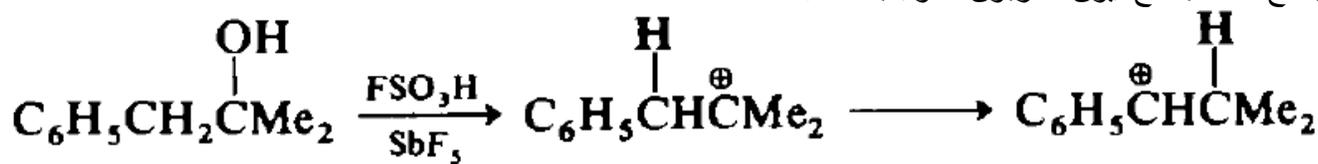
1-عدم تغير الهيكل الكربوني:-

انتقال الهيدريد في كثير من التفاعلات العضويه مثال على ذلك حيث يعاد ترتيب ايون 1-بروبيل الموجب الى ايون 2-بروبيل الموجب بانتقال ذره الهيدروجين مع مزدوجه الالكتروني من C_2 الي C_1 ايون الكربون الموجب C_1 انتقال هيدريد-1,2-hydride shift 2,1:



ان هذا يعكس الاستقرار العاليه لايون الكربون الموجب الثانوي مقارنة بالاولي. ولكن من الممكن ان تحصل انتقالات بالاتجاه المعاكس عندما تؤدي هذه في جعل احتمالات اللاموضعية لنظام الاوربيتال π في حلقه البنزين اكثر (أي انتقال ثالثي الى ثانوي).

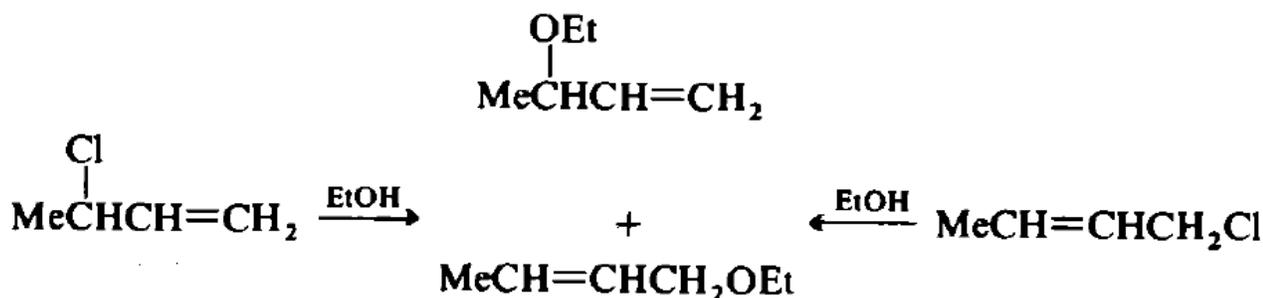
حيث ايون الكربون الموجب الثانوي مستقر من خلال اللاموضعية مع اوربيتالات π او الانظمه الاروماتيه التي تكون بوضع متعاقب مع ايون الكربون الموجب مثلا:



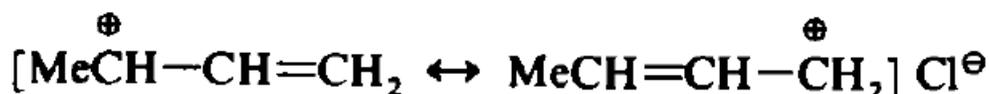
ايون كربون الموجب الثانوي اكثر استقرارا بسبب عامل التعاقب الذي يحدث بين ايون الكربون الموجب ومجموعة فنيل التي تعطي استقرار اكثر من مجموعة المثل حيث يحصل تداخل ما بين الاوربيتال الفارغ لايون الكربون الموجب مع اوربيتالات الحلقه مما يؤدي الى استقرارية العاليه على ايون الكربون الموجب الثانوي.

اعادات الترتيب الاليلية: Allylic rearrangements

في التحلل المذيبي SN^1 الى 3-كلورو-1-بيوتين (3-chloro-1-butene) في الايثانول لا يتكون ايثر واحد بل مزيج من ايثرين ايزوميرين ونحصل على المزيج نفسه في التحلل المذيبي الى 1-كلورو-2-بيوتين 1-chloro-2-butene ايضا:



ان هذا يعكس بوضوح تكون الايون الاليلي اللاموضعي الموجب نفسه من كل هاليد كمزدوج ايوني وسطي, كاربون ايون الكاربون الموجب في حالة تعاقب مع الاصرة المزدوجة حيث تحصل حالة رنين, يكون قادرا على المرور بهجوم نيوكليوفيلي لاحق من قبل الايثانول EtOH على اي من الذرتين C₁ او C₃.



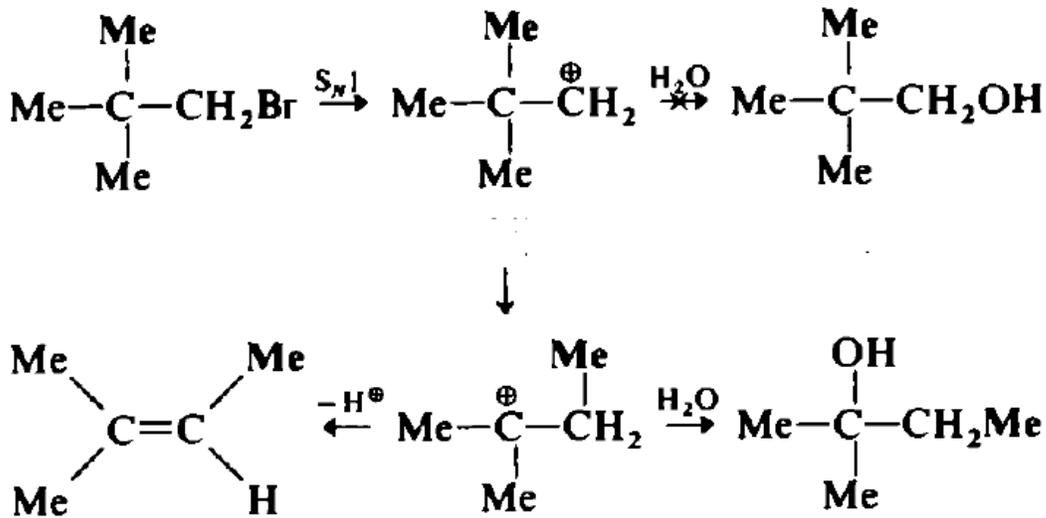
2-الترتيبات التي تتضمن تغير في الهيكل الكاربوني:

أ-اعادات ترتيب نيوبنتيل: Neopentyl rearrangements

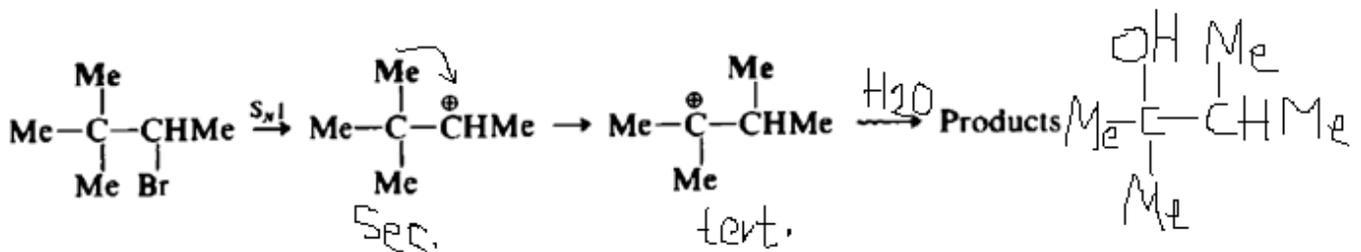
معظم هذه الترتيبات تتضمن انتقال مجموعه الكيل مع الالكتروني الاصره من ذره الكاربون المجاوره لذره كاربون ايون الكاربون الموجب. مثل هذه التغيرات في هيكل الكاربون والتي تتضمن ايون كاربون موجب تعرف جميعها باعادات ترتيب واكنر- ميروين (Wagner-Meerwin rearrangements).

ان التحلل المائي S_N² الى 1-برومو-2,2-ثنائي مثيل بروبان 1-bromo-2,2-dimethylpropane (بروميد نيوبنتيل Neopentyl bromide) هو بطيء بسبب الاعاقه الفراغيه. لذلك يتم اجراء التفاعل في ظروف تحبذ النوع S_N¹ يمكن ان تؤدي الى زيادة سرعة التفاعل الا ان الكحول الناتج هو 2-مثيل-2-بيوتانول وليس الكحول المتوقع 2,2-ثنائي مثيل-2-بروبانول أي حصلت اعادة ترتيب نيوبنتيل.

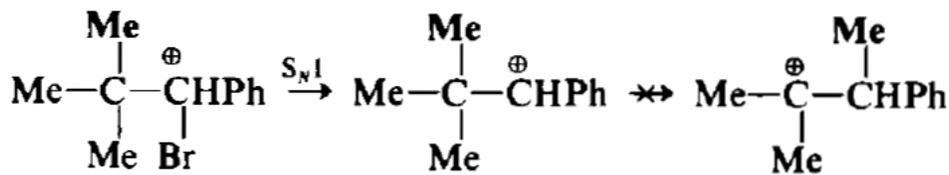
بالاضافه الى ذلك التفاعلات المؤديه الى تكوين الالكين 2-مثيل-2-بيوتين لا يمكن ان يتكون من ايون الكاربون الموجب الاولي.



الاستقرارية العاليه لايون الكربون الموجب الثالثي بالمقارنه مع الاولي المتكون اصلا توفر الزخم الدافع الى ضرورة كسر الاصره C-C المشتركة في هجرة مجموعه المثيل مع الكتروني الاصره. ان بروميدات من نوع نيوبنتيل تمر باعاده ترتيب خلال التحلل المائي S_N1, الا ان اعاده ترتيب كهذا لا تحصل مع شبيهه الذي يحوي فينيل.



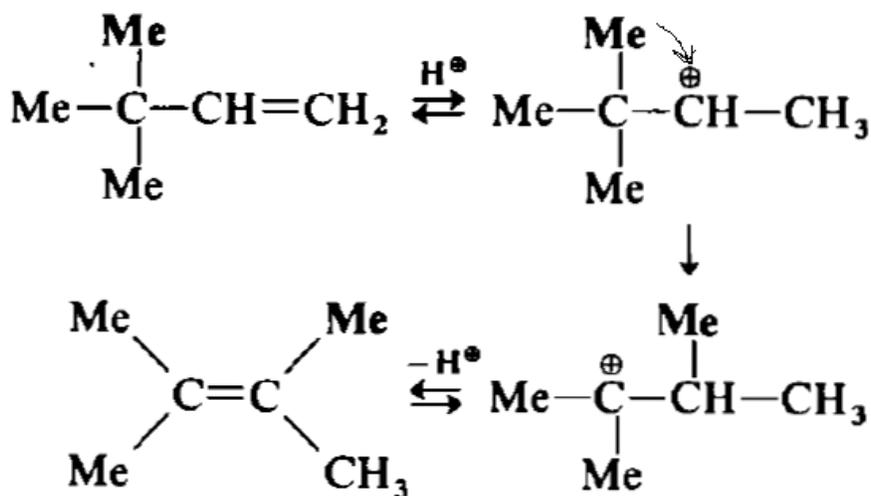
ان هذا يعكس الاستقراريه العليا لايون البنزيلي الموجب (Benzylic cation) بالرغم من كونه ثانويا مقارنه مع الايون الموجب الثالثي الذي يمكن ان يتكون ولكنه لا يتكون في الحقيقه- من خلال اعاده ترتيبه.



والسبب يعود الى الاستقرار العاليه لايون الكربون الموجب البنزيلي (تعاقب ايون الكربون الموجب مع نظام باي π في الحلقة لذلك تتوقف عملية اعادة الترتب) اي نتيجة تعاقب مع مجموعة الفينيل.

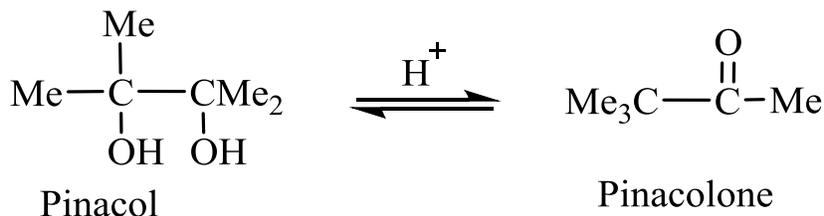
ب- اعادة ترتيب هيدروكربونات: Rearrangement of hydrocarbons

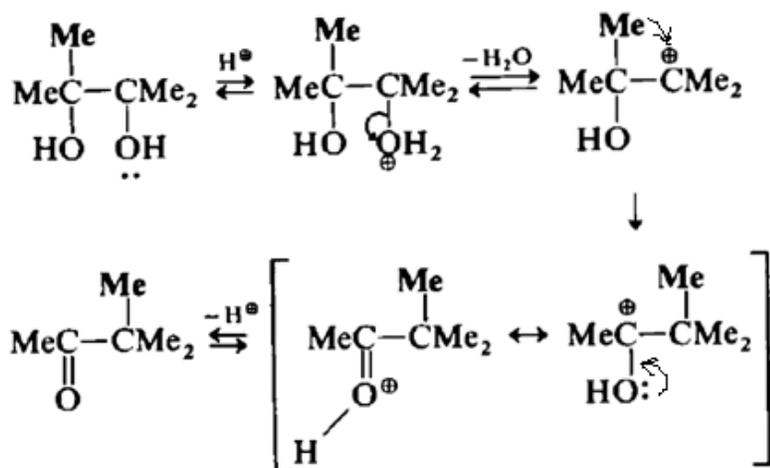
أعادات ترتيب من نوع واكنر- ميروين تواجه ايضا في انحلال هيدروكربونات البترول عند استخدام عوامل مساعده من نوع حوامض لويس. ان هذه تؤدي الى تكوين ايون كربون موجب من الالكانات المستقيمة السلسلة وهذه بدورها تميل لان يعاد ترتيبها لتكوين نواتج متفرعة السلسلة. اعاده ترتيب الالكينات تحصل بسهولة بوجود الحوامض وذلك من خلال انتقال مجموعه الكيل:



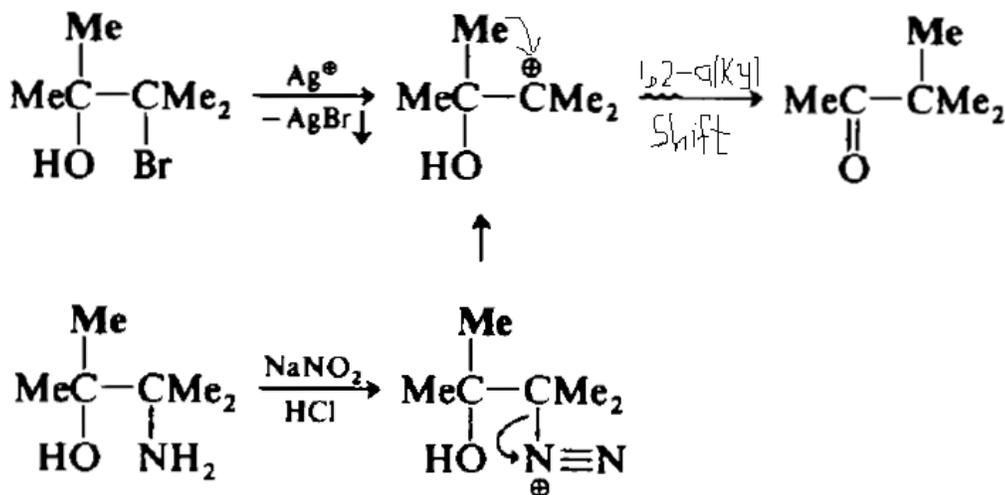
ج- اعادة الترتب بيناكول / بيناكولون: Pinacol/Pinacolone rearrangements

وهو الاوسع والاكثر انتشارا من الترتبات اي اعاده ترتيب الكحول الى كيتون. اعاده الترتب المسرعه - بالحامض للدايولات-1,2 (1,2-diols) مثل بيناكول $\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$ الي كيتونات مثل بيناكولون MeCOCMe_3 حصول انتقال للمثيل حصول انتقال-1,2 للمثيل بالرغم من كونه ايون كربون موجب ثالثي يترتب الي ايون كربون موجب ثانوي.





نلاحظ حصول ترتيب يتضمن انتقال-1,2 لمجموعه المثل مع الكتروني الاصره من ذره كاربون التي تلي كاربون ايون الكاربون الموجب ومن ثم يتكون ايون كاربون موجب ثانوي اكثر استقرارا من الثالثي وذلك بسبب الاستقرارية العاليه عن طريق اللاموضعيه للشحنه عبر المزدوج الالكتروني على ذرة الاوكسجين المجاوره. وكذلك هناك تفاعل شبيهه مع مركبات اخر قادره على تكوين ايون الكاربون الموجب وعليه وجد بان 1,2- بروموهيدرين (1,2-bromohydrin) و 2,1-امينوكحول 1,2-amino alcohol تكون بيناكولون عند معاملتها مع Ag^+ و NaNO_2/HCl على التوالي.

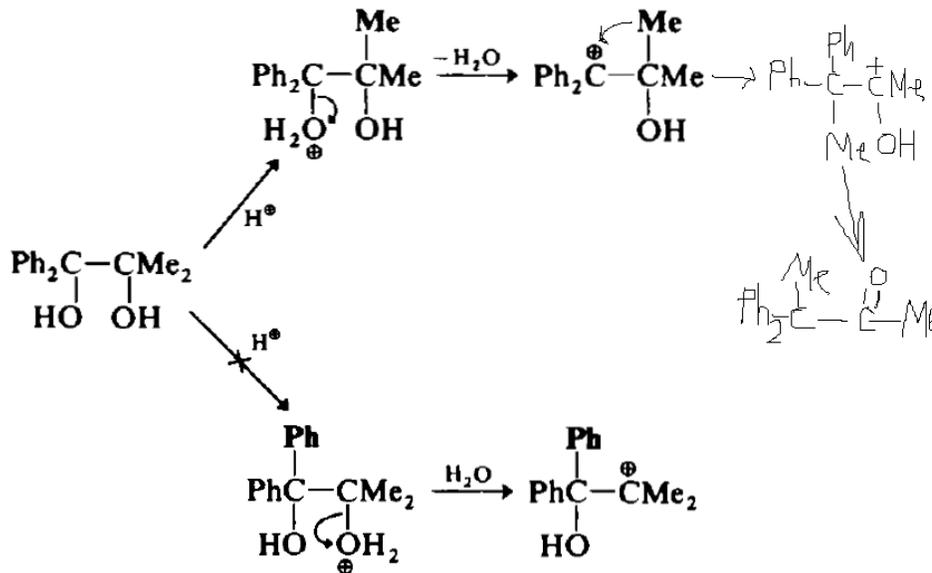


لقد اجري العديد من التجارب لتعيين نسبة هجرة المجاميع في اعادة ترتيب من نوع بيناكول / بيناكولون حيث وجد بان نسبة سهولة ألهجره عموما تتبع الترتيب:

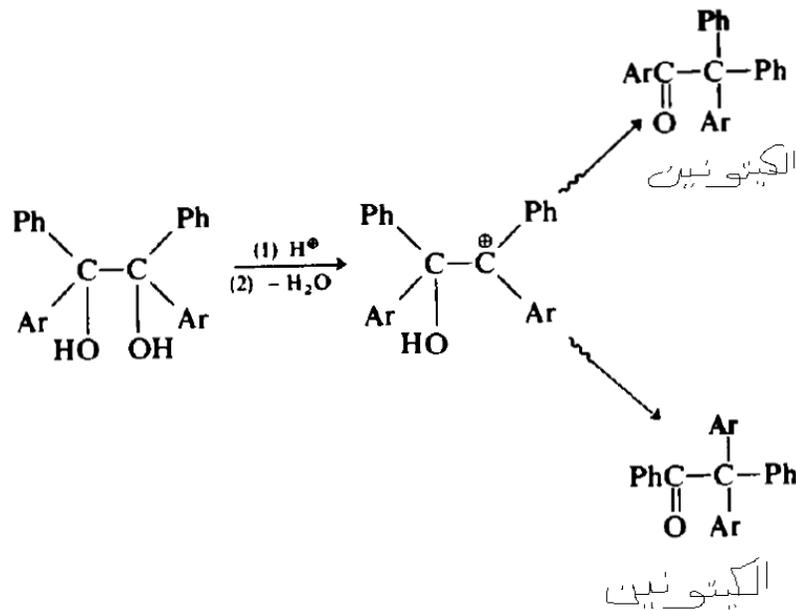


وجد في إعادة ترتيب الدايلول-1,2 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})\text{Me}_2$ (1,2-diol) بان مجموعة المثل Me هي التي تهاجر وليس مجموعة الفنيل C_6H_5 كما كان متوقعا بمقتضى الترتيب أعلاه ولكن التفاعل هنا متحكم به بحيث إن افضليه

البرتنة تحصل على مجموعة الهيدروكسيل OH التي تؤدي الى تكوين ايون كاربون موجب اكثر استقرارا في البداية وبذلك فان هجرة الميثيل Me بدلا من الفينيل Ph معينه سلفا.



يمكن تلافي المشكلة الخاصة هذه باستخدام دايولات-1,2 متناظرة مثل Ph Ar C(OH) C(OH) Ph Ar حيث ثبت من الممكن ايجاد نسبة رغبة الهجرة من خلال القيام بتجارب على مثل هذه المركبات اي بتعيين نسبة كميات الكيتونين.



عند وجود مجاميع اريل مختلفة ومجاميع الفينيل فان الرغبة في ألهمجه تكون على الترتيب التالي:

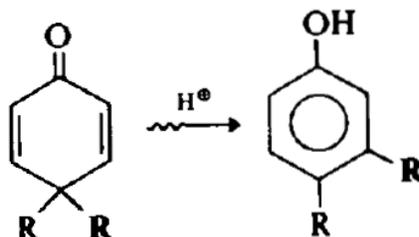


ويمكن تفسير الترتيب هذا (فيما عدا بالنسبة الى $o\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) بسبب نقصان قدرة الوهب الالكتروني في المجموعة المهاجرة مع مزدوجها الالكتروني الى مركز موجب مثل كاربون ايون الكاربون الموجب.

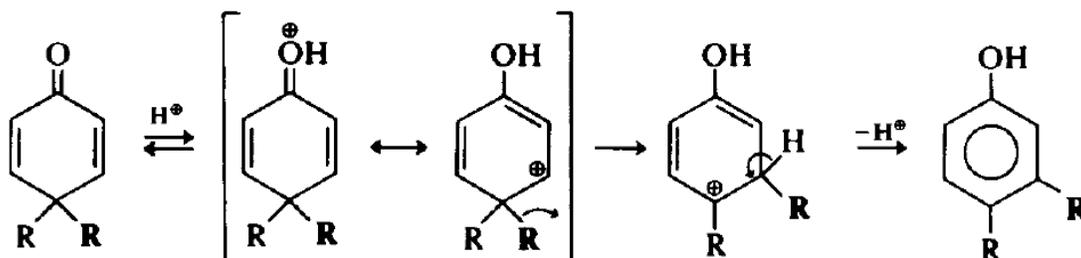
لقد وجد بان مجموعة $o\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ وبالرغم من كونها واهبة للإلكترون تهجر 1000 ابطاً من C_6H_5 بسبب الترتبات الفراغية وازدحام الحالة الانتقالية المحتملة.

* هناك ترتيبات معكوسة بدل من ان ترتب من الكحول الى كيتون يترتب الكيتون الى كحول وتسمى اعاده ترتيب

dienone-phenol



والذي فيه تسمح برتنة كيتون (dienone) الاصلي ثم استرجاع الوضع الاروماتي ثانيه فينول عبر الهجره-2,1 لمجموعه الكيل مع الالكتروني الاصرة حيث يتكون الايون اكثر استقرار.



د-كيميو فراغية اعدادات الترتيب: Stereo chemistry of rearrangements

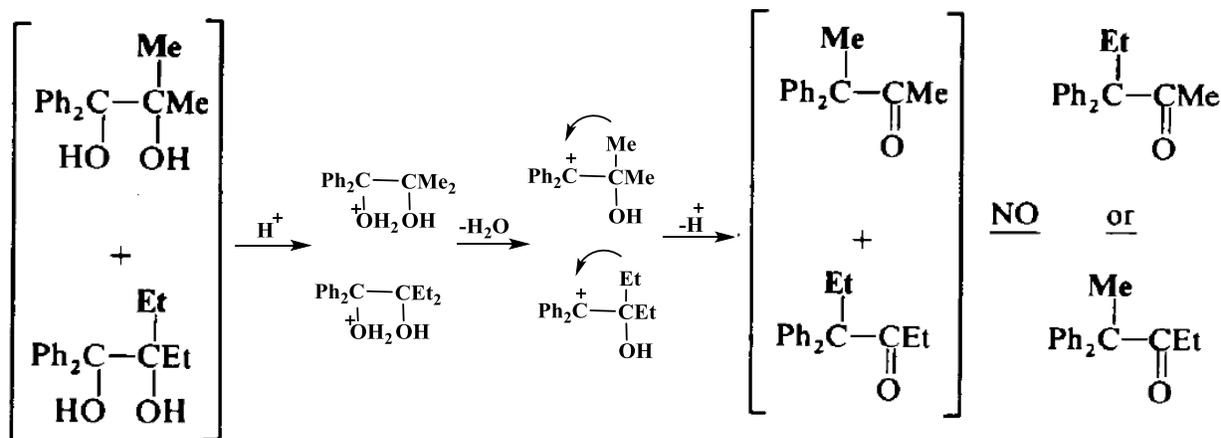
في اعدادات ترتيب ايونات الكربون الموجب هناك ثلاث نقاط ذات اهميه كيميو فراغية رئيسيه:

ماذا يحصل للتوزيع الفراغي على ذره الكربون التي منها تحصل الهجره (منشأ الهجره migration origin),

التوزيع الفراغي في ذرة الكربون التي تحصل الهجره اليها (كربون ايون الكربون الموجب, نهاية الهجره

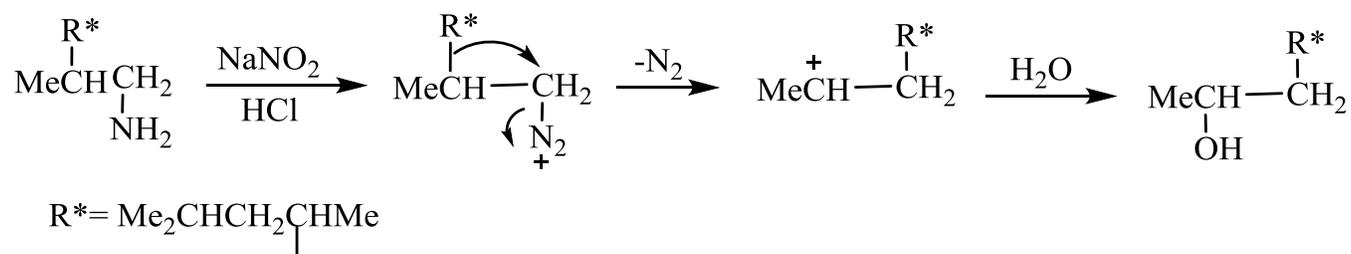
migration termines), والتوزيع الفراغي للمجموعه المهاجره ان كانت كيراليه مثل PhMeCH- . ولقد أثبت بان

المجموعه لا تصبح حرة مطلقا خلال اعاده الترتب ويمكن إثبات ذلك بتفاعل بيناكولات مختلفه.

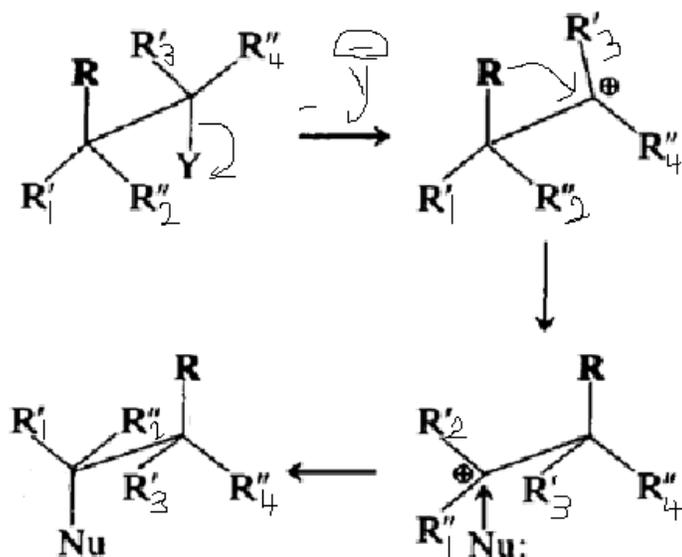


إذا اجريت اعادة الترتيب التي تشمل انتقال هيدريد في مذيب ديوتيري مثل (MeOD, D₂O.... الخ) فالديوتيريم لا يدخل الى الاصره الجديده (C-H(D) في الناتج الآخر المعاد ترتيبه. وعليه فان اعادة الترتيب في كلتا الحالتين هي ضمنية الجزئية كليا (Intramolecular), اي ان المجموعه المهاجرة لا تصبح منفصله عن بقية الجزئية كما تفعل في اعاده الترتيب البينية الجزئية (Intermolecular).

ان هذا يقترح تقاربا شديدا بين المجموعه المهاجرة R مع موقع نهاية ألهجره قبل ان تفصل ارتباطها بمنشأ الهجره وعليه فاننا لا نتوقع وجود فرصة امامها لتغير توزيعها الفراغي. إي إبقاء التوزيع الفراغ (Retention of configuration) في R*. لقد اثبت هذا عمليا في تفاعل يشمل الهجره الى كاربون ناقصه الالكترونات بالرغم من انها ليست الى ايون كاربون موجب في اعاده ترتيب وولف (Wolff rearrangement) وكذلك في تفاعل هوفمان (Hofmann reaction) والتفاعلات ذات العلاقة به حيث ترتحل R الى ذرة نيتروجين ناقصة للالكترونات.

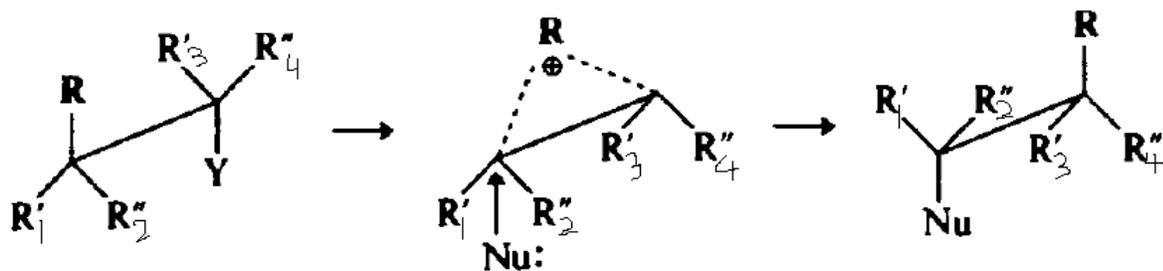


أما بالنسبة للنقطتين الأخرين فان الإثباتات تؤيد أفضله الانقلاب في التوزيع الفراغي في كل من منشأ الهجره ونهايته:



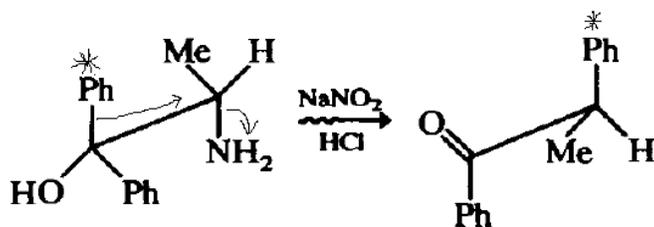
كثيرا ما يلاحظ بان انقلاب في التوزيع الفراغي يكون تاما في المركبات الحلقية بسبب كون التدوير حول الاصرة C_1-C_2 ممنوعا كليا. وهذا ما يحصل ايضا والى حد لا باس به في المركبات اللاحلقية. بالامكان تفسير ذلك على اساس وسطي جسري او حالة انتقالية.

المجموعة المهاجمة معاكسة للمجموعة المغادرة حيث تنحرف المجاميع R_3 و R_4 نحو الاسفل.



T.S. حالة انتقالية

امتداد جسري كهذا يمكن ان يحصل عندما تكون المجموعة المرتحلة Ar , حيث الافضلية بالهجرة تكون لمجموعة الاريل ثم مجاميع الالكيل وذلك بسبب ان ايون الكاربون الموجب الجسري الاريلي يكون اكثر استقرارا من ايون الكاربون الموجب الجسري الالكيلي وذلك لان ايون الكاربون الموجب الجسري ان يستقر من خلال اللاموضعية التي تضم نظام الاوربتال π للحلقة الاروماتية. حيث دائما المجموعة المهاجرة تكون في حالة ضد (trans) مع المجموعة المغادرة في الحالة الانتقالية الاقل ازدحاما المؤدية الى تكوين ايون كاربون موجب.



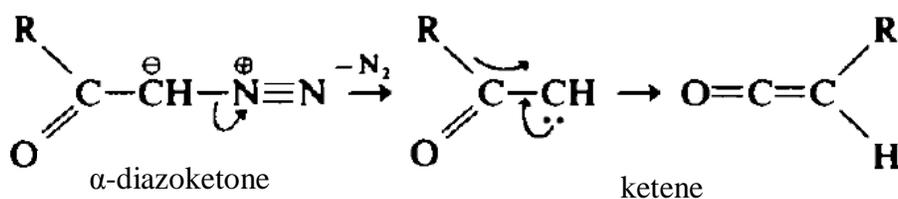
اعادة ترتيب وولف: Wolf rearrangement

وهو نوع من الترتيبات تتضمن الهجرة الى ذرة كاربون كاربينية (carbene-like carbon) غير مشحونه بالرغم من كونها ناقصة للالكترونات, بدلا من الهجرة الى ذرة موجبة الشحنة. الكاربين وسطي فعال في العديد من التفاعلات العضوية تكون ذرة الكاربون ثنائية تمتلك ست الكترونات تشكل اربعة الكترونات اصرتين تساهميتين والالكترونات الاخرين يكونان بشكل مزدوج منفرد.

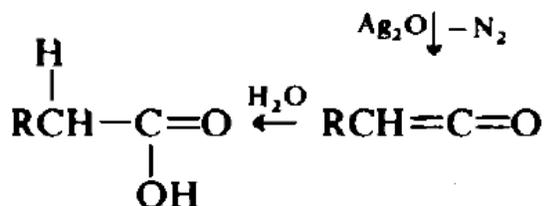
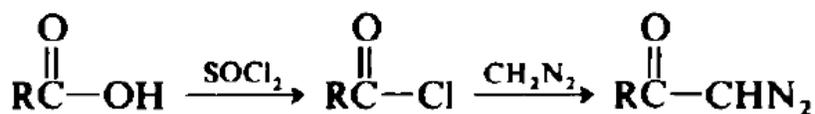
يملك سلوك الكتروفيلي بسبب نقصها للالكترونات



التفاعل يشمل فقدان نيتروجين α -دايازوكيتونات α -diazoketones و اعادة ترتيب الى كيتينات ketenes فعال جدا:



الكيتينات ستتفاعل بعد ذلك بسرعة مع النيوكليوفيلات مثل الماء (H_2O). يتم التفاعل بالتحلل الضوئي (photolysis) او الحراري (Thermolysis) او بالمعاملة مع اوكسيد الفضة في الحالتين الاوليتين ربما يتكون كاربين حقيقي وسطي كما مبين اعلاه, في التفاعل المحفز بالفضة فقدان النيتروجين وهجرة يحصلان بالوقت نفسه تقريبا R . يمكن الحصول على دايازوكيتونات من فعل ثنائي ازوميثان (CH_2N_2) (diazomethane) على الكلوريدات الحوامض, وبالتالي فان اعادة ترتيب وولف لاحقة بوجود الماء هي ذات اهمية من خلالها يحول الحامض الى شبيهه:



بالإضافة إلى إجراء التفاعل بالماء يمكن إجراؤه أيضا في الأمونيا أو في الكحول حيث تحصل بالإضافة مرة أخرى عبر إصره الكيتين C=C ليتكون أميد (Amide) أو استر (Ester) الحامض الشبيه على التوالي.

ارتحال إلى نيتروجين ناقصة - للإلكترون: Migration to electron-deficient

تتشترك جميع إعادة الترتيب في ميزه واحده هي هجرة مجموعه الالكيل أو الفنيل مع مزدوجها الالكتروني إلى ذرة كاربون ناقصه للإلكترونات سواء كانت ايون كاربون موجب أم لا. ذره اخرى بإمكانها أن تكون ناقصه للإلكترونات

ايضا هي النيتروجين مثلا في R_2N^+ أو نترين ($\text{R}-\ddot{\text{N}}:$ nitrene) حيث يتوقع حصول هجره الكيل أو اريل إلى

مراكز كهذه مثلما حصل إلى ايون الكاربون الموجب R_3C^+ أو الكاربين R_2C .

النترين هي ناقصه للإلكترون ومن اهم تفاعلات النترين كوسطي فعال هو:

1- تفاعل هوفمان Hofmann reaction

2-تفاعل كيرتس Curtius reaction

3- تفاعل لوسن Lossen reaction

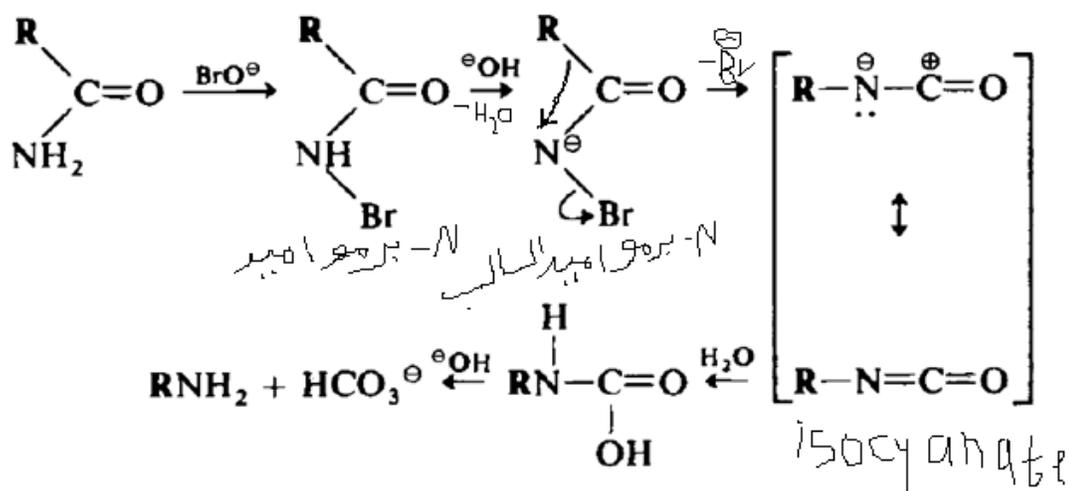
4- تفاعل شممت Schemidt reaction

1-تفاعل هوفمان: حيث يتحول الاميد إلى امين يحوي اقل من ذره كاربون واحده من الاميد ويتم التفاعل بفعل

الهيبوبروميت (hypobromite) القاعدي حيث ناتج التفاعل هو الايزوسيانيات (isocyanate) المقابل للكيتين حيث

يتم بهجرة مجموعه مثل R أو Ar مع مزدوجها الالكتروني من الذره المجاوره لذرة النيتروجين الناقصه إلى ذره

النترين أو النيتروجين الناقصه للإلكترونات.

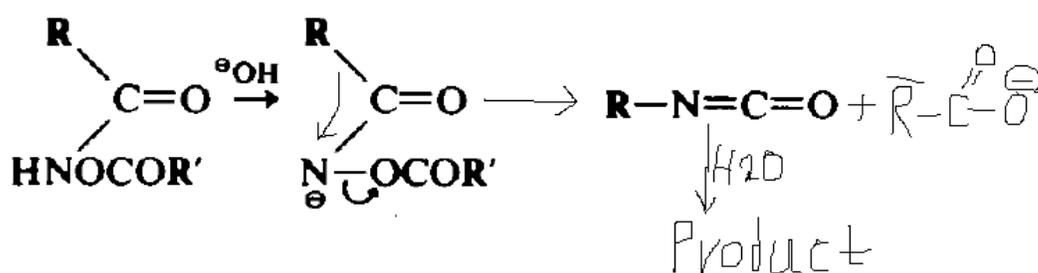


كل النتائج تؤكد فقدان ايون البروميد وهجره المجموعه المهاجره تحصل بصوره توافقية لتعطي الايزوسيانيت في الخطوه المحدده لسرعة التفاعل.

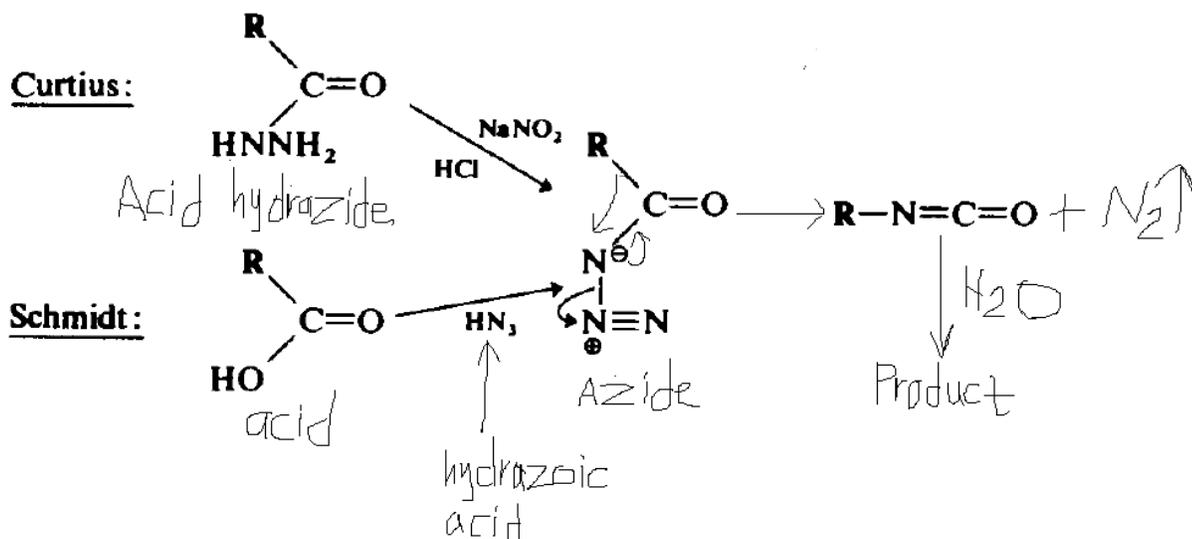
هناك مجموعه من تفاعلات اخرى تشابه تفاعل هوفمان تشمل جميعها على تكوين الايزوسيانيت (R-N=C=O):

2-تفاعل لوسن:

تفاعل لوسن يشمل على فعل القاعده على مشتقات اوكسجين-اسيل (O-acyl) من حوامض الهيدروكزاميك RCONH.OH وتضم RCOO⁻ كمجموعه مغادره من الوسط مقارنة مع Br⁻. ان التفاعل لا يسرع بالمعوضات الواهبه للالكترونات في R كما في هوفمان فحسب بل وايضا بالمعوضات الساحبه للالكترونات في R. أي ان كليهما يشاركان في الخطوه المحدده لسرعة التفاعل.



تفاعل كيرتس و تفاعل شمادت:



في كلا تفاعلي كيرتس وشمادت يضممان N_2 كمجموعه مغادره من الازايد (Azide) الوسطى وهنا ايضا تحصل هجرة R بعملية توافقية. الحصول على الازايد بنترزة هيدرازيد حامض (Acid hydrazide) تفاعل كيرتس او بفعل حامض الهيدرازويك (HN_3 Hydrazoic acid) على الحامض الكربوكسيلي- تفاعل تشمادت.

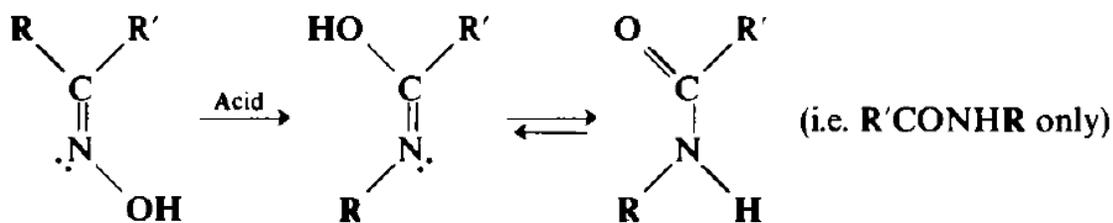
*اعادات ترتيب بيكمان: Beckmann rearrangements

يتضمن اعاده ترتيب مركبات الكيتواوكزيمات (Ketoximes) الي N-اميدات معوضه (N-substituted amide) وهذا الترتيب يتضمن ارتحال او هجره المجموعه R ذره الكربون المجاوره لذره النيتروجين الناقصه للالكترونات الي النيتروجين

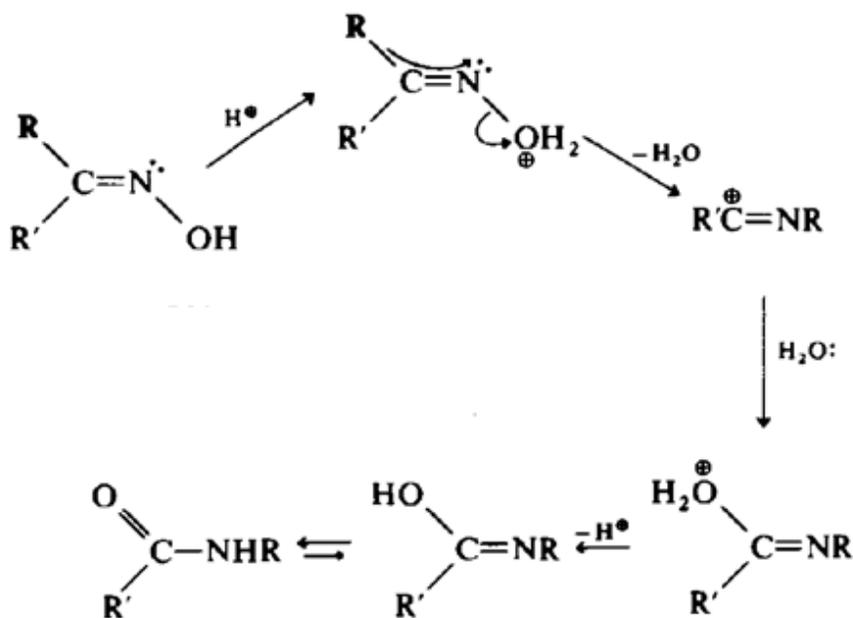


يسرع التفاعل بكواشف حامضيه متنوعه وعديده مثل $\text{BF}_3, \text{PCl}_5, \text{P}_2\text{O}_5, \text{SOCl}_2, \text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ الخ...
اهم صفة لهذا الترتيب بحيث يختلف عن سابقتها طبيعه المجاميع R و R' مثلا (نسبه قابليه الدفع الالكتروني) لا تعين ايا منها ستهاجر. وانما النترين الكيميو فراغي هو الذي يعين ذلك حيث وجه بان المجموعه R التي تهاجر هي ضديه (Anti) الى المجموعه OH التي تهاجر من C ← N:

ناتج هذا التفاعل بعكس تلك التي درست سابقا، فان طبيعة المجاميع المهاجرة لا تعتمد على الطبيعة الالكترونية ألدافعه للمجموعه المهاجرة ولكن العامل الذي يحدد طبيعة المجموعه المهاجرة هو الشكل الهندسي للكيتوكزيم وعليه عندما تكون مجموعه R او R' في وضع ضدي (Anti) لمجموعه هيدروكسي (OH) هي المجموعه التي تهاجر اثناء اعادة الترتيب من C ← N:



الميكانيكية:

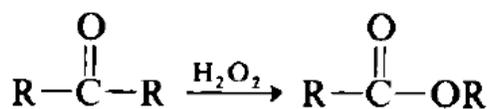


* هجرة الى اوكسجين ناقصة-للالكترونات: Migration to electron-deficient

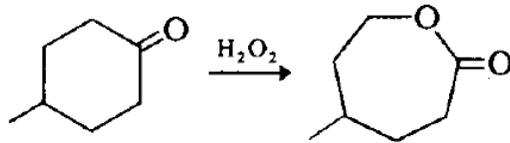
من المتوقع حصول اعادة ترتيب مماثلة يكون فيها موقع الهجره النهائي هو ذره اوكسجين ناقصه للالكترونات

1- أكسده باير- فلكر للكيتونات: Baeyer-Villiger oxidation of ketones

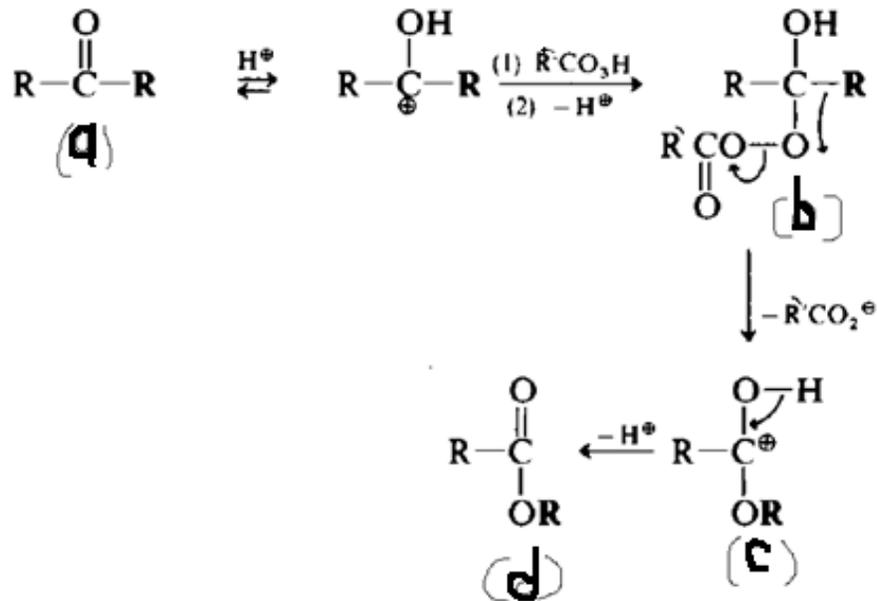
أكسدت الكيتونات مع بيروكسيد الهيدروجين او مع حامض بيروكسي (Peroxy acid) RCO_3H تؤدي الى تحولها الى استرات.



بينما تتحول الكيتونات الحلقية الى لاكتونات (Lactones استرات حلقية cyclic ester)



يعتقد بان التفاعل يتم كما يلي



يعقب البرتنه الاوليه للكيتون (a) اضافته الحامض الفوقي (peracid) لتكوين مركب الاضافه (b) ثم يتبع ذلك فقدان المجموعه المغادره الجيده ($R'CO_2^-$) وهجره R بصوره توافقية الى ذره الاوكسجين الناتجه والناقصه للالكترونات تنتج (c) الذي هو الصيغه المبرتنه للاستر (d).

ان فقدان المجموعه $R'CO_2^-$ وهجرة R بصوره توافقية تؤيد حقيقة ان التفاعل يسرع بالمعوضات الساحبه للالكترونات في المجموعه المغادره R^- وكذلك بالمعوضات الواهبه للالكترونات في المجموعه المهاجره R. ولذلك فان التحول التوافقي للمركب (b) الى (c) يبدو الخطوه المحدده لمعدل سرعة التفاعل. وجد بان عندما تكون R كيراليه فانها ترحل بدون تغير في توزيعها الفراغي. عندما يؤكسد الكيتون غير متناظر $RCOR^-$ فاي المجموعتين يمكنها ان تهاجر حيث وجد بان المجموعه الأكثر نيوكليوفيليه أي المجموعه الأكثر قدره على استقرار الشحنة الموجبة هي التي تهاجر كما في أعاده ترتيب البيناكول/ البيناكولون.

2-اعادات ترتيب الهيدروبيروكسيد Hydroperoxide rearrangements

