الكلية	التربية للعلوم الصرفة
القسم	الكيمياء
المادة باللغة الانجليزية	Organic Chemistry
المادة باللغة العربية	الكيمياء العضوية
المرحلة الدراسية	الثالثة
اسم التدريسي	د. محمد غنام مخلف
عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية	Rearrangement reactions
عنوان المحاضرة باللغة العربية	تفاعلات إعادة الترتب
رقم المحاضرة	المحاضرة السابعة
المصادر والمراجع	***Organic Chemistry*** 6ed , William H. Brown, Christopher S. Foote, Brent L. Iverson, Eric V. Anslyn, Bruce M. Novak, 2012 ***Organic Chemistry*** 3ed , Janice Gorzynski Smith, 2011 ***Organic Chemistry"*** by Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren

UNIVERSITY OF ANBAR

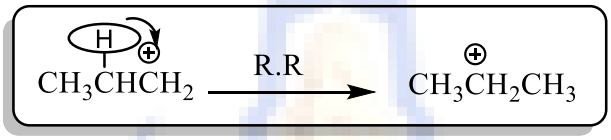
تحدث في كثير من التفاعلات العضوية والتي تكون مركبات وسطية مثل الكاربونيوم او الكاربانيون او الجذور الحرة إعادة ترتب ,هذا يؤدي الى تغير في التركيب الكيميائي للمركب العضوي, حيث ان الهدف من هذا هو تحول المركب من حالة اقل استقرار الى حالة اكثر استقرار وتكون عند طريق انتقال مجموعة من ذرة الى أخرى تكون مجاوره لها, وان انتقال هذه المجاميع قد تكون مع مزدوجها الالكتروني او بدون مزدوجها الالكتروني وهذا يتحدد عن طريق المركب الوسطي المتكون, هنالك ميكانيكيات مختلفة لحدوث تفاعلات إعادة الترتب هذه الميكانيكيات تعتمد على طبيعة المجموعة المنتقلة ومن إعادة الترتبات هي:

أولا: إعادة الترتب على ذرة كاربون ذات نقص الكتروني: وتقسم الى:

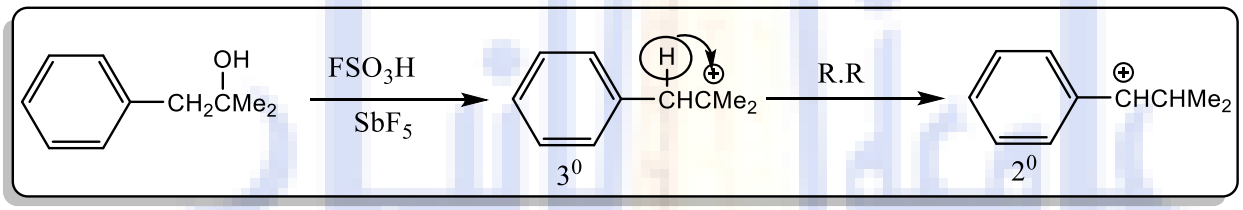
1- إعادة الترتب لذرة كاربون ايون الكاربونيوم: وأيضا تقسم الى نوعين:

أ- بدون تغير في هيكل الكاربون:

مثال ذلك هو إعادة ترتب الايون 1-بروبيل الى الايون 2-بروبيل , ويحدث هذا النوع كمن الترتب نتيجة انتقال ذرة الهيدروجين مع مزدوجها الالكتروني من C_2 الى كاربون ايون الكاربونيوم C_1 وهذا ما يعرف بانتقال 1,2-hydride shift وكما موضح ادناه:



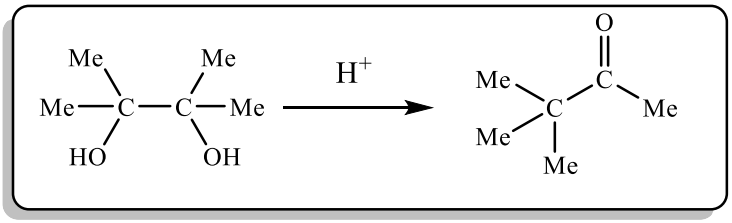
وهذا ما يعكس الاستقرارية العالية لايون الكاربونيوم الثاني مقارنة بالاولي, ولكن من الممكن ان يحدث انتقال بالاتجاة المعاكس عندما تؤدي هذه في جعل الرنين اكثر لنظام اوربتالات π لحلقة البنزين أي يحدث إعادة ترتب من كاربون ثالثي الى كاربون ثانوي بسبب الاستقرار بالرنين) وكما موضح ادناه:



ب- مع تغير في هيكل الكاربون: وتتضمن

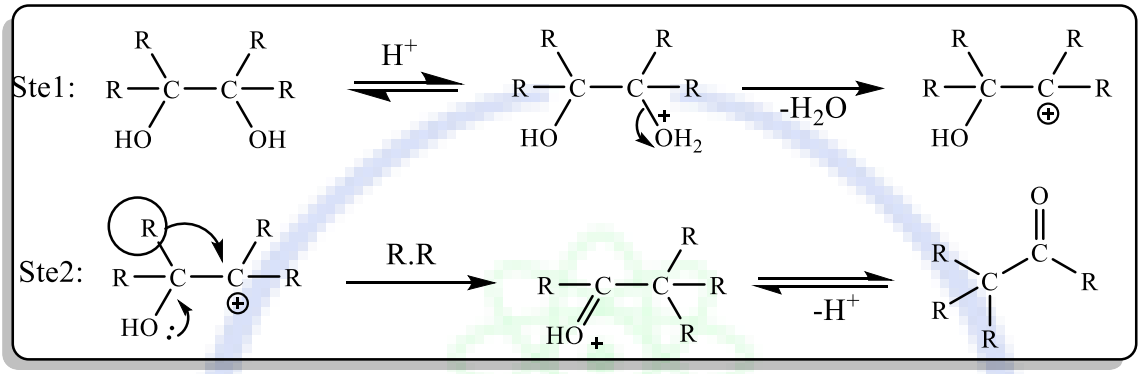
1- إعادة ترتب بيناكول- بيناكولون:

ان المركب 2,3-dimethyl-2,3-butanediols عند معاملة مع حامض معدني تحصل عملية إعادة ترتب وتعرف باسم بيناكول حيث يتم الحصول على الناتج مثل ثالثي بيوتيل كيتون والذي يعرف أيضا باسم بيناكولون وكما موضح ادناه:



تحدث ميكانيكية التفاعل عن طريق خطوتين وهما:

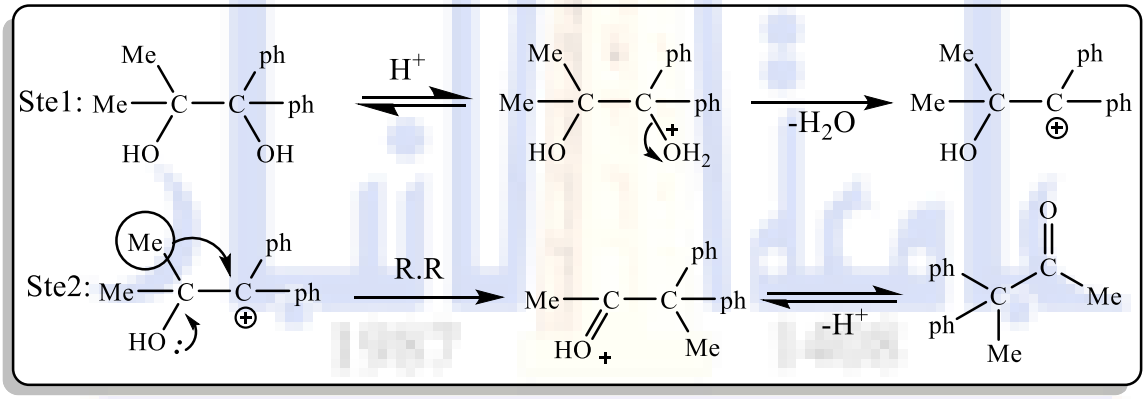
1- يتم فقد جزيئية ماء بعد إضافة البروتون وهذا يؤدي الى تكوين ايون الكاربونيوم.
2- تحدث إعادة ترتب او تسمى إزاحة 1,2 حيث يكون ناتج هذه الازاحة كيتون بروتوني الذي بدورة يفقد البروتون وبهذا نحصل على الكيتون المطلوب وكما في ادناه:



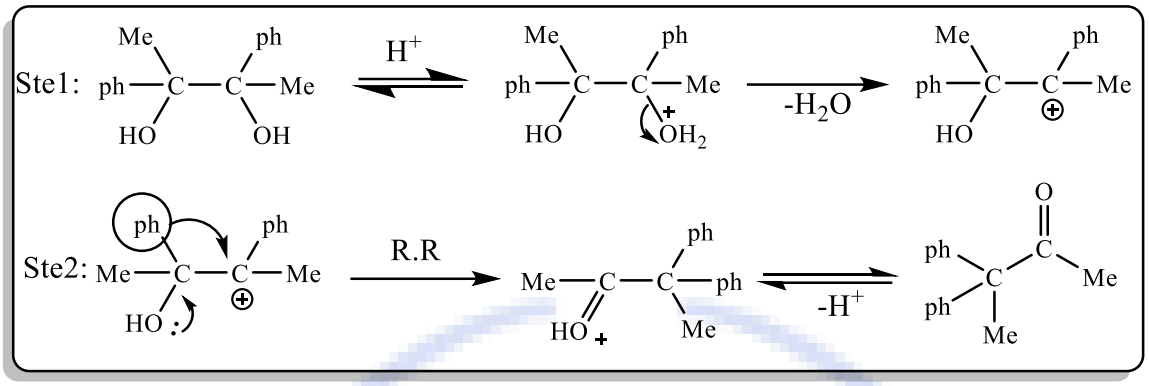
تم تحديد افضـــلية انتقال المجموعة في هذا التفاعل من خلال عدة تجارب وكانت النتيجة كما موضحة ادناه:

$$Ph > Me_3C > Me_2CH > MeCH_2 > Me$$

وان الأفضـلية بالانتقال تعتمد على اســتقرارية الحالة الانتقالية للمجموعة المنتقلة حيث كلما كانت الحالة الانتقالية اكثر اســتقرار كلما كانت الطاقة اللازمة للانتقال اقل وبالتالي تكون هذه المجموعة افضــل للانتقال, وان الترتيب أعلاه يوجد له اســتثناء في إعادة الترتب وذلك لان الانتقال يكون بان أي مجموعة من المجاميع المنتقلة تعطي ايونات كاربونيوم اكثر استقرار هي التي سوف يكون لها الأفضلية بالانتقال وهذا يحدث في الدايولات غير المتناظرة وكما موضح ادناه:



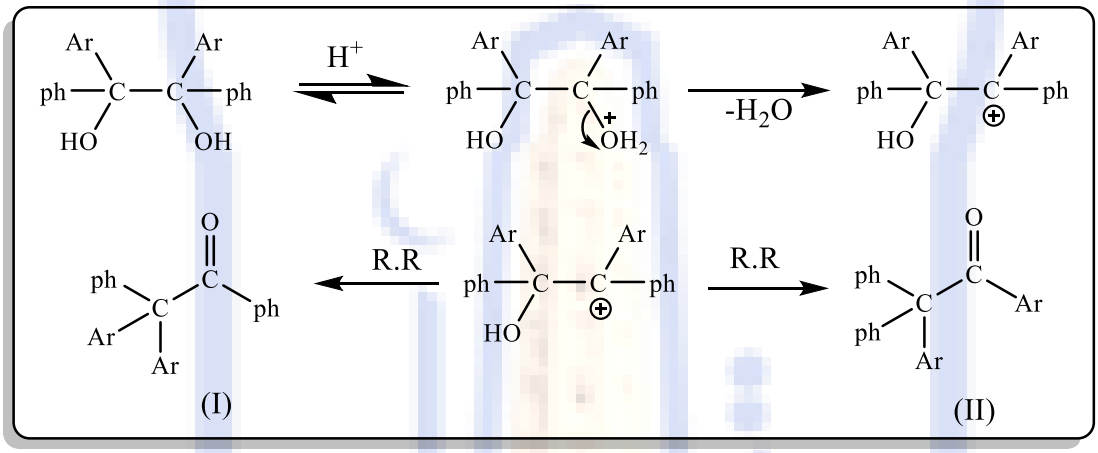
اما في الدايولات المتناظرة فان الترتيب أعلاه هو الذي يتم عن طريقة انتقال المجموعة وكما موضح ادناه:



اما اذا كانت مجاميع الدايولات المتناظرة اروماتية معوضة فتكون الأفضلية للانتقال حسب الترتيب الاتي:

$$p\text{-}MeOC_6H_4 > p\text{-}MeC_6H_4 > C_6H_4 > p\text{-}ClC_6H_4 > o\text{-}MeOC_6H_4$$

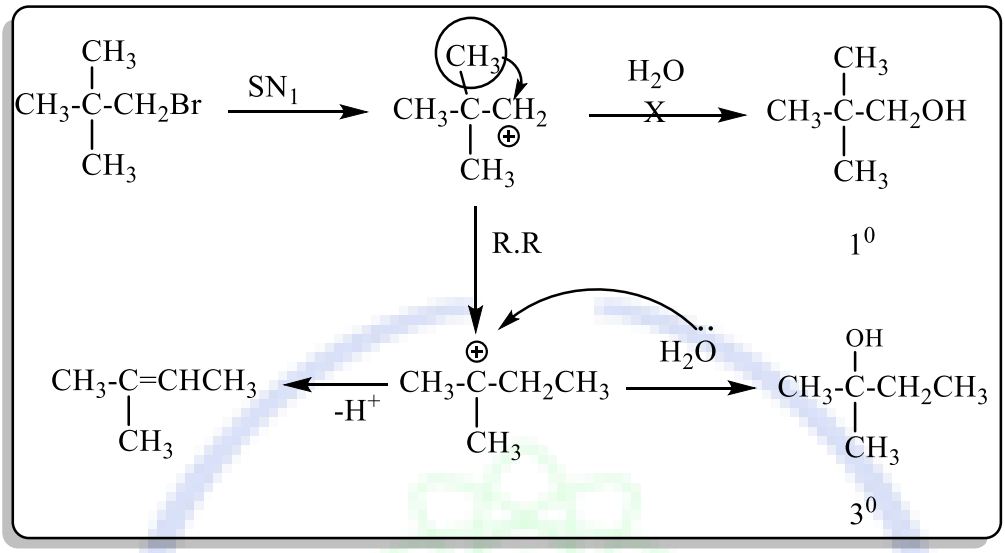
ان تفاعل إعادة ترتب بيناكول-بيناكولون يعتمد على تكوين ايون كاربونيوم اكثر استقرار وكذلك ان هجرة المجموعة المنتقلة التي تعطي استقرارية عالية للحالة الانتقالية وكما موضح ادناه:



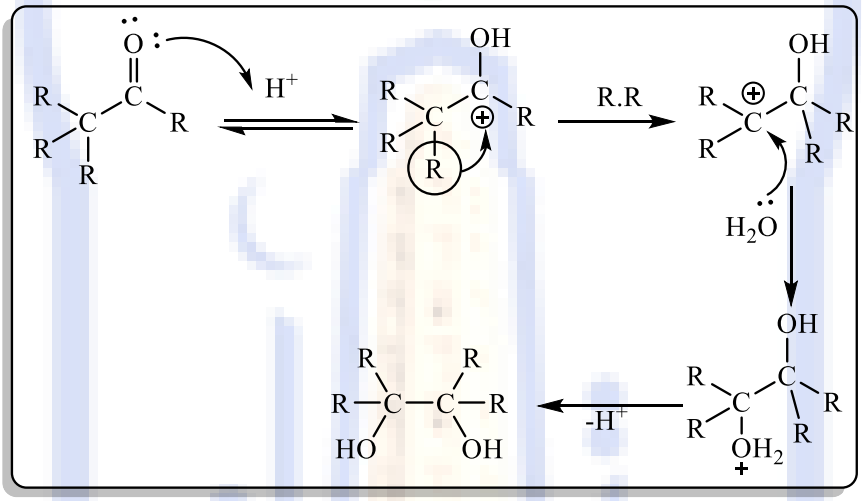
الناتج من هذا التفاعل يعتمد على المجموعة المعوضة على الحلقة الاروماتية حيث اذا كانت المجموعة المعوضة دافعة سوف يعطي الناتج (I) اما اذا كانت ساحبه فسيتكون الناتج (II).

2- إعادة ترتب نيوبنتيل (واكنر-ميروين):

يسلك المركب 1-bromo-2,2-dimethyl propane ميكانيكية SN_2 عند تحلله مائيا وتكون سرعة التحلل بطيئة وهذا يعود الى الإعاقة الفراغية (أي ان مجاميع المثيل تسبب إعاقة فراغية وبهذا لاتسمح بهجوم النيوكلوفيل وبالامكان اجراء التفاعل وفق ميكانيكية SN_1 اذا تم توفير الشروط اللازمه وبهذه الحالة سوف تزداد سرعة التفاعل, حيث ان الناتج هو كحول ثالثي وليس المتوقع اولي بوجود الالكين كناتج عرضي وهذا بفعل إعادة الترتب التي حصلت لمركب النيوبنتيل وكما موضح ادناه:



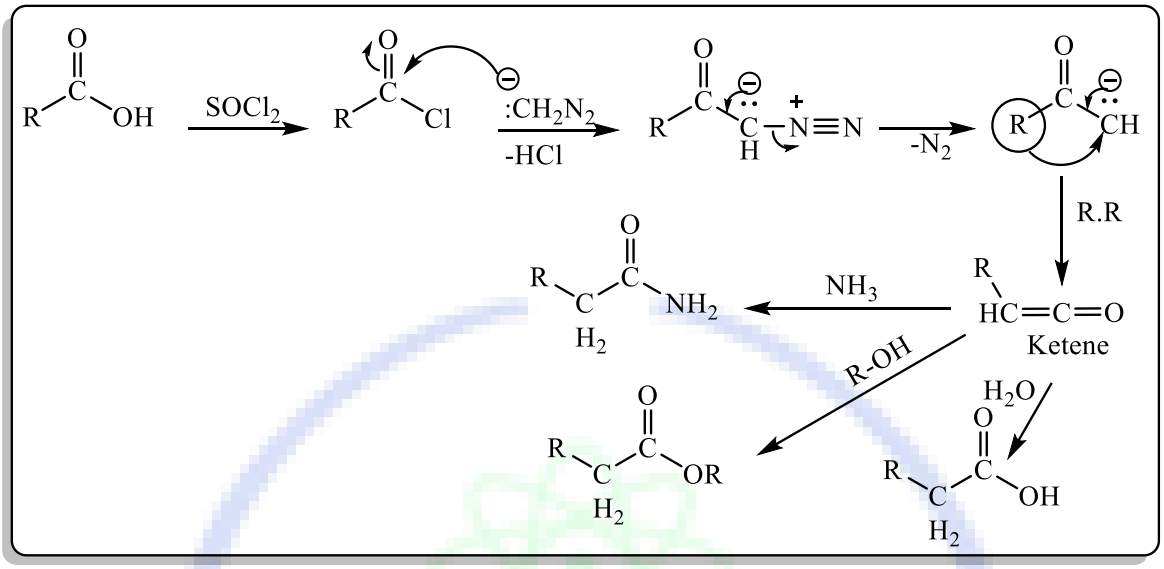
ويمكن أيضا الحصول على 1,2-diol من الكيتون وتعرف هذه الحالة عكس إعادة ترتب بيناكول او تسمى إعادة ترتب بيناكولون وكما موضح ادناه:



3- إعادة ترتب وولف:

هجرة المجموعة المنتقلة في هذا النوع من التفاعلات تكون الى ذرات كاربون ذات نقص الكتروني والتي لاتحمل شحنة موجبة وهي الكاربين حيث تكون المحصله هو مركب الكيتاكاربين والذي يتفاعل مع مركبات أخرى للحصول على نواتج مختلفة حسب المركب المضاف للكيتاكاربين ومن الامثله هو تحول الحوامض الكاربوكسيلية الى مشتقاتها بزيادة ذرة كاربون واحدة وكما موضح ادناه:

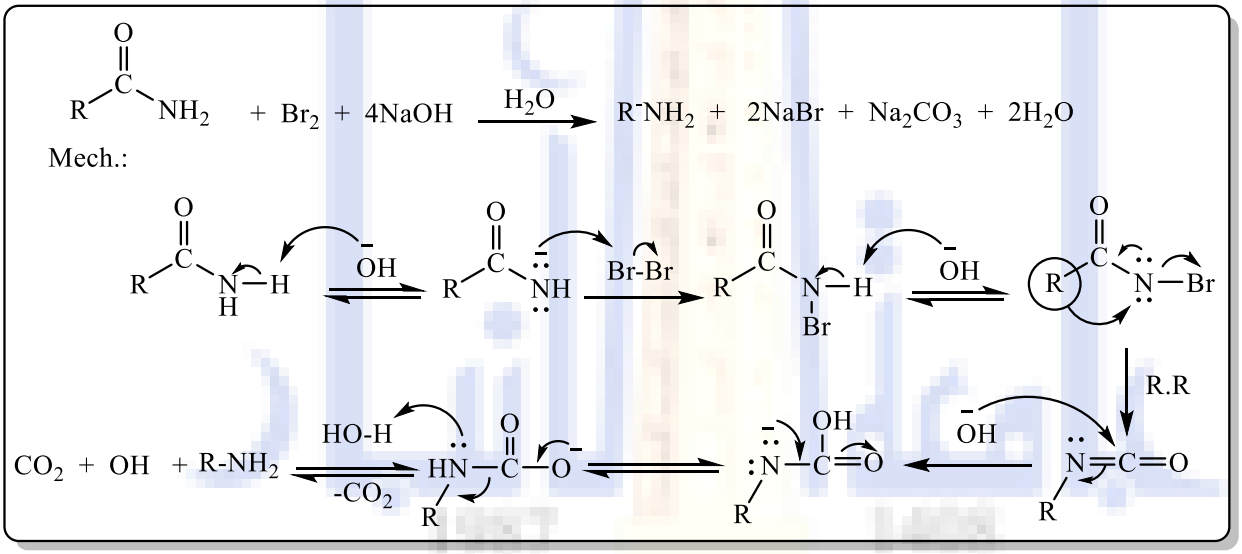
UNIVERSITY OF ANBAR



ثانيا: إعادة الترتب على ذرة نتروجين ناقصة الكترونيا:

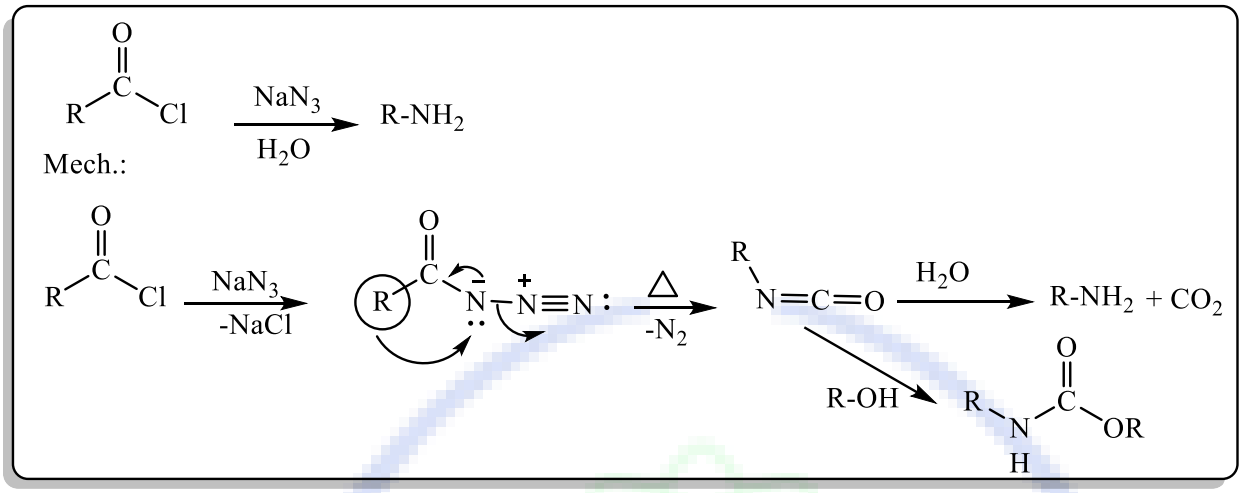
أ- إعادة ترتب هوفمان:

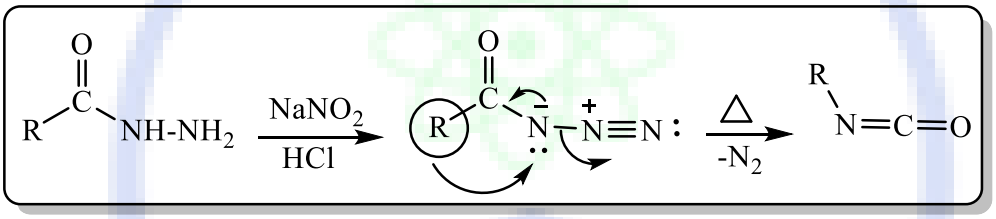
من اهم تفاعلات إعادة الترتب هو هوفمان حيث يتفاعل اميد تكون ذرة النتروجين فيه غير معوضة مع البرومين او الكلورين بوجود هيدروكسيد الصوديوم كمحلول حيث يعطي امين اولي وكما موضح ادناه:



1- تفاعل كورتس:

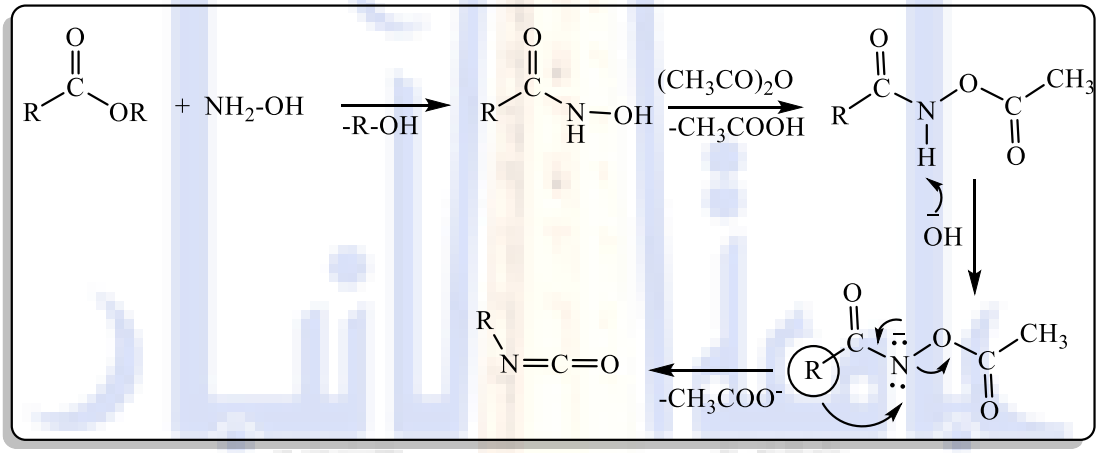
في هذا التفاعل يتم الحصول على الايزوسيانات والأمين الاولي وهو مشابه لاعادة ترتب هوفمان ولكن في هذا التفاعل تكون المادة الأولية هي ازيد الاسيل الناتج من تفاعل كلوريد الاسيل مع ازيد الصوديوم وتكون المجموعة المغادرة هي جزيئة النتروجين وكما موضح ادناه:





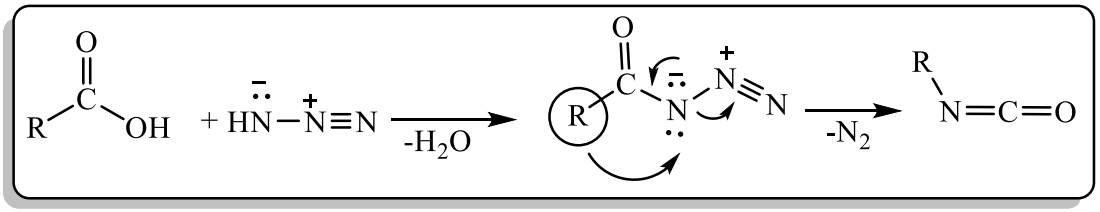
2- تفاعل لوسن:

المجموعة المغادرة في هذا التفاعل هي ايونات الكاربوكسيلات, حيث يتم الحصول على الايزوسيانات عن طريق تفاعل الاستر مع الهيدروكسيل امين وكما موضح ادناه:



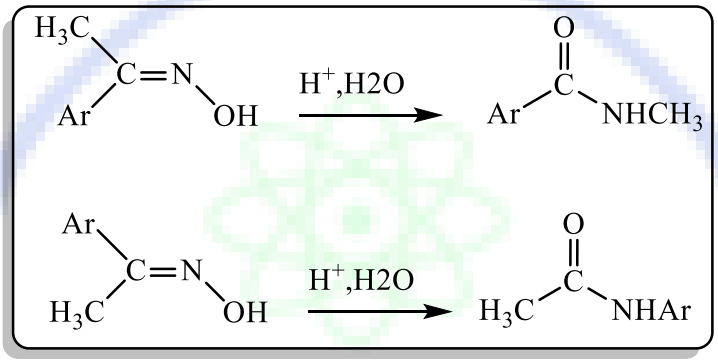
3- تفاعل شمت:

يتم الحصول على الايزوسيانات من خلال مفاعلة الحامض الكاربوكسيلي مع حامض الهيدرازويك وكما موضح ادناه:

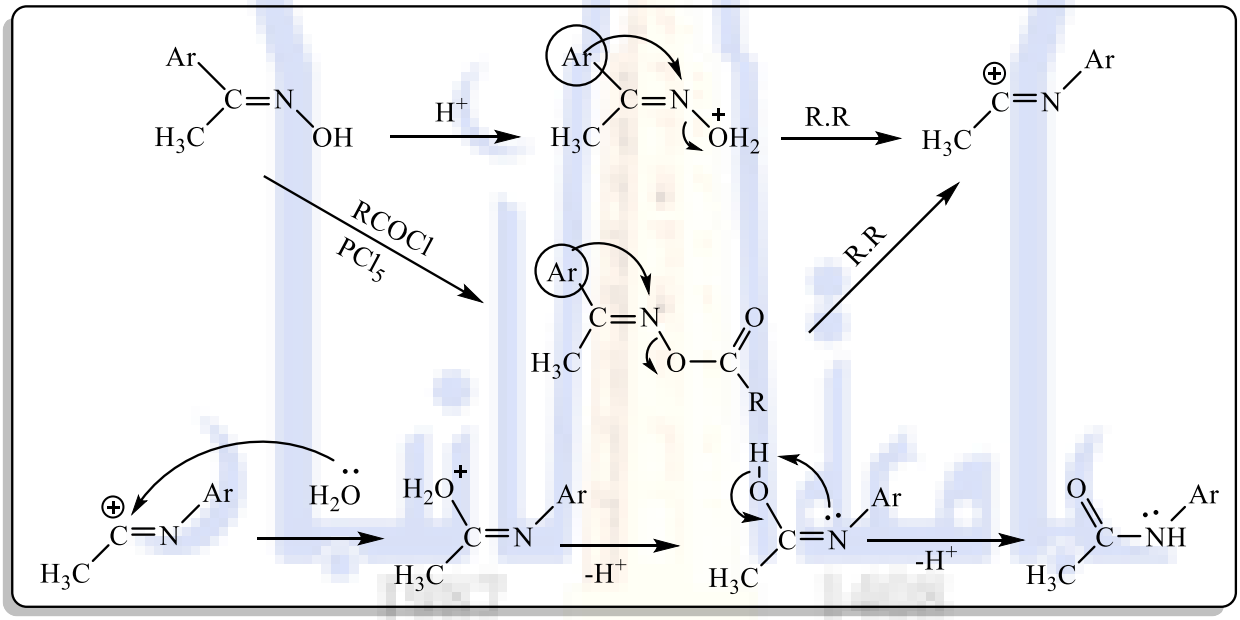


ب- إعادة ترتب بكمان:

من التفاعلات المهمة هي تفاعلات إعادة ترتب بكمان, حيث يحدث فيها ان مجموعة (-R) ترحل من ذرة كاربون الى ذرة نتروجين وبهذا سوف يتحول الكيتوكزيمات الى N – اميدات معوضة, كذلك يحدث مع الاسترات , ويتم استخدام عوامل مساعدة مثل H_2SO_4 , SO_3 , $SOCl_2$, PCl_5 , BF_3 , ان انتقال المجموعة المعوضة في هذه التفاعلات لا تعتمد على قابليتها للدفع الالكتروني ولكن الانتقال يحدث للمجموعة التي تكون ضدية لمجموعة OH هي التي يحدث لها انتقال من ذرة الكاربون الى ذرة النتروجين وكما موضح ادناه:



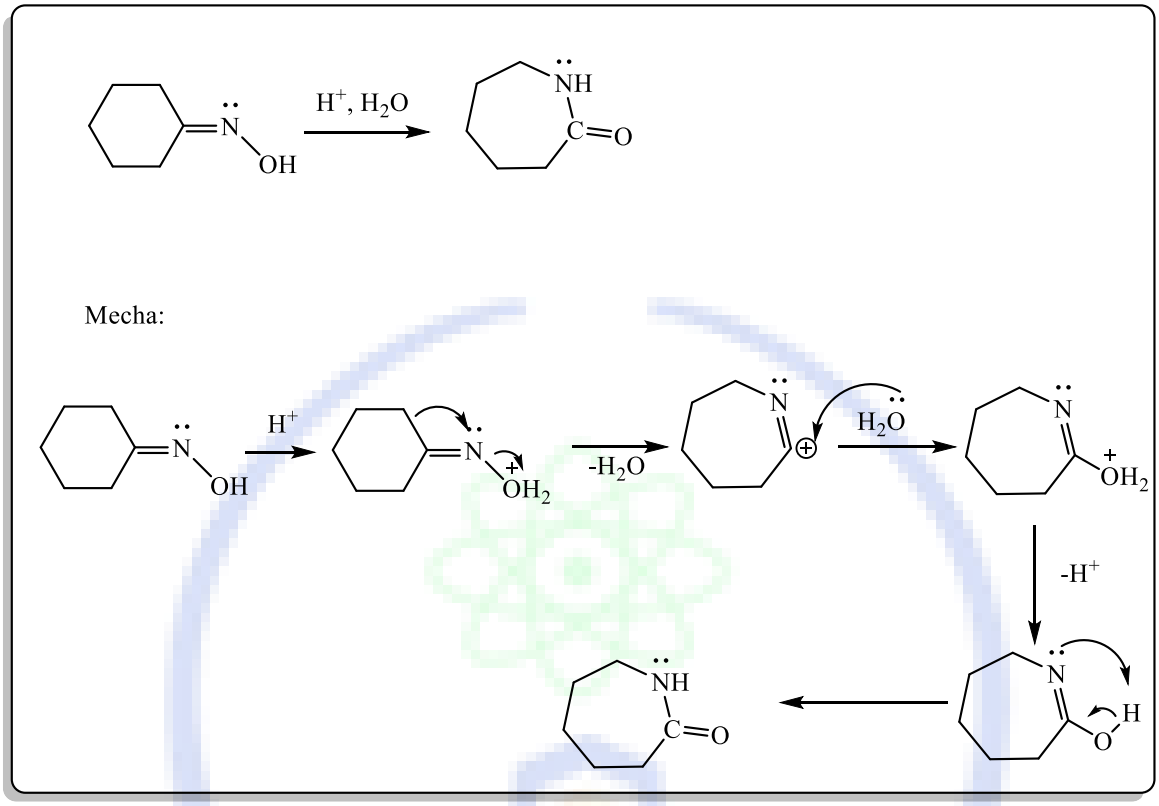
حيث يتم التفاعل وفق الميكانيكية الاتية:



في حالة الاسترات فان المجموعة التي يحصل لها انتقال من خلال إعادة الترتب تأخذ الترتيب الاتي:

$phSO_3^- > ClCH_2CO_2^- > CH_3CO_2^-$

وكمثال اخر لإعادة الترتب بكمان هو تكون الاميد الحلقي وكما موضح ادناه:

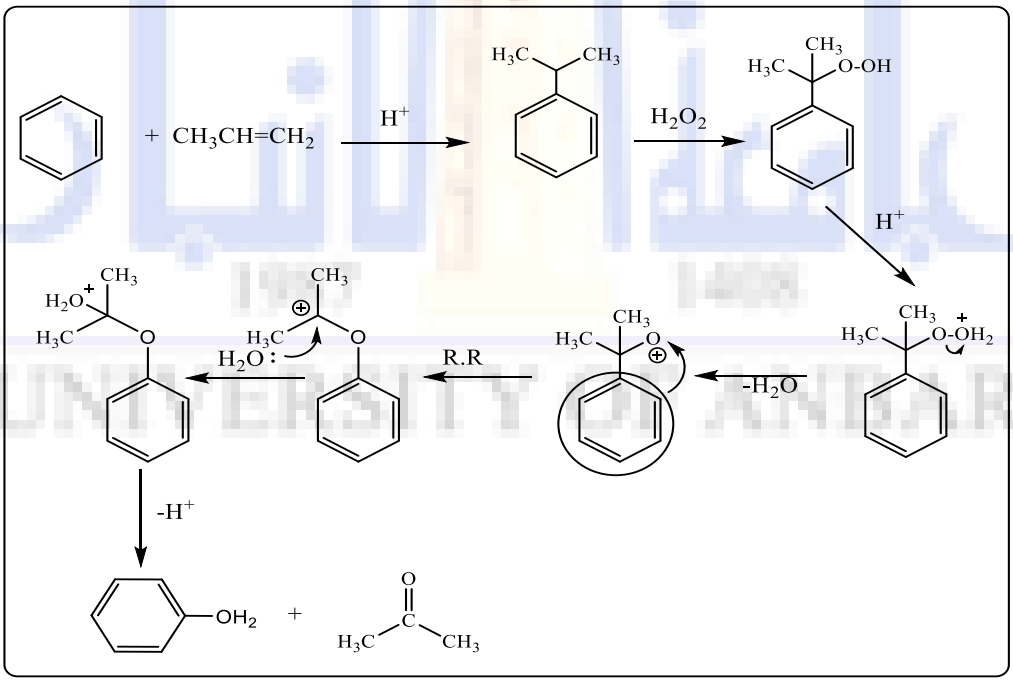


ثالثا: إعادة الترتب على ذرة اوكسجين ناقصة الكترونيا:

يحدث هذا النوع من اعادات الترتب على ذرة اوكسجين تكون ناقصة الكترونيا ومن هذه الترتبات هي:

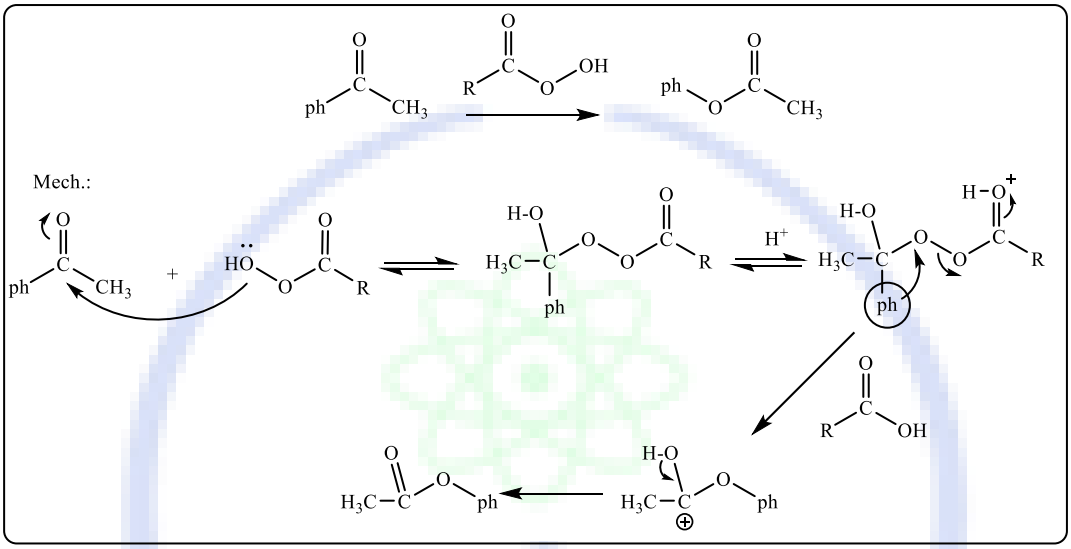
أ- إعادة ترتب الهيدروبيروكسيدات (تحضير الفينول بطريقة هوك)

تتضمن هذه الطريقة تفاعل البنزين مع الكين وبعدها يتم اكسدة الناتج وحسب ما موضح ادناه:



ب- اكسدة الالديهايدات والكيتونات (باير-فيليكر):

يتم اكسدة الالديهايدات والكيتونات باستخدام عوامل مساعدة وهي الحوامض البيروكسيلية, ان ناتج الاكسدة للكيتون هو استر اما اكسدة الالديهايد فيكون الناتج حامض كاربوكسيلي وكما موضح ادناه:



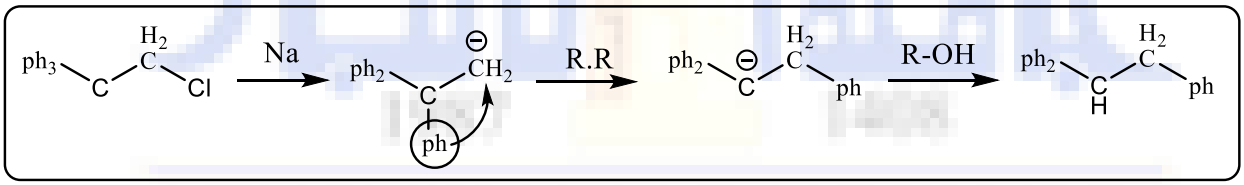
ان افضلية المجموعة المنتقلة في هذا التفاعل يتم حسب الترتيب ادناه:

$$-H > -ph > (CH_3)_3C- > (CH_3)_2CH- > (CH_3CH_2- > -CH_3$$

في اكسدة البنزالديهايد يكون الناتج خو حامض البنزويك وليس فنيل فورميت, وذلك لان المجموعة المنتقلة هي ذرة الهيدروجين مع مزدوجها الالكتروني وليست مجموعة الفنيل.

رابعا: إعادة الترتب على ذرة كاربون غنية بالالكترونات:

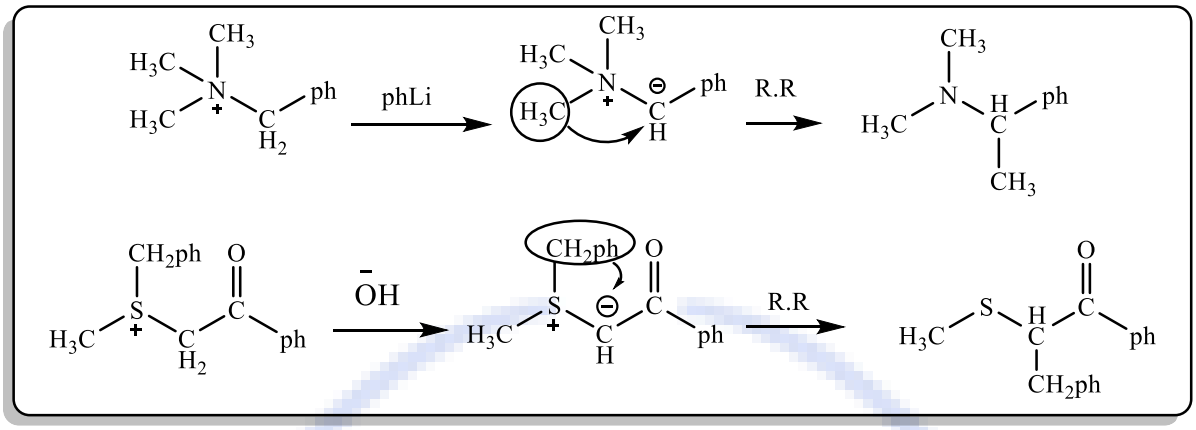
هذا النوع من اعادات الترتب هو خاص بالكاربأنيون, حيث يحدث انتقال المجموعة الى ذرة كاربأنيون بدون مزدوجها الالكتروني وهو الأقل شيوعا من ايونات الكاربونيوم, ومن الأمثلة عليها هي انتقالات (1,2) مجاميع الالكيل وكما موضح ادناه:



ان انتقالات (1,2) الكيل غير شائعة ولكن من الأمثلة على إعادة ترتب الكاربأنيون هي:

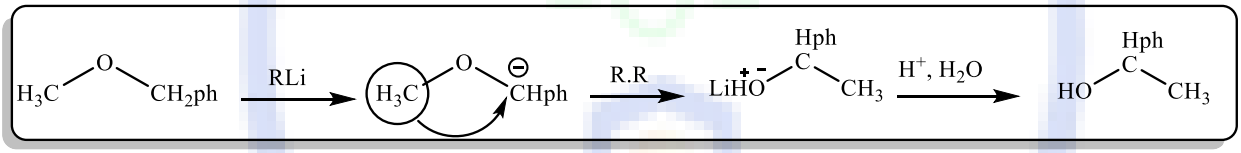
أ- إعادة ترتب ستيفنس:

يحدث انتقال (1,2) من ذرات أخرى مثل S,N الى ذرة كاربون الكاربأنيون, ان انتقال المجموعة يعتمد على استقرارية الحالة الانتقالية لايون الكاربأنيون والناتجة من خلال المجموعة المنتقلة وكما موضح ادناه:



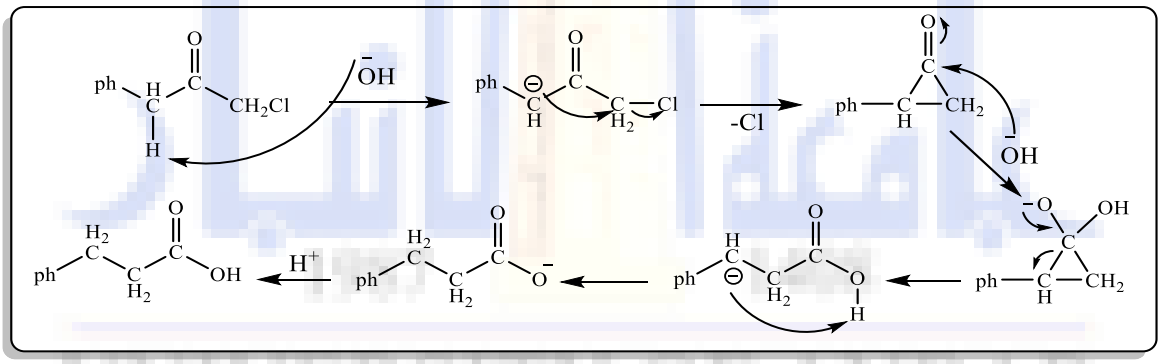
ب- إعادة ترتب فتج:

ان مركبات الايثر او الاريل او الالكيل يحدث فيها إعادة ترتب من خلال انتقال (1,2) من ذرة اوكسجين الى ذرة كاربون الكاربأنيون وكما موضح ادناه:



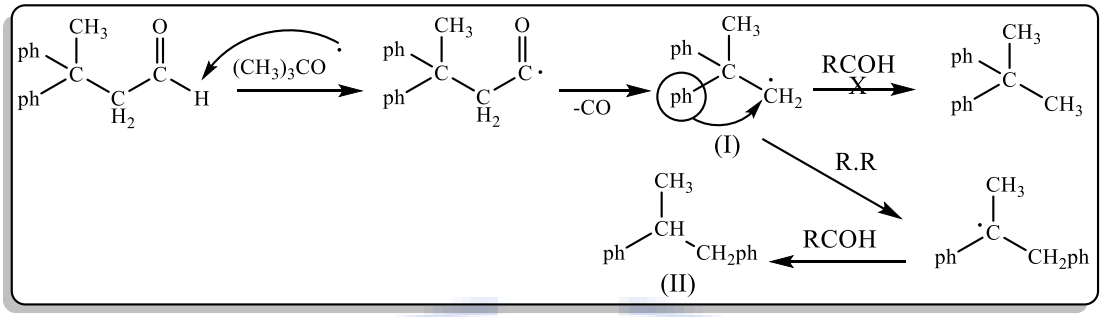
ج- إعادة ترتب فافورسكي:

ان الكيتونات التي تحتوي على الفا-هالوهيدروجين او الفا-هيدروجين تدخل في تفاعلات إعادة ترتب حيث يحفز التفاعل باستخدام القاعدة لتكوين الكاربأنيون كخطوة أولى بعدها يتم تكوين البروبانون الحلقي كمركب وسطي, بعدها يعاني البروبانون الحلقي فتح تفاعل فتح الحلقة من خلال إضافة الهيدروكسيل مكونا بذلك الكاربأنوين الأكثر استقراراً وكما موضح ادناه:



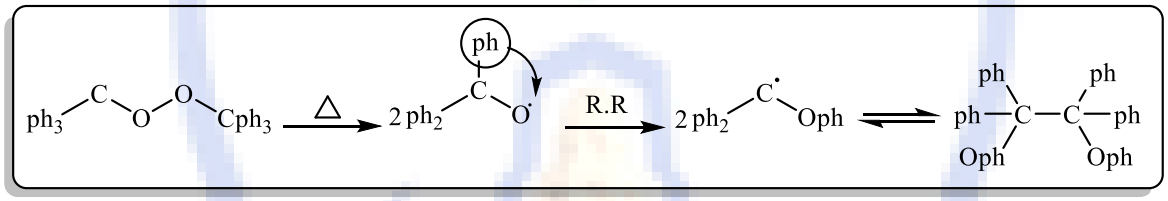
إعادة ترتب الجذور الحرة:

ان انتقالات (1,2) لمجاميع الالكيل لاتحدث في الجذور الحرة, ولكن تحدث انتقالات (1,2) لمجاميع الاريل, وهذا يعود الى استقرارية الحالة الانتقالية للجذور الحرة من خلال حالة الرنين أي انتشار الالكترون المنفرد مع أواصر π للحلقة الاروماتية وكما موضح ادناه:

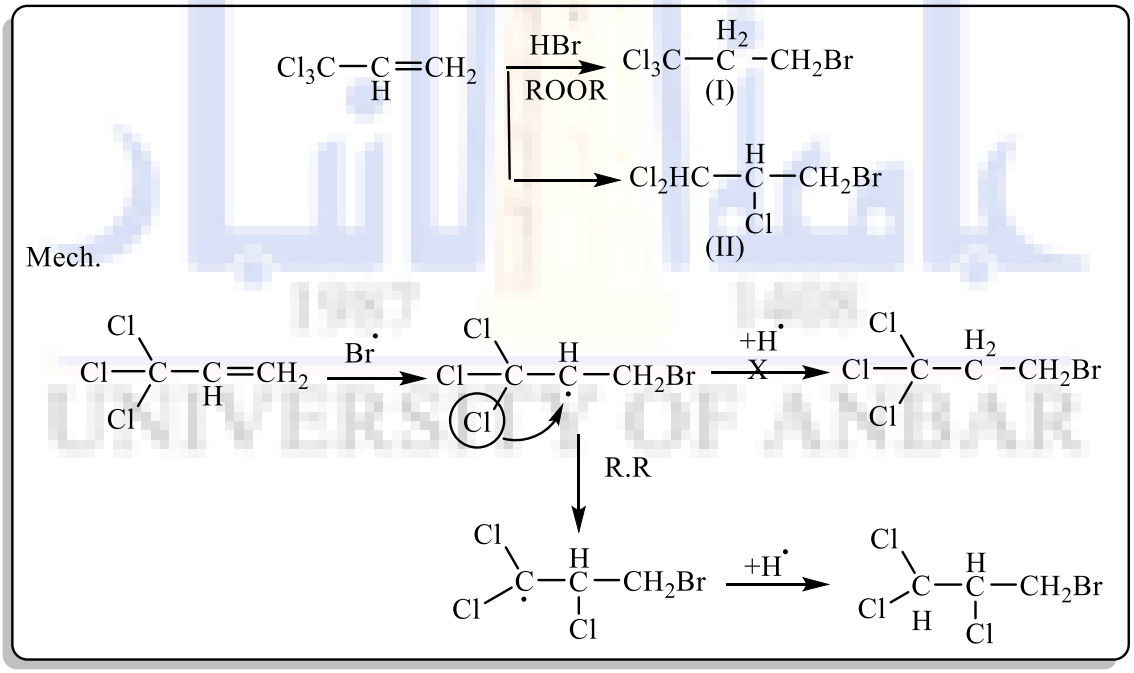


يكون الجذر الحر (II) اكثر استقرار وذلك بسبب حالة الرنين مع الحلقة الاروماتية , وهذا يؤدي الى سهولة حدوث تفاعل إعادة الترتب لانه يحتاج الى طاقة اقل لتكوين الجذر الحر (II).

ان المجموعة التي تنتقل دائما هي الفنيل ولايحدث انتقال لمجموعة المثيل او الاثسل, وذلك لان الجذر الحر الناتج من انتقال مجموعة المثيل او الاثيل يكون اقل استقراراً وذلك لان الطاقة اللازمة لحصول الحالة الانتقالية تكون عالية جدا لذلك لاتتم إعادة ترتب (1,2) للمجاميع الالكيلية, كذلك يمكن ان يحصل انتقالات (1,2) لمجاميع الاريل من ذرة كاربون الى ذرة اوكسجين وكما موضح ادناه:

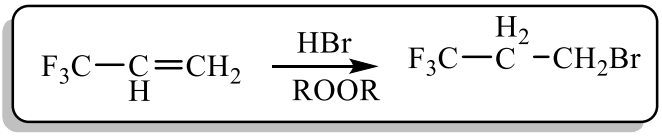


كذلك توجد انتقالات (1,2) لذرة الكلور, وهذا يعود الى احتواء الكلور اوربتال (d) شاغر والذي ينتشر فية الالكترون المنفرد في الحالة الانتقالية وبالتالي سوف يزيد من استقرارية الحالة الانتقالية مما يؤدي الى حصول إعادة ترتب وكما موضح ادناه:



ان المركب (I) لايتكون وانما تكون المركب (II) وهذا بسبب حصول إعادة الترتب.

اما ذرة الفلور فلا يحصل هنالك إعادة ترتب (1,2) ذرة الفلور وهذا يعود الى صعوبة اشتراك اوبتالات (d) الشاغرة في الحالة الانتقالية وانما يحدث التفاعل الموضح ادناه:



UNIVERSITY OF ANBAR