أيونات الكاربون الموجبة وذرات N و O ناقصة - للإلكترونات مع تفاعلاتها

Carbocations, electron-deficient N and O atoms and their reactions

٣- تفاعلات أيون الكاربون الموجب
Carbocation reactions

تمر أيونات الكاربون الموجبة بأربعة أنواع من التفاعلات هي:-

أ- الاتحاد مع نيوكلوفيل

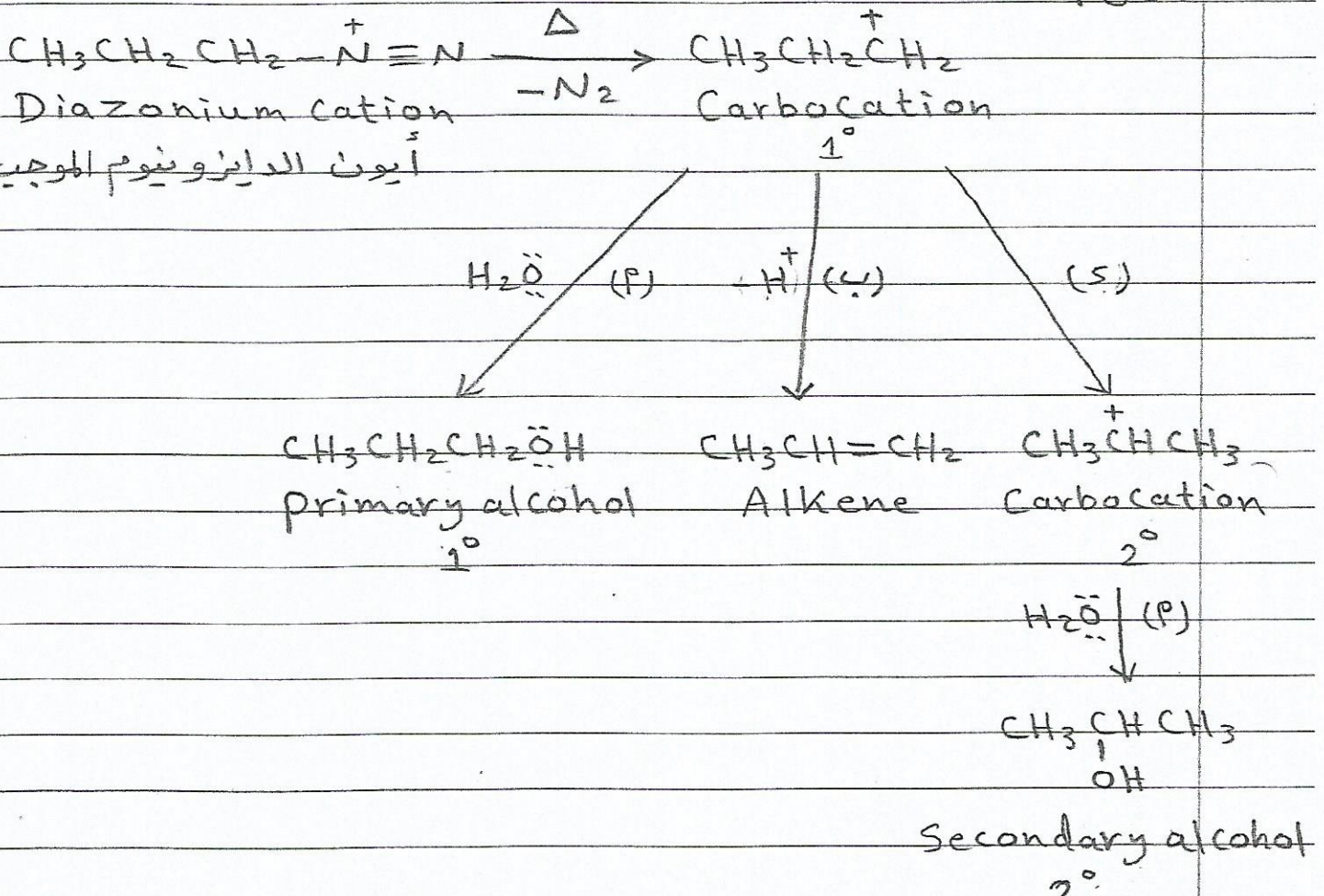
ب- لفظ بروتون

ج- إضافة الى أصرة غير مشبعة

د- إعادة ترتيب أشكالها

يؤدي التفاعلان الأولان من هذه غالباً الى تكوين نواتج مستقرة، بينما تؤدي (ج) و (د) الى تكوين أيونات كاربون موجبة جديدة يكون المجال أمامها مفتوحاً للقيام بأنواع مختلفة من التفاعلات.

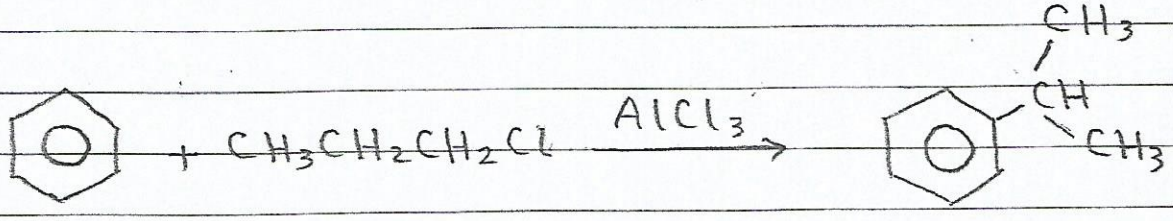
مثال:-



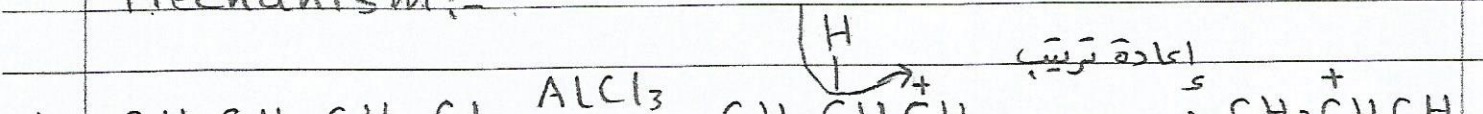
إعادات ترتيب أيون الكاربون الموجب
Carbocation rearrangements

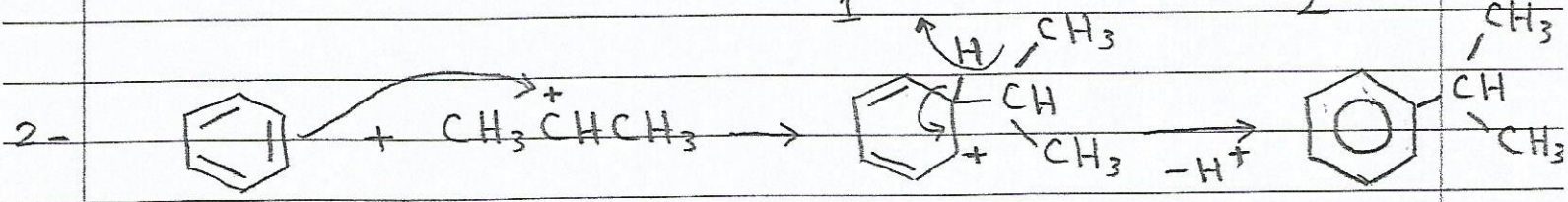
٢- إعادة ترتيب بدون تغيير هيكل الكاربون

مثال: حيث في هذا المثال يعاد ترتيب أيون ١- بروبيل الموجب الى ٢- بروبيل الموجب، بانتقال ذرة هيدروجين مع مزدوجها الالكتروني من C_2 الى كاربون أيون الكاربون الموجب C_1، انتقال هيدريد ١،٢ (1,2-hydride shift):



Mechanism:-





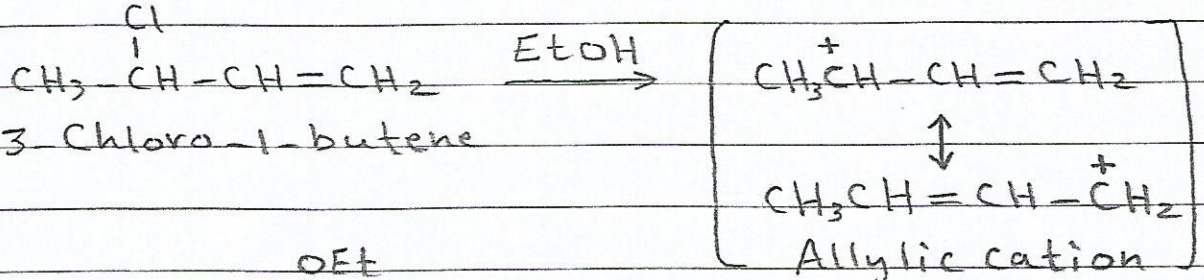
* إن ترتيب استقرارية أيونات الكاربون الموجب هي كالآتي:

allylic
benzylic
> 3° > 2° > 1° > methylic

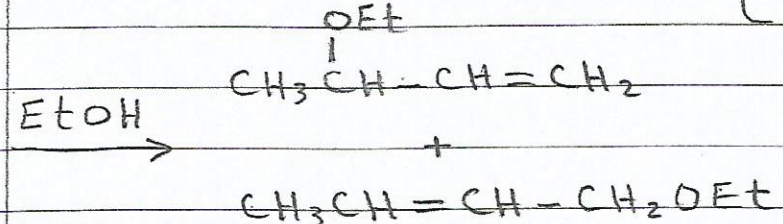
إعادات الترتيب الاليلية :-

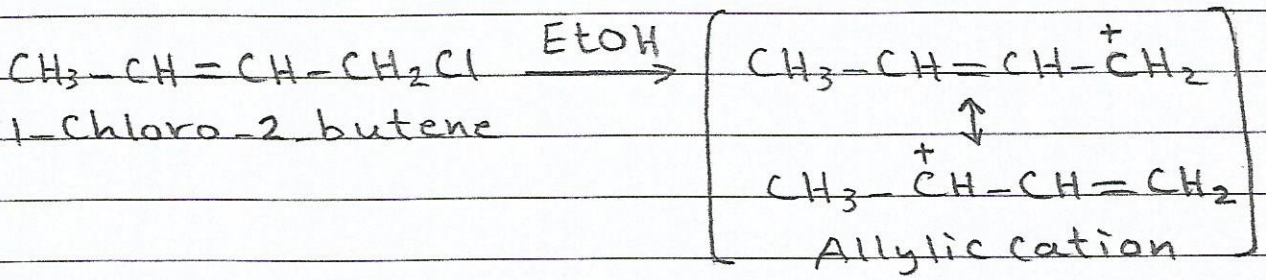
في التحلل المذيبي (S_N1) لـ ٣- كلورو - ١- بيوتين 3-Chloro-1-butene في الايثانول (EtOH) لايتكون ايثر واحد بل مزيج من ايثرين أيزومريين ، ونحصل على المزيج نفسه (أي الايثرين نفسها ، بالنسب نفسها تقريباً) في التحلل المذيبي لـ ١- كلورو - ٢- بيوتين 1-Chloro-2-butene .

وذلك بسبب الاموضعية الآصرة المزدوجة في الأيون الاليلي الاموضعي الموجب المستقر ، لذا يعطي ايثرين بنسب متساوية وليس ايثر واحد .

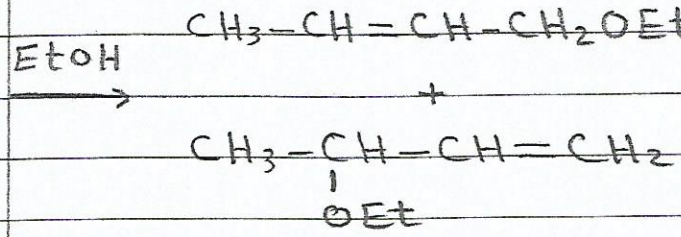


3-Chloro-1-butene



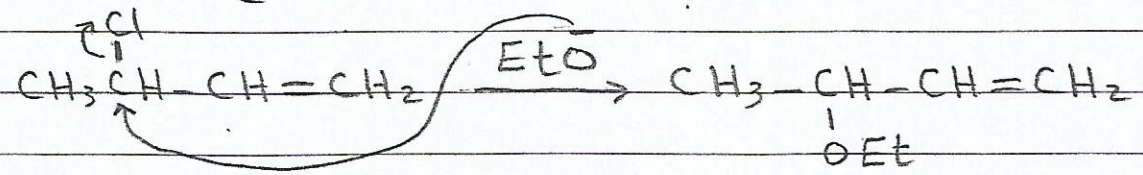


1-Chloro-2-butene



(11)

عند استعمال أيون الايثوكسيد (EtO^-) وبتركيز عالٍ كيلوفيل بولاً من الايثانول ($EtOH$) فان تفاعل ٣-كلورو-١-بيوتين 3-Chloro-1-butene يصبح نوعه S_N2 وينتج ايثراً واحداً فقط.

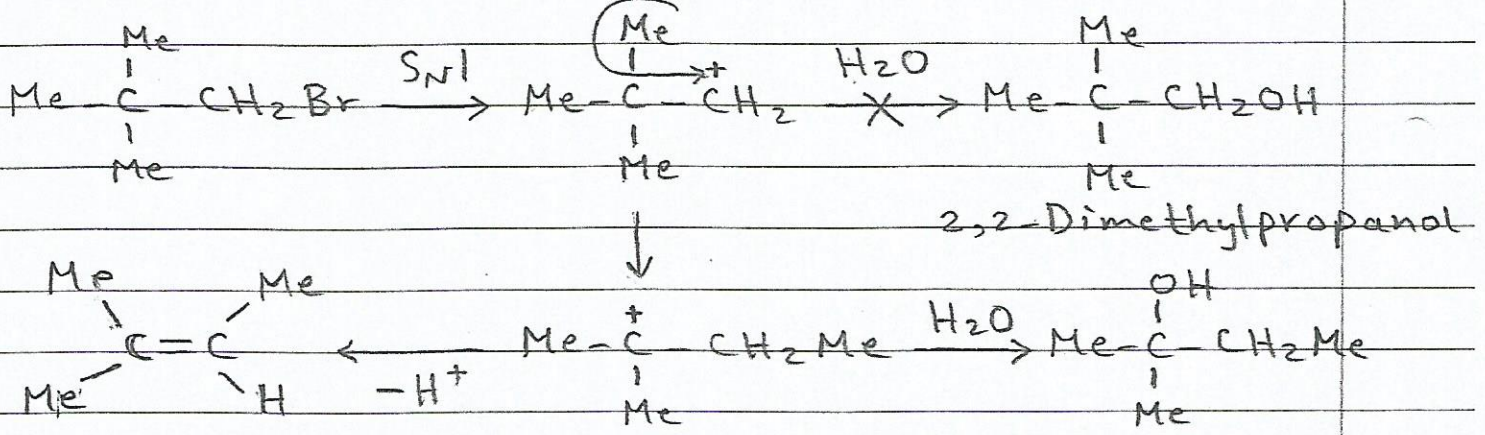


3-Chloro-1-butene 3-Ethoxy-1-butene

ب- إعادة ترتيب مع تغيير هيكل الكاربون

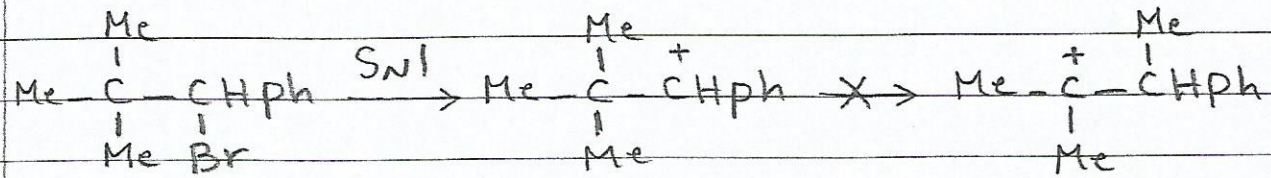
١- إعادات ترتيب نيوبنتيل

أن التحلل المائي (S_N2) للمركب ١-برومو-٢،٢-ثنائي مثيل بروبان 1-bromo-2,2-dimethylpropane (بروميد نيوبنتيل neopentyl bromide) هو بطيء بسبب الاعاقة الفراغية. إجراء التفاعل تحت ظروف تحبذ النوع (S_N1) يمكن أن يؤدي الى زيادة سرعة التفاعل، إلا أن الكحول الناتج هو ٢-مثيل-٢-بيوتانول 2-methyl-2-butanol وليس الكحول المتوقع ٢،٢-ثنائي مثيل بروبانول 2,2-dimethylpropanol (كحول نيوبنتيل neopentyl alcohol). أي حصلت إعادة ترتيب نيوبنتيل وهو انتقال أيون الميثايد methideion (CH_3^-) ليتكون أيون الكاربون الموجب الثانوي الاكثر إستقراراً مقارنة مع الاولي المتكون أصلاً.



هذا النوع من الترتيب الذي يتضمن تغيير في هيكل الكاربون وذلك بكسر آصرة C–C اللازمة لهجرة مجموعة المثيل مع الالكترونات ليتكون أيون كاربون موجب أكثر استقراراً تعرف ب إعادة ترتيب واكنر- ميروين Wagner_Meerwin rearrangments.

لاتحصل إعادة ترتيب للأيون البنزيلي الموجب على الرغم من كونه ثانوياً مقارنة مع الأيون الموجب الثالثي وذلك بسبب الاستقرار العالي للأيون البنزيلي الموجب بالرنين على الرغم من كونه ثانوياً.



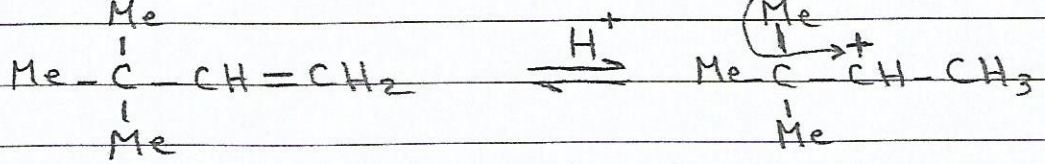
1-Bromo-1-phenyl-2,2-dimethylpropane

↓

Products

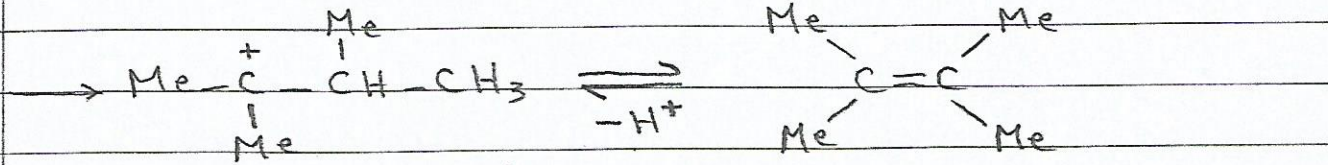
٤- إعادات ترتيب الهيدروكاربونات

إعادة ترتيب الالكينات تحصل بسهولة بوجود الحوامض، وهي أحد أنواع إعادات ترتيب واكنر- ميروين لانه يتكون أيون كاربون موجب يحصل به ترتيب مع تغيير في هيكل الكاربون هجرة (R̄).



3,3-Dimethyl-1-butene

Carbocation(2°)

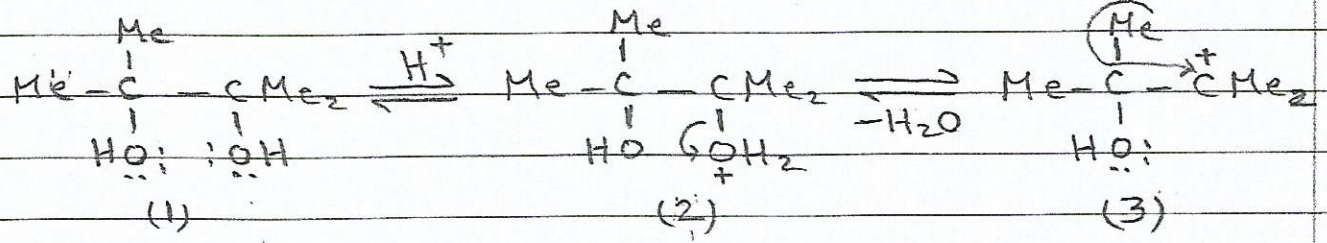


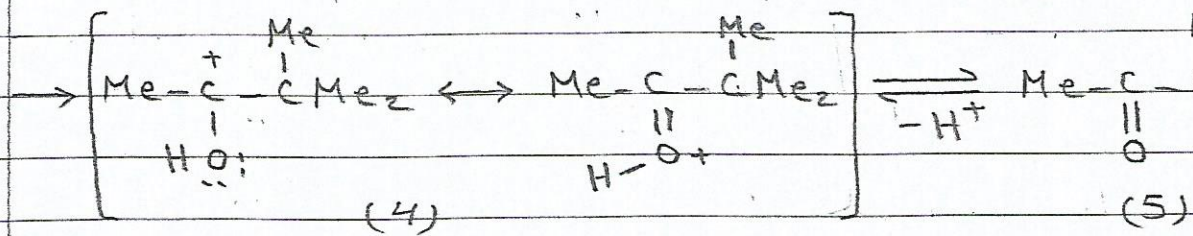
Carbocation(3°)
أكثر استقراراً

2,3-Dimethyl-2-butene

٣- إعادات ترتيب بيناكول / بيناكون
Pinacol / pinacolone rearrangements

ويتضمن هجرة (R) الى ذرة كاربون الأيون الموجب ونجده في إعادة الترتيب المسرعة بالحامض للدايولات ١،٢ (١،٢-diols) مثل بيناكول pinacol الى كيتونات pinacolone :-

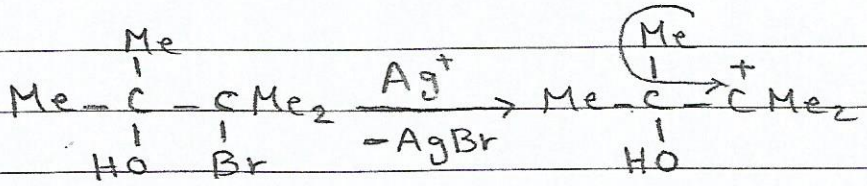


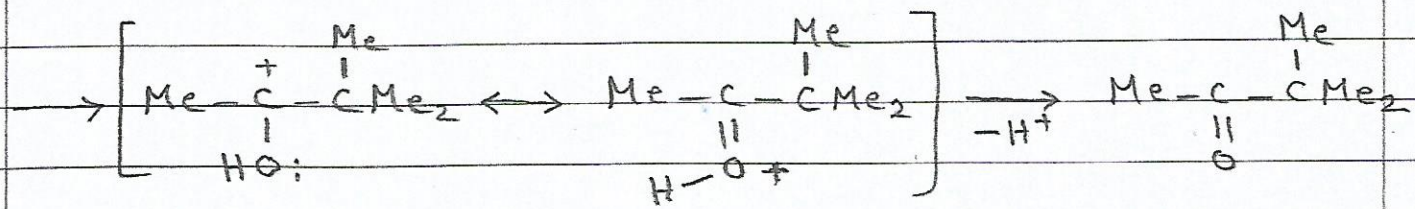


إن حصول انتقال ١،٢ للميثل (Me) في (3) بالرغم من كونه أيون كاربون موجب ثانوي بسبب الاستقرار الاضافي المعطى الى أيون الكاربون الموجب الثانوي (4) المعاد ترتيبه من خلال لاموضعية الشحنة عبر المزدوج الالكتروني على ذرة الاوكسجين، يوع (4) أن يفقد بروتوناً بسرعة لكي يعطي ناتج نهائي مستقراً.

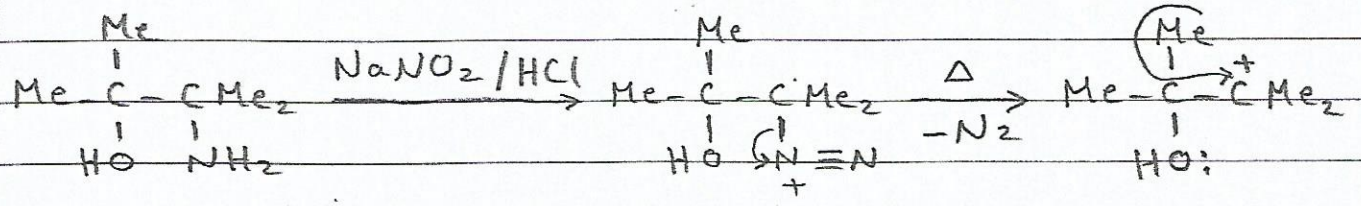
* يمكن حصول تفاعل بيناكول - بيناكولون مع مركبات اخرى قادرة على تكوين أيون الكاربون الموجب اللازم.

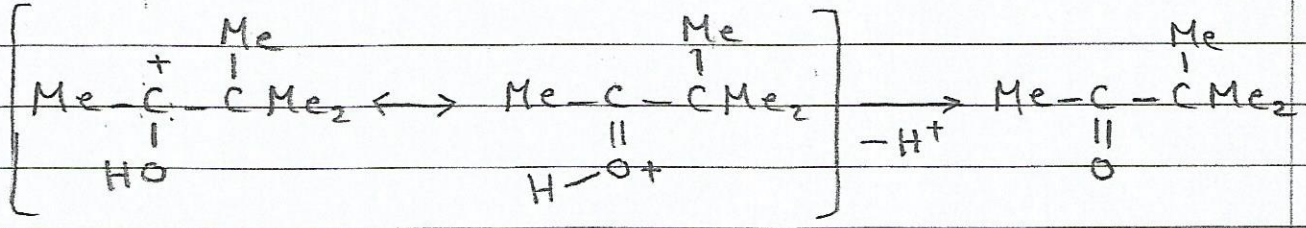
المركب ١،٢- بروموهيدرين 2-bromohydrin يكون بيناكولون عند معاملته مع Ag^+.





وكذلك المركب ١،٢- امينو كحول 1,2-aminoalcohol يكون بيناكولون عند معاملته مع $NaNO_2/HCl$.





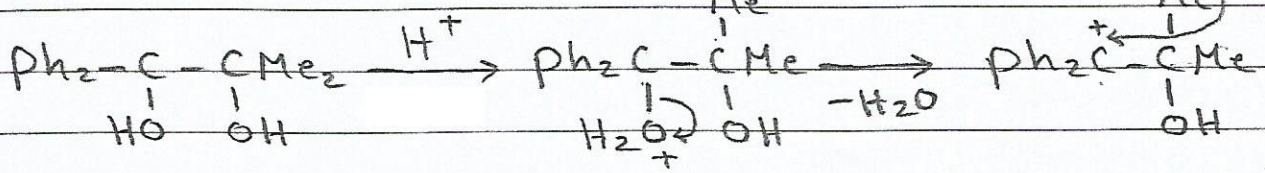
* في إعادات ترتيب من نوع بيناكول / بيناكولون وجد إن نسبة سهولة هجرة المجاميع تتبع الترتيب :-

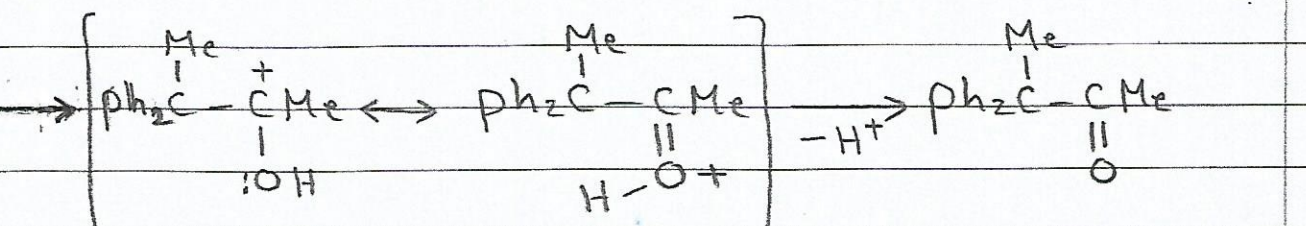
$$Ar^- > ph^- > Me_3C^- > MeCH_2^- > Me^- > H^-$$

وكذلك

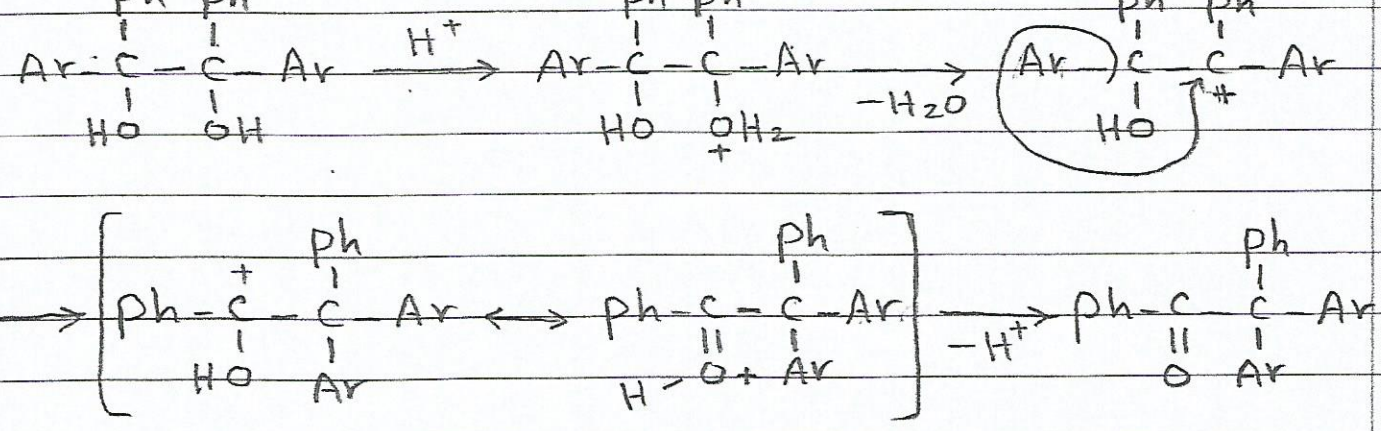
$$Ar^- = p\text{-}MeOC_6H_4^- > p\text{-}MeC_6H_4^- > C_6H_5^- > p\text{-}ClC_6H_4^- > o\text{-}MeOC_6H_4^-$$

* عند استعمال دايولات ١،٢ غير متناظرة فان البرتنة تحصل على مجموعة OH التي تؤدي الى تكوين أيون كاربون موجب أكثر استقراراً وهجرة R من C_2 الى C_1 لتكوين أيون كاربون موجب أكثر استقراراً عبر الاوضعية التالية .





عند إجراء تفاعل بيناكول/بيناكولون الآتي فإن المجموعة المهاجرة هي p-MeOC$_6$H$_4$- وليس C$_6$H$_5$-.



Ar = p-MeOC$_6$H$_4$-

لقد وجد بأن مجموعة o-MeOC$_6$H$_4$- وبالرغم من كونها واهبة للإلكترونات تهاجر ١٥٥٥ مرة أبطأ من C$_6$H$_5$- وذلك بسبب ازدحام الحالة الانتقالية المحتملة والترتيب الفراغي من قبل المادة الأولية المتفاعلة.

الكيمياء الفراغية لإعادات الترتيب
Stereochemistry of rearrangements

في إعادت ترتيب أيونات الكاربون الموجبة توجد ثلاث نقاط كيمو فراغية رئيسية:

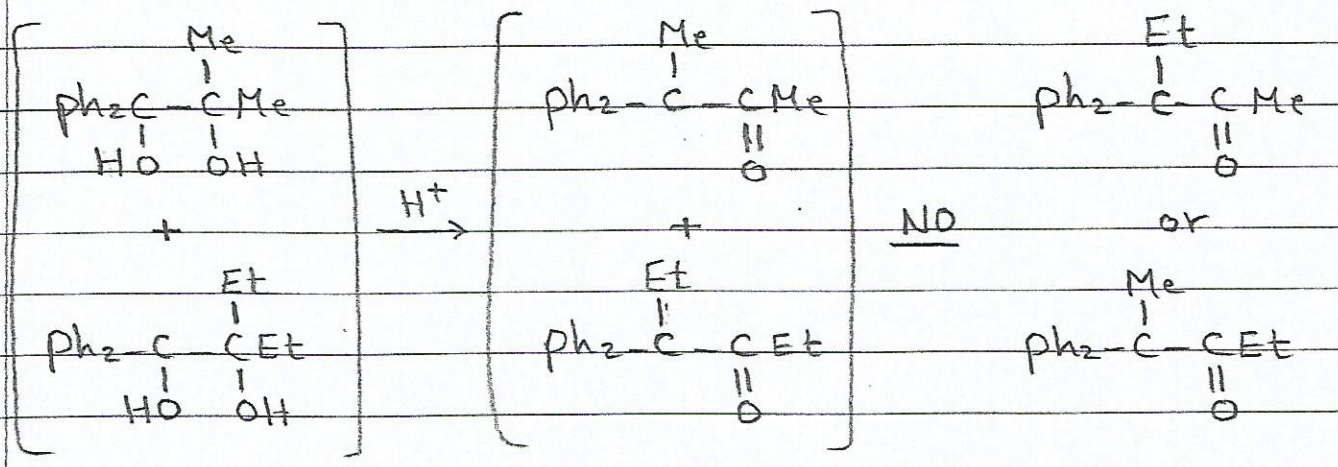
١- ماذا يحصل للتوزيع الفراغي على ذرة الكاربون التي منها تحصل الهجرة (منشأ الهجرة the migration origin).

٢- ما التوزيع الفراغي لذرة الكاربون التي تحصل الهجرة اليها (كاربون أيون الكاربون الموجب، نهاية الهجرة the migration terminus)

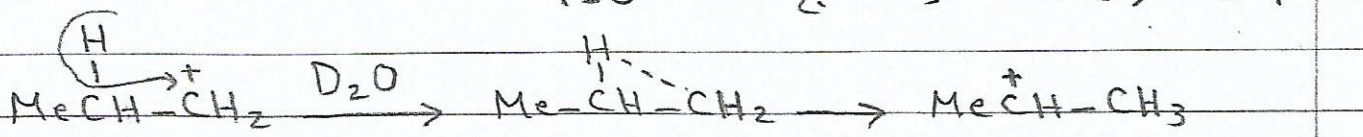
٣- التوزيع الفراغي للمجموعة المهاجرة إن كانت كرالية مثل phMeCH-.

أجريت تجارب عديدة والتي أثبتت إن المجموعة المهاجرة ليست أيون حر خلال إعادة الترتيب، ولإثبات ذلك تم أخذ اثنان من البيناكولات متماثلة في الشكل ولها نفس سرعة إعادة الترتيب ولها مجاميع مهاجرة مختلفة، ثم إعادة ترتيبها سوية في المحلول نفسه، لم يلاحظ حصول هجرة متقاطعة cross migration مطلقاً.

(١٦)

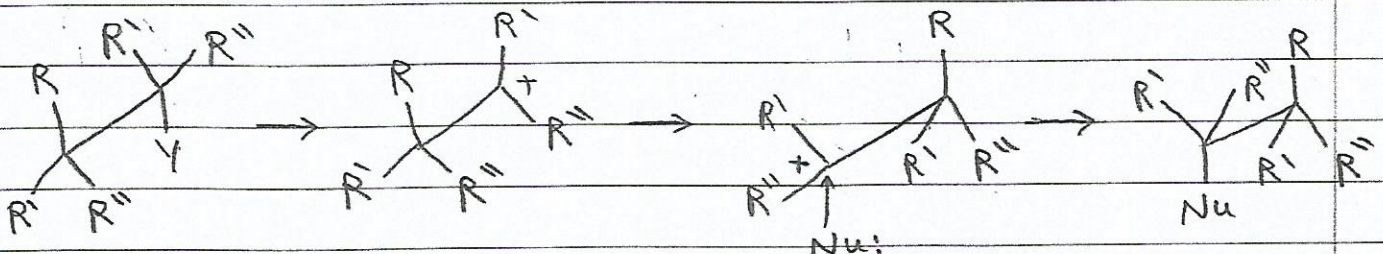


إذا اجريت إعادات الترتيب التي تشمل انتقال هيدريد في مذيب ديوتيري (مثل MeOD، D_2O ... الخ) فإن الديوتيرم لا يدخل الى الأحرة الجديدة C–H(D) في الناتج المعاد ترتيبه.

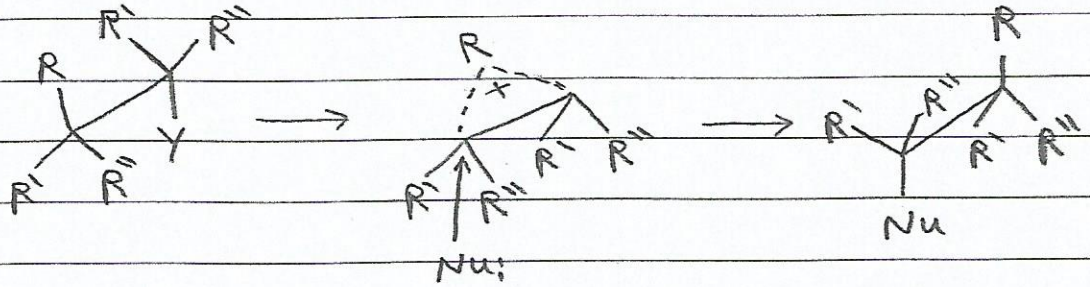


وعليه فإن اعادات الترتيب في كلتا الحالتين هي ضمنية الجزيئة intramolecular، أي أن المجموعة المهاجرة لا تصبح منفصلة عن بقية الجزيئة، لذلك لا نتوقع تغيير توزيعها الفراغي، بل تحافظ على التوزيع الفراغي لـ R أي ابقاء التوزيع الفراغي retention of configuration

أما بالنسبة للنقطتين الاخريين فإن الاثباتات تؤيد أفضلية الانقلاب في التوزيع الفراغي في كل من منشأ الهجرة ونهايته.

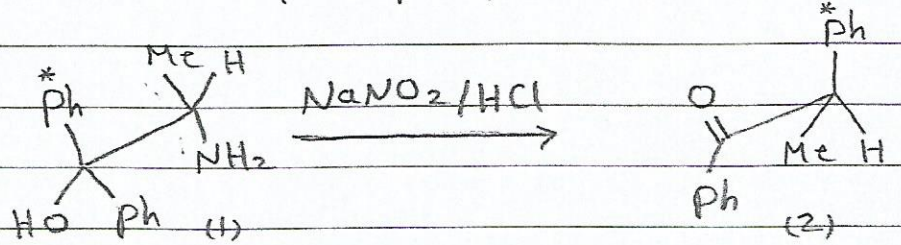


بالإمكان تفسير ذلك على أساس وسطي حري أو حالة انتقالية:-



امتداد جري كهذا يمكن أن يحصل عندما تكون المجموعة المهاجرة هي Ar إذ بمقدور أيون الكاربون الموجب الجري أن يستقر من خلال اللاموضعية التي تحتم نظام الاوربيتال π للحلقة الاروماتية.

نقطة كيموفراغية مهمة تتعلق بإعادة الترتيب هي ان المادة الاولية تتبنى ترتيباً فراغياً تكون فيه المجموعة التي ستلفظ (عند تكوين أيون الكاربون الموجب الاصلي) والمجموعة المغادرة ترانس بعضها لبعض (ضدية الاتجاه بالمستوى نفسه antiperiplanar).



ان *Ph فقط هي التي تهاجر مكونة الكيتون (2)، وهذا يعني بأن (1) تزال عنه مجموعة الامين في الترتيب الفراغي (1).