

* تفاعلات أيون الكربون الموجب :Reactions of Carbocation

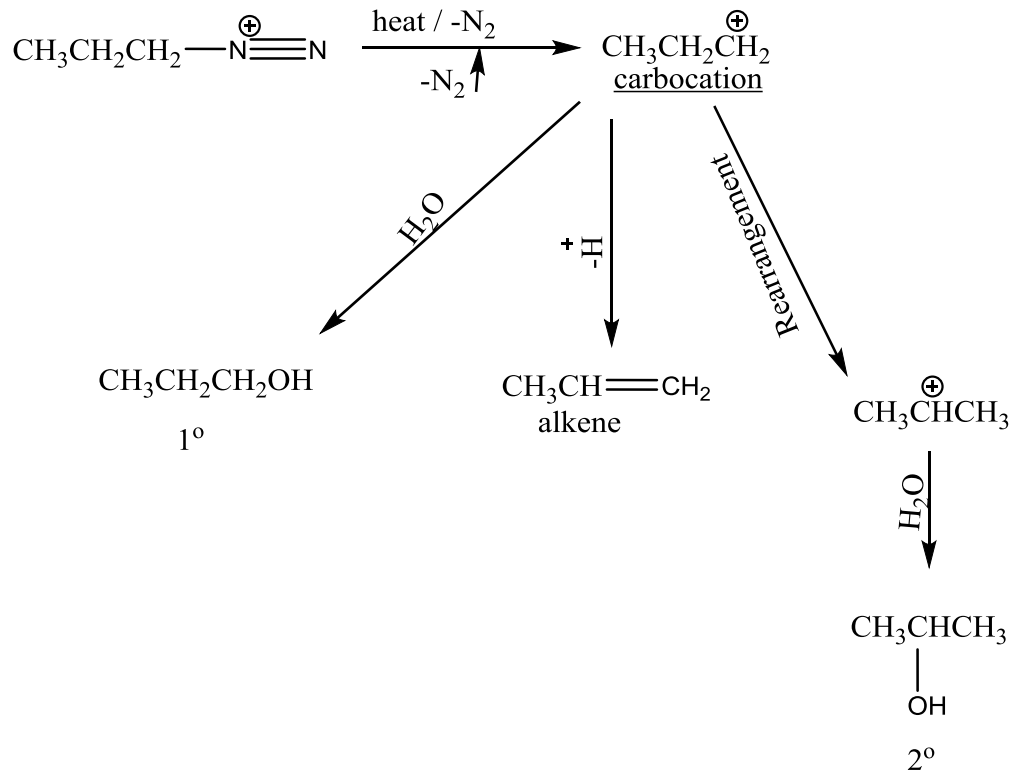
تمر أيونات الكربونيوم بأربعة أنواع من التفاعلات هي كالاتي:

(أ) الأتحاد مع نيوكلوفيل (يعطي ناتج مستقر) مثل تفاعل إضافة.

(ب) لفظ بروتون (يعطي ناتج مستقر) تفاعل حذف وأنتزاع.

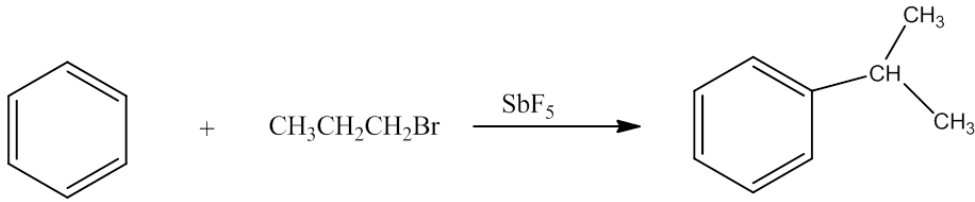
(ج) إضافة الى أصرة غير مشبعة (يعطي أيون كربون موجب جديد).

(د) إعادة ترتيب أيون الكربون الموجب (يعطي أيون كربون موجب جديد اكثر استقرار).

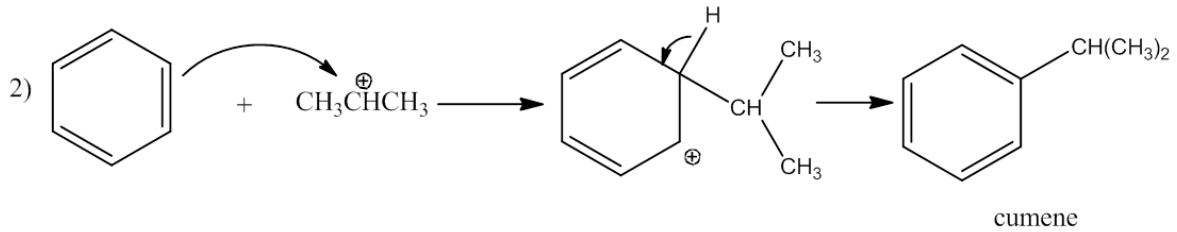


إعادة ترتيب أيون الكربونيوم Rearrangement of Carbocation

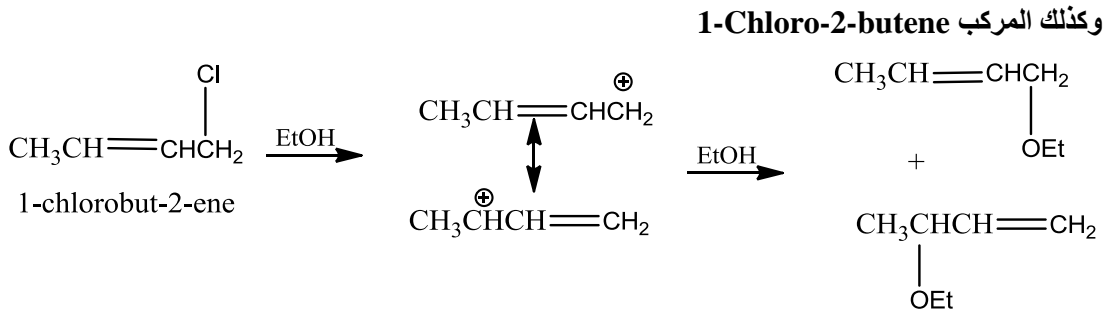
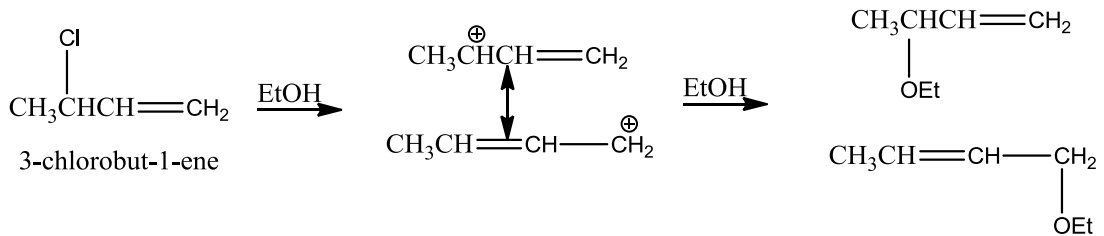
(أ) إعادة ترتيب دون تغيير في هيكل الكربون



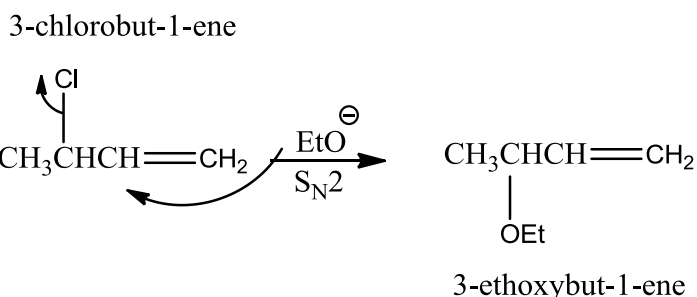
Mech



إن التحلل المذبذبي للمركب 3-chloro-1-butene في الأيثانول (EtOH) لا يتكون إيثر واحد بل مزيج من إيثرين وبالنسب نفسها تقريبا بسبب لاموضعية الأصرة المزدوجة في الأيون الأليلي اللاموضعي الموجب المستقر لذا يعطي إيثرين بنسب متشابهة وهذا يحدث أيضا للمركب 1-Chloro-2-butene



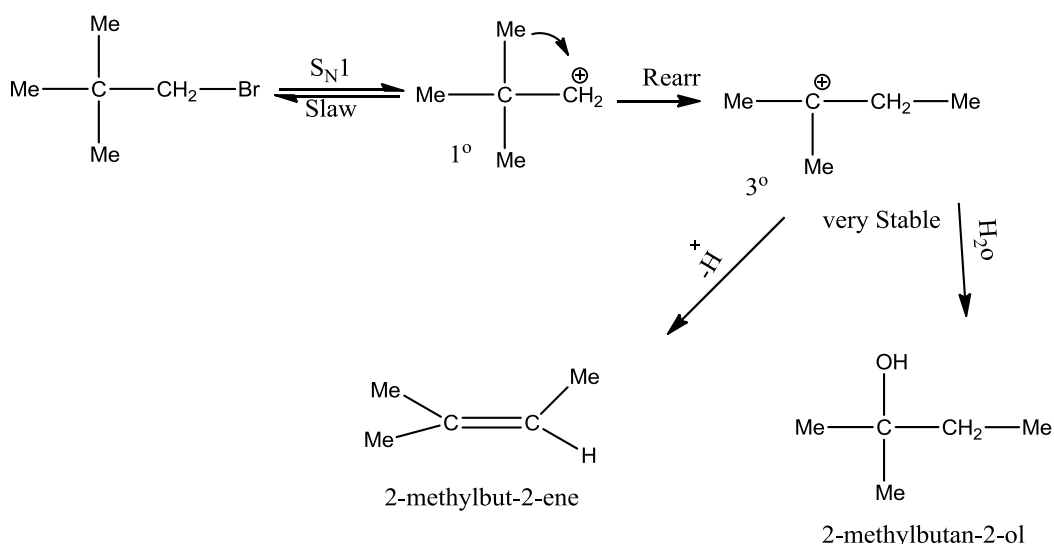
لكن عند استعمال أيون الأيثوكسيد EtO وبتركيز عالي كنيوكلو فيل قوي بدلا من الأيثانول EtOH سينتج من إيثر واحد



2 إعادة الترتيب مع تغيير في الهيكل الكربوني with change in carbon skeleton

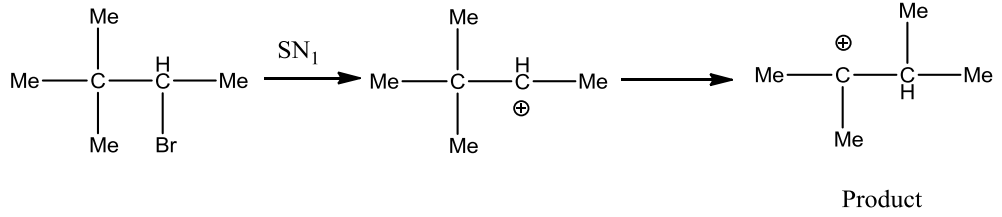
(a) – إعادة ترتيب النيوبنتيل Neopentyl Rerrangement

تتضمن إعادة الترتيب هذا أنتقال مجموعة R أو me أو التحلل المائي للمركب 1- (neopentyl) bromide
 bromo – 2,2-dimethylpropane يكون بطيء عبر مسار $\text{S}_{\text{N}}2$ والسبب هو الأعاقة الفراغية لذلك فإن هذا
 التفاعل سيكون عبر مسار $\text{S}_{\text{N}}1$ وهذا يزيد من سرعة التفاعل ولكن الكحول الناتج سيكون 2-methylbutan-2-ol وليس المركب
 (2,2-dimethylpropanolneopentyl alcohol) وهذا يدل على حصول إعادة الترتيب

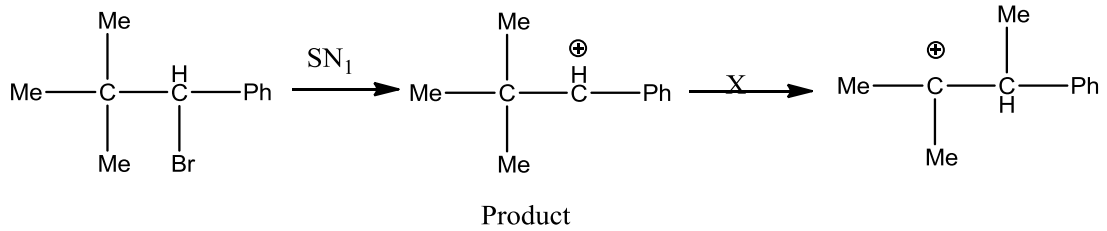


ان الأستقرارية العالية للكرب كتيون الثالثي 3° مقارنة مع الأولي 1° هي التي أعطت القوة المسيرة لكسر الأصرة
 me-c وهجرة مجموعة me migration مع المزدوج الألكتروني wanger meerusein
 rearrangement

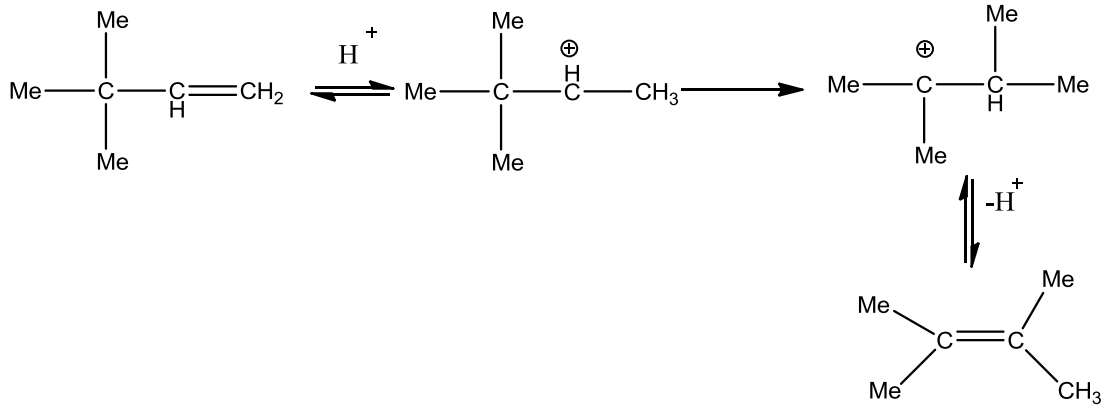
اما الدليل الثاني على حصول إعادة الترتيب هو تكوين الكين 2-methylbut-2-ene عن طريق فقدان H^+ وهذا
 لا يحصل مع الأولي 1° ومن الجدير بالذكر ان التحلل المائي عبر مسار $\text{S}_{\text{N}}1$ للمركب neopentyl-type
 bromide هو كمالي حيث يتحول $2^\circ \leftarrow 3^\circ$ نتيجة إعادة الترتيب



أما المركب المقابل والذي يحتوي على مجموعة فنيل Ph بدل المثل me فإن التحلل المائي عبر مسار SN_1 لا يتضمن إعادة الترتيب وهجرة المجموعة me بالرغم من كون الكارب كتيون المتكون هو 2° أن السبب في عدم الترتيب إلى 3° هو الأستقرارية العالية التي وفرتها أوربيتالات π من خلال المشاركة في عدم نموقع الشحنة الموجبة



(b) - إعادة ترتيب الهيدروكربونات **Rearrangement of hydrocarbons**
 أناعادة ترتينو W.M.R أو Neopentyl rear. ممكناتحصل عند التكسير الحراري للهيدروكربونات
Cracking of petroleum hydrocarbons المحفز بحوامض
 إعادة الترتيب للألكين تحصل بسرعة بوجود الحامض

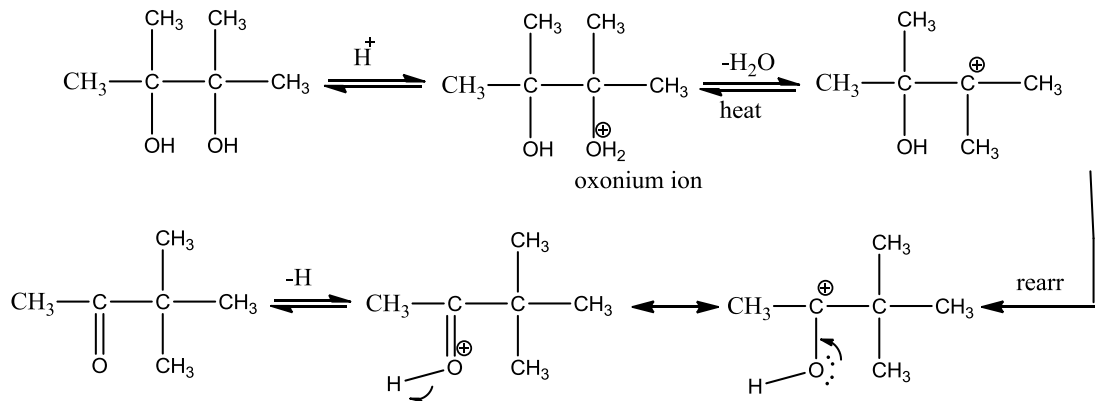


هذا النوع من الترتيب الذي يتضمن تغيير هيكل الكاربون وذلك بكسر الأصرة $\text{C}-\text{CH}_3$ اللازمة لهجرة مجموعة المثل مع الألكترونات ليتكون أيون كاربون موجب أكثر استقرار تعرف بأعدادات ترتيب واكنر- ميروين - Wagner
meerwin rearrangement حيث يتكون الكحول الثالثي 2-methyl-2-butanol والألكين 2-methyl-2-butene

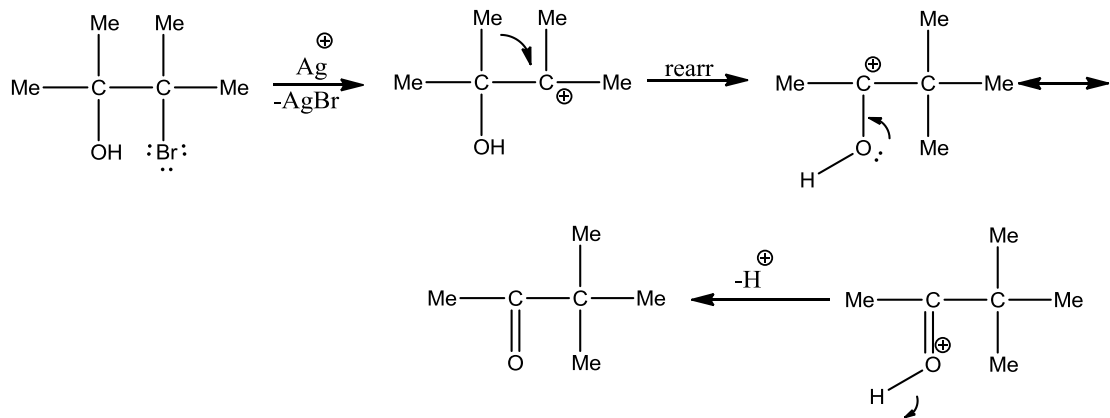
إعادة ترتيب بيناكول / بيناكولون **Pinacol / Pinacolon rearrangement**

وهو إعادة ترتيب دايلولات ويتضمن هجرة R الى ذرة كاربون الايون الموجب وهو تفاعل 1,2diols (مثل)

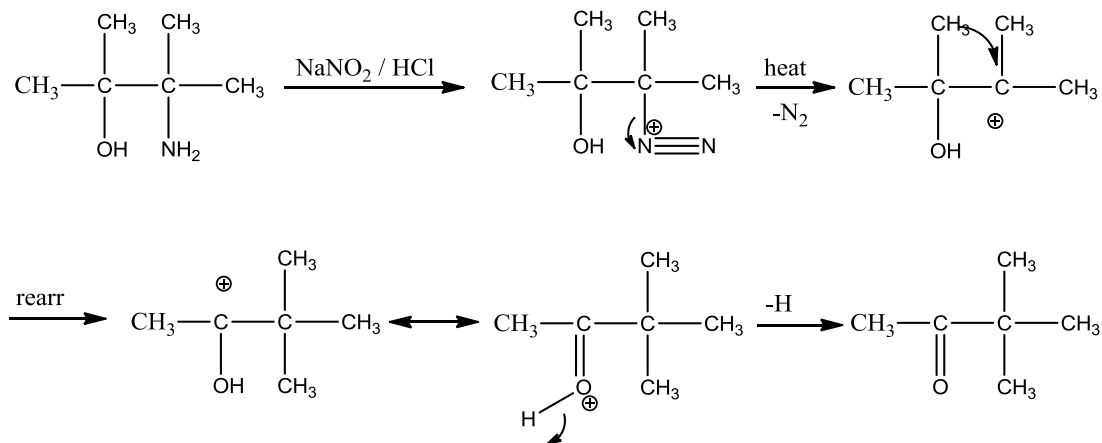
(pinacol) المسرع بالحامض ليتكون كيتونات (pinacolone)



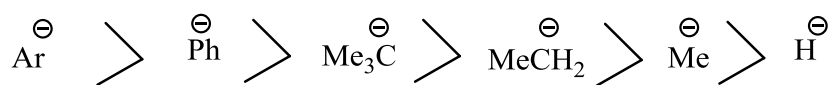
يمكن حصول تفاعل pinacol / pinacolone من مركبات أخرى كثيرة قادرة على تكوين أيون الكاربون الموجب وليس فقط في مركبات 1,2-diols وكمثال على ذلك المركب 1,2-bromohydrine عند معاملته مع Ag^+



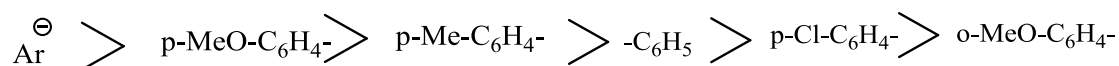
وكذلك المركب 1,2-aminoalcohol تكون بيناكولون عند معاملته مع $NaNO_2 / HCl$



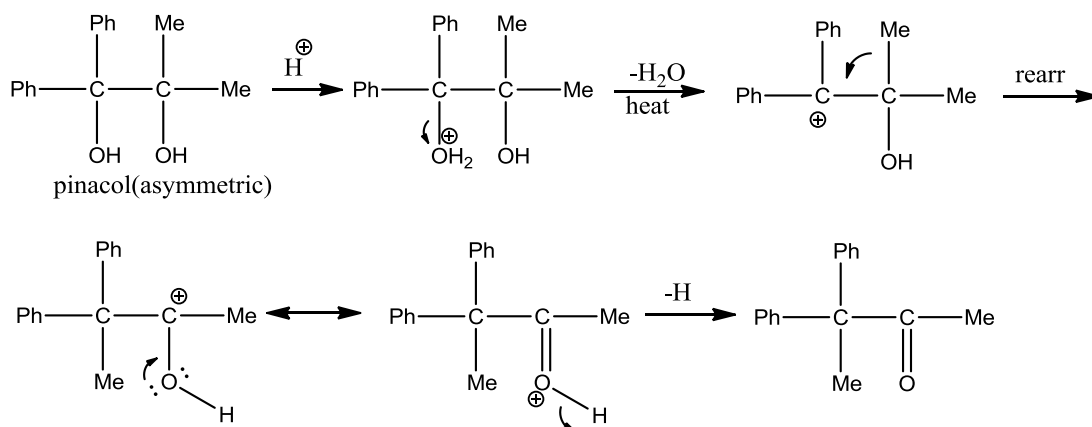
في إعادة الترتيب من نوع pinacol / pinacolone وجد أن نسبة سهولة هجرة المجاميع تتبع الترتيب



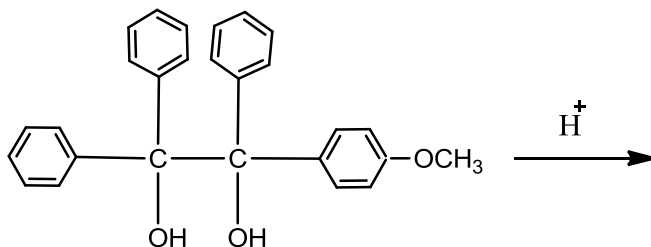
وكذلك

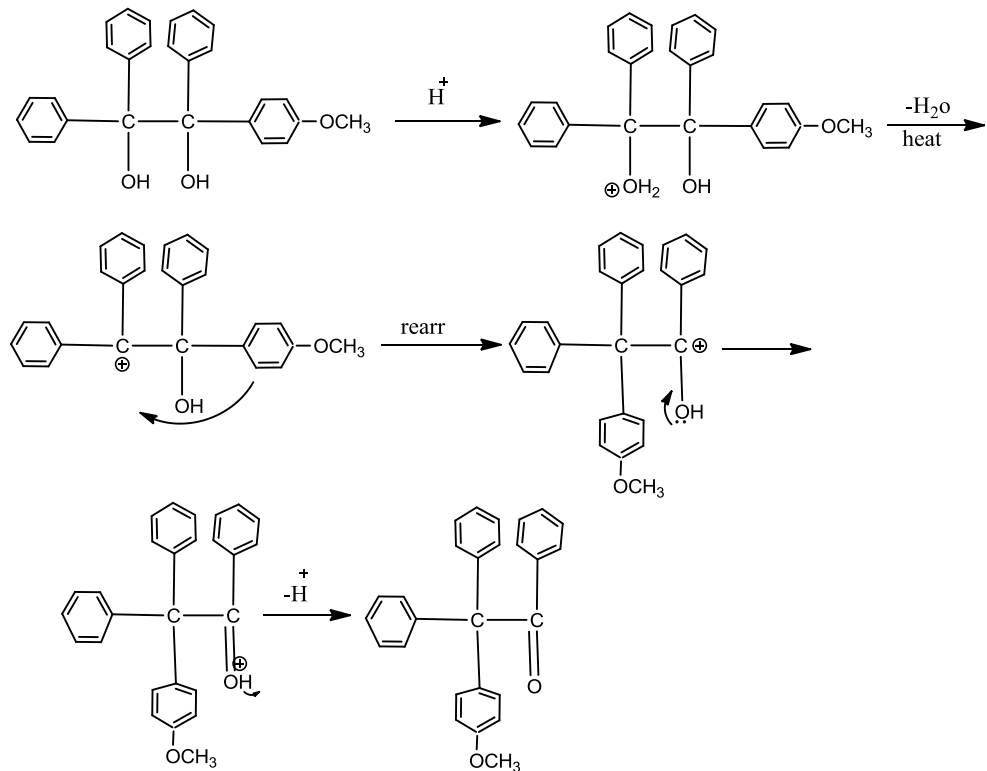


عند إستعمال دايولات-1,2 غير متناظرة فأى المجموعات ستغادر ستحصل برتنة على مجموعة OH وتتحول الى مجموعة مغادرة سهلة (ماء) التي تؤدي الى تكوين carbocation ثم تهاجر R[⊖] من C₁ الى C₂ لتكوين carbocation أكثر إستقرار عبر اللاموضعية العالية

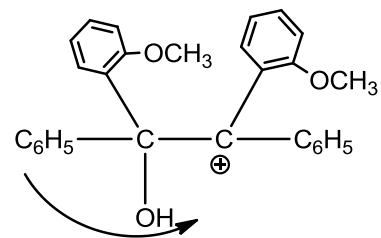


وعند إجراء تفاعل pinacol / pinacolon للتفاعل التالي فإن المجموعة المهاجرة هي $\text{p-OC}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ وليس $\text{-C}_6\text{H}_5$

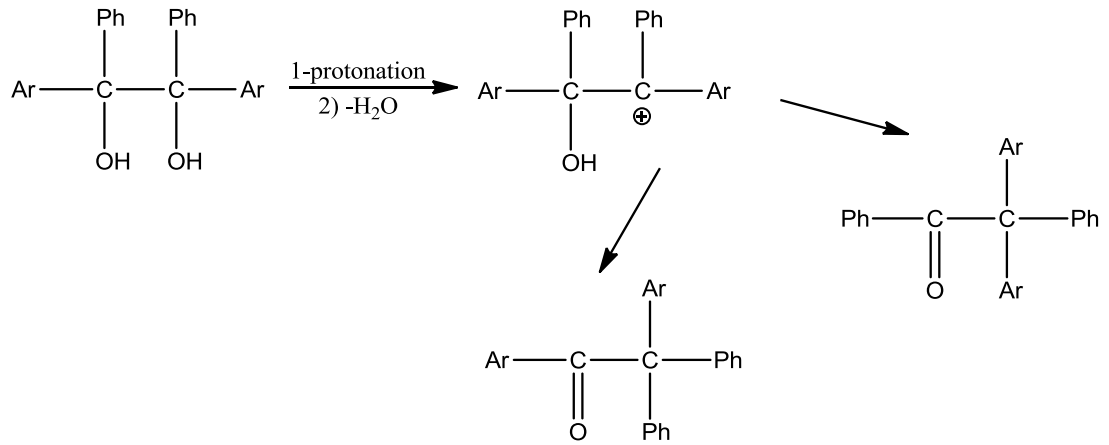




ان مجموعة $\text{o-Me-C}_6\text{H}_4$ الواهبة للألكترونات تهجر ببطئ وإذا ماقورنت بمجموعة الفينيل C_6H_5 فستكون ابطأ منها بحدود 1000 مرة بسبب نقصان قدرة الوهب الألكتروني في المجموعة المهاجرة مع مزدوجها الألكتروني الى أيون الكربون الموجب لأزدحام الحالة الأنتقالية المحتملة والأعاقة الفراغية



ان مجموعة $\text{p-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ أسرع هجرة من $\text{m-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ والسبب هو نفسه لذا يكون تسلسل الهجرة كمايلي $\text{p-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 > \text{m-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 > \text{o-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ والآن لنلاحظ كيف يمكن إعادة الترتب الآتي



الذي يقرر اي من الحالتين تحصل هو أي من المجاميع Ph أو Ar واهب الالكترونات هو الذي يهاجر