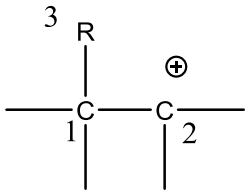
الكيمياء الفراغية لأعادة الترتب Stereo chemistry of rearrangement

هناك ثلاث نقاط أساسية في الكيمياء الفراغية لأعادة ترتب الكاربكتيون

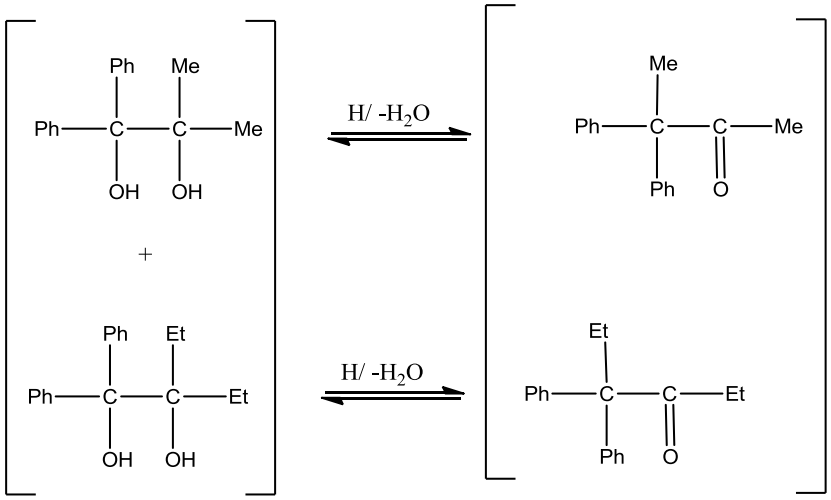
1- التوزيع الفراغي على ذرة الكاربون التي تحصل منها الهجرة migration origin

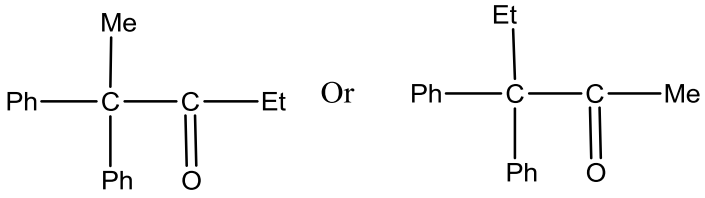
2- التوزيع الفراغي على ذرة الكاربون التي يحصل عليها الهجرةmigration terminus

3– التوزيع الفراغي للمجموعة المهاجرة migration group

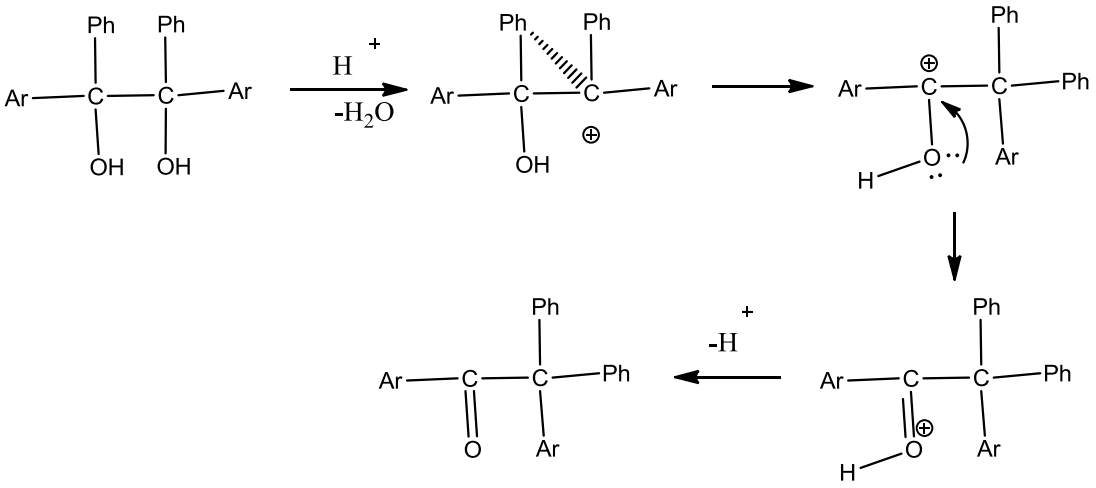


أثبتت التجارب بأن المجموعة المهاجرة لاتصبح حرة طليقة خلال أعادة الترتب ويمكن أثبات ذلك من خلال تفاعلات التقاطع Crossover Experiment

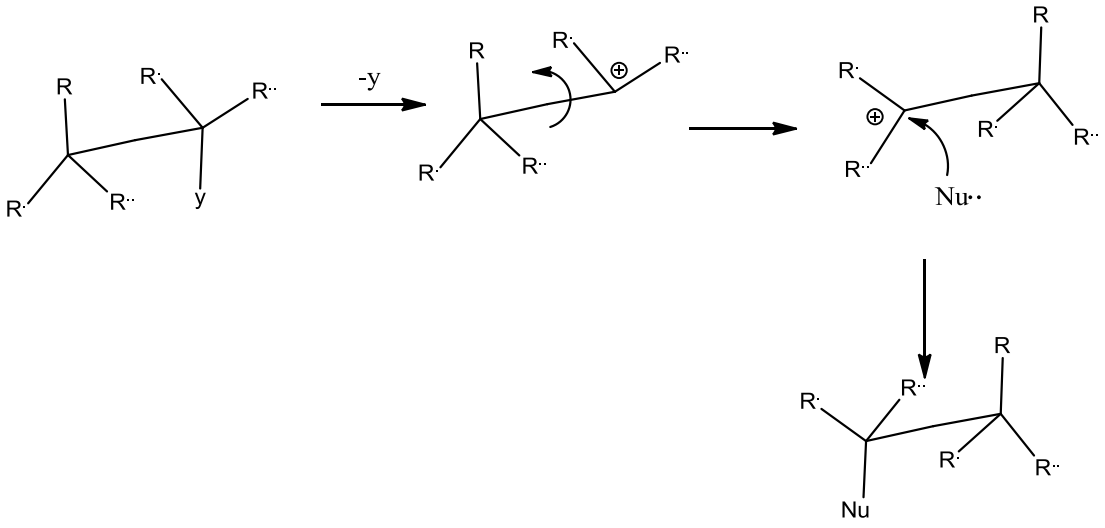




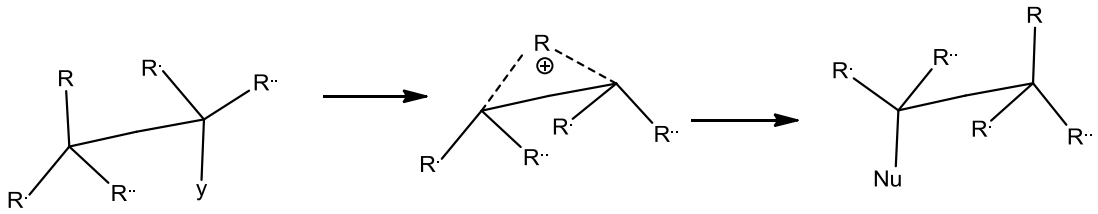
ولانحصل مطلقا على الأستنتاج، ان أعادة الترتب في كلتا الحالتين هي ضمنية الجزيئة (intermolecular) أي أن المجموعة المهاجرة لاتنفصل عن بقية الجزيئة لتصبح آيونا حرا بل تكون مايشيه الجسر بينها و $C^{\oplus}$ لذلك لا نتوقع تغيير توزيعها الفراغي بل تحافظ على التوزيع الفراغي لمجموعة R



ولتفسير ان اعادة الترتب ضمنية الجزيئة للتفاعل :

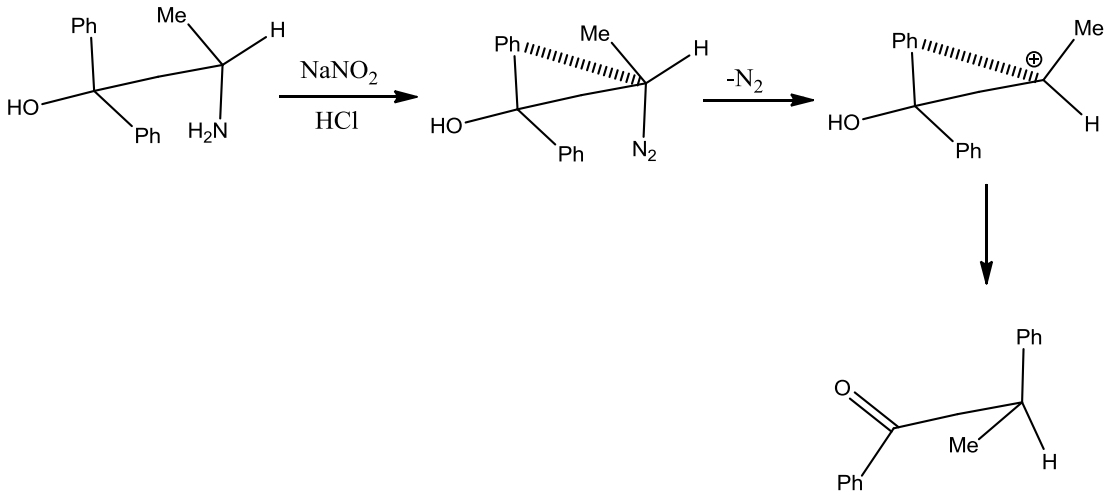


بسبب تكون وسطي جسري أنتقالي



وسطي جسري مع تدوير الآصرة $C_1 - C_2$ وتكون المجموعة المغادرة دائما **trans** نسبة للمجموعة المهاجرة

والمثال التالي يوضح ذلك



أعادة الترتب هي ترتيب فراغي تكون فيه المجموعة التي ستلفظ N_2 لتكوين آيون C^+ والمجموعة المغادرة (Ph) بعضها لبعض ضدية الأتجاه بالمستوى نفسه Anti periplanar في هذا المثال مجموعة Ph الضدية trans فقط هي التي تهاجر مكونة الكيتون اي التفاعل له أنتقائية فراغية stereoselective

س :- أثبت بتجربة ان اعادة الترتب هي ضمنية الجزيئة intramolecular وان المجموعة المهاجرة لاتنفصل من بقية الجزيئة وتصبح آيونا حرا

ج :- اجريت اعادات الترتب التي تشمل انتقال هدريد في مذيب ديوتيري مثل ($MeOD,D_2O$) لوحظ ان الديوتيرم لا يدخل الى الآصرة الجديدة C-H (D) في الناتج المعاد ترتبه

اذا اعادة الترتب هي ضمنية الجزيئة intramolecular اي ان المجموعة المهاجرة لا تصبح منفصلة عن بقية الجزيئة ولا تصبح آيونا حرا في المحلول