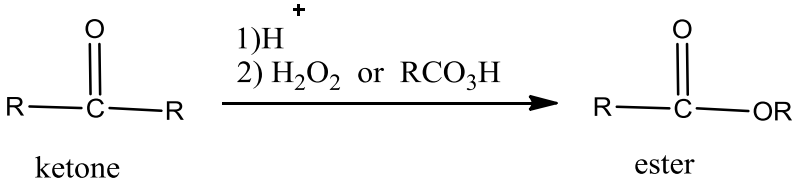
هجرة الى أوكسجين ناقصة للألكترونات Migration to electron – deficient oxygen

هو اعادة ترتب تهاجر فيها مجموعة الألكيل R مع الآصرة من ذرة كاربون الى ذرة اوكسجين O ناقصة للألكترونات

1-اكسدة باير – فلكر للكيتونات:- هو اكسدة الكيتونات مع بيروكسيد الهيدروجين HOOH او مع حامض بيروكسي (RCOOOH (peroxy acid وتحويلها الى استرات



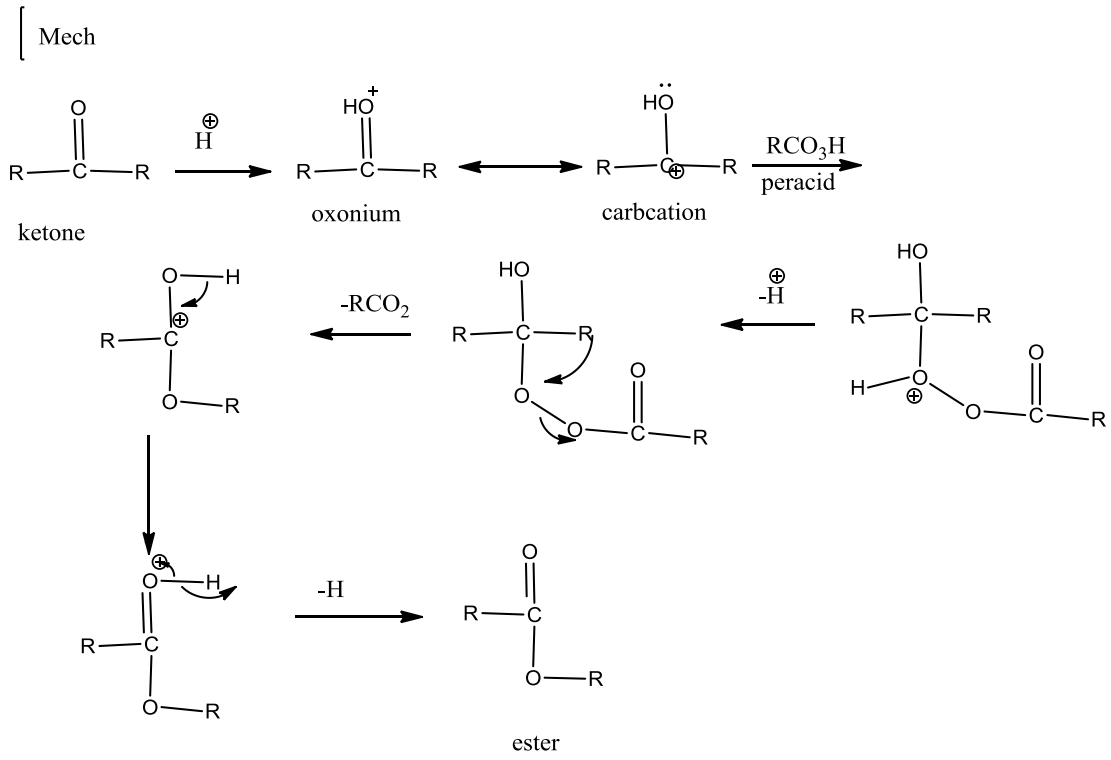
تتضمن الميكانيكية مايلي :-

1- برتنة اوكسجين الكيتون لتقوية الألكتروفييل

2- اضافة البير حامض (peracid) نيوكلوفيل

3- فقدان المجموعة المغادرة السهلة RCO_2^-

4- هجرة R مع الآصرة من C الى O ناقصة للألكترون توافقية للحصول على الأستر



س:- ماشروط التفاعل

ج :- 1- ان فقدان المجموعة المغادرة الجيدة RCO_2 وهجرة R مع الآصرة توافقية تحدثان في آن واحد

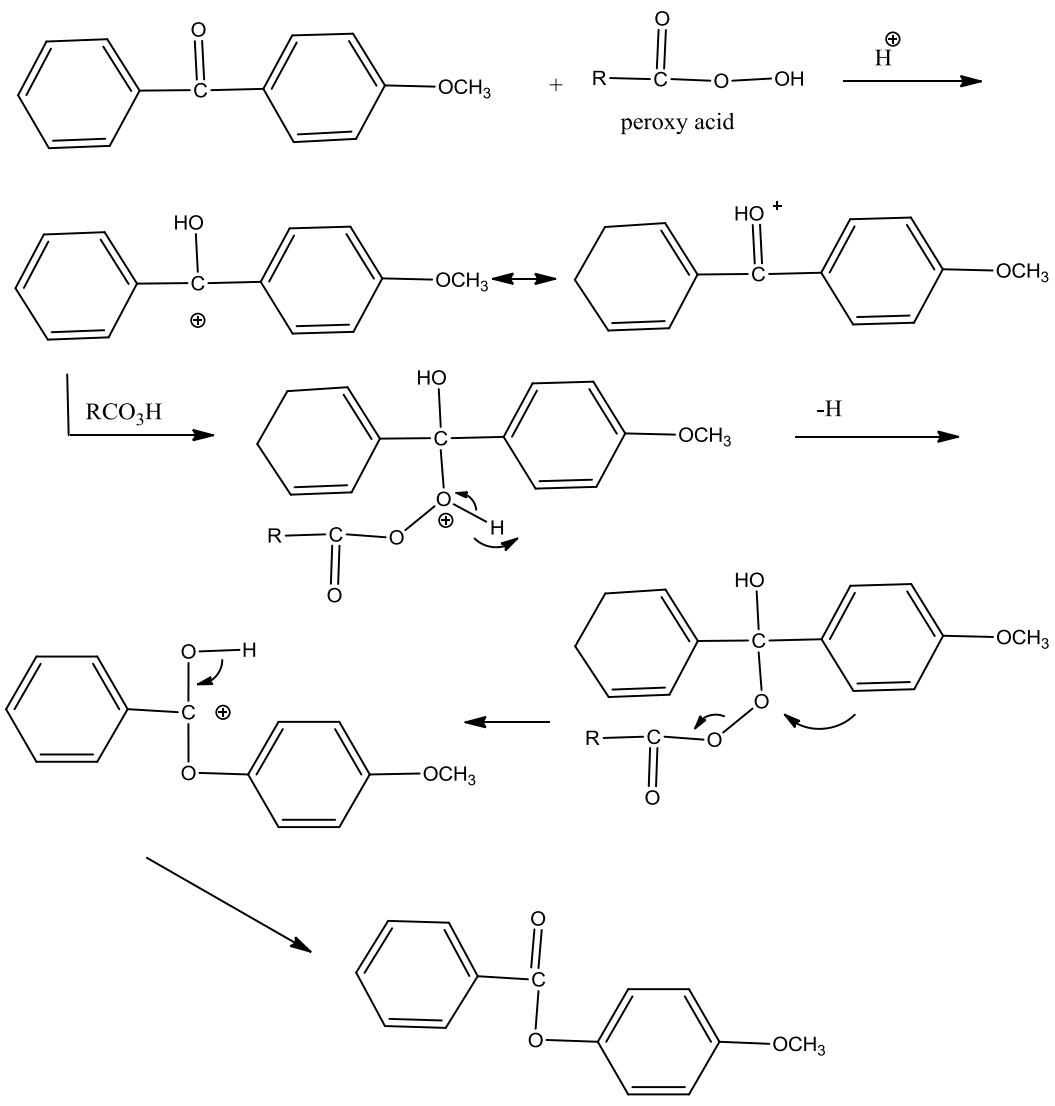
2- تزداد سرعة التفاعل كلما زادت المعوضات الساحبة للألكترونات في المجموعة المغادرة وكلما زادت المعوضات الواهبة للألكترونات في المجموعة المهاجرة

3- ان خطوة التحول التوافقي هي المحددة لسرعة التفاعل

4- اذا كانت R المهاجرة كيرالية فانها تهاجر دون تغير توجهها الفراغي

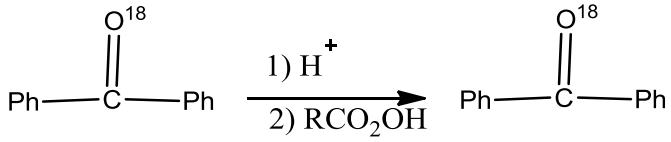
5- اذا تم اكسدة كيتون غير متناظر $RCOR^-$ فالمجموعة الأكثر نيوكلوفيلية (الأكثر قدرة على استقرار الآيون الموجب) هي التي تهاجر

مثال/



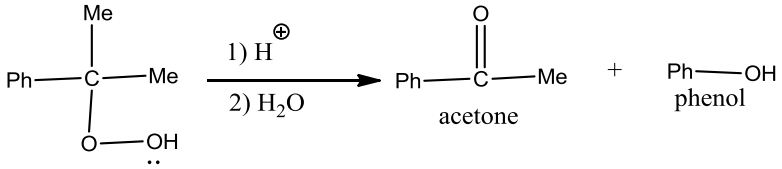
س :- كيف تثبت أن ميكانيكية التفاعل توافقية ؟

ج :- تم أجراء تجربة يؤكسد فيها كيتون به نظير الأوكسجين (O^{18} Ph-CO^{18}OPh) بالحامض البيراسد(Peracid) فأعطت الأستر Ph-CO^{18}OPh فقط اي ليس هناك تبعثر في الأوكسجين المؤشر في أستر الناتج مما يثبت أن فقدان المجموعة R^--$CO2^-$ وهجرة Ph هي توافقية

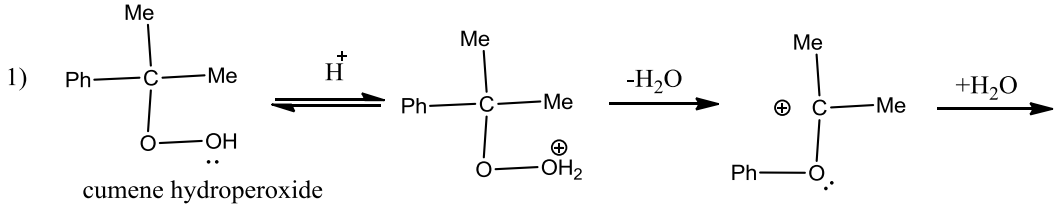


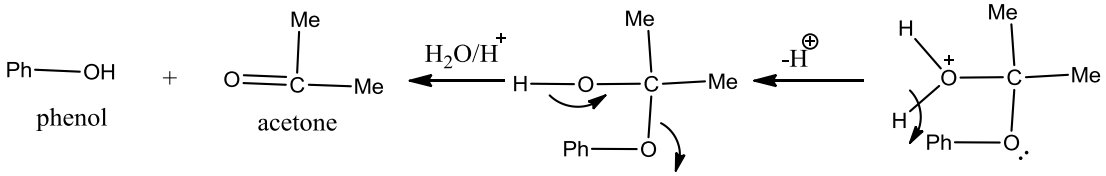
2- أعادة ترتب الهيروبيركسيد Rearrangement of hydroperoxides

هو تفاعل تفكك الهيدروبيروكسيد (Hydroperoxides) RO-OH المسرع بالحامض كمحفز شرط التفاعل / ان تكون R ذرة كاربون ثانوية او ثالثية وتحمل مجاميع الكيل او أريل



Mech





تتضمن ميكانيكية التفاعل :-

1- برتنة Hydroperoxide للحصول على مجموعة مغادرة جيدة (OH_2)

2- هجرة Ph مع الآصرة الى ذرة الأوكسجين الناقصة للألكترونات والميكانيكية توافقية جسرية bridge concerted mechanuism

3- أضافة الماء الى carbocation يؤدي الى تكوين الهيميكيتال الذي يعاني تحلل مائي سريع مكونا اسيتون + فينول

4- يستعمل هذا التفاعل لتحضير الأسيتون والفينول في مجال الصناعة

5- مجموعة R المهاجرة هي الأكثر نيوكلوفيلية $Ph^- > Me^-$

6- تزداد سرعة التفاعل إذا المجموعة المغادرة الجيدة تحوي معوضات واهبة للألكترونات

7- أفضلية هجرة الفنيل Ph بسبب هجرتها عبر حالة أنتقالية جسرية (bridged)