

# الباب الثاني

## التربيات وتأثير المجموعة المجاورة



## الباب الثاني

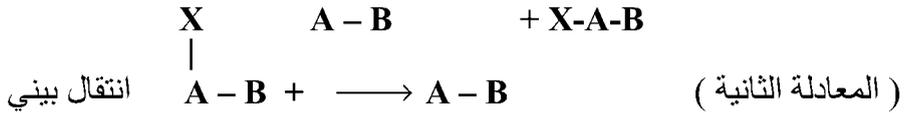
### الترتيبات وتأثير المجموعة المجاورة

#### مقدمة :

تتضمن تفاعلات الترتيب انتقال أحد المجاميع من إحدى الذرات إلى الأخرى ويكون هذا الانتقال على نوعين : النوع الأول وهو انتقال ضمن نفس الجزيئة ويسمى الترتيب الضمني ( **Intramolecular** ) والذي غالباً ما يكون بين ذرتين متجاورتين ويسمى أيضاً " الإزاحة " 1 ، 2 كما يلي :



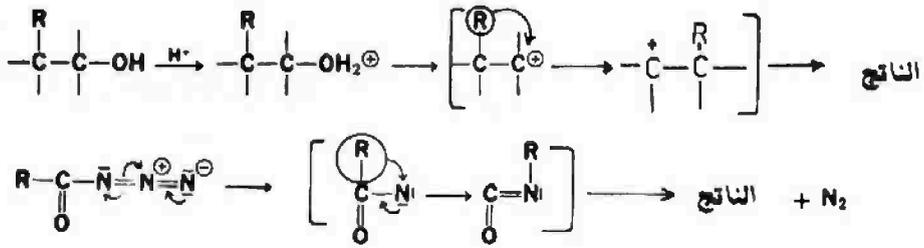
والنوع الثاني وهو الانتقال بين جزيئتين ويسمى بالترتيب البيني ( **Intramolecular** ) .



وقد تنتقل المجموعة المهاجرة (X) أما بزوجها الالكتروني ويسمى هذا بالترتيب الأنيونوتروبك ( **Anionotropic** ) . وبدون زوجها الالكتروني ويسمى بالترتيب الكاتيونوتروبك ( **Cationotropic** ) أو بإحدى الكترولوناتها ويسمى بترتيب الجذور الحرة ( **Free radical** ) .

## ترتب الأيونوتروبك :

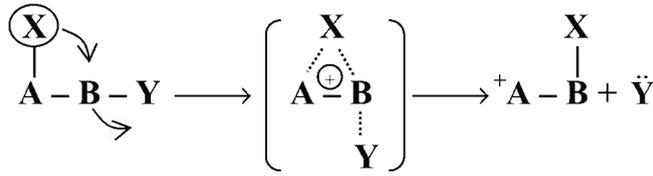
يمكن توضيح هذا النوع من الترتبات من خلال ثلاثة خطوات تشمل الخطوة الأولى تكوين الكاتيون الكربوني في حالة الكربون أو أيون النايترين في حالة النيتروجين بينما تشمل الخطوة الثانية الترتب الذي تعانيه الجزيئة أما الخطوة الثالثة فتتضمن إعادة هيئة الجزيئة بشكلها المتعادل :



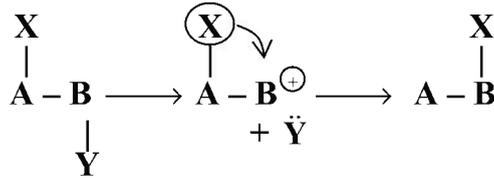
ونجد أن أيون الكاتيون الكربوني المتكون يكون أكثر شيوعاً وأنه غالباً ما يعاني من الترتب من خلال انتقال إحدى المجاميع العضوية ( R : الخطوة الثانية في المعادلة السابقة ) أو ذرة الهيدروجين ( H ) بزوجها الإلكتروني إلى ذرة الكربون المجاورة والفقيرة بالالكترونات .

ولما كانت المجموعة المهاجرة هي مجموعة نيكلوفيلية ( OH مثلاً ) لذلك فإنها تخضع إلى تحديدات تفاعل التعويض النيكلوفيلي الضمني والتي تشمل على نوعين من التفاعلات : تفاعلات S<sub>N</sub><sup>1</sup> وتفاعلات S<sub>N</sub><sup>2</sup> .

ففي تفاعلات الترتب المشابه إلى S<sub>N</sub><sup>2</sup> تساعد المجموعة المهاجرة ( X ) في المعادلة التالية على دفع المجموعة التاركة ( Y ) من خلال تفاعل ذي خطوة واحدة وبصورة مشابهة إلى تفاعلات S<sub>N</sub><sup>2</sup> . بينما في تفاعلات الترتب المشابه إلى S<sub>N</sub><sup>1</sup> تنظر المجموعة المهاجرة مغادرة المجموعة التاركة لكي تنتقل ( المعادلة التالية ) .

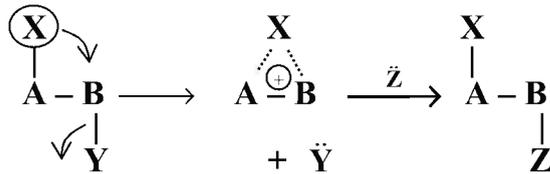


هجرة مشابهة إلى  $S_N^2$



هجرة مشابهة إلى  $S_N^1$

كما وأن هناك حالات أخرى تحمل المجموعة المهاجرة زوجها الالكتروني إلى ذرة الكربون القريبة منها ( أي أنها تعمل كمجموعة نيكلوفيلية : X في المعادلة التالية ) والحاوية على مجموعة تاركة ( Y ) مكونة وسطاً جسرياً . والذي يكون كاتيوناً عادة .



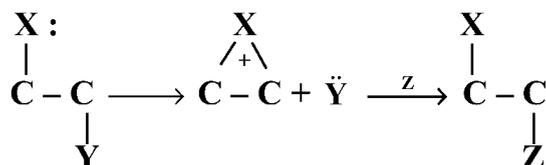
ويمكن أن يتفاعل مع مجموعة نيكلوفيلية أخرى ( Z مثلاً : المعادلة السابقة لتكوين الناتج النهائي من خلال رجوع المجموعة ( X ) مع زوجها الالكتروني إلى موقعها الأول ويسمى هذا النوع من المجاميع المؤثرة في طبيعة التفاعل بتأثير المجموعة المجاورة .

ويلاحظ في هذا النوع من التفاعلات بأن سرعة التفاعل تكون أكثر بكثير من السرعة المتوقعة إضافة إلى وجود إعادة في ترتيبها عند مراكزها

غير المتناظرة ( الكيرالية ) . بينما لا يلاحظ وجود انقلاب ( Inversion )  
( كما في حالة  $S_N^2$  ) .

لذلك يوجد في هذا النوع من التفاعلات عادة مجموعة حاوية على زوج الكهروني طليق في الموقع بيتا من المجموعة التاركة . وتسمى الميكانيكية التي يشارك فيها إلى هذا النوع من المجاميع ميكانيكية المجموعة المجاورة .

وعند مراجعة الذرات أو المجاميع الموجودة في بعض المركبات العضوية التي تمتلك هذه الصفة نجد أن هناك عدداً لا بأس به من هذه الذرات أو المجاميع الحاوية أما على زوج الكهروني طليق كما في حالة  $\ddot{O}$ ,  $\ddot{S}$ ,  $\ddot{N}$  والبروم ( Br ) أو حاوية على الكهرونات  $\pi$  مثل الأوليفينات والمركبات الأروماتية التي لها القابلية على الانتقال كما يلي :

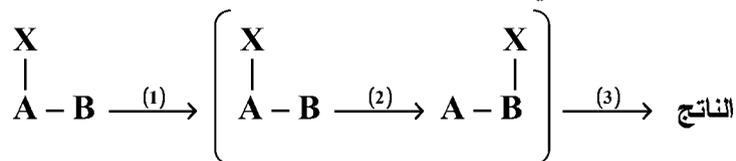


X = RS , R<sub>2</sub>N , O , Br , C=C

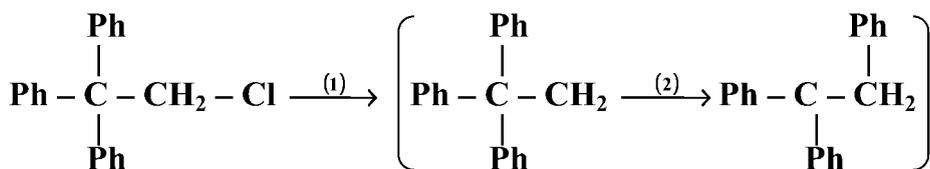
### ترتب الكاتيونوتروبك :

إن الترتب الذي تهاجر فيه المجاميع بدون الكهرونات يسمى بترتب الكاتيونوتروبك . وهذا النوع من الترتبات يكون نادراً عند مقارنته بالترتبات الأخرى ولكنه من حيث المبدأ يكون مشابهاً له في عدد وطبيعة الخطوات المشمولة فيه .

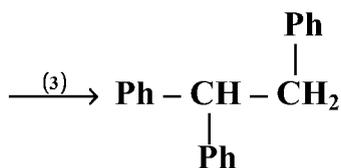
ففي الخطوة الأولى يتكون الأنيون الكربوني الذي يعاني من الترتب في الخطوة الثانية وذلك بواسطة انتقال المجموعة المهاجرة بدون الكترولوناتها (X) كما يلي :



فمثلاً عند معاملة 2 ، 2 ، 2 ، - ثلاثي فينيل كلورو إيثان مع الصوديوم يتكون 1 ، 1 ، 2 - ثلاثي فينيل إيثان من خلال أنيون كربوني وسطي يعاني من ظاهرة الترتب بواسطة هجرة مجموعة الفينيل بدن زوجها الالكتروني ( ترتب كاتيونوتروبك ) . كما في المعادلة التالية :



2 ، 2 ، 2 - ثلاثي فينيل كلورو إيثان



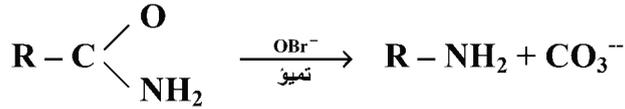
1 ، 1 ، 2 - ثلاثي فينيل إيثان

### ترتب الجذور الحرة :

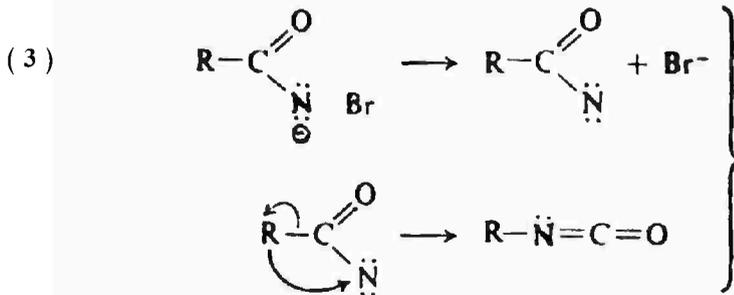
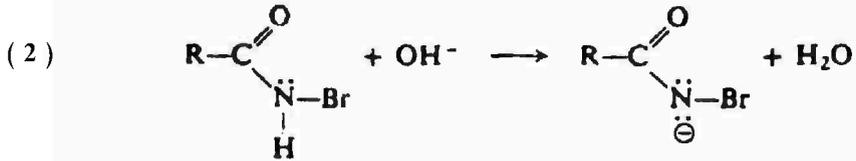
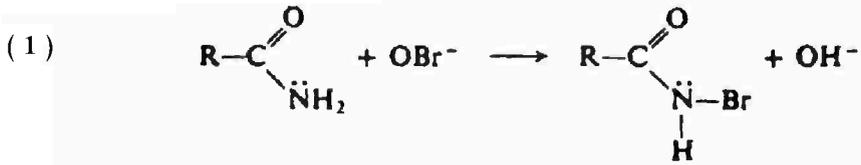
إن ترتب الجذور الحرة أقل شيوياً عند مقارنتها مع ترتب الأنيونوتروبك المشار إليه أنفاً ولكنه يتشابه مع بقية الترتبات من حيث عدد الخطوات . أي أنه يشتمل على ثلاث خطوات أساسية .



بروميت الصوديوم ( NaOBr ) أو هيدروكسيد الصوديوم والبروم لتكوين الأمينات الأحادية الحاوية على ذرة كربون واحدة أقل من الأميدات المستعملة كما في المعادلة التالية :



إن الناتج الفعلي للتفاعل هو الأيسوسيانات الذي نادراً ما يفصل من التفاعل وذلك بسبب تحلله في ظروف التفاعل لتكوين الأمين . كما ويمكن أن تكون مجموعة ( R ) في الأמיד المستعمل مجموعة أريل أيضاً ( Ar ) . ويعتقد بأن التفاعل يحدث من خلال الميكانيكية التالية :



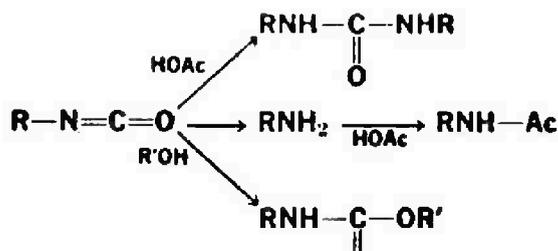
وتتضمن ميكانيكية هذا التفاعل في خطواته الأولى تكوين N-هالوأميد من خلال تفاعل الأمين مع هاليد الصوديوم . أن المركب الناتج (N-هالوأميد) يحتوي على هيدروجين حامضية بسبب وجود مجموعتين ساحبتين للإلكترونات متصلتين بذرة النيتروجين .

ووجد أن المجموعتين هما مجموعتا الكربونيل والهالوجين لذلك يفقد هيدروجينة الحامضية بواسطة أيون الهيدروكسيد لتكوين أيون N-هالوأميد ( الخطوة الثانية ) . أما الخطوة الثالثة التي يحدث فيها الترتب فتتضمن انتقال مجموعة الألكيل إلى النيتروجين مما يساعد على دفع أيون الهاليد في نفس الوقت مع تكوين الأيسوسيانات .

أن هذا الترتب يشابه تفاعل  $S_N^2$  من حيث التوزيع الفراغي ( أي الاحتفاظ بالتوزيع الفراغي لمجموعة الألكيل ) . دلت الدراسات على أن ترتب هوفمان للأميدات النشيطة ضوئياً . والتي تتصل فيها ذرة الكربون الكيرالية مباشرة مع مجموعة الكربونيل . يحدث مع الاحتفاظ بالترتيب .

وهكذا فإن مجموعة R تهاجر إلى النيتروجين حاملة معها إلكتروناتها ولكن دون حدوث انقلاب في الترتيب . أما الخطوة الرابعة فتتضمن تميؤ الأيسوسيانات لتكوين الأمينات وأيون الكربونات .

وهناك نواتج أخرى جانبية يمكن أن تتكون خلال التفاعل إضافة إلى الأمين مثل اليوريا المعوضة بمجموعة الألكيل أو الأسيل نتيجة إضافة الأمين أو الأميد للأيسوسيانات على التوالي .



ولو قارنا ترتب هوفمان مع ترتيبات الكاتيون الكربوني لوجدنا أنه في ترتيبات الكاتيون الكربوني تهاجر المجموعة بزوجها الإلكتروني إلى ذرة الكربون الفقيرة بالإلكترونات بينما في ترتب هوفمان تهاجر المجموعة بزوجها الإلكتروني إلى ذرة النيتروجين الفقيرة بالإلكترونات وذلك لوجود مجموعة الهالوجين والكربونيل السابحتين للإلكترونات .

ولقد توسعت الدراسات الخاصة بترتب هوفمان لتقف على حقيقة وطبيعة المركبات الوسطية المقترحة في الميكانيكية المشار إليها سابقاً . ولقد تم إثبات هذه الميكانيكية من خلال فصل بعض هذه المركبات الوسطية مثل الأيسوسيانات .

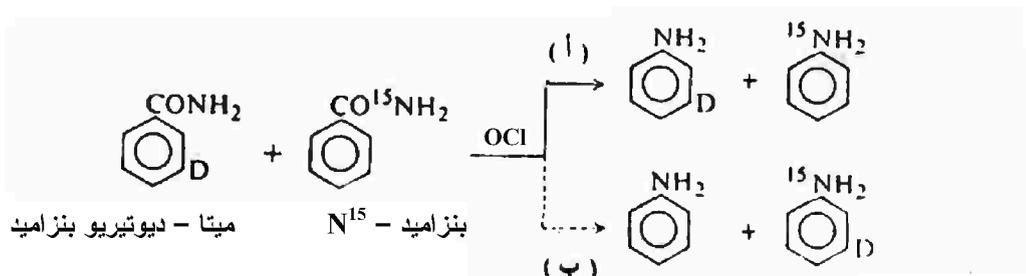
### **ترتب هوفمان ضمنى أم بينى :**

يمكن الإجابة عن هذا السؤال بصيغة لغوية أخرى وهي هل أن المجموعة المهاجرة تنتقل من ذرة إلى أخرى ضمن نفس الجزيئة أم تنتقل من جزيئة إلى أخرى . بأن الميكانيكية المشار إليها سابقاً تضمنت الخطوة الثالثة فيها على الانتقال الضمني لمجموعة الألكيل أو الأريل من ذرة الكربون إلى النيتروجين .

وعند دراسة هذه الميكانيكية باستعمال نظير النيتروجين ( $^{15}\text{N}$ ) حيث بدأ بمفاعلة مزيجاً من ميتا - ديوتيريو بنزاميد وبنزاميد -  $^{15}\text{N}$  ( أي أن نيتروجين مجموعة الأמיד حاوية على  $^{15}\text{N}$  بدلاً من  $^{14}\text{N}$  ) مع هايبو كلوريد

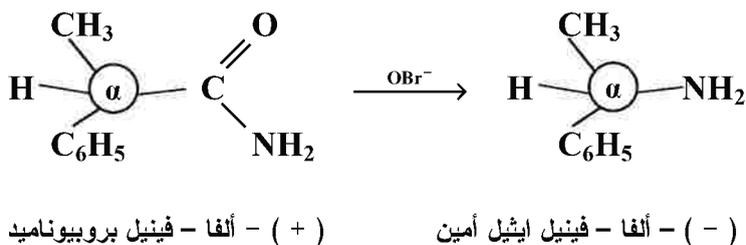
الصوديوم ثم تم متابعة نواتج التميؤ باستعمال جهاز طيف الكتل فوجد أنه يتكون من مركبين فقط .

هذان المركبان هما ميتا - ديوتيرو أنلين وأنلين -  $^{15}\text{N}$  ( المعادلة التالية أ ) مما يحدث بين جزيئتين مختلفتين ، لأنه لو كان كذلك لوجب فصل مركبين آخرين هما الأنلين وميتا - ديوتيرو أنلين -  $^{15}\text{N}$  ( المعادلة التالية ب ) .



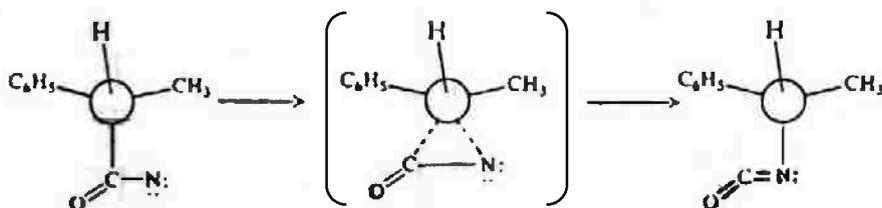
### الكيمياء المجسمة للمجموعة المهاجرة في ترتب هوفمان :

عند دراسة الكيمياء التجسيمية في ترتب هوفمان وما ينطوي عليه من تغير في التوزيع الفراغي . ثم اختيار تفاعل الفا - فينيل بروبيوناميد الفعال بصرياً مع هايوبروميد الصوديوم . فلقد وجد بأن ترتيب الأمين المتكون يكون مشابهاً لترتيب الأמיד المتفاعل المعادلة التالية :

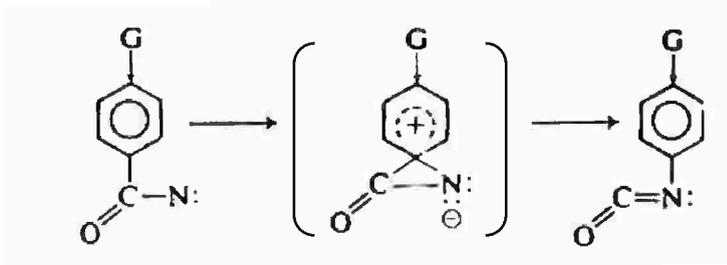


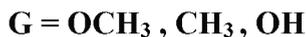
ومن التفاعل السابق يمكن الوقوف عند حقيقتين ، الأولى أن مجموعة النيتروجين في الأمين المتكون تأخذ نفس الموقع على ذرة الكربون الكيرالية التي كانت مشغولة بمجموعة الكربونيل ، أما الثانية فهي أن الكربون الكيرالية لا تتفصل عن مجموعة الكربونيل قبل أن تبدأ الاتصال بذرة النيتروجين .

حيث أن الانكسار الكامل للرابطة التي تربط مجموعة الكربونيل بالكربون الكيرالية دون الاتصال بذرة النيتروجين يؤدي إلى تغير متكامل في الترتيب مكونة ناتجاً راسيمياً أولاً وترتباً بينياً والذي هو عكس النتائج المشار إليها أنفاً ثانياً . أن الحالة الوسيطة التي يحدث خلالها الانتقال من ذرة الكربون إلى النيتروجين يكون فيها تكافؤ الكربون خماسياً المعادلة التالية .



ولقد تم التوسع في دراسة الحالة الوسيطة التي يتم من خلالها الترتب وذلك من خلال دراسة الحالة التي تكون فيها المجموعة المهاجرة هي مجموعة الاريل . حيث وجد أن سرعة ترتب هوفمان تزداد بوجود مجموعة منشطة مثل  $\text{OH}$  ,  $\text{CH}_3$  ,  $\text{OCH}_3$  على الحلقة الاورماتية . ولغرض توضيح ذلك نأخذ الحالة الوسيطة الناتجة عن تفاعل معوضات البنزاميد مثلاً مع هايوبروميد الصوديوم كما في المعادلة التالية :

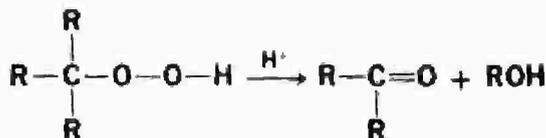




وتُعد ذرة النيتروجين مركزاً فقيراً للإلكترونات في هذه الحالة لذلك تسلك كمجموعة الكتروفيلية حيث تتفاعل مع حلقة البنزين وكأنه تعويض اروماتي الكتروفيلي ، لذلك فإن وجود مجموعة واهبة للإلكترونات يزيد من الكثافة الإلكترونية لأيون البنزونيوم المتكون مما يؤدي إلي زيادة سرعة التعويض الإلكتروفيلي بينما وجود أي من المعوضات التي تقلل من الكثافة الإلكترونية ( مثل  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$  ) تقلل في الوقت نفسه من سرعة التعويض لحلقة البنزين .

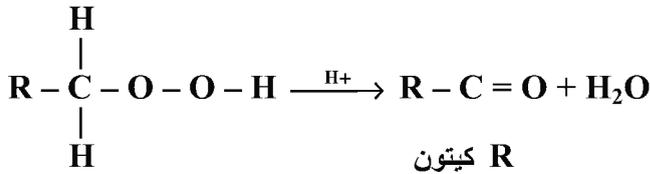
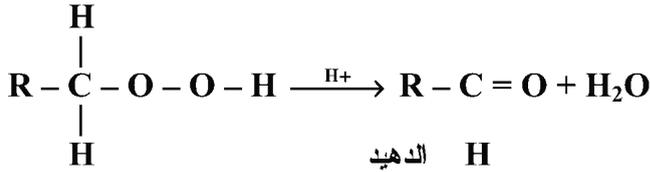
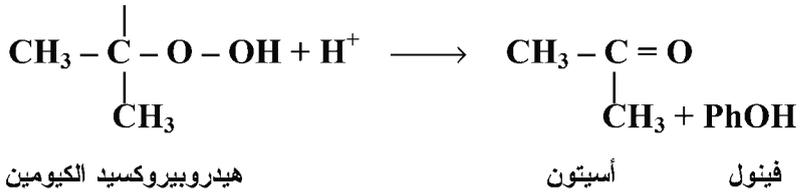
### ترتب الهيدروبيروكسيدات :

تتشطر الهيدروبيروكسيدات الثانوية والثالثية (  $\text{R} =$  الكيل أو أريل ) بواسطة الحامض مكونة الكيتونات بواسطة تفاعل تكون فيه الخطوة الأساسية هي الترتب المعادلة التالية :

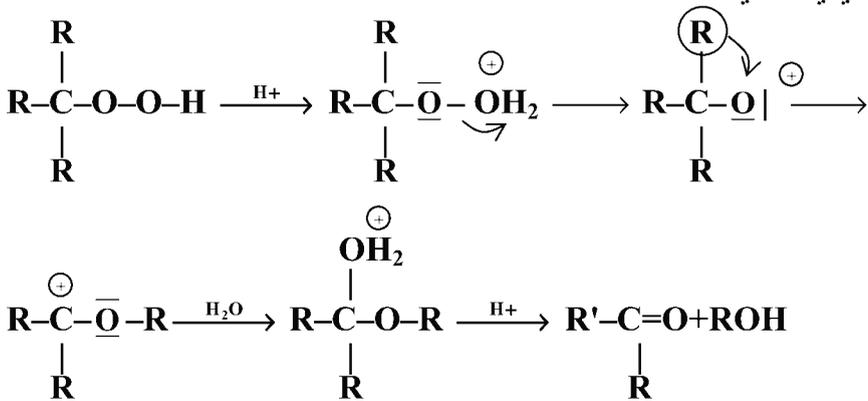


فعند وجود مجاميع الكيل وأريل سوية في البيروكسيد تكون مجموعة الأريل هي المجموعة المهاجرة المفضلة بينما تكون الهيدروجين هي المجموعة المهاجرة في البيروكسيدات الأولية مكونة الألهيدات . وفي البيروكسيدات الثانوية مكونة الكيتونات كما في المعادلة التالية :





وعند استعراضنا للأمثلة المشار إليها سابقاً يمكن الوقوف عند حقيقة واحدة وهي أن ترتيبات البيروكسيدات تحدث بانتقال ذرة الهيدروجين ، أو الألكيل أو الأريل إلى ذرة الأوكسجين الفقيرة بالإلكترونات من خلال الميكانيكية التالية :

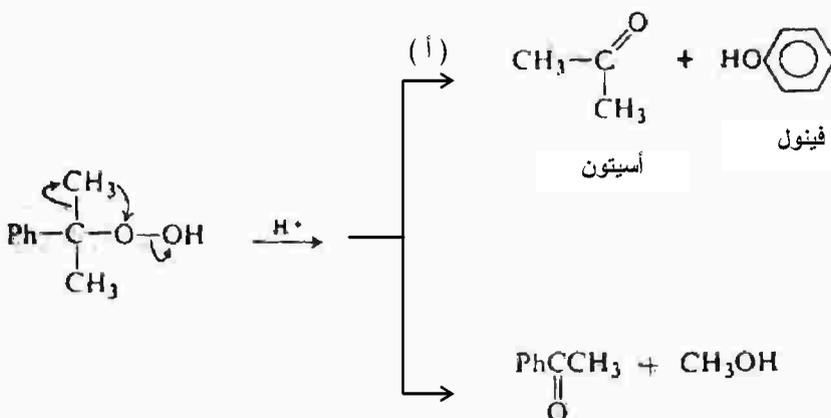


وتتضمن الخطوة الأولى برتنة البيروكسيد مكونة أيون الاوكزونيوم الذي يفقد جزيئة الماء في الخطوة الثانية مكونة مركب وسطي تكون فيه ذرة الأوكسجين فقيرة بالإلكترونات ( تحتوى على ست إلكترونات فقط ) .

حيث يعاني المركب الوسطي الناتج من ظاهرة الترتب (إزاحة 1 ، 2 ) وذلك من انتقال مجموعة الألكيل أو الأريل في البيروكسيدات الثالثة أو انتقال الهيدروجين في البيروكسيدات الأولية أو الثانوية ( الخطوة 3 ) مكونة أيون كاتيون كاربوني الذي يتفاعل مع الماء مكوناً مركب الهيمي اسيتال ( الخطوة 4 ) .

وينشطر المركب الأخير في الوسط الحامضي مكوناً الكيتونات أو الألدهيدات إضافة إلى الكحول ( الخطوة 5 ) . وعند استعراضنا للخطوات المشار إليها أعلاه لاحظنا أن الخطوة ( 3 ) هي الخطوة المحددة لطبيعة الناتج المتكون حيث أنها تحدد طبيعة المجموعة المهاجرة .

وفي جميع إزاحات -1 ، 2 والتي من ضمنها ترتب البيروكسيدات تكون مجموعة الأريل هي المرجحة في الانتقال عند مقارنتها مع مجموعة الألكيل فمثلاً يترتب هيدروبيروكسيد الكيومين مكوناً الفينول والأسيتون ( الطريق أ ) بينما لا يمكن أن يترتب لإعطاء الميثانول والاسيتوفينون ( الطريق ب ) كما في المعادلة التالية :



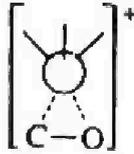
هيدروبيروكسيد الكيومين

( ب )

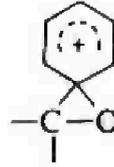
ميثانول

اسيتوفينون

كما أن حدوث الترتب من خلال هجرة مجموعة الاريل وليس الألكيل يوضح من مقارنة الأيون الجسري المتكون كحالة وسطية ففي حالة انتقال مجموعة الميثيل تكون ذرة الكاربون في الأيون الجسري الوسطي خماسية التكافؤ بينما يؤدي انتقال مجموعة الاريل إلى تكوين أيون البنزونيوم كوسط حقيقي ثابت .



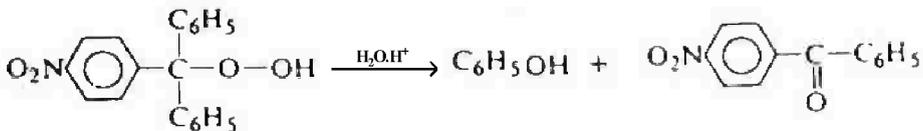
هجرة مجموعة ألكيل



هجرة مجموعة الأريل

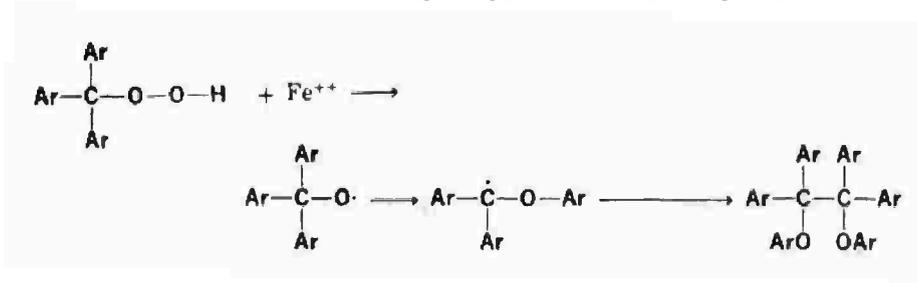
أن تكوين أيون البنزونيوم الوسطي يمكن أن يعزز وذلك من دراسة المركبات الناتجة من ترتيبات البيروكسيدات الحاوية على مجاميع اريل مختلفة فلقد وجد أن مجموعة الاريل الحاوية مجموعة واهبة للإلكترونات هي التي تهاجر عند مفاضلتها مجموعة أريل أخرى غير معوضة أو معوضة بمجموعة ساحبة للإلكترونات موجودة ضمن نفس جزيئة البيروكسيد .

فمثلاً عند معاملة بارا - نيترو ثلاثي فينيل ميثيل هيدروكسيد مع الحامض يتكون الفينول والبارا - نيترو بنزوفينون كنواتج رئيسية وذلك من خلال هجرة مجموعة الفينيل وعدم هجرة مجموعة البارا - نيترو فينيل كما في المعادلة التالية :



بارا - نيتروبنزوفينون      فينول      بارا - نيترو ثلاثي فينيل ميثيل هيدروبيروكسيد

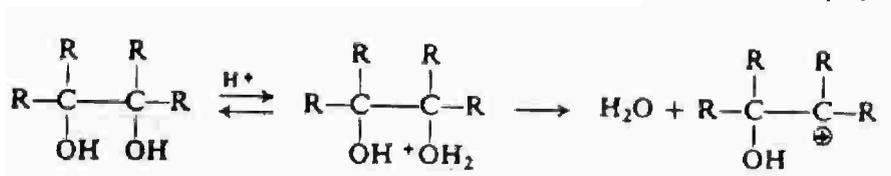
إضافة إلى الميكانيكية المشار إليها أعلاه يمكن الإشارة إلى أن ترتب البيروكسيدات هي الأخرى تشابه ترتب هوفمان في إحدى خواصه وهي إنها تحدث ضمن نفس الجزئية ( أي ترتب ضمنى وليس بينياً ) . وأخيراً يمكن إن تترتب الهيدروبيروكسيدات بطرق أخرى وبميكانيكية مختلفة عن المذكورة أنفاً حيث أنها تترتب بوساطة الجذور الحرة .



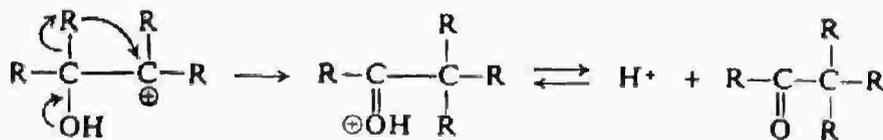
### ترتب بينا كول والترتبات المشابه له :

يعد ترتب بينا كول الذي يشمل تحويل جلايكوت -1 ، 2 إلى الألدهيدات أو الكيتونات عن طريق هجرة مجموعة الألكيل أو الأريل مثلاً آخر للإزاحات -1 ، 2 المشار إليها أنفاً . يحدث الترتب عادة بوجود حامض قوي حيث يمر من خلال أيون الكربون الكاتيوني إما مفتوحاً أو جسرياً كحالة وسطية .

إن تسمية البيناكول جاءت من ترتب المركب المذكور إلى البيناكولون من خلال هجرة مجموعة الميثيل إلى ذرة الكربون المجاورة ( المعادلة التالية ) :



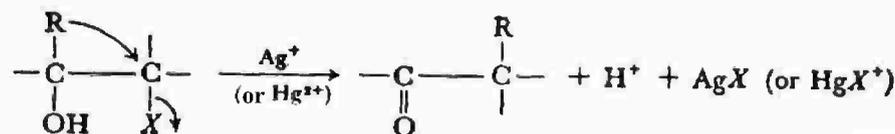
### بيناكول



### بيناكولون

إن القوة الدافعة للترتب هي حذف البروتون من مجموعة الهيدروكسيل لتكوين الألدريد أو الكيتون . لذلك فإن مركبات أخرى إضافة إلى الدايلولات -1 ، 2 يمكن أن تعاني من هذا الترتب .

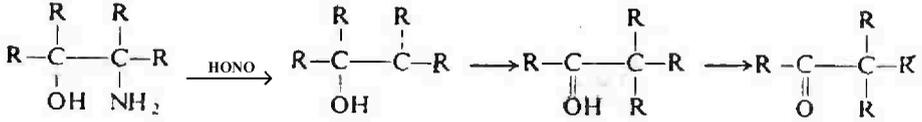
وعلى وجه التحديد المركبات التي يمكن أن تؤدي إلى تكوين أيون كاتيون كاربوني ألفا إلى ذرة الكربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل . فمثلاً تترتب مركبات بيتا - هالوهايدرن عند معاملتها مع أكاسيد  $\text{Ag}^+$  أو  $\text{Hg}^{2+}$  .



وبنفس الأسلوب تترتب الكحولات الحاوية على مجموعة أمين ألفا إلى مجموعة الهيدروكسي مكونة الألديدات أو الكيتونات عند تفاعلها مع الحامض النتري ( $\text{HNO}_2$ ) .

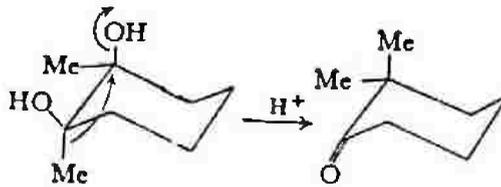
إن هذا الترتب يمر من خلال تفاعل مجموعة الأمين مع الحامض النتري مكونة أملاح الدايزونيوم التي تعد غير ثابتة مما يجعلها تفقد مجموعة

النيتروجين مكونة أيون الكربون الكاتيوني الذي يعاني من ظاهرة الترتب بنفس الأسلوب الذي تعانيه مركبات البيناكول كما في المعادلة التالية :



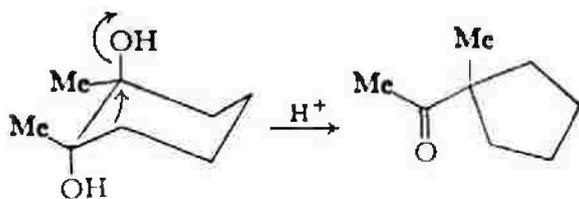
لذلك يسمى التفاعل الأخير بإزالة الأمين البيناكولي ( **pinacolic deamination** ) . إن الكيمياء الفراغية لهذه الترتبات تعد المفتاح الرئيسي لدراسة وتحديد موقع وطبيعة المجموعة المهاجرة . ولهذا الغرض تمت دراسة الكيمياء الفراغية للمركبات الحلقية الحاوية على مجموعتي هيدروكسيل لذرات الكربون ألفا وبيتا .

فلقد وجد إن مجموعة الميثيل الواقعة ترانس إلى مجموعة الهيدروكسيل في مركب 1 ، 2 - ثنائي - ميثيل - 1 ، 2 - دايلول هكسان حلقي هي التي تهاجر عند معامته مع الحامض كما في المعادلة التالية :



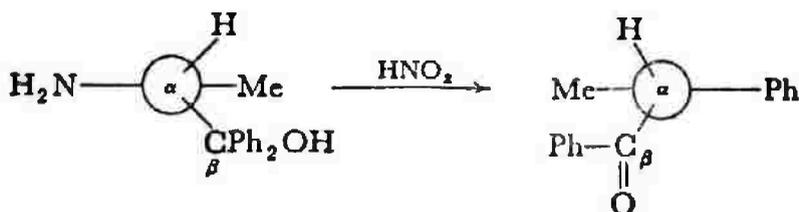
ترانس - 1 ، 2 ثنائي ميثيل - 1 ، 2 - دايلول هكسان حلقي

بينما تعاني مجموعة الميثيلين الواقعة ترانس إلى مجموعة الهيدروكسي في المركب سس - 1 ، 2 - ثنائي ميثيل - 1 ، 2 - دايلول هكسان حلقي (أي أن مجموعة الميثيل تكون سس إلى مجموعة الهيدروكسي) من ظاهرة الترتب مؤدية إلى تقليص في حجم الحلقة السادسة وتكوين حلقة خماسية كما في المعادلة التالية :



سس - 1 ، 2 ثنائي ميثيل - 1 ، 2 - دايلول هكسان حلقي

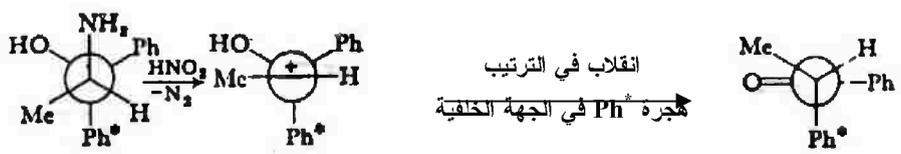
ويلاحظ من التفاعلين الآخرين أن المجموعة المهاجرة يجب أن تكون ترانس إلى المجموعة التاركة وأن هذا يؤدي إلى انقلاب في ترتيب الجزئية . فعند معاملة 2 - أمينو - 1 ، 1 - ثنائي فينيل - 1 - بروبانول مع الحامض النتري يتكون 1 ، 2 - ثنائي - فينيل - 1 - بروبانول مع حدوث انقلاب في الترتيب بنسبة حوالي 88% إضافة إلى 12% الحفاظ على الترتيب كما في المعادلة التالية :



2- أمينو - 1 ، 1 - ثنائي فينيل - 1 - بروبانول

1 ، 2 - ثنائي فينيل - 1 - بروبانول

إن الكيمياء الفراغية لهذا الترتيب مشابه لتفاعلات  $S_N^1$  مما يعزز فكرة تكوين ايون الكربون الكاتيوني المفتوح كحالة وسطية . ولقد توسعت هذه الدراسة من قبل كولن ( Collins ) بتجارب متميزة مستخدماً فيها 2 - امينو - 1 ، 1 - ثنائي فينيل - 1 - بروبانول ذا خصوصية مجسامة مؤشرة بالكربون - 14 في إحدى مجاميع الفينيل كما في الشكل التالي :



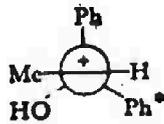
2 - أمينو - 1 ، 1 -  
ثنائي فينيل - 1 - بروبانول

(2)

(88 %)

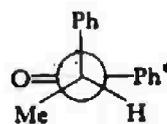
(6)

(1)



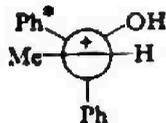
(3)

الحفاظ على الترتيب  
هجرة Ph في الجهة الأمامية



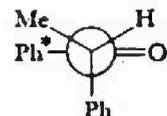
(12 %)

(7)



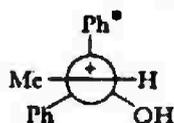
(4)

انقلاب في الترتيب  
هجرة Ph



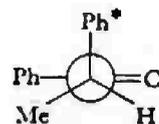
(غير مفصول)

(8)



(5)

الحفاظ في الترتيب  
هجرة Ph\*



( غير مفصول )

( 9 )

وتم تحليل نواتج التفاعل وتحديد موقع مجموعة الفينيل المؤشرة في كل حالة فوجد أن الناتج المتكون من هجرة مجموعة الفينيل المؤشرة (  $Ph^*$  ) يكون ذا نسبة كبيرة ( 88% ) عند مقارنته مع الناتج المتكون من هجرة مجموعة الفينيل غير المؤشرة ( 12% ) .

إضافة إلى أن هجرة مجموعة الفينيل المؤشرة تحدث انقلاب في الترتيب حول ذرة الكربون (  $\alpha$  ) بينما هجرة مجموعة الفينيل غير المؤشرة تحدث مع الحفاظ على الترتيب حول ذرة الكربون (  $\alpha$  ) . إن هذه النتائج غير المتوقعة توضح ما يلي :

**أولاً :** إن التأثيرات الفراغية مهمة في تعيين مسار التفاعل حيث أن مركب الأمينو هايدرين يفضل الهيئة الأولى على بقية الهيئات ( أي أن ذرة الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون  $\alpha$  تقع بين مجموعتي الفينيل الكبيرة والوجود على ذرة الكربون  $\alpha$  ) .

**ثانياً :** يسير التفاعل من خلال تكوين أيون كربون كاتيوني حر فمثلاً يتفاعل أيون الكربون الكاتيوني الموجودة في الهيئة الثانية من خلال هجرة مجموعة الفينيل المؤشرة (  $Ph^*$  ) مؤدياً إلى انقلاب في الترتيب حول ذرة الكربون ألفا مكوناً الكيتون السادسة بنسبة 88% .

**ثالثاً :** إن عمر الأيون الكربوني قصير بحيث لا يسمح لها بالدوران وتغير ترتيبها الفراغي إلا إنه من المحتمل إن يتحول قسم من أيون الكربون الكاتيوني الوسطي إلى الهيئة الثالثة من خلال الدوران حول الرابطة  $C_\alpha - C_\beta$  بزواوية قيمتها  $60^\circ$  مكوناً الكيتون السابقة بنسبة 12% .

**رابعاً :** إن عدم تكوين الكيتونات الثامنة والتاسعة يدل على إن الفترة الزمنية بين تكوين أيون الكربون الكاتيوني وهجرة مجموعة الفينيل يجب أن تكون قصيرة . أي أنها أقصر من الوقت اللازم للدوران حول الرابطة  $C_{\alpha} - C_{\beta}$  بزواوية مقدارها  $120^{\circ}$  في أيون الكربون الكاتيوني .

وبنفس الأسلوب تمكن كورتن من دراسة تفاعل إزالة الأمين من الأضداد الضوئية للمركب 2 - أمينو 1 - انيسيل 1 - فينيل - 1 - بروبانول ( العاشرة والحادي عشر ) . حيث يتفاعل المتشكل ( العاشر ) من خلال تكوين الأيون الكربوني ( الثاني عشر ) الذي يعاني من هجرة مجموعة الفينيل ( **ph** ) من الجهة المقابلة مكوناً الناتج الثالث عشر بنسبة 88% .

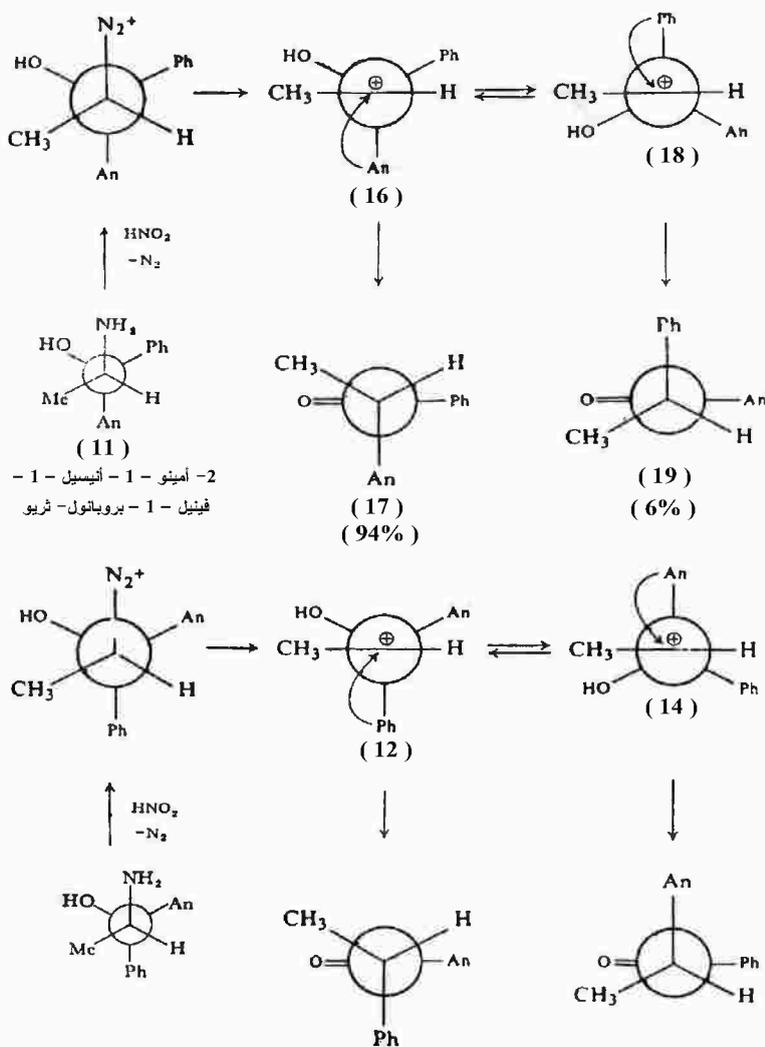
أو أن يتحول إلى الأيون الكربوني الرابع عشر الذي يعاني من هجرة مجموعة الانيسيل ( **Ar** ) من الجهة الأمامية معطياً الناتج ( الخامس عشر ) بنسبة 12% أما المتشكل الثاني ( الحادي عشر ) فإنه يعطي وبطريقة مماثلة النواتج ( السابع عشر ) و ( التاسع عشر ) بنسبة 94% و 6% على التوالي من خلال وسطية الأيون الثامن عشر .

إن هجرة مجموعة الأنيسيل في هيئة أيون الكربون الكاتيوني السادس عشر لإعطاء الكيتون ( السابع عشر ) بنسبة 94% يمكن أن يفسر وذلك م خلال وجود مجموعة الميثوكي الدافعة للالكترونات في هذه المجموعة .

ولكن هذا لا ينطبق على هيئة أيون الكربون الكاتيوني ( الرابع عشر ) الذي يعطي الكيتون ( الخامس عشر ) بنسبة 12% وهو لا يفسر تكوين الكيتون ( الثالث عشر ) بنسبة 88% من هيئة أيون الكربون الكاتيوني ( الثاني عشر ) . من هذا يتضح ما يلي :

(i) توجد المركبات العضوية من هذا النمط على هيئة أحد الأضداد الثابتة أي أنها لا تعاني من الدوران الحر حول الرابطة  $C_{\beta} - C_{\alpha}$  لتكوين أضداد ضوئية متكافئة النسبة .

(ii) في كل حالة . تعطي أملاح الدايزونيوم الأكثر استقراراً أيون كاربون كاتيوني الذي تنتقل فيه مجموعة الفينيل أو الأريل الموجودة بالشكل ترانس لإعطاء كيتون بنسبة عالية مع انقلاب في الترتيب بينما يؤدي الدوران حول الرابطة  $C_{\beta} - C_{\alpha}$  وبزاوية 60° إلى تكوين الكيتون الآخر بنسبة قليلة مع إعادة في الترتيب .



(10)  
2- أمينو - 1 - أنيسيل - 1 -  
فينيل - 1 - بروباتول - أرثيرو

(13)  
(88%)

(15)  
(12%)

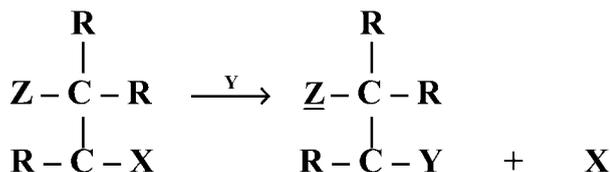
### تأثيرات المجموعة المجاورة :

عند معالجة أي مركب كحولي مع هاليد الهيدروجين يتكون هاليد الالكيل كنتاج أساسي ( إذ ابتعدنا عن الكحولات الثالثية التي تعطي الاوليفينات كنتاج أساسي ) وذلك من خلال تفاعل  $S_N^1$  أو  $S_N^2$  معتمداً على نوع الكحول المستعمل ( المعادلة التالية ) :



ولكن هناك بعض الحالات تكون فيها سرعة التفاعل أكثر بكثير من المتوقعة إضافة إلى إعادة في الترتيب حول المركز الكيرالي للنتاج المتكون وليس انقلاباً ( $S_N^2$ ) أو نواتج راسيمية ( $S_N^1$ ) .

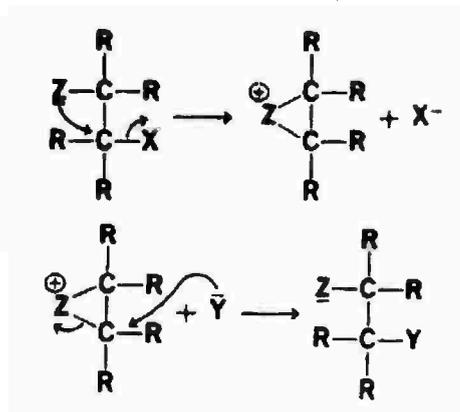
وفي هذا النوع من المركبات يلاحظ عادة عن وجود مجموعة حاوية على زوج الكتروني طليق موجود على ذرة الكربون بيتا بالنسبة للمجموعة التاركة . يطلق على تأثير هذا النوع من المجاميع بتأثير المجموعة المجاورة .



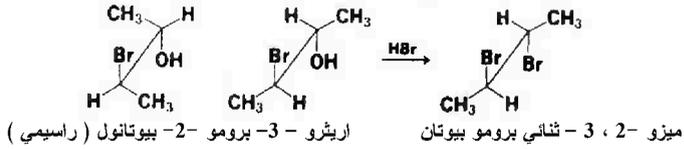
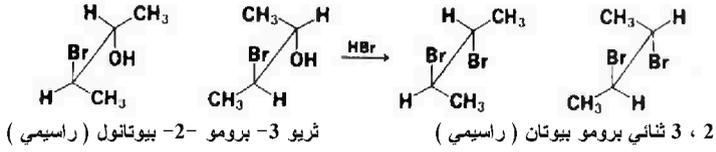


إن ميكانيكية التفاعل ليست هي  $S_N^1$  أو  $S_N^2$  بصورتها المطلقة بل هي تفاعلان تعويضان من تفاعلات  $S_N^2$  يؤدي كل منهما إلى انقلاب في ترتيب الجزيئية مما يجعل الترتيب النهائي للجزيئة معاداً .

ففي الخطوة الأولى من التفاعل تعمل المجموعة المجاورة ( Z ) على شكل مجموعة نيكولوفيلية دافعة المجموعة التاركة ( X ) مكونة مركباً جسرياً كاتيونياً وسطياً ، بينما تشمل الخطوة الثانية دفع المجموعة المجاورة في المركب الوسيط من قبل المجموعة النيكولوفيلية الخارجية ( Y ) لإعطاء الناتج المعوض ( المعادلة التالية ) :

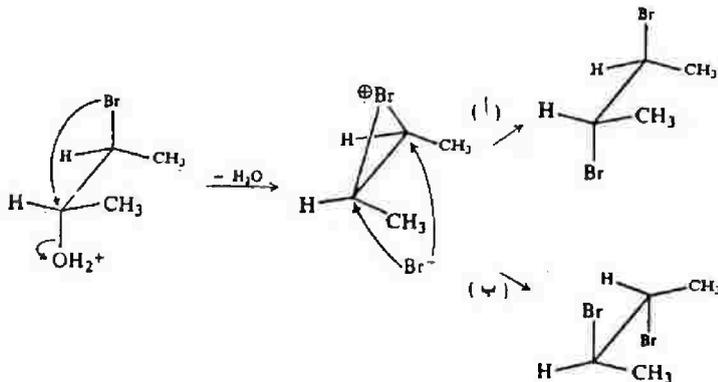


إن الإثبات الأول والمهم الدال على صحة هذه الميكانيكية يكمن في التفاعلات التي أجراها ونستين ولوكاس حيث وجد عند تفاعل المزيج الراسيمي من مركبات ثريو 3 - برومو - 2 - بيوتانول ( العشريون ) مع حامض الهيدروبروميك يتكونا مزيجاً راسيمياً من 2 ، 3 - ثنائي بروموبيوتان ( الحادي والعشريون ) بينما أعطى المزيج الراسيمي ( الثاني والعشريون ) متشكل الميزو ( الثالث والعشريون ) ( المعادلة التالية ) :



وتدل هذه النتائج على إعادة في الترتيب الفراغي لنواتج التفاعل ،  
 وحيث أن جميع المركبات الناتجة من التفاعلات أعلاه (المعادلة السابقة)  
 هي غير نشطة بصرياً لذلك لا يمكن استعمال المقطاب للتمييز بينهما . بينما  
 يمكن التمييز بينهما من اختلاف درجة غليانها ومعامل انكسارهما . والأكثر  
 من هذا هو أن أي من متشكلات ثريو -3 - برومو -2 - بيوتانول ( الرابع  
 والعشرون ) يعطي لوحده مزيجاً راسيمياً من المتشكل 2 ، 3 - ثنائي برومو  
 بيوتان ( الخامس والعشرون ) .

مما يدل على وسطية أيون البرومونيوم الجسري المتكون من  
 تأثير مجموعة الهيدروكسيل المجاورة (OH) . تتصل مجموعة  
 البروم النيكولوفيلية الخارجية (Br<sup>-</sup>) بصورة متساوية بأحد ذرات  
 الكربون للأيون الجسري معطية مزيجاً راسيمياً من الأنداد  
 ثنائي بروموبيوتان ( المعادلة التالية ) :



2 ، 3 ثنائي برومو بيوتان

(راسيمي) (25)

ثريو -3- برومو -2- بيوتانول

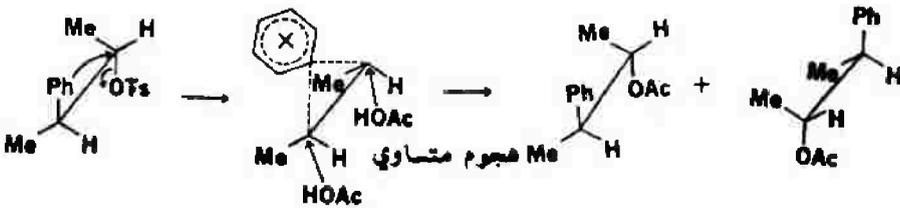
ميرتن (24)

(فعال بصرياً)

وفي هذا المجال يمكن الإشارة إلى أهم المجاميع المجاورة إلى أي مجموعة تاركة والتي يمكن أن تؤثر في سير التفاعل بواسطة زوجها الالكتروني الطليق :  $OH$  ،  $OR$  ،  $COOR$  ،  $OCOR$  ،  $COO^-$  ( ليس  $COOH$  ) ،  $I$  ،  $Br$  ( ليس  $Cl$  ) ،  $NH_2$  ،  $O^-$  ،  $S^-$  ،  $NHR$  ،  $NR_2$  ،  $NHCOR$  ،  $SH$  ،  $SR$  .

كما وأن هناك مجاميع أخرى غير حاوية على زوج الكتروني طليق مثل مجموعة الفينيل والرابطة المزدوجة التي تؤثر في سرعة التفاعل عند تجاوزها مع المجموعة التاركة باستعمالها الكترونات  $\pi$  وذلك من خلال تكوين أيون كاربون كاتيوني غير تقليدي ( nonclassical ) كحالة وسطية .

فمثلاً يتدوّب ثريو - توسيلات 3 - فينيل - 2 - بيوتانول ( السادس والعشرون ) بواسطة حامض الخليك ليعطي مزيجاً راسيمياً من اسينات 3 - فينيل - 2 - ميثيل - 2 - بيوتيل ( السابع والعشرون ) وذلك من وسطية أيون البنزونيوم ( معادلة الثامن والعشرون ) .



L (+) - ثريو - توسيلا -3-

فينيل -2- بيوتانول

(26)

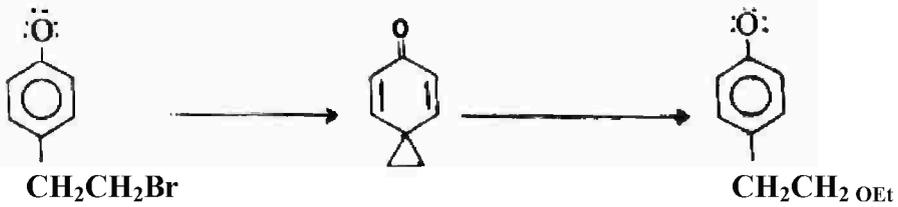
اسيتات -3- فينيل -2- ميثيل -

2- بيوتيل ( مزيج رسمي )

(27)

(28)

أن تأثير مجموعة الفينيل يكون أكبر عند وجود مجموعة دافعة  
للالكترونات وخاصة عند الموقع بارا . لذلك فإن تفاعل 2 - ( بارا -  
هيدروكسي فينيل ) - بروميد الايثيل وذلك لأن مجموعة الفينيل تشارك في  
تكوين مركب وسطي مستقر ( المعادلة التالية ) :



## " الأسئلة "

(1) عند معاملة البيروكسيدات الاليفاتية  $R_2CHO-OH$  و  $RCH_2O-OH$  مع الحامض تتكون الألدهيدات والكيتونات كنواتج عضوية فقط . ماذا يعني هذا في ضوء المجاميع المهاجرة ؟ وضح ذلك مع المعادلات .

(2) يتكون بارا - ميثيل بنزالدهيد ( 61% ) وبارا - كريسول ( 38% ) من معاملة هايدروبيروكسيد بارا - ميثيل البنزيل ( $P.CH_3CH_4CH_2O-$  ) ( OH مع الحامض . (أ) كيف يمكن تفسير تكوين هذه المركبات ؟ وما المركبات الأخرى التي يمكن إن تتكون . (ب) ماذا تعني النسب المئوية المؤشرة إزاء كل ناتج .

(3) علق على التفاعلات التالية :

أ : 1 ، 1 ، 2 - ثلاثي فينيل - 2 - أمينو - 1 - بروبانول HONO  
1 ، 2 ، - ثلاثي فينيل - 1 - بروبانول .

ب : 2 - فينيل - 1 - ايودو - 2 - بروبانول  $\xrightarrow{Ag^+}$  بنزيل ميثيل كيتون .

(4) تعاني الجلايكولات التالية من ترتيبات تتناسب مع صيغها التركيبية التي تمر من خلال أيون الكربون الكاتيوني . وضح ذلك مع الإشارة إلى أيون الكربون الكاتيوني الأكثر ثباتاً .

(أ) 1 ، 2 - بروبان دايلول .

(ب) 2 - ميثيل - 1 ، 2 - بروبان دايلول .

(ج) 1 - فينيل - 1 ، 2 - إيثنان دايلول .

(د) 1 - فينيل - 1 ، 2 - بروبان دايلول .

(هـ) 1 ، 1 - ثنائي فينيل - 2 ، 2 - ثنائي ميثيل - 1 ، 2 - إيثنان دايلول .

(و) 1 ، 1 ، 2 - ثلاثي فينيل - 2 - ميثيل - 1 ، 2 - إيثنان دايلول .

(5) ما الناتج المتكون من معاملة 1 ، 1 - ثنائي فينيل - 2 - أمينو - 1 - بروبان مع الكواشف التالية : (أ) حامض لا عضوي مثل HCl . (ب) الحامض النتري . وضح ذلك مع الإشارة إلى وسطية أيون الكربون الكاتيوني .

(6) ارسم الصيغة التركيبية المتوقعة للكاتيون الكربوني المتكون خلال كل من التفاعلات التالية :

أ) 1 ، 1 - ثنائي فينيل - 1 ، 2 - بروبان دايلول مع الحامض .

ب) 1 ، 1 - ثنائي فينيل - 2 - أمينو - 1 - بروبانول مع HONO .