



**جامعة تكريت**  
**كلية التربية للبنات**  
**قسم الكيمياء**

**المرحلة الثالثة**

**الكيمياء العضوية**

**الفصل الخامس**

**تفاعلات إعادة الترتيب**

**REARRANGEMENT REACTIONS**

**الاستاذ الدكتور**

**فوزي حميد جمعة**

*Email: fawzi.99883@tu.edu.iq*

## REARRANGEMENT REACTIONS تفاعلات اعادة الترتب

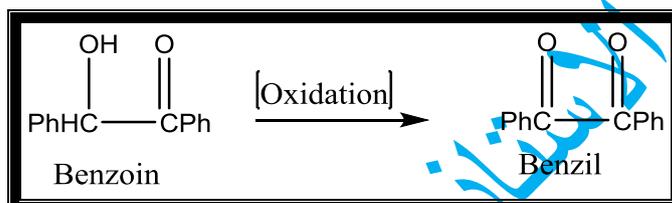
تضم تفاعلات اعادة الترتب طيف واسع من التفاعلات لايون الكربونيوم والكربانيون والجذور الحرة ويمكن توضيحها في التفاعلات الآتية:

### اولاً - اعادة الترتب في ايون الكربانيون

يتضمن هذا النوع من التفاعلات العديد من الترتبات اهمها:

#### 1- اعادة ترتيب حامض البنزليك Benzilic acid Rearrangement

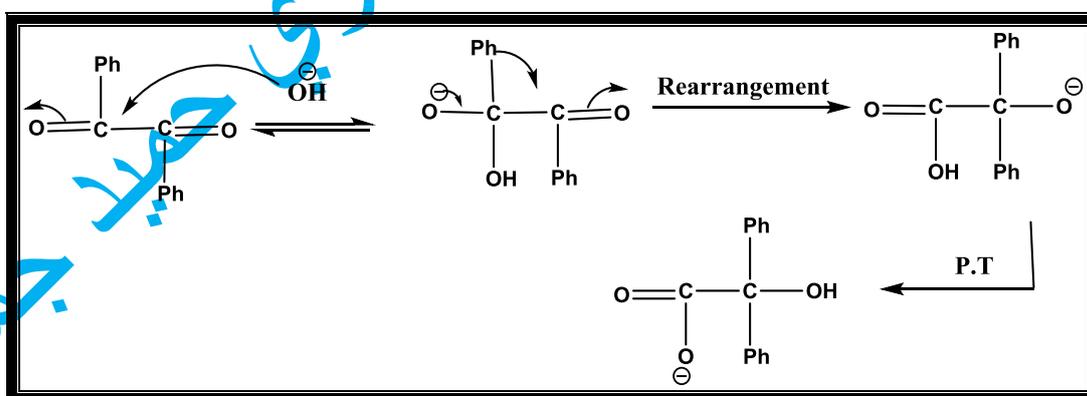
ان أكسدة البنزوين تؤدي الى تكوين البنزل ويسرع هذا التفاعل في وسط قاعدي  $\text{Ph}_2(\text{COH})\text{CO}_2^-$  ليعطي انيون الفا- هيدروكسي بنزليت وكما يلي:



والبنزل يعاني من اعادة ترتيب في محيط قاعدي ( $\text{HO}^-$ ) ليكون الأيون السالب لحامض الفا هيدروكسي بنزليت  $\alpha\text{-Hydroxyl bezilate anion}$

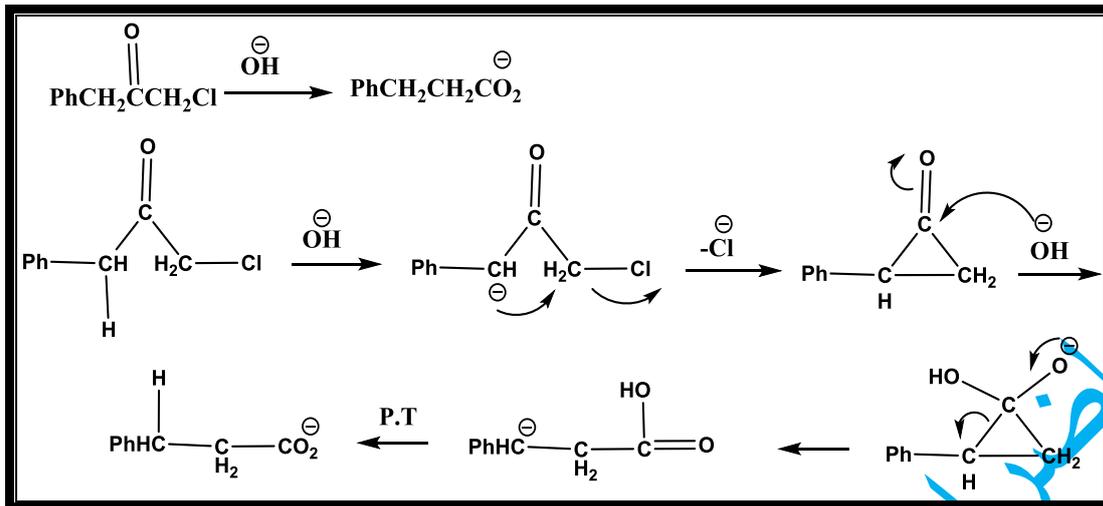


#### Mechanism:



#### 2- اعادة ترتيب فافورسكي Favorski Rearrangement

تعاني مركبات الفا- هالوكيتون من إعادة ترتيب فافورسكي لتكوين ملح الحامض الكربوكسيلي ويعتبر هذا الترتب مثال لهجرة مجموعة الاكسيل الغنية بالالكترونات من موقع 1 ← 3 وكما يلي:

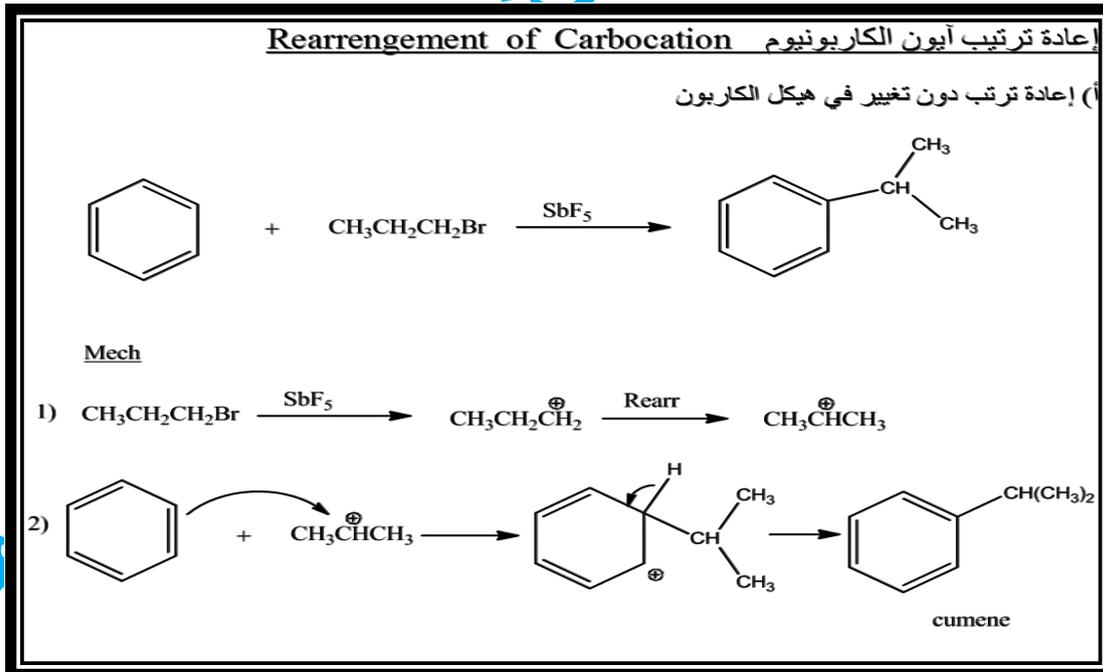


**ثانياً- تفاعلات اعادة الترتيب لايون الكاربونيوم**  
**Carbonium rearrangement reactions**

**1- اعادة الترتيب دون تغيير في الهيكل الكاربوني**

**Carbonium ion rearrangement not change in carbon skeleton**

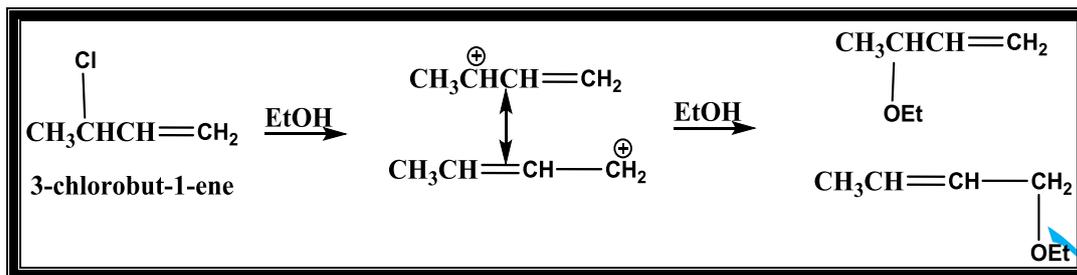
يمكن ان تعاني مركبات الكاربونيوم من اعادة ترتيب دون تغيير في الهيكل الكاربوني لها وكما موضح في التفاعلات الاتية:



**1- اعادة ترتيب اللاليل**  
**Allylic rearrangement**

إن التحلل المذيبي للمركب 3-كلورو-1-بيوتين **3-Chloro-1-butene** في الإيثانول (EtOH) لا يعطي إيثر واحد بل مزيج من إيثرين وبالنسب نفسها تقريبا

بسبب لاموضعية الآصرة المزدوجة في الأيون الأليبي اللأموضعي الموجب المستقر لذا يعطي إيثرين بنسب متشابهة .



2 - اعادة الترتيب مع تغيير في الهيكل الكربوني

Carbonium ion rearrangement with change in carbon skeleton

(a) - اعادة ترتيب النيوبنتيل Neopentyl Rearrangements

Wagner Meerwin Rearrangement (اعادة ترتيب واكنر-ميروين)

تتضمن اعادة الترتيب هذا انتقال مجموعة Me أو R عبر التحلل المائي للمركب

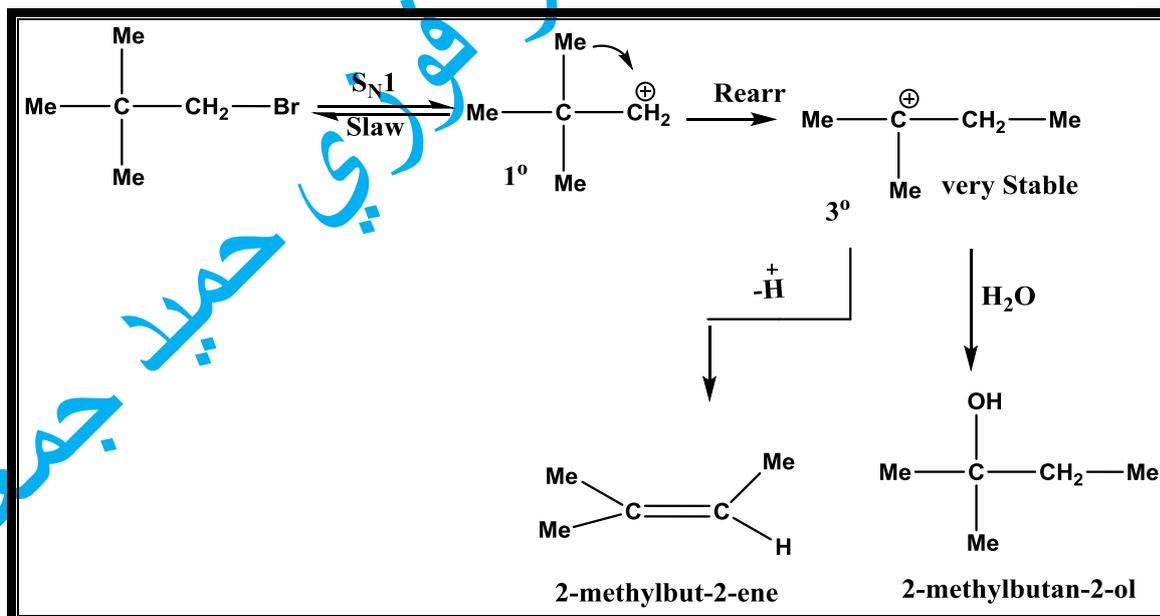
وبمسار **1-Bromo - 2,2-dimethylpropane (Neopentyl) bromide**  $S_N1$

بطى  $S_N2$  بسبب الإعاقة الفراغية لذلك فإن هذا التفاعل سيكون عبر مسار  $S_N1$

وهذا يزيد من سرعة التفاعل ولكن الكحول الناتج سيكون **2-Methylbutan-2-ol**

وليس المركب **2,2-Dimethylpropanol (Neopentyl alcohol)** وهذا يدل

على حصول اعادة الترتيب.

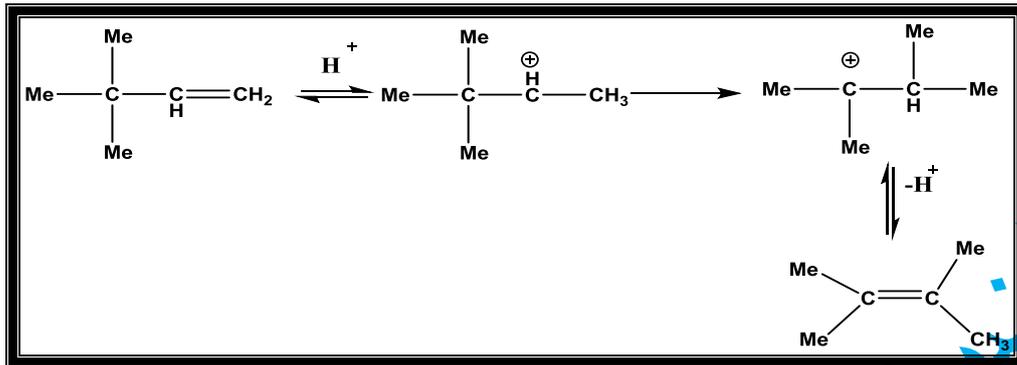


(b) - اعادة ترتيب الهيدروكربونات Hydrocarbons Rearrangement

أن اعادة ترتيب من نوع (W.MR) أو Neopentyl rearrangement ممكن أن

تحصل عند التكسير الحراري للهيدروكربونات Cracking of petroleum

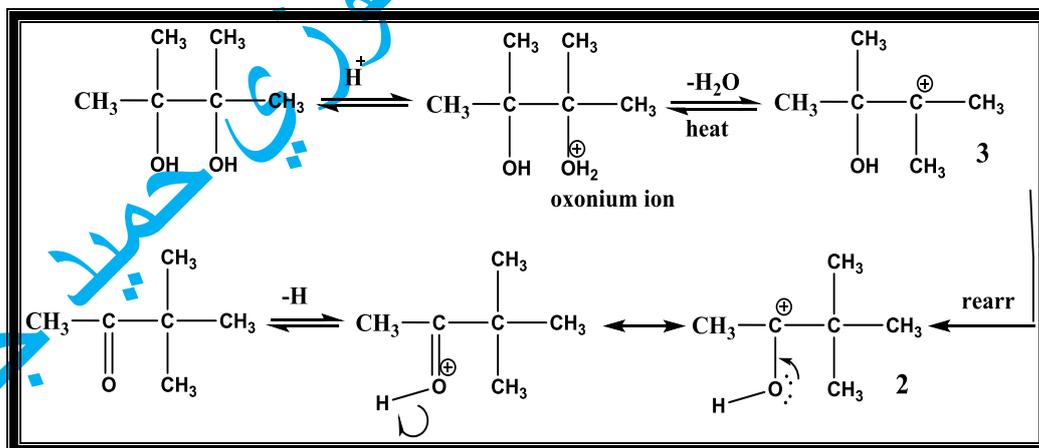
**hydrocarbons** المحفزة بحوامض لويس . اعادة الترتب للألكين تحصل بسرعة بوجود الحامض:



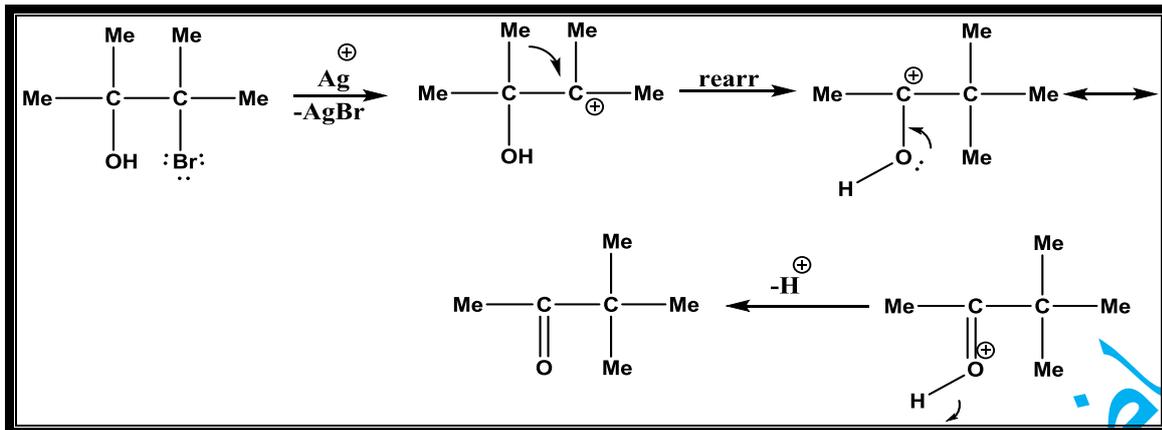
هذا النوع من الترتب الذي يتضمن تغيير هيكل الكربون وذلك بكسر الأصرة  $C-CH_3$  اللازمة لهجرة مجموعة المثل مع الإلكترونات ليتكون أيون كربون موجب أكثر استقرار تعرف بإعادة ترتيب واكسر- ميروين **Wagner - Meerwin Rearrangement** حيث يتكون الكحول الثالثي **2-Methyl-2-butanol** والألكين **2-methyl-2-butene**.

**C- إعادة ترتيب بيناكول - بيناكولون Pinacolone - Pinacol Rearrangement**

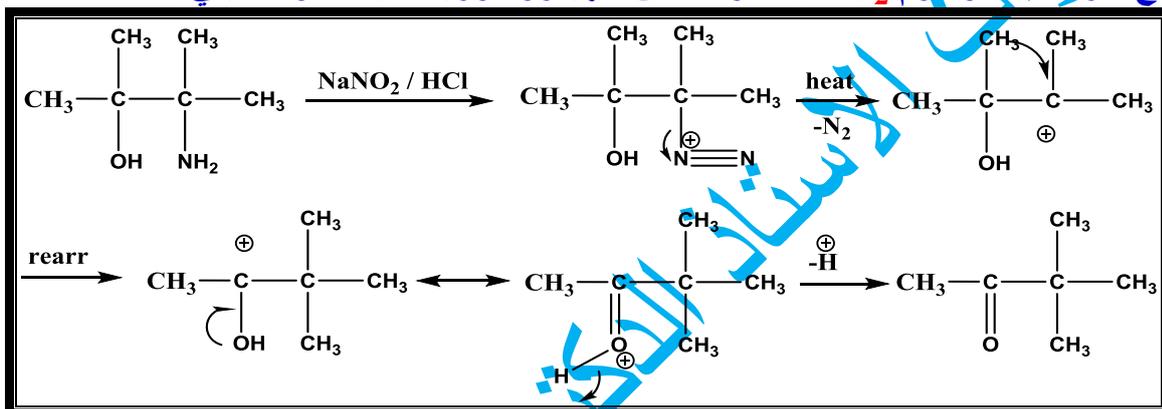
وهو إعادة ترتيب دايلولات **1,2-diols** ويتضمن هجرة **R** الى ذرة كربون الأيون الموجب (مثل **Pinacol**) المسرع بالحامض لتتكون الكيتونات (**Pinacolone**) وكما في التفاعل الآتي:



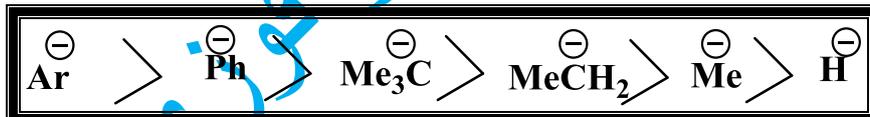
يمكن حصول تفاعل بيناكول- بيناكولون **pinacolone - pinacol** في مركبات أخرى كثيرة قادرة على تكوين أيون الكربون الموجب وليس فقط في مركبات **1,2-diols** وكمثال على ذلك المركب **1,2-Bromohydrine** عند معاملته مع  $Ag^+$  .



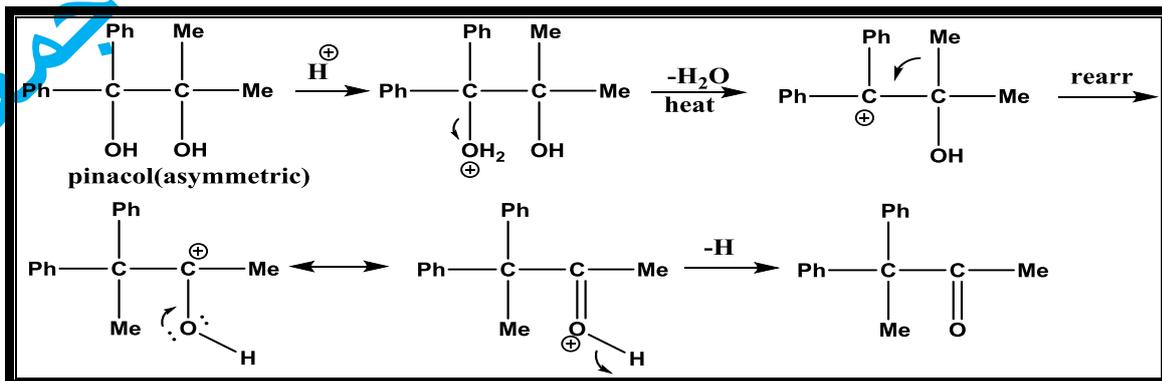
وكذلك المركب 2- امينو الكحولي **2-Aminoalcohol** يعطي بيناكولون عند معاملته مع نترات الصوديوم **NaNO<sub>2</sub>** وحامض الهيدروكلوريك **HCl** وكما يلي:



في إعادة الترتيب من نوع بيناكول- بيناكولون **Pinacolone - pinacol** وجد أن نسبة سهولة هجرة المجاميع تتبع الترتيب .



عند استعمال دايولات **1,2** غير متناظرة فقبل مغادرة المجموعة ستحصل برتنة على مجموعة **HO<sup>-</sup>** وتتحول الى مجموعة مغادرة سهلة (ماء) التي تؤدي الى تكوين لتكوين ايون الكاربونيوم ثم تهاجر **R<sup>-</sup>** من **C<sub>1</sub>** الى **C<sub>2</sub>** لتكوين ايون الكاربونيوم أكثر إستقراراً عبر اللاموضعية العالية .

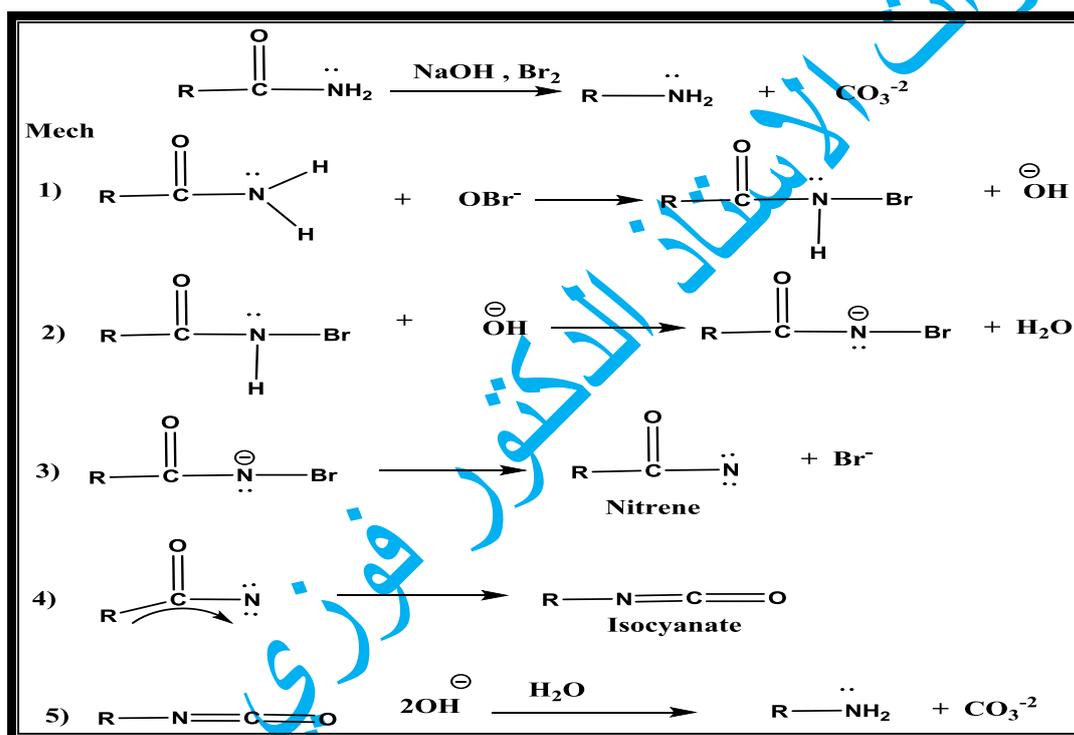


## الهجرة الى ذرة نايروجين ناقصة الكترونياً Migration to electron deficient nitrogen

هي اعادة ترتيب تشمل هجرة مجموعة الألكيل (R) او الفينيل (Ph) مع مزدوجها الإلكتروني الى ذرة نايروجين  $R_2N^+$  ناقصة للإلكترونات مثل النترين وكما هو موضح في الامثلة الاتية:

### 1- تفاعل هوفمان Hofmann reaction

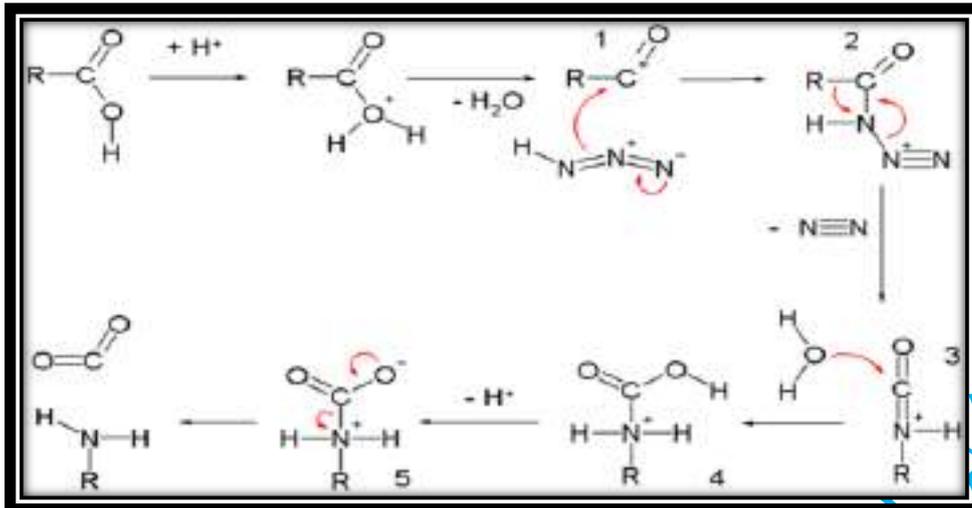
هو تفاعل تحضير الأمينات amines من الأميدات amides تكون فيه عدد ذرات كربون الأمين الناتج اقل بذرة كربون واحدة عن الاميد الاصلي بفعل الهايبروميت القاعدي  $(OBr^-)$ .



وهناك مجموعة تفاعلات مقاربة جداً لتفاعل هوفمان تشمل جميعها على تكوين الوسطي Isocyanate مثل التفاعلات الاتية:

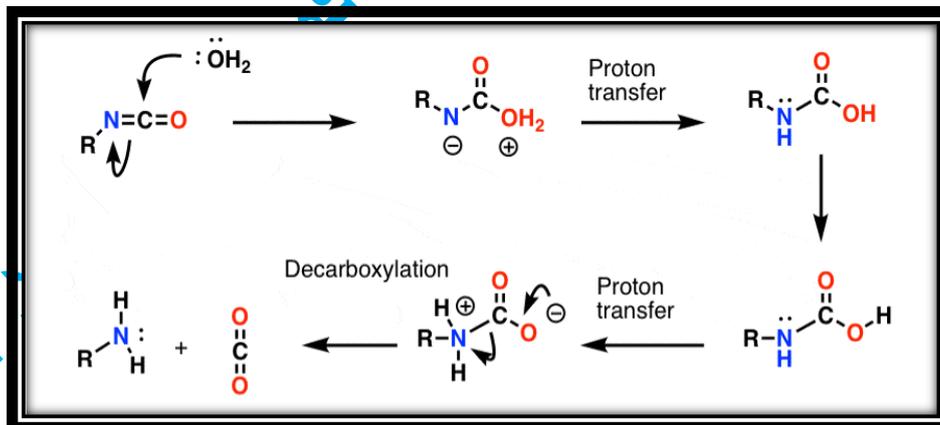
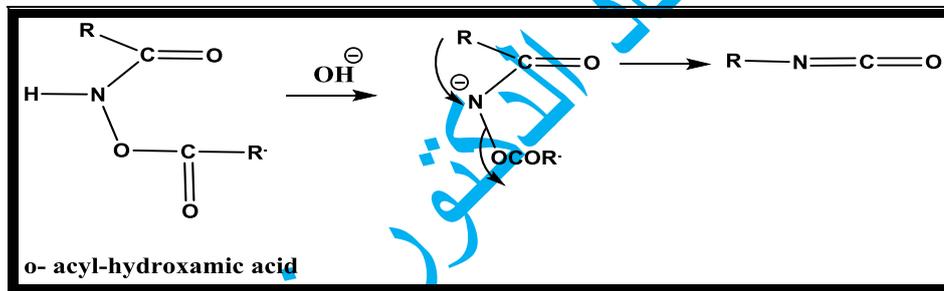
### 1- ترتيب شممت Schmidt reaction

هو تفاعل الحامض (RCOOH) مع حامض الهيدروزونك  $HN_3$  للحصول على أزيد الأسيل  $RCON_3$  والذي يتم تسخينه ليعطي الايزوسيانات ومن ثم اضافة القاعدة والماء ليعطي الأمين وكما موضح في التفاعل الاتي:



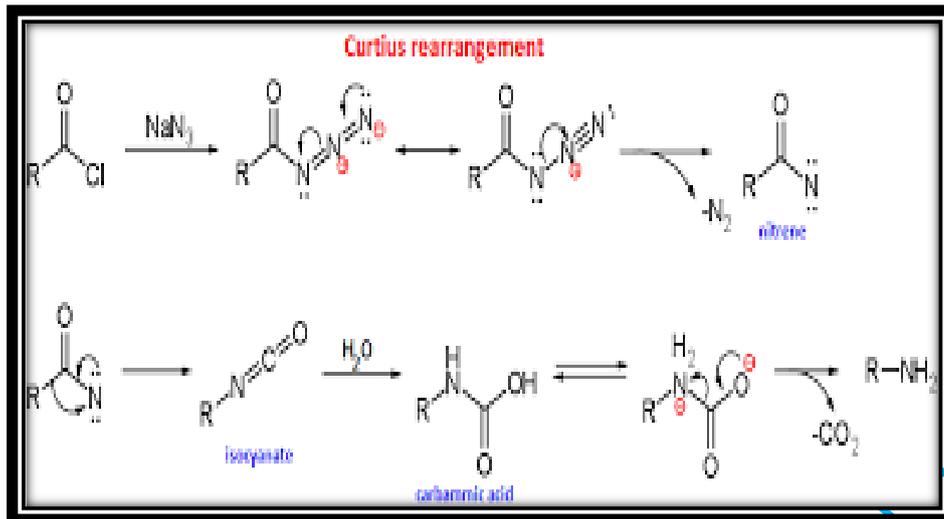
### 2- تفاعل لوسين Lossen reaction

يتضمن تفاعل لوسين معاملة اوكسجين-اسيل حامض الهيدروكساميك مع وسط قاعدي يعطي الايزوسيانات المقابلة والتي تعامل مع الماء في وسط قاعدي لتعطي الامينات المقابلة وكما يلي:



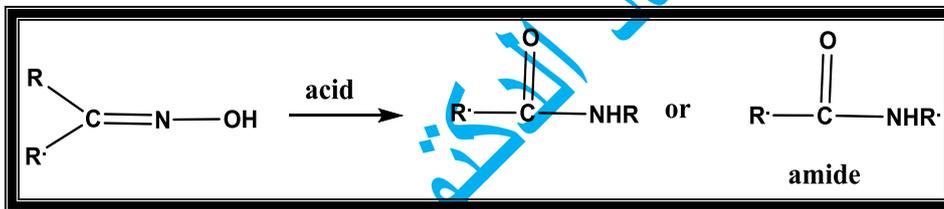
### 3- تفاعل كيرتس Curtius reaction

يتضمن تفاعل كيرتس معاملة كلوريد الحامض مع ازيد الصوديوم يعطي ازيد الحامض الذي يلفظ جزيئة النايروجين يعطي النايترين والذي يتحول الى الايزوسيانات ومن ثم يعاني من تحلل مائي يعطي الامين المقابل وكما يلي:

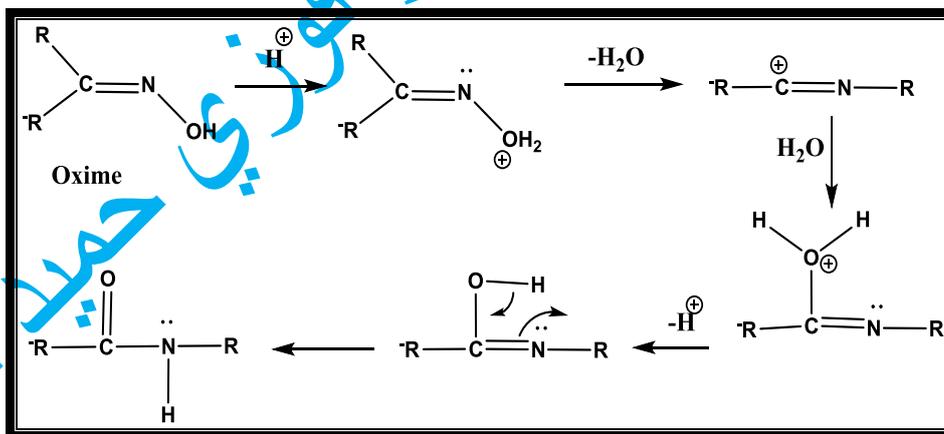


**Beckmann rearrangement** اعادة ترتيب بكمان

هو تفاعل اعادة ترتيب فيه ترحل مجموعة الألكيل **R** من ذرة **كاربون** الى ذرة **نايتروجين** في الكيتوكزيمات (Ketoximes) لتعطي اميدات معوضة **N-** **Substituted amides**.



ويسلك التفاعل الميكانيكية الاتية:

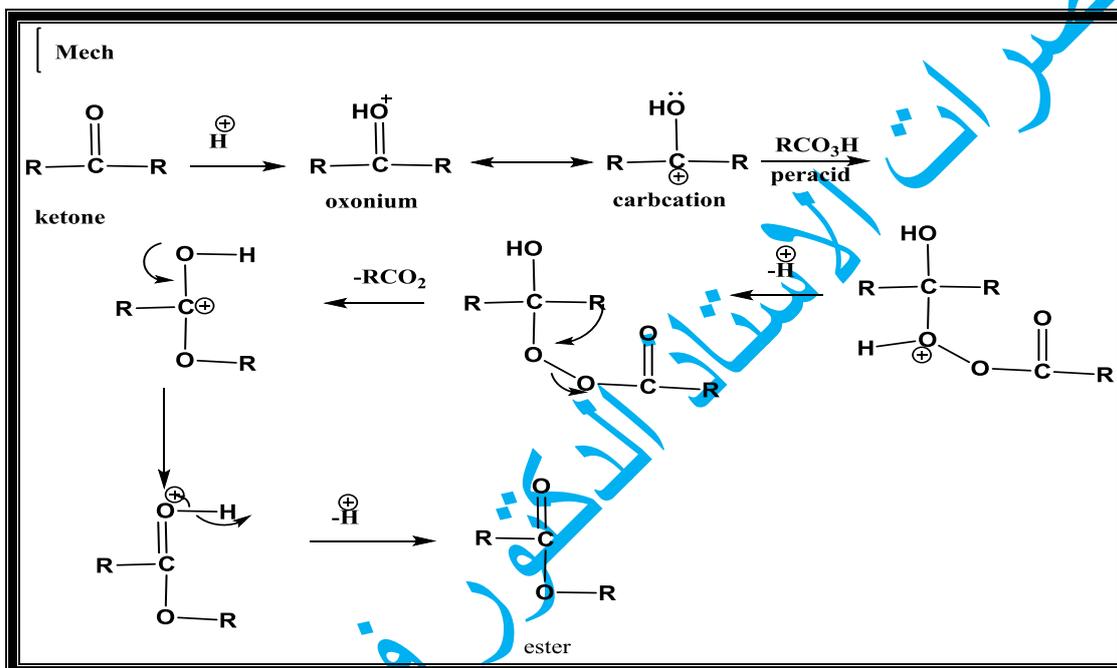
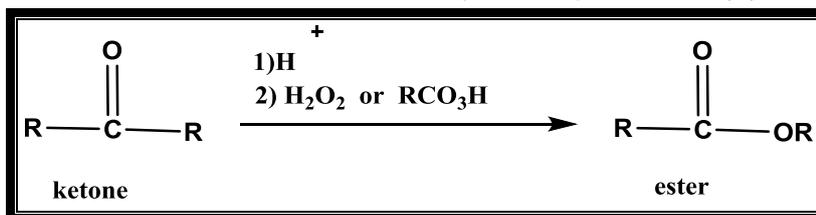


**الهجرة الى ذرة أوكسجين ناقصة الكترونياً Migration to electron deficient oxygen**

هو اعادة ترتيب تهاجر فيها مجموعة الألكيل **R** مع الأصرة من ذرة **كاربون** الى ذرة **اوكسجين** ناقصة للإلكترونات ومن هذه التفاعلات :

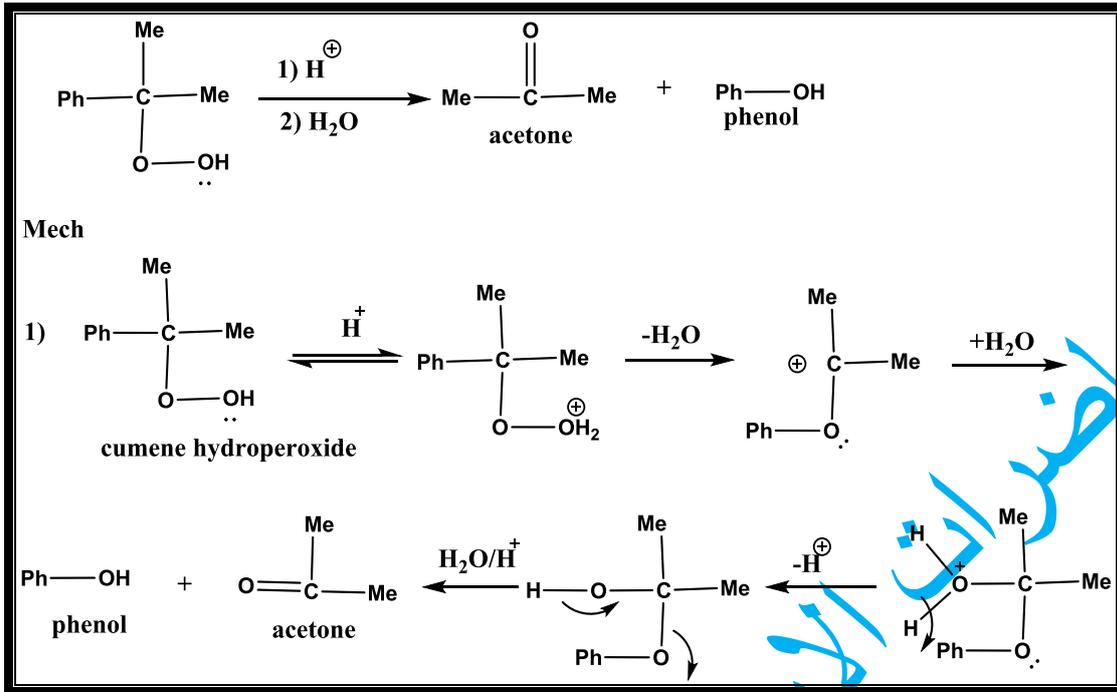
### 1- اكدسة باير- فلكر للكيونات Baeyer-Villiger Oxidation

هو اكدسة الكيونات مع بيروكسيد الهيدروجين  $\text{HOOH}$  او مع حامض فوقسي (بيروكسي)  $\text{RCOOOH}$  (Peroxy acid) وتحويلها الى استرات.



### 2- اعادة ترتيب الهيدروبيروكسيد Hydroperoxid Rearrangement

هو تفاعل تفكك الهيدروبيروكسيد ( $\text{ROOH}$  Hydroperoxides) المسرع بالحامض كمحفز شرط التفاعل / ان تكون R ذرة كاربون ثانوية او ثالثية وتحمل مجاميع الكيل او اريل .



**ثالثاً - إعادة الترتيب في الجذور الحر** Free Radicals Rearrangement  
 ان تفاعل إعادة الترتيب في الجذور الحرة لا يحصل من 2,1- للاكيل او انتقالات 2,1- هيدروجين بسبب عوامل استقرار الكترونية وطافية . ولكن تحصل ترتيبات من نوع 2,1- اريل كما في المثال الاتي:

