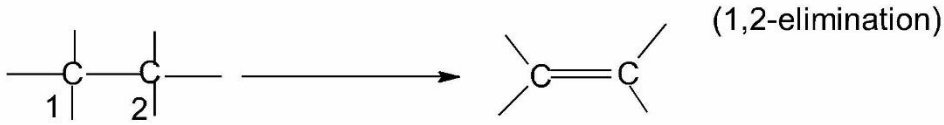


- 1- مقدمة و تعريف
- 2- آلية تفاعلات الحذف (الانتزاع)
 - أ- تفاعل حذف ثنائي الجزيئة E_2 .
 - ب- تفاعل حذف أحادي الجزيئة E_1 .
 - ج- تفاعل حذف أحادي الجزيئة يمر بأساس مترافق E_1CB .
- 3- العوامل المؤثرة في تفاعلات الحذف
 - أ- الحالة الفراغية.
 - ب- المذيب وتطبيقه.
 - ج- قوة الكاشف.
- 4- العوامل الالكترونية الفراغية
- 5- الحذف المتقارب (cis)
- 6- اتجاه الحذف
- 7- تكوين الالكين الأكثر استبدالاً (توجيه سايتزيف)
- 8- تكوين الالكين الأقل استبدالاً
- 9- الحذف إزاء الاستبدال
 - أ- القاعدية إزاء النيوكلوفيلية
 - ب- تركيب المتفاعل
 - ج- المذيب
 - د- درجة الحرارة
- 10- تكوين الإلكينات
 - أ- حذف الماء

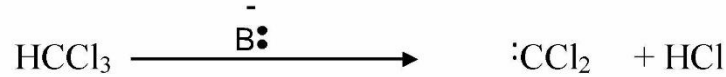
تعريف تفاعلات الحذف (الانتزاع) :

نقول عن تفاعلات الحذف أنها تفاعلات عكسية لتفاعلات الإضافة من الناحية النظرية أثناء سير التفاعلات الكيميائية بمعنى سوف ينقص عدد الارتباط على ذرات الكربون بفقد ذرتين مرتبطين على ذرتي كربون لتكوين رابطة مضاعفة ثنائية أو ثلاثية على ذرتي كربون ويطلق على هذه العملية بالحذف (الانتزاع) (1، 2) أو β (élimination) كالتالي :

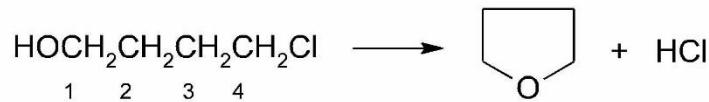
تفاعلات الحذف (الانتزاع)



كما يمكن أن تكون المجموعات المغادرة على نفس ذرة الكربون وتسمى في هذه الحالة تفاعلات حذف 1،1 أو تفاعلات حذف α ومثل هذا النوع من التفاعلات يستخدم للحصول على مركبات ذات فاعلية عالية تسمى عادة بالكربيد.



وهناك تفاعلات حذف أخرى يمكن أن تحدث في الجزيئات العضوية عندما تكون المجموعتان المغادرتان في الموقعين 1، 3 أو في مواقع أكثر تباعد (1، 5) فتتكون نواتج حلقية



آلية تفاعلات الحذف (الانتزاع) :

يمكن تصنيف آلية الحذف إلى ثلاث آليات أساسية بالنسبة إلى تفاعلات حذف β أو 1، 2.

(1) تفاعل حذف ثنائي الجزيئة E_2 .

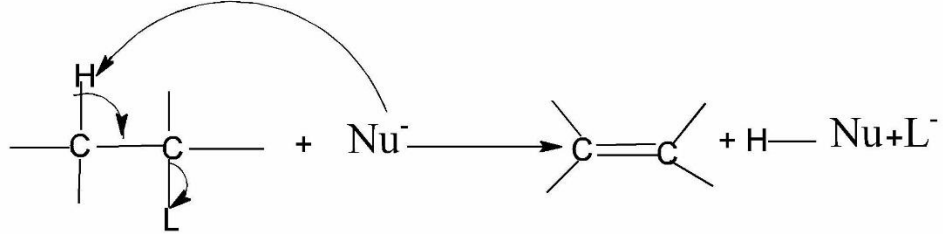
(2) تفاعل حذف أحادي الجزيئة E_1 .

(3) تفاعل حذف أحادي الجزيئة يمر بأساس مترافق $E_1\text{CB}$.

كما يمكن القول أن التفاعلين الأولين هما الأكثر شيوعاً في عمليات الانتزاع، أما التفاعل الثالث فهو أقل شيوعاً في عمليات الانتزاع.

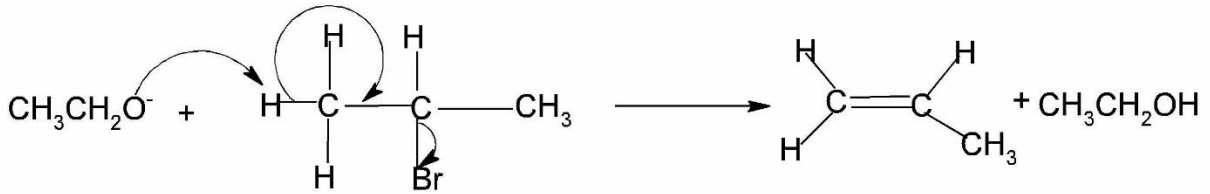
(1) آلية الحذف E₂:

في هذا النوع من التفاعلات تشترك المتفاعلات (الكاشف النيوكلوفيلي والمادة المتفاعلة) في المرحلة الانتقالية المحددة لسرعة التفاعل، ويرمز لهذه الآلية بالرمز E₂ إشارة إلى أن الحذف ثنائي الجزيئة كالتالي



والكاشف النيوكلوفيلي يكون عادة قاعدة تنزع أحد البروتونات من الذرة الموجودة في الموقع β بالنسبة للمجموعة المغادرة L.

مثال :



ويلاحظ من هذه الآلية أنها عملية متزامنة أي أثناء نزع البروتون من قبل الكاشف النيوكلوفيلي أثناء مغادرة المجموعة المغادرة المادة المتفاعلة ويلاحظ أيضًا أن العملية تحدث بانتقائية فراغية وأن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المواد المتفاعلة (كاشف + عادة متفاعلة) وبالتالي تكون كما هو الحال في تفاعل S_NL ومنه تكون سرعة التفاعل محددة بالمعادلة التالية وفق إلى حركية التفاعل.

$$V = k[\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-]$$

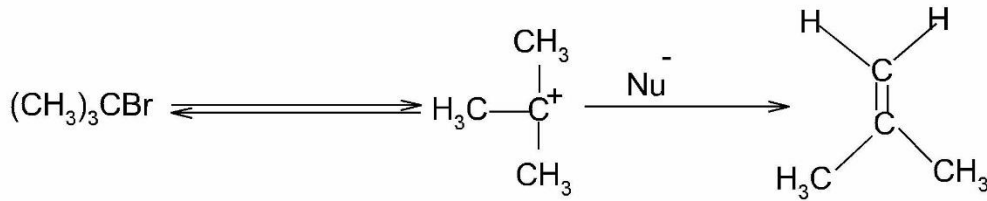
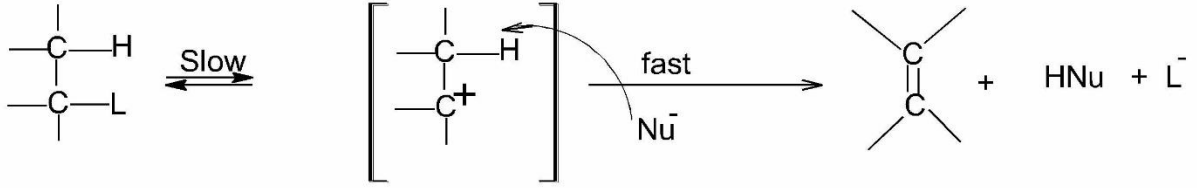
ملاحظة :

وهناك طرق أخرى تؤيد ميكانيكية E₂ وهي تعتمد على التجارب النموذجية في كسر الرابط α أو ما يعرف بتأثير الحركي لنظائر.

(2) الآلية E₁ (حذف أحادي الجزيئة) :

تفاعلات الحذف (الانتزاع)

في هذا النوع من التفاعلات تشترك جزيئة واحدة في تحديد المرحلة الانتقالية المحددة لسرعة التفاعل، أي بمعنى أن الكاشف لا يشارك في الخطوة المتحكممة في سرعة التفاعل وهي المرحلة التي تتضمن تكوين كربوكاتيون ويرمز لهذه الآلية E_1 كالتالي :



$$V = K[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

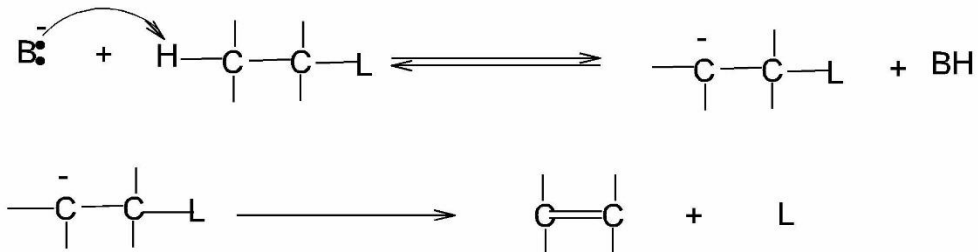
وأن سرعة التفاعل هي كالتالي

وفقاً إلى حركية التفاعل وكذا رتبة التفاعل.

ملاحظة: أن تفاعل الحذف E_1 ، E_2 يتماشى بنفس الآلية بالنسبة للتفاعل SN_1 و SN_2 على الترتيب وأن كلما كان هناك تفاعل حذف كان أيضاً نسبة من تفاعلات الاستبدال النيوكلوفيلي SN .

(3) آلية تفاعل E_1CB :

لوحظ وجود مسار ثالث لتفاعلات الحذف فيمكن أن تنتزع القاعدة (β :) ذرة هيدروجين (بروتون) بيتا ويتكون أيون كربون سالب في الخطوة الأولى من التفاعل ورحيل المجموعة المغادرة من أيون الكربون المتكون أولاً يؤدي إلى الألكين الناتج كالتالي :



والعملية عادة تتبع حركية من الدرجة الثانية ولكن يرمز لها بالرمز E_1CB لدلالة على أن رحيل المجموعة مغادرة من أيون الكربون السالب المتكون أولاً يؤدي إلى الناتج وعلى الرغم من أن ميكانيكية

تفاعلات الحذف (الانتزاع)

E_1CB هي أقل مسارات الحذف شيوعاً فهي تقدم امتداداً معقولاً للآلية الانتزاع التي لا علاقة لها بالاستبدال وقد بذلت جهود كبيرة للبحث عن أمثلة.

والهيدروكربون المهلجن 1، 1-ثنائي كلورو -2، 2، 2-ثلاثي فلورو إيثان هو مركب بذكر كمتفاعل نموذجي للآلية E_1CB الهالوجينات تزيد عن حامضية ذرة الهيدروجين ونظراً لأن الفلور مجموعة مغادرة غير جيدة فإن تركيزاً ملموساً من أيون الكربون السالب يتراكم قبل أن يتكون الألكين في الخطوة المتحكممة في السرعة.



(2) العوامل المؤثرة في تفاعلات الحذف :

عند دراستنا لتفاعلات الاستبدال SN_1 و SN_2 رأينا أن هناك جملة من المتغيرات تعمل على زيادة أو تقليل من معدل التفاعل وسير الآليات ومنها :

أ- الحالة الفراغية.

ب- المذيب وتطبيقه.

ج- قوة الكاشف.

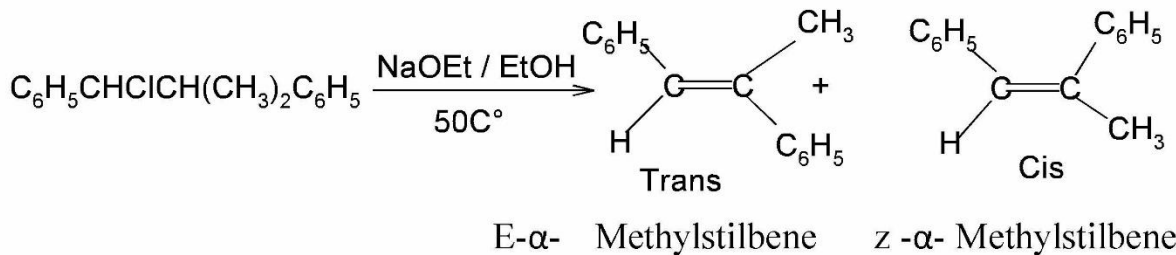
كما يمكن أن تكون هذه العوامل كذلك لها تأثير في مسار تفاعلات الحذف E_1 ، E_2 ومنها:

(أ) الحالة الفراغية :

تقوم التغيرات التشكلية التي تحدث أثناء الحذف بدور هام من وضع آلية التفاعل، والكثير من الإلكينيات الناتجة عن الحذف يمكن أن تكون على صورة المتشكلين الهندسيين (E, Z) و Cis و Trans على الترتيب.

(1) الانتزاع (الحذف) المتضاد :

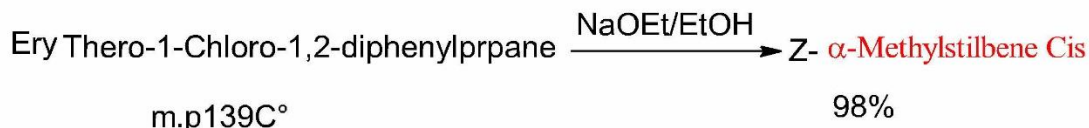
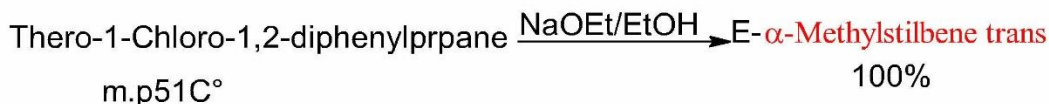
حينما يعامل 1- لكلور 1، 2- داي فنيل بروبان بقاعدة فإنه يحدث تفاعل E_2 وينتج خليط من E، Z ألفا- مثل أستلبيينات كالتالي :



والمتفاعل جزئي كبرالي يحتوي على

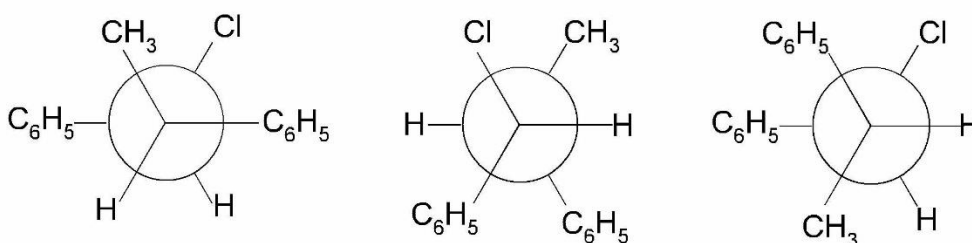
ذرتي كربون غير متمثلتين، ويمكن أن يوجد على هيئة أربع متشكلات، زوجين من الأنانتيومرات وعندما تفصل الدياستيرو مرات ثم تعرض لنفس الظروف تفاعل الحذف فإن أحد المتشكلات يعطي الإلكين E فقط ويعطي الآخر الشكل Z تتفاعل الحذف لكل دياستيرومو يسير بطريقة ذات نوعية فراغية.

تفاعلات الحذف (الانتزاع)



والبادنتان أريثو وثرثو تستخدمان غالبًا لتحديد تشكيلات نسبية داخل المركبات التي تحتوي على ذرتي كربون متجاورتين غير متفاعلتين كل منها تحمل مجموعات مختلفة ولكنها متشابهة للأخرى.

مثال:

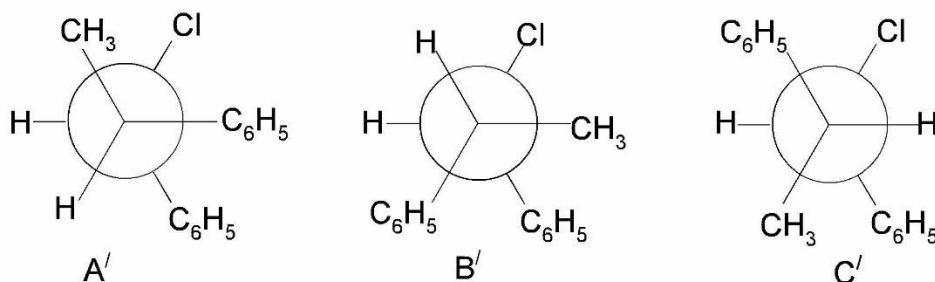


A

B

C

Threo



A'

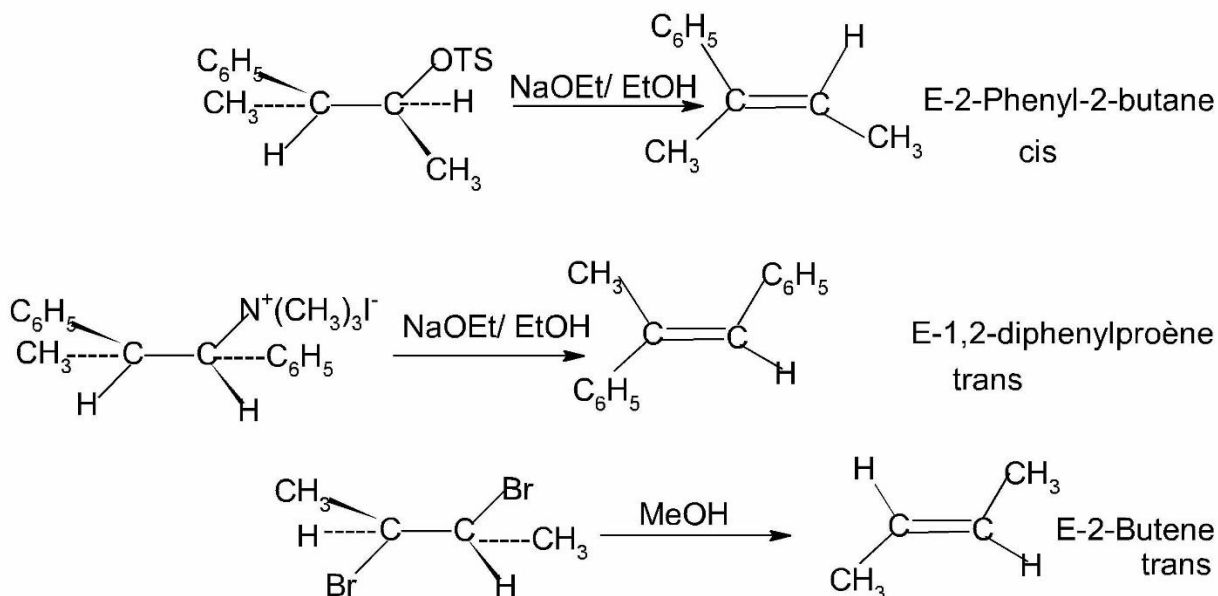
B'

C'

Erythro

وعند فحص التشكيلات ثريو واريثرو Threo و Erthro يعطينا دليلاً على أصل النوعية الفراغية للتفاعل وتفاعل E₂ هذا يتضمن فقد بروتون من إحدى ذرتي الكربون في نفس الوقت الذي يرحل فيه أيون كلوريد من الذرة الأخرى فإذا ما حدث وانتزع HCl من التشكيل ثريو B أو C فإن الألكين الناتج سيكون له التشكيل Z ولكن الألكين E هو الذي ينتج في الحقيقة من المتشكل ثريو A فقط الذي يمكنه أن يفقد HCl بعملية متوافقة لبعض الألكين E وزيادة على ذلك فإن الانتزاع لا بد أن يتم من الاتجاهين المتضادين للجزئي أي بمسار متضاد ويمكن أن نصل إلى استنتاج مشابه إذا درسنا تكوين الألكين Z من المتفاعل الأريثرو وقد تجمعت كمية كبيرة من بيانات الكيمياء الفراغية لتزيد النوعية الفراغية المتضادة لتفاعلات E₂.

تفاعلات الحذف (الانتزاع)



(ب) العوامل الإلكترونية الفراغية :

إن فحص إعادة التنظيم الإلكتروني الذي يحدث أثناء الانتزاع يكشف عن تناظر مع الاستبدال ففي التفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ تكون الإلكترونات من الباحث عن النواة رابطة θ جديدة حال رحيل المجموعة المغادرة وأثناء الحذف فإن الإلكترونات الرابطة من البديل بيتا هي التي تزيح أساسًا المجموعة المغادرة أثناء تكوين رابطة π .

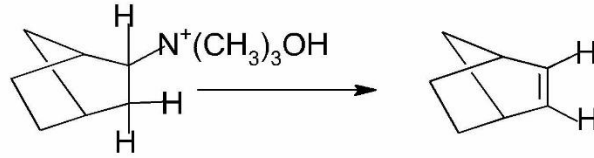
ولنعبر الترتيب الأكثر ملائمة للمداريات الجزيئية المتضمنة في تتابع الحذف، فالإلكترونات من الرابطة θ عند ذرة الكربون بيتاسون تتشتت في المداري الخال المتكون على ذرة الكربون α لتنتج الرابطة π للالكين.

(ج) الحذف المتقارب (cis) :

بعض الجزيئات المتماثلة ليست قادرة على أن تتخذ الترتيب الاستوائي الطرفي المتضاد للمجموعات المغادرة مما يحول دون الحذف ولكنه يمكن أن يحدث بمسار ميكانيكي أو كيميائي فراغي آخر.

وهناك أيضًا الدليل العملي على أن المركبات التي تكون فيها المجموعات المغادرة في مستوى واحد على نفس الجانب من الجزيئي قد تخضع لحذف متوافق ويقال أن المجموعات ذات استواء طرفي متقارب والعملية تمثل حذف متقارب وفي المركب ثنائي الحلقة الموضح أدناه، لا يمكن لمجموعة أمونيوم الرباعية وذرة الهيدروجين β أن يكونا ذات مستوى واحد ولكن ذرة الديوتيريوم تقع في مستوى واحد مع الأمونيوم وتفقد في تفاعل الانتزاع.

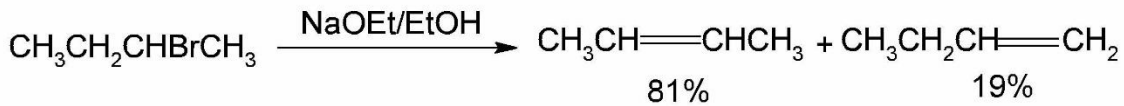
تفاعلات الحذف (الانتزاع)



أن الاعتبارات الإلكترونية الفراغية تفترض أن الاستوائية الطرفية المتقاربة للمجموعات المغادرة تسمح بتحول معقول للمداريات الجزيئية للمتفاعلات إلى المدارى π للالكين الناتج وهكذا نرى أن وحدة المستوى للمجموعات المغادرة سواء متضادة أو متقاربة ذات أهمية قصوى للتفاعلات التي تسير بألية E_2 ولكن خسون المجموعات في التفاعل يجعل الحذف المتقارب أقل أفضلية بكثير ولهذا يكون دائماً أبطأ من الحذف المتضاد.

(3) اتجاه الحذف :

العديد من المتفاعلات أكثر من نوع من ذرة الهيدروجين بيتا β التي يمكن أن تفقد في تفاعل الحذف، فمثلاً انتزاع HBr من 2- بروموبوتان قد يتضمن حذف بروتون من مجموعة مثيل أو مجموعة مثيلين والتفاعل مع أيثوكسيد الصوديوم في الإيثانول يؤدي في الحقيقة إلى تكوين مخلوط من الالكينين الممكنين كالتالي :



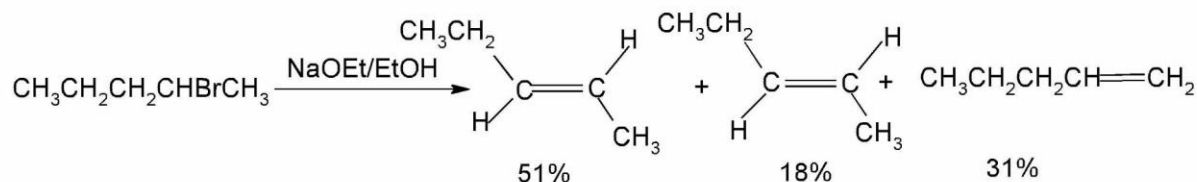
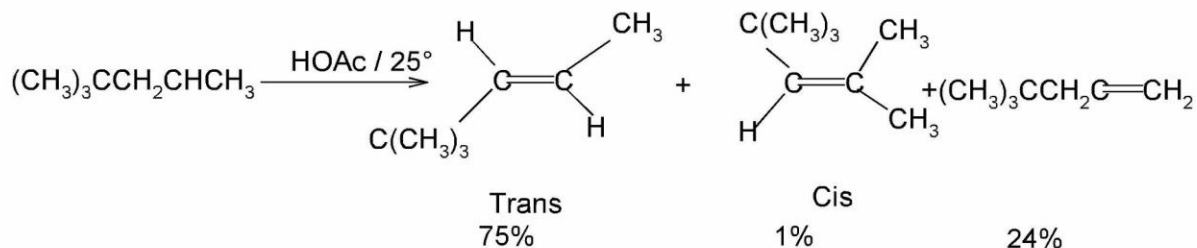
بينما تؤدي بعض تفاعلات الحذف إلى مخاليط من مركبات الكين فإن البعض الآخر يعطي واحداً فقط من المتشكلات المحتملة ومن المعروف أن يتخذ درجة الاستبدال على الرابطة الثنائية كربون-كربون في المركب الناتج مؤشراً على اتجاه الحذف فحينما يتكون الالكين الأكثر استبدالاً يقال أن العملية تسير وفق توجيه سايتزيف وتكوين الالكين الأقل استبدالاً هو نتيجة لتوجيه هوفمان وفي هذا القسم سوف نرى أن تركيب المتفاعل وطبيعة المجموعة المغادرة وظروف التفاعل كلها عوامل تقوم بدور ما في تحديد المجموعة أو الذرة بيتا التي يمكن أن تحذف.

(أ) تكوين الالكين الأكثر استبدالاً (توجيه سايتزيف) : Saytzeff

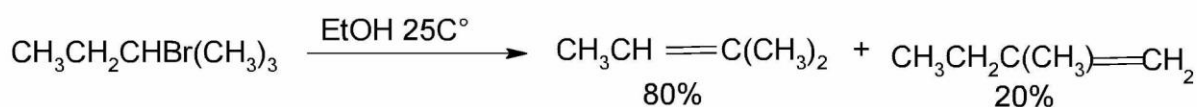
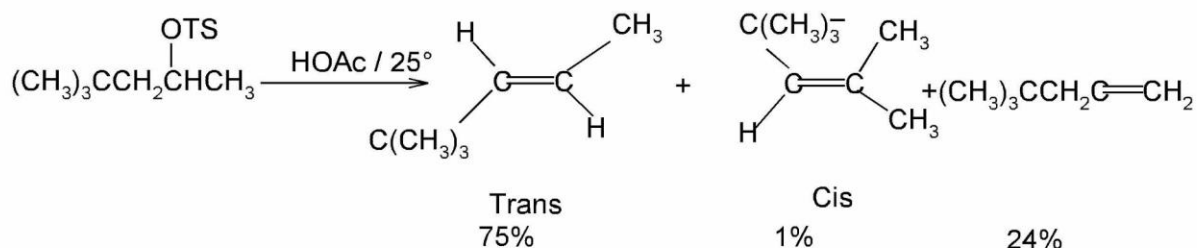
أن تكوين الالكين الأكثر استبدالاً (ناتج سايتزيف) يتفق عامة مع تكوين الالكين الأكثر استقراراً، وقد سبق أن عرفنا أن مجموعات الالكيل تساهم في ثبات الرابطة الثنائية ولهذا فليس من المستغرب أن نجد أن الحالة الانتقالية التي تؤدي إلى تكوين الالكين الأكثر استبدالاً تكون أيضاً أقل طاقة عن تلك التي تؤدي إلى الالكين الأقل استبدالاً والاستقرار الناشئ عن كل مجموعة الكيل بديلة على الرابطة الثنائية يكون قليلاً وعادة يتراوح بين $4-12 \text{ kJmol}^{-1}$ ولهذا فإن ترجيح ناتج سايتزيف غالباً ما يكون ضعيف.

والالكين الناتج الأكثر استبدالاً يوجد على شكل مخلوط من المتشككين الفراغيين E، Z وتعتمد نسبة المتشككين E إلى Z على التداخلات الفراغية في الحالة الانتقالية التي تؤدي إلى كل متشكل ويرجع تكوين المتشكل الذي يحتوي على المجموعات الأكبر على الجانبين المتضادين بين الرابطة الثنائية .

تفاعلات الحذف (الانتزاع)

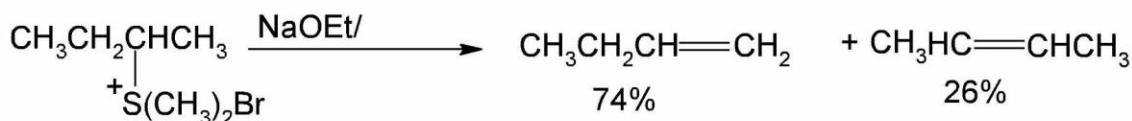
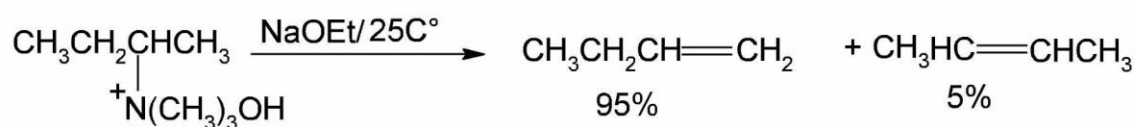


حينما يسير تفاعل الحذف عن طريق آلية E_1 فإن المتحكم في السرعة هو تكوين الكربوناتيون وتكوين الناتج يحدث في الخطوة التالية يتحكم فيها أساساً استقرار الالكين وتفاعلات الحذف التي تسير وفقاً لآلية E_1 تسود في نواتجها المركبات الأكثر استبدالاً (saytzeff) مثال :



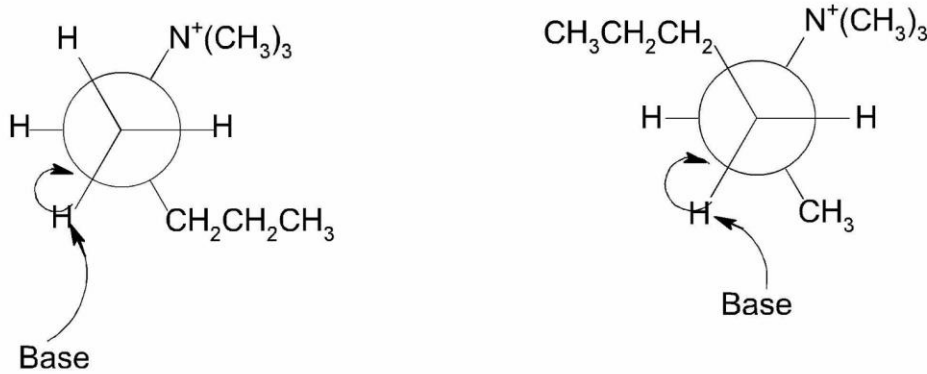
(ب) تكوين الالكين الأقل استبدالاً :

أن تكوين الالكين الأكثر استبدالاً (توجيه سايتزيف) يكون السائد عند حذف المجموعات الصغيرة مثل الهالوجين، أما إذا كان المتفاعل ملح أمونيوم رباعي أو ملح سلفونيوم فإن الالكين الأقل استبدالاً (توجيه هوفمان) يصبح السائد.

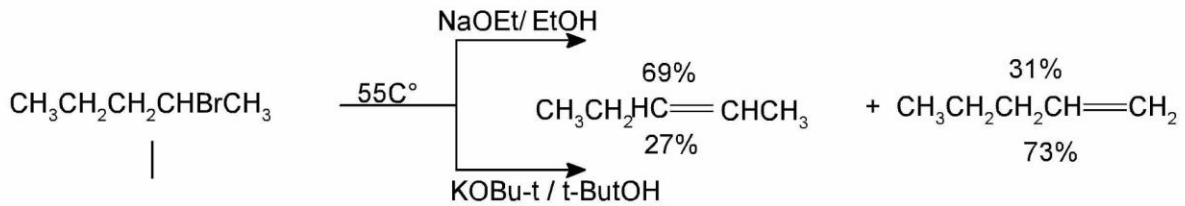


تفاعلات الحذف (الانتزاع)

وهناك عوامل كثيرة يمكن أن تساهم في تكوين الالكين الأقل استبدالاً إلا أنه يعتقد عامة أن التدخلات الفراغية هي الأكثر أهمية والأمونيوم وسلفونيوم مجاميع مغادرة كبيرة وفحص صيغ نيومان الإسقاطية للحذف الاستوائي المتضاد يوحى فإن الشكل الفراغي المؤدي إلى ناتج هوفمان هو أقل تراحماً كالتالي :

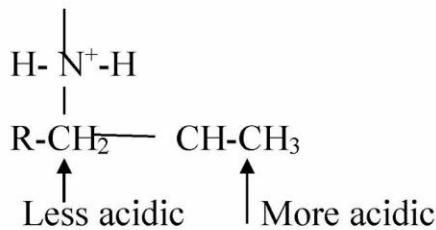


وهناك دليل آخر على أن العوامل الفراغية مهمة في التحكم في التوجيه أثناء الحذف المتوافق يعتمد على حجم القاعدة، فالقاعدة الكبيرة تميل إلى تفضيل الالكين الأقل استبدالاً حتى ولو كانت المجموعة المغادرة صغيرة (هالبداء).



ويؤخذ أيضاً في

الاعتبار الحامضية لذرات الهيدروجين بيتا الطرفية والداخلية كمساهم ممكن في تحديد نسبة ناتج الالكين، فذرة الهيدروجين الطرفية تميل لأن تكون أكثر حامضية لأن القاعدة القرينة-أيون كربون سالب أقل استبدالاً أكثر استقرار وفي تفاعلات الأمونيوم الرباعية والسلفونيوم فإن ذرة الأونيوم ذات الشحنة الموجبة تعزز حامضية الجزئي وبعد انتزاع ذرة الهيدروجين بيتا بواسطة قاعدة نسبياً أكثر أهمية من المواد المتفاعلة إلى لا تحمل شحنة ويمكننا اعتبار أن التفاعل E2 يصبح أكثر (مثل E1CB).



تفاعلات الحذف (الانتزاع)

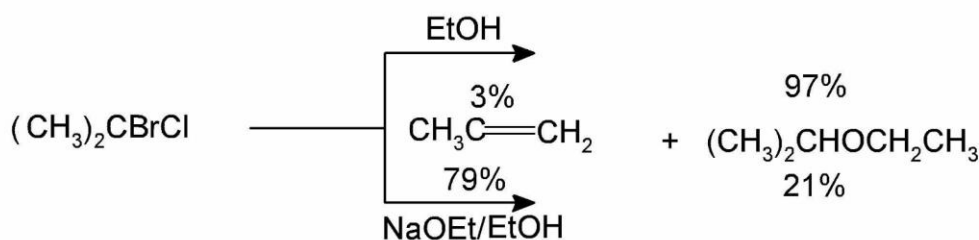
واضح أن عوامل كثيرة يمكن أن تساهم في توجيه الحذف بألية E2 وهناك استنتاج بالغ الأهمية لتوجيه هو ضمان وهو معرفة أن الطاقة للحالة الانتقالية وبالتالي معدل التفاعل لا يحكمها دائمًا استقرارية الناتج.

الحذف إزاء الاستبدال :

من المشاكل التي تظهر أثناء التخليقات الكيميائية مشكلة التنافس بين الحذف والاستبدال وهذان التفاعلان المهمان متصلان اتصالاً وثيقاً من الناحية الآلية إلا أنهما يؤديان إلى نواتج متباينة جداً، وعلى الرغم من ذلك فإن متفاعلاً ما سوف يستجيب عادة إلى تغييرات في ظروف التفاعل لتجنب مساراً على الآخر، والتغيرات في الثابت عن النواة القاعدى له في العادة تأثير ملحوظ على مسار الحذف – الاستبدال بينما وسط التفاعل ودرجة الحرارة لهما تأثير أقل إلا أنه ملموس.

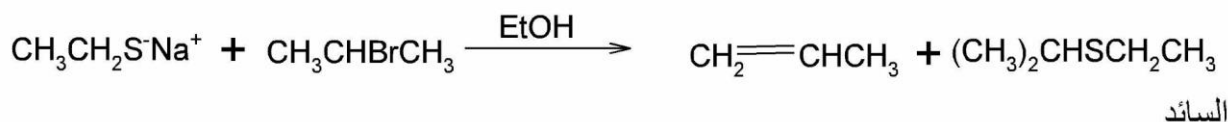
أ- القاعدية إزاء النيوكوفيلية :

يحتاج الحذف المحفز قاعدياً لمركب HL إلى إزالة بروتون وينطوي الاستبدال على تكوين رابطة عند ذرة كربون فالقاعدية هي العامل الهام للحذف والنيوكوفيلية لها دور في الاستبدال ومن الشائع استخدام ظروف تفاعل شديدة القاعدية عندما يكون الحذف هو التفاعل المرغوب فيه كالتالي :



NaOEt / EtOH

وطبيعة القاعدة أو الكاشف النيوكوفيلي سوف تؤثر في العلاقة بين مساري الحذف والاستبدال وكثير من الكواشف النيوكوفيلية الجيدة ليست قواعد قوية وفي مثال أعلاه يقوم أيثوكسيد الصوديوم أساساً بدور القاعدة في تفاعله مع بروميد الأيزوبروبيل وحينما يكون الكاشف إيثان ثيولان الصوديوم وهو الملح المشتق من إيثان ثيول فإن الاستبدال يكون التفاعل السائد وأيون الكبريت السالب أقوى عن النواة من أيون الأوكسجين السالب.

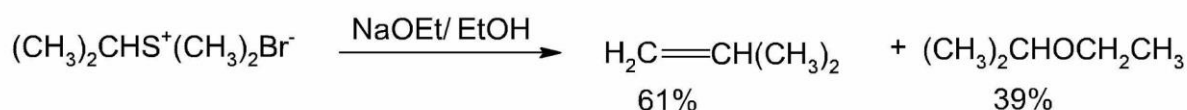
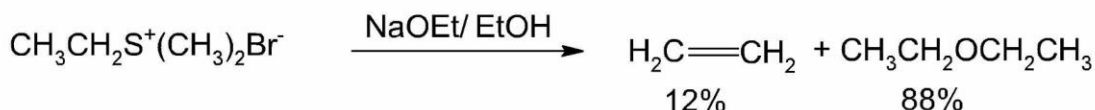
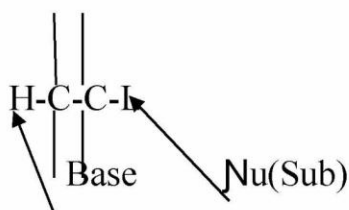


ب- تركيب المتفاعل :

التزام داخل المتفاعل يحبذ الحذف عن الاستبدال وهذا التأثير الفراغي مهم عامة سواء كانت البدائل المؤدية للازدحام على ذرة كربون α أو β واقترب الكاشف النيوكوفيلي من ذرة كربون أكثر حساسية نحو الإعاقة الفراغية من الحذف حدوث ذرة هيدروجين بيتا وهناك عامل آخر محتمل يفسر تغلب الحذف

تفاعلات الحذف (الانتزاع)

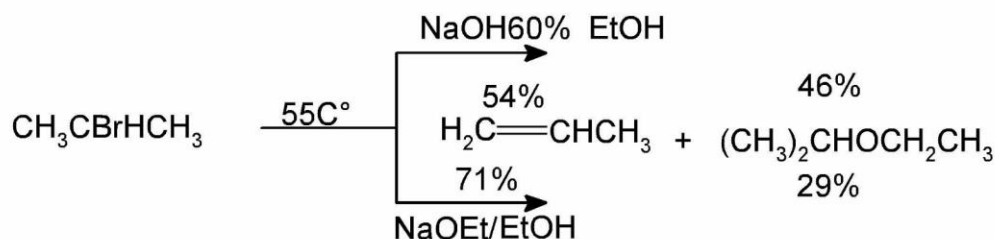
بازدياد المجموعات على المتفاعل وهو زيادة استقرارية الناتج ومجموعات الالكيل تؤدي إلى استقرار الالكينات وليس هناك تأثير إلكتروني مشابه متوقع في حالة الاستبدال وفي المثالين الآتيين فإن العوامل الفراغية والإلكترونية تساهم في ازدياد الحذف.



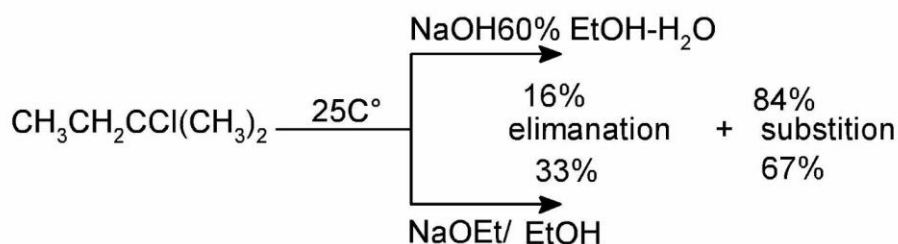
ج- المذيب :

سبق أن رأينا أنه في الحالة الانتقالية لتفاعل SN2 تكون الشحنة مشتقة تشتتا نموذجيًا ولهذا فإن تقليل قطبية المذيب يساعد التفاعل ويفحص الحالة الانتقالية لتفاعل E2 قريبة الصلة يتضح أن الشحنة مازالت أكثر تشتتا لأنها تشمل خمس ذرات الكربون كالتالي :

وعليه نقول أن تقليل قطبية المذيب يحبذ الحذف أكثر من الاستبدال.



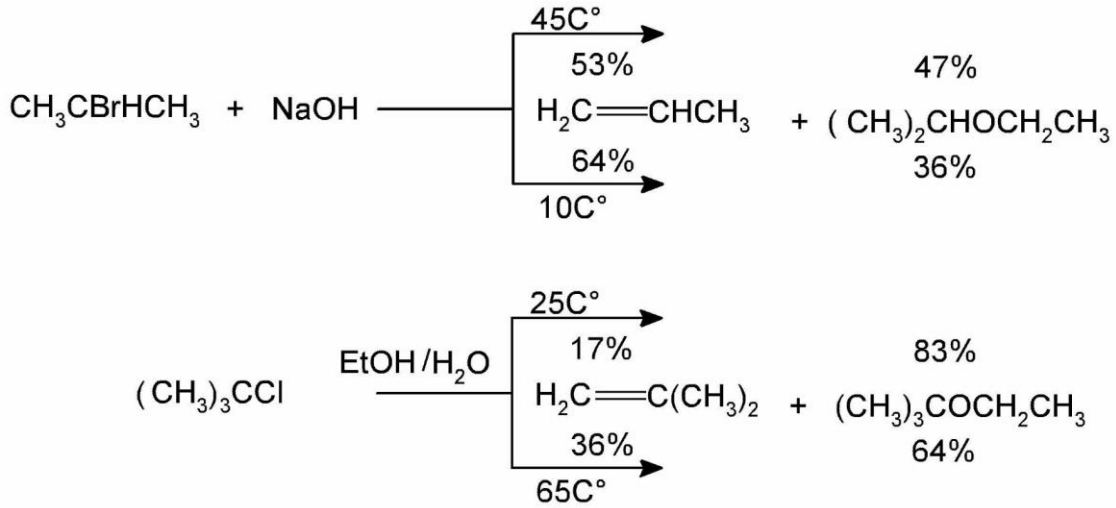
وإذا نظرنا بنفس الاعتبار E1 و SN1 لا تتضح لنا أن الشحنة أكثر تشتتا في الحالة الانتقالية إلى تؤدي إلى الحذف ومرة أخرى ترى أن تقليل قطبية المذيب يزيد من تفاعل الحذف.



تفاعلات الحذف (الانتزاع)

درجة الحرارة :

إن تفاعل الحذف المنافس يصبح عادة أسرع نسبيًا من الاستبدال بارتفاع درجة الحرارة وهذا صحيح سواء تمت التفاعلات عن طريق $SN1 - E1$ ، أو $SN2 - E2$ وهناك طريقة بسيطة كثيرًا مما تستخدم لتعزيز الحذف وهي إجراء التفاعل عند درجة حرارة مرتفعة



تكوين الإلكينات :

قد تم التعرف في ما مضى عن القواعد لتفهم تفاعلات الحذف ولكن المحك النهائي لهذه النظريات هو تطبيقاتها على مشاكل تخليقية واقعية وفي هذا القسم سوف يؤخذ في الاعتبار الأنواع المختلفة لتفاعلات الحذف العملية التي تؤدي إلى تكوين الإلكينات وفي الأقسام التالية سوف نتناول تكوين الإلكينات بالإضافة إلى الروابط المتضاعفة بين ذرة كربون وذرة مخالفة.

أ- حذف الماء :

أن تكوين رابطة ثنائي كربون - كربون عن طريق حذف الماء ليس بجديد علينا فقد رأينا كثيرًا من التفاعلات التي يتكون فيها الكينات كخطوة تالية لتحضير الكحولات، وتكوين مركبات الكريونيل غير المشبعة ألفا-بيتا أثناء تفاعل الدول وحذف الماء أثناء عملية الفصل لبعض تفاعلات غرينيار وحذف الماء من الكحولات يحفز عادة بالحامض والكحولات الثلاثية تستجيب لتفاعل بسرعة أكبر بكثير من الكحولات الأولية مما يدل على أن الخطوة المتحكمة هي تكوين الكربوكاتيون وبرتبة مجموعة الهيدروكسيل تؤدي إلى فقد الماء في تفاعل $E1$ هذا

