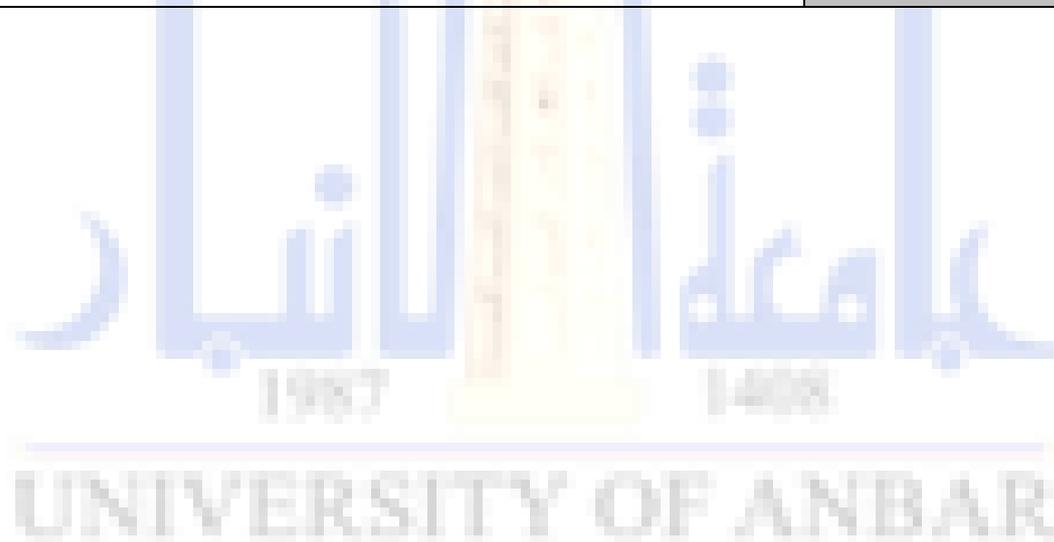


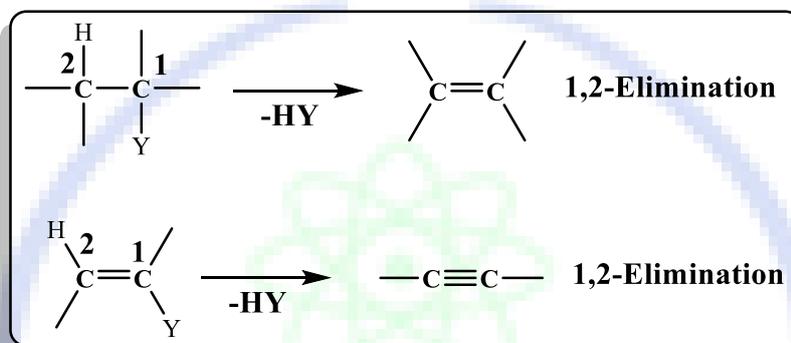
التربية للعلوم الصرفة	الكلية
الكيمياء	القسم
Organic Chemistry	المادة باللغة الانجليزية
الكيمياء العضوية	المادة باللغة العربية
الثالثة	المرحلة الدراسية
د. محمد غنام مخلف	اسم التدريسي
Elimination Reaction	عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية
تفاعلات الحذف	عنوان المحاضرة باللغة العربية
المحاضرة الثالثة عشر	رقم المحاضرة
<i>Organic Chemistry</i> 6ed , William H. Brown, Christopher S. Foote, Brent L. Iverson, Eric V. Anslyn, Bruce M. Novak, 2012	المصادر والمراجع
<i>Organic Chemistry</i> 3ed , Janice Gorzynski Smith, 2011	
<i>Organic Chemistry"</i> by Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren	



Elimination Reaction

تفاعلات الحذف:

الانتزاع او الحذف: هو انتزاع α, β او انتزاع 2,1 وتشمل تفاعلات الانتزاع إزالة ذرتين او مجموعتين من الجزيئية بدون تعويضها بذرات او مجاميع أخرى, حيث يتم فقدان الذرات او المجاميع من ذرات كاربون متجاورة وفي اغلب الأحيان يكون احدهما بروتون H^+ والآخر نيوكليوفيل Y^- مكونه بذلك اصرة مزدوجة وكما موضح ادناه:



حيث تدعى الذرة التي يفقد منها Y^- الكاربون-1 (α) , اما الذرة التي تفقد H^+ بالكاربون-2 (β), ويعرف هذا النوع من التفاعلات بالحذف β .

ومن الأمثلة عليها ما يأتي:

- تفاعل انتزاع HX (المحفز بالقاعدة) من هاليد الالكيل.



- انتزاع الماء (المسرّع بالحامض) من الكحولات

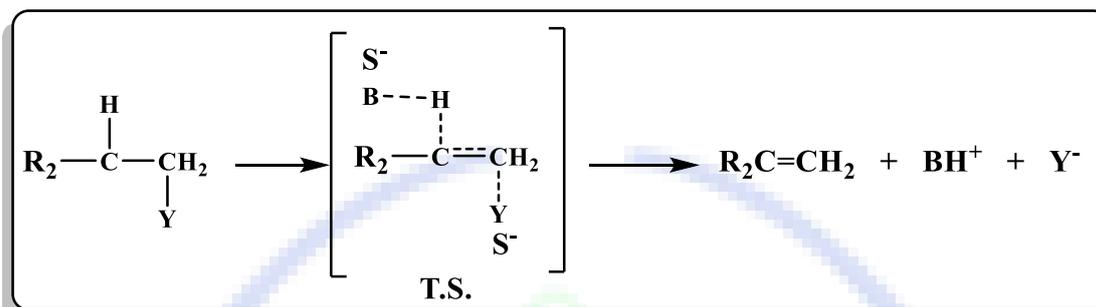


هنالك ثلاث ميكانيكيات بسيطة للانتزاع-2,1 تختلف عن بعضها في توقيت كسر الاواصر C-H و C- Y وهي:

- 1- ميكانيكية E_2 (انتزاع ثنائي الجزيئية Bimolecular Elimination).
- 2- ميكانيكية E_1 (انتزاع احادي الجزيئية Unimolecular Elimination).
- 3- ميكانيكية E_{1cB} (الانتزاع من قاعدة مرادفة).

أولاً: ميكانيكية E₂ (انتزاع ثنائي الجزيئية Bimolecular Elimination).

هي ميكانيكية توافقيه, أي عملية ذات خطوة واحدة وتمر عبر حالة انتقالية واحدة وكما موضح في ادناه:



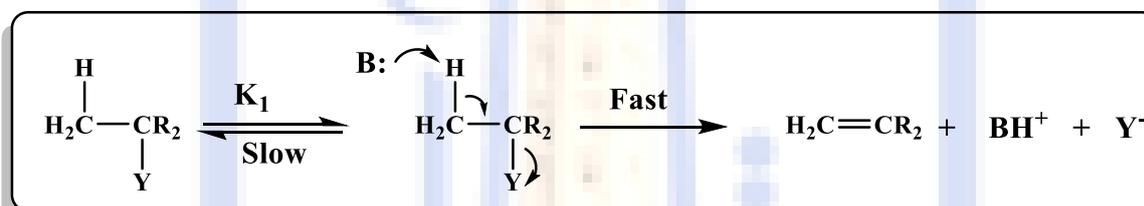
هذه الميكانيكية شائعة الحدوث, وان قانون سرعة التفاعل يمكن توضيحه في المعادلة ادناه:

$$\text{Rate} = k_2 [\text{RY}] [\text{B:}]$$

من المعادلة أعلاه نلاحظ ان سرعة التفاعل تعتمد على كل من تركيز المادة الأساس والنيوكليوفيل.

ثانياً: ميكانيكية E₁ (انتزاع احادي الجزيئية Unimolecular Elimination).

وهي عملية ذات خطوتين, أي ان كسر الاصرتين C-H و C-Y تتم بصورة منفصلة, فعندما تنكسر الاصرة C-Y أولاً سوف يتكون ايون الكربون الموجب, ويمكن توضيح هذه الخطوه كما في ادناه:



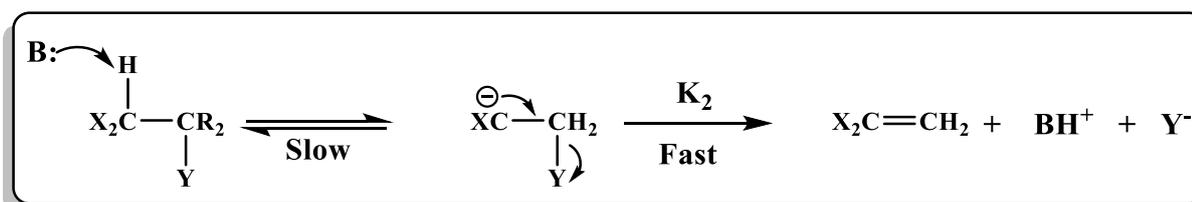
وان قانون سرعة التفاعل يمكن توضيحه في المعادلة ادناه:

$$\text{Rate} = k_1 [\text{RY}]$$

من المعادلة أعلاه نلاحظ ان سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المادة الأساس فقط.

ثالثاً: ميكانيكية E_{1cB} (الانتزاع من قاعدة مرادفة).

هي عملية ذات خطوتين, أي تنكسر الاصرتين C-H و C-Y بصورة منفصلة, فعندما تنكسر الاصرة C-H أولاً يتكون الوسطي ايون الكربون السالب وكما موضح في ادناه:



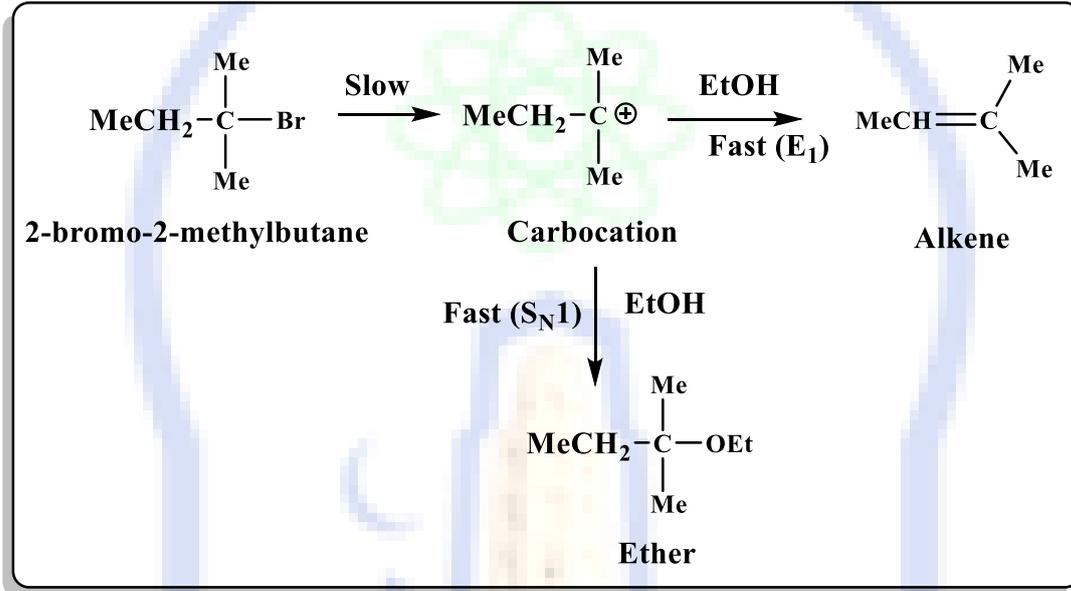
هذه الميكانيكية نادرة الحدوث وان قانون سرعة التفاعل يمكن توضيحه في المعادلة ادناه:

$$\text{Rate} = K_2 [\text{RY}] [\text{B}]$$

من المعادلة أعلاه نلاحظ ان سرعة التفاعل تعتمد على كل من تركيز المادة الأساس والنيوكليوفيل.

ميكانيكية E₁

اغلب الأحيان يصاحب ميكانيكية E₁ ميكانيكية S_N1 , أي تحدث تفاعلات تنافسية بين الحذف والاضافة وكما موضح في ادناه:



ففي ميكانيكية E₁ (الانتزاع المذيب) يسلك المذيب EtOH قاعدة لينتزع البروتون معطيا بذلك الالكين, اما في S_N1 (التحلل المذيبي) فان المذيب EtOH يسلك كنيوكليوفيل لغرض مهاجمة ايون الكربون الموجب والذي يكون مستقر معطيا بذلك الايثر.

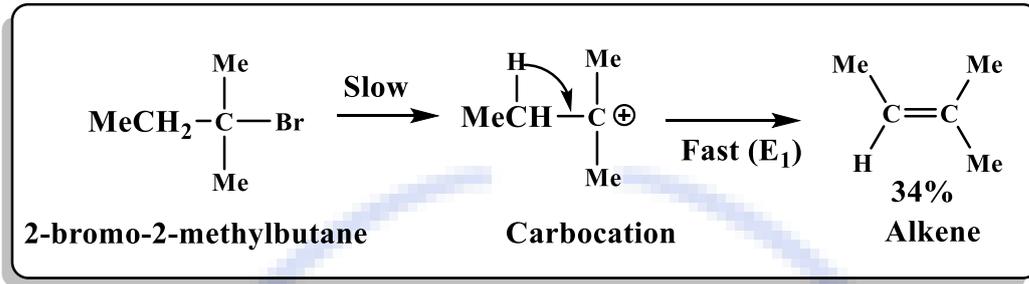
هنالك عدة عوامل تعمل على تحفيز الانتزاع احادي الجزئية E₁ بدلا عن الانتزاع ثنائي الجزئية E₂ وهي مماثلة لدرجة كبيرة الى تلك العوامل التي تحفز S_N1 مقارنة مع S_N2 , وهذه العوامل هي:

- 1- وجود مجموعة الكيل في المادة الأولية, حيث تعمل هذه المجموعة على زيادة استقرارية ايون الكربون الموجب عن طريق الحث الالكتروني وظاهرة فوق التعاقب.
- 2- وجود وسط تفاعل تأين جيد له القابلية على تمذوب الايونات.
- 3- يكون ترتيب الانتزاع E₁ عبر سلسلة الهاليدات يكون كما في ادناه:

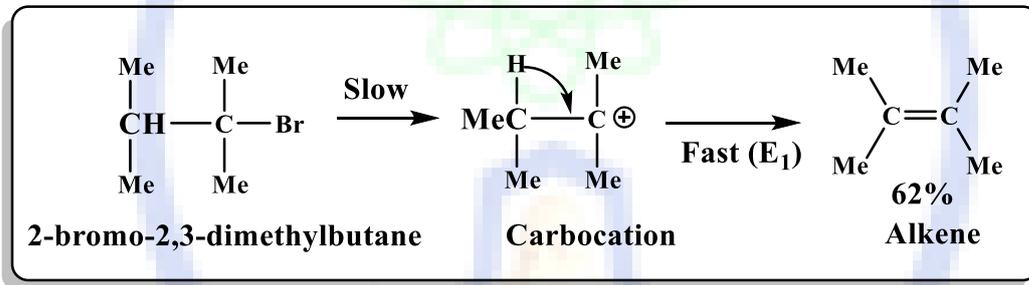
هاليد مثيلي > هاليد اولي > هاليد ثانوي > هاليد ثالثي

حيث ان الهاليدات الأولية نادرا ما تعاني من الانتزاع احادي الجزئية E₁ .

وجد ان المركب 2-chloro-2-methylbutane يعطي نسبة 34% الكين ونسبة 66% S_N1 , وكما موضح في ادناه:



في حين ان المركب 2-chloro-2,3-dimethylbutane يعطي نسبة 62% الكين ونسبة 38% S_N1 , وكما موضح في ادناه:



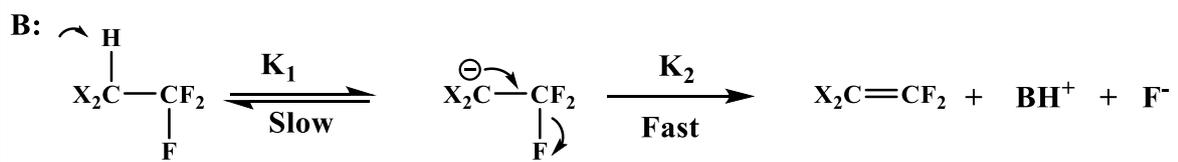
والسبب في ذلك يعود الى عاملين هما:

- 1- تأثير الكروني: حيث كلما يزداد التفرع عند ذرة الكربون β تزداد نسبة الالكين الأكثر استقرارا.
- 2- تأثير فراغي: ان الاجهاد الناتج عن الازدحام سوف يقل والذي يكون سببه هو التفرع عن الانتقال من هاليد ذات تهجين Sp^3 الى ايون كاربون موجب مستقر ذات تهجين Sp^2 وهذا الاجهاد سوف يعاد إدخاله في التعويض S_N1 والذي لا يحصل عند قفطان بروتون في E_1 لتكوين الالكين.

لذلك فان التفاعل الثاني سوف يعطي الكين اكثر تعويضا وبذلك سوف يكون اكثر استقرارا ثرموديناميكيا من الالكين الأول.

ميكانيكية E_1CB :

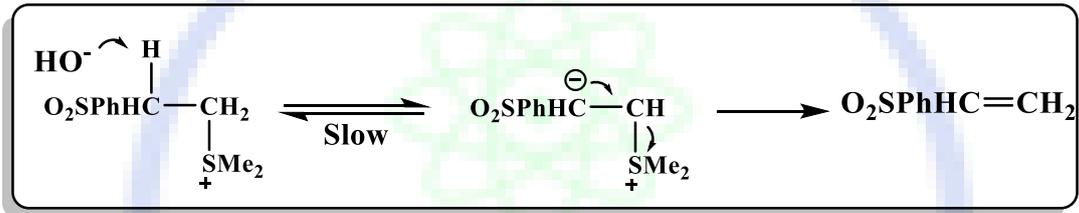
ان التفاعلات التي تحدث عبر مسار ايون الكاربون السالب هي نادره جدا, وان المثال الاتي يبين تكون ايون الكاربون السالب للمركب X_2CHCF_3 حيث ان X هو هالوجين وكما في ادناه:



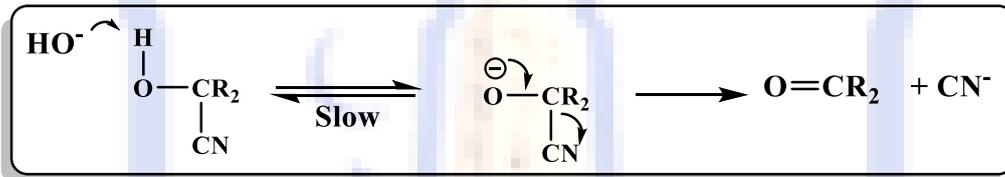
وهناك شروط للمادة الأولية للدخول في تفاعلات E₁CB وهي:

- 1- وجود ذرات هالوجين او مجاميع ذات كهروسالبية عالية معوضة على ذرة الكربون β .
- 2- استقرارية ايون الكربون السالب من خلال تأثير الحث الالكتروني الساحب والذي تسببه المجاميع المعوضة ذات الكهروسالبية العالية.
- 3- وجود مجاميع مغادرة غير جيدة مثل ذرة الفلور F.
- 4- وجود مجموعة معوضه موجبة الشحنة معوضة على ذرة الكربون α, وهذه المجموعة تعمل على زيادة حامضية ذرات الهيدروجين β.

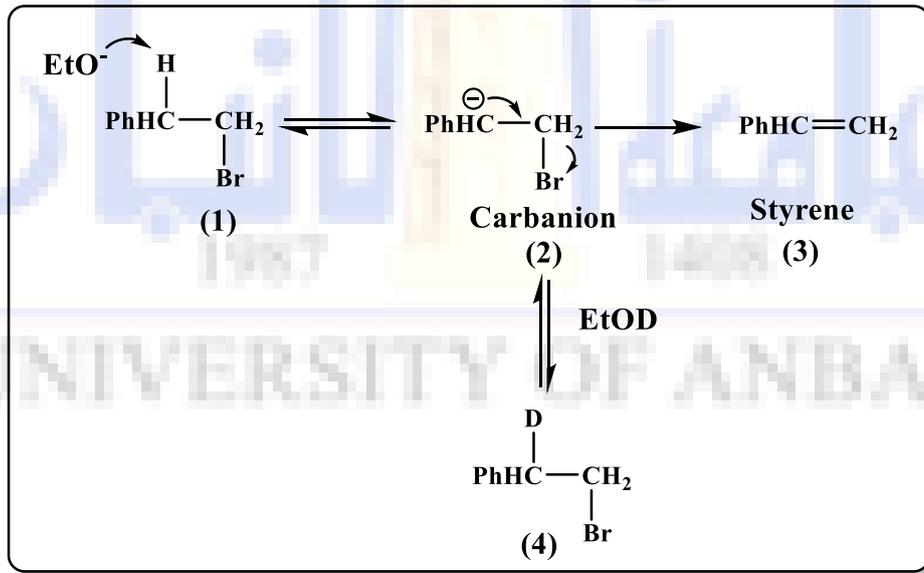
ومن الامثلة على ذلك:



ان مجموعة PhSO₂ تعتبر مجموعة ساحبة قوية للالكترونات, كذلك نلاحظ التحلل المائي للمركب Cyanohydrin والموضح ادناه:



هل يحدث التفاعل الاتي وفق ميكانيكية E₁CB؟

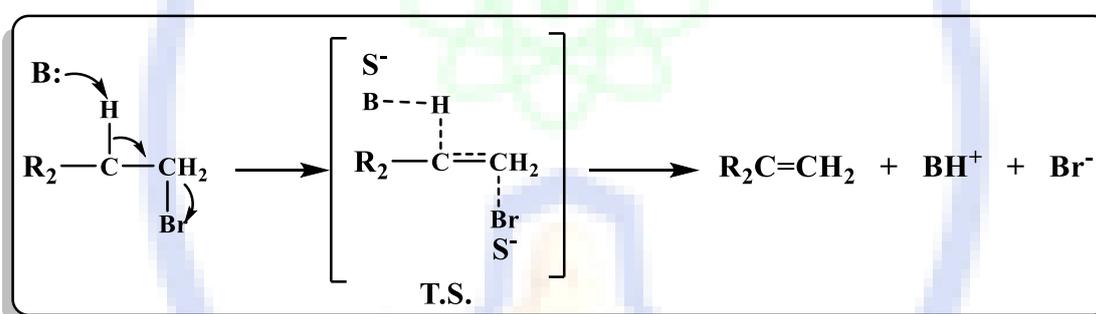


ان وجود مجموعة Ph معوضة على ذرة الكربون β تعمل على زيادة حامضية ذرات الهيدروجين β , وكذلك تعمل على زيادة استقرارية ايون الكربون السالب المتكون (2) من خلال اللاموضعية للشحنة السالبة.

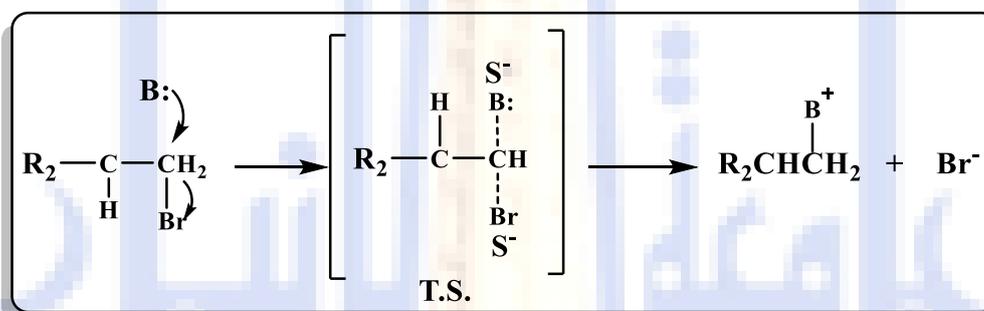
عندما اجري التفاعل مع EtO^- بوجود EtOD ووجد ان المركب (1) لا يحتوي على أي ديوتيرم . أي لا يتكون الالكين لذلك فان المركب (4) سوف لا يتكون, كما ان الالكين (3) لم يحتوي على أي ديوتيرم , أي لا يتكون ايون الكربون السالب , وبذلك فان هذا التفاعل يسلك ميكانيكية E_2 وليس E_1CB .

ميكانيكية E_2 :

ان B: غالبا مايكون نيوكليوفيل وقاعدة بنفس الوقت, لذلك فان الانتزاع E_1 في اغلب الأحيان يصاحبه تعويض نيوكليوفيلي توافقي $\text{S}_{\text{N}}2$ ذات خطوة واحدة وكما موضح في ادناه:



الميكانيكية أعلاه هي انتزاع ثنائية الجزيئية E_1 , اما ميكانيكية التعويض ثنائية الجزيئية يمكن توضيحها كما في ادناه:



هنالك عوامل تؤثر على معدل سرعة تفاعل E_2 ومن اهم هذه العوامل هو قوة القاعدية المستخدمة وحسب الترتيب الاتي:



ازدياد قوة القاعدية

هنالك تنافس يحدث بين تفاعلات الانتزاع ثنائية الجزيئية E_2 وبين تفاعلات التعويض النيوكليوفيلي ثنائية الجزيئية $\text{S}_{\text{N}}2$, وهذا التنافس تحدده مجموعة من العوامل, حيث اذا اردنا ان يتغلب الحذف على التعويض سوف نستخدم قاعدة قوية جدا ومذيب غير بروتوني مثل DMSO , DMF , وكما مر سابقا

فان المذيبات تقسم الى نوعين وهما مذيب قطبي بروتوني مثال عليها الكحولات او الماء (EtOH, H₂O) ومذيبات قطبيه غير بروتونيه ومن الأمثلة عليها هي DMSO , DMF. ان الانتقال من مذيب قطبي بروتوني الى مذيب قطبي غير بروتوني سوف يعمل على زيادة قوة القاعدية بمقدار كبير جدا, وهذا يعود الى عدم وجود تأصر هيدروجيني بين القاعدة (النيوكليو فيل) وبين جزيئات المذيب والذي يعمل على تقليل قوة القاعدة.

وهناك عامل اخر يزيد من سرعة تفاعلات الحذف ثنائية الجزيئية وتغلبها على تفاعلات التعويض ثنائية الجزيئية وهو المجموعة المغادرة حيث نلاحظ الترتيب الاتي للمجاميع المغادرة وهو :



$$2.7 * 10^4$$

$$4.2 * 10^3$$

$$70$$

$$1$$

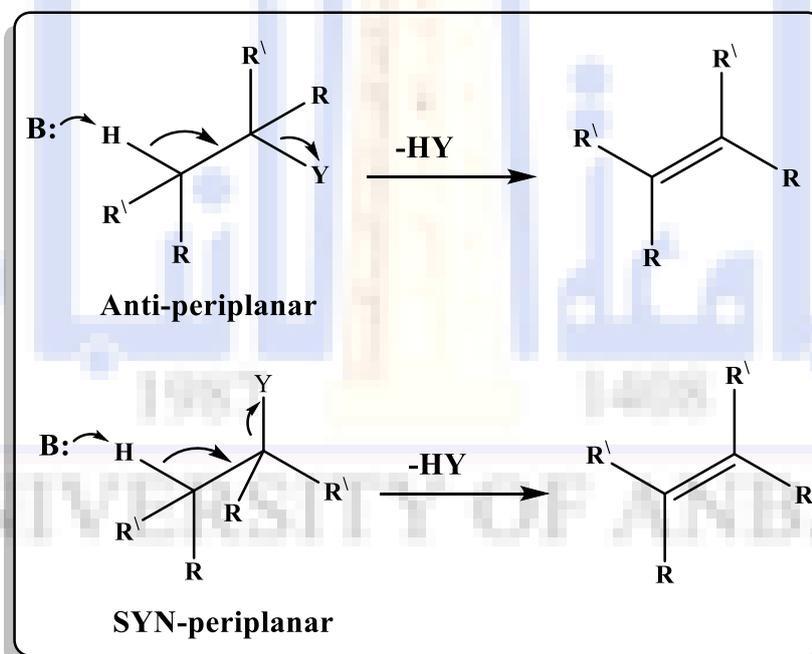
الأسرع مغادرة

الابطأ مغادرة

حيث نلاحظ ان كلما كانت المجموعة المغادرة جيدة زادت سرعة تفاعلات E₂ , ومن المجاميع المغادرة الجدية هي مجموعة التوسيلات p-MeC₆H₄SO₃⁻

الانتقائية في E₂:

يمكن ان نتصور ان تفاعلات الحذف تحدث في حالة الجزيئات غير الحلقية من واحد او اخر من الترتيبين الفراغيين المحددين والتي هي ضدية (Anti-periplanar) او سن (SYN-periplanar) وكما موضح ادناه:



نلاحظ أعلاه توجد افضلية واضحة في حصول الحذف من الترتيب الفراغي الذي تكون فيه C^α , Y , H بالمستوى نفسه, وذلك لان الاوربتالات P التي سوف تبدأ بالتكوين على C^β , C^α خلال مغادرة Y^- , H^- سوف تكون متوازية مع بعضها وبالتالي تكون قادرة على اقصى تشابك ممكن في الاصرة π

المتكونة , وكذلك ان هذا الترتيب الفراغي سوف يحتاج الى اقل طاقة وذلك لان القاعدة المهاجمة تكون بنفس المستوى, لذلك فان افضلية الحذف سوف تحصل من ترتيب فراغي مستوي' ولكن ايهما افضل ضدية (Anti-periplanar) او سن (SYN-periplanar) , ولمعرفة ذلك توجد هنالك اثنين من الأسس والتي تعتبر الترتيب الضدي هو المفضل وهذه الأسس هي :

أ- ان المزدوج الالكتروني الذي سوف يتحرر على C^{β} عند فقدان H^+ سوف يقترب من C^{α} ومن الجانب الخلفي لذلك سوف تغادر γ^- مع مزدوجها الالكتروني, أي ان المزدوجات الالكترونية القادمة والمغادرة سوف تبقى ابعد ما يمكن عن بعضها.

ب- ان الحذف يحدث من الترتيب الفراغي المنفرج والذي يمثله الترتيب الفراغي Anti-periplanar وذلك لانه ذات طاقة اقل بدلا من حصوله من الترتيب الفراغي المخسوف والذي يمثله الترتيب الفراغي SYN-periplanar ذات الطاقه العاليه, لذلك فان التوزيع الالكتروني والترتيب الفراغي يكون مهما في الحالة الانتقالية وليس في الحالة المستقرة لذلك فان افضلية الحذف سوف يكون من الترتيب الفراغي الضدي Anti-periplanar بدلا من الحذف من الترتيب الفراغي السن SYN-periplanar

