



جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

المرحلة الثالثة

الكيمياء العضوية

الفصل السابع

تفاعلات الحذف

ELIMINATION REACTIONS

الاستاذ الدكتور

فوزي حميد جمعة

Email: fawzi.99883@tu.edu.iq

الحذف Elimination

انواع تفاعلات الحذف:

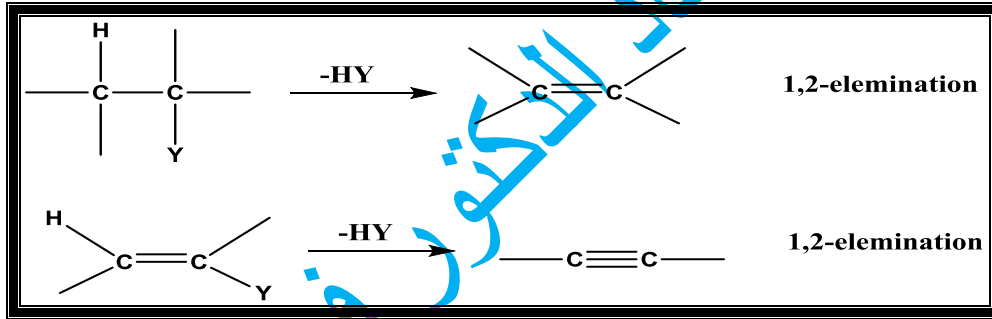
هنالك عدة انواع من تفاعلات الحذف وهي:

1- حذف الفا α -Elimination

وهو الحذف الذي يتم فيه إزالة مجموعتين من نفس الذرة وينتج عنه عادة الكاربين او النايترين .

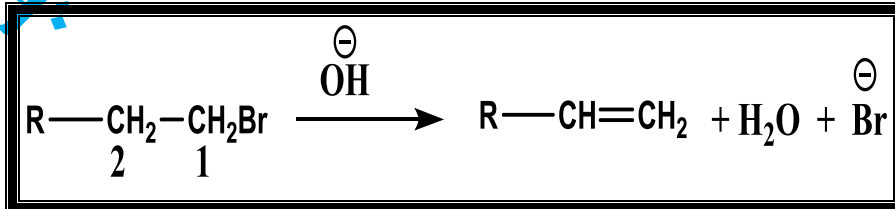
**2- حذف بيتا β -Elimination**

ويشمل ازالة ذرتين او مجموعتين من ذرتين متجاورتين وكثيراً ما تكون احدهما بروتون والآخرى نيوكليوفيل **Y** لتتكون اصرة مزدوجة .

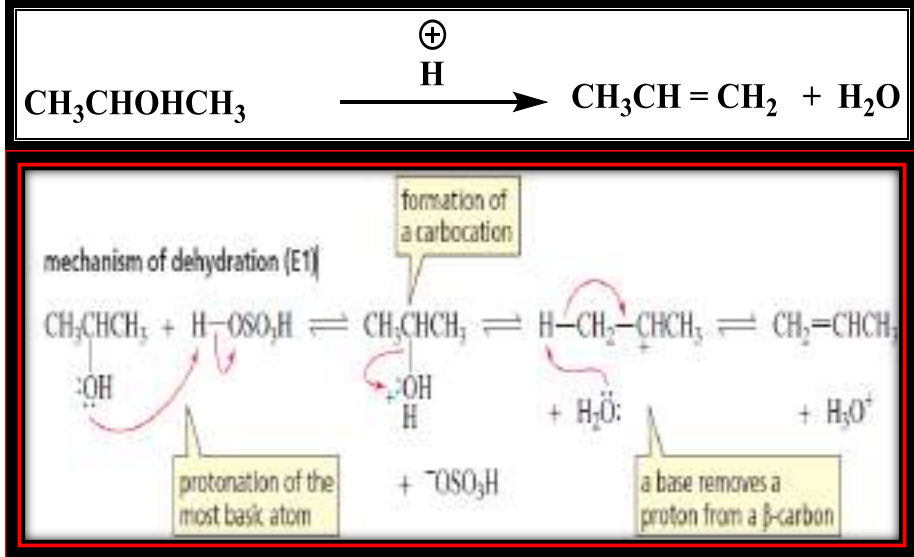


ويتضمن التفاعلات الآتية:

1- تفاعل حذف هاليد الهيدروجين **HX** (المحفز بالقاعدة) من هاليدات الألكيل يمكن انتزاع هاليد هيدروجين من هاليد الكيل لتكوين اصرة مزدوجة وتسمى هذه العملية بإزالة هاليد الهيدروجين **Dehydrohalogenation** .



ب- حذف جزيئة ماء (المسرع بالحامض) من الكحولات يمكن ازالة جزيئة ماء من الكحولات في وسط حامضي لتكوين اصرة مزدوجة.



ج- خسف هوفمان Hoffman degradation

يمكن تكوين اصرة مزدوجة من خلال خسف هوفمان لأملاح الامونيوم الرباعية الحاوية على ذرة الفا- هيدروجين في وسط قاعدي.



3- حذف كما γ - Elimination

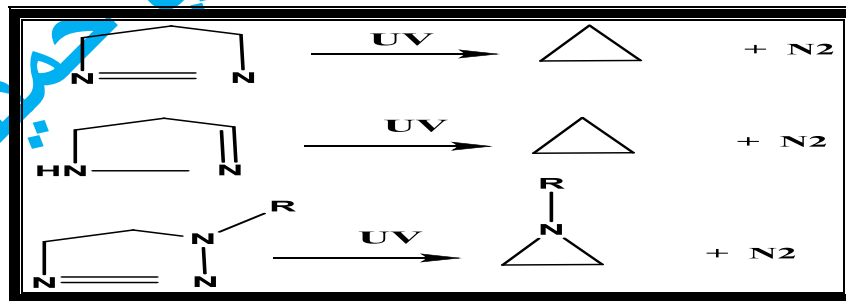
يتم بحذف ذرتين او مجموعتين من ذرتي كاربون غير متجاورتين لتكوين مركب حلقي:



4- تفاعلات الاقصاء (الابعاد) Extrusion reaction

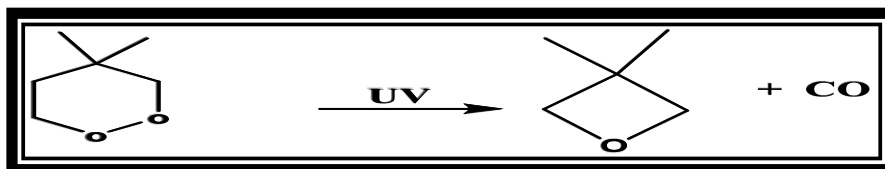
يتضمن هذا النوع من التفاعلات اقصاء ذرة واقعة وسط ذرتين لتكوين حلقة عادة ومن اهم تفاعلاته:

ا- اقصاء النايتروجين من البايروولين والبايرازول والترايازولين وكما موضح ادناه:



ب- اقصاء اول اوكسيد الكاربون

يتضمن هذا النوع من التفاعلات اقصاء ذرة واقعة وسط ذرتين لتكوين حلقة عادة.



ج- اقضاء الكبريت

يتضمن هذا النوع من التفاعلات اقضاء ذرة واقعة وسط ذرتين لتكوين مركب جديد.



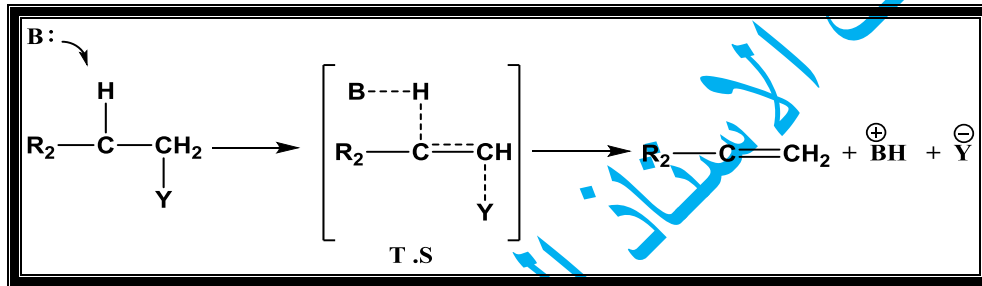
ميكانيكيات تفاعلات الحذف:

توجد ثلاثة ميكانيكيات للحذف 2,1 تختلف عن بعضها في توقيت كسر الاواصر

وهي: C-Y , C-H

1- ميكانيكية حذف ثنائي الجزيئة **Bimolecular Elimination Mechanism (E2)**

هي ميكانيكية توافقية (Concerted) اي عملية ذات خطوة واحدة وتتم عبر حالة انتقالية واحدة أي تغادر المجموعتان سووية وكما يلي :

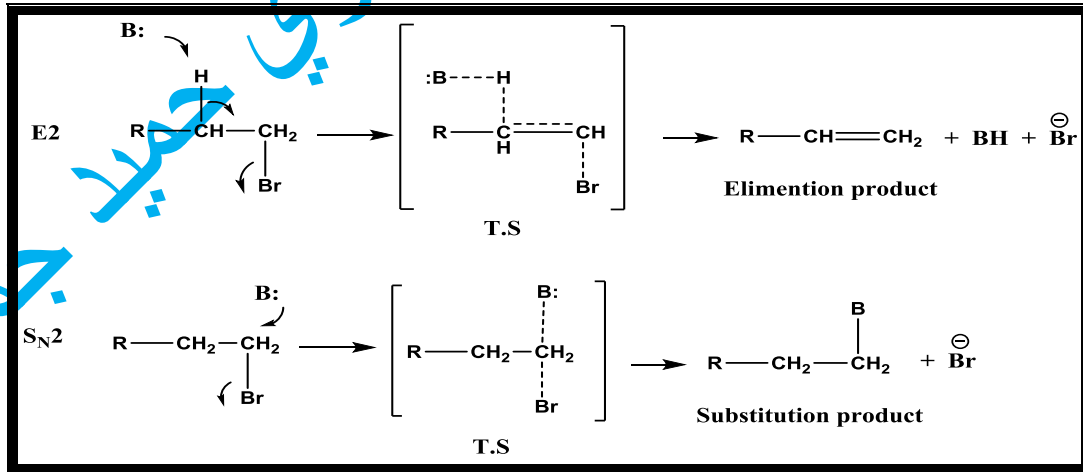


وتمتاز هذه الميكانيكية :

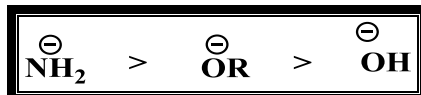
1- تكون هذه الميكانيكية من الدرجة الثانية $\text{Rate} = k_2 [\text{RY}] [\text{B}]$

2- تحدث بخطوة واحدة عبر حالة انتقالية.

3- تختلف عن ميكانيكية SN^2 فان حصل الهجوم على ذرة الهيدروجين يؤدي الى الحذف وان حصل على ذرة الكربون يؤدي الى التعويض.



* ملاحظة: أحد العوامل المؤثرة على معدل سرعة تفاعل E هي قوة القاعدة المستخدمة وتترتب قوة القاعدة حسب الترتيب الاتي:



فإذا أردنا ميكانيكية **E2** وليس **S_N2** نضيف قاعدة قوية جداً ومذيب مناسب غير بروتوني ويوجد نوعين من المذيبات وهما:

(a) مذيبات بروتونية مثل **EtOH , H₂O**

(b) مذيبات غير بروتونية مثل **DMSO , DMF**

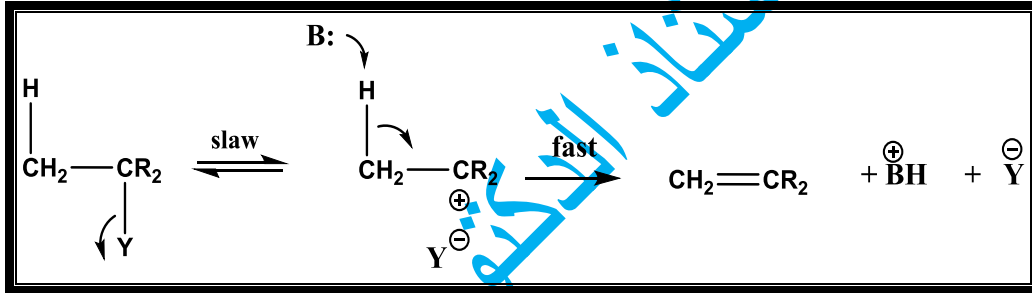
وعند الانتقال من مذيب بروتوني مثل **EtOH , H₂O** الى آخر غير بروتوني مثل **DMSO , DMF** تزداد قوة القاعدة بمقدار كبير جداً بسبب انعدام التأصر الهيدروجيني بين القاعدة وجزيئات المذيب .

2- ميكانيكية الحذف أحادي الجزيئة (E1) Unimolecular Elimination (E1) Mechanism

تتضمن الميكانيكية خطوتين هما:

1- الخطوة الاولى- تأين المادة لتعطي ايون الكربونيوم بخطوة بطيئة.

2- الخطوة الثانية- هي فقدان بروتون من الموقع بيتا لتكوين الناتج وكما يلي:



تمتاز ميكانيكية **E1** بما يلي:

- 1- ميكانيكية التفاعل من الدرجة الاولى $\text{Rate} = k_1 [RY]$.
- 2- يعاني ايون الكربونيوم من إعادة ترتيب كلما امكن.
- 3- ان ميكانيكية **E1** تشابه ميكانيكية **S_N1** في الخطوة الاولى ولكن تختلف عنها في الخطوة الثانية .

ملاحظة: دائما في ميكانيكية **E1** تصاحبها ميكانيكية **S_N1** (تفاعلات تنافسية) ففي **E1** (الحذف المذيبي Solvolysis elimination) يسلك المذيب **EtOH** كقاعدة لينتزع بروتوناً ليعطي الألكين .

وفي **S_N1** (التحلل المذيبي Solvolysis hydrolysis) يسلك المذيب **EtOH** كنيوكليوفيل يهاجم الوسطي ايون الكربونيوم Carbocation ليعطي الايثر .

العوامل التي تحفز **E1** بدلاً من **E2** (وهي تماثل **S_N1** مقابل **S_N2**)

هنالك بعض العوامل المؤثرة على ميكانيكية **E1** بدلاً من **E2** وهي:

- 1- وجود مجموعة الكيل (**R**) في المادة الأولية والتي لها القدرة على تكوين أيون الكربونيوم الموجب المستقر بالحث والتأثير فوق التعاقبي.

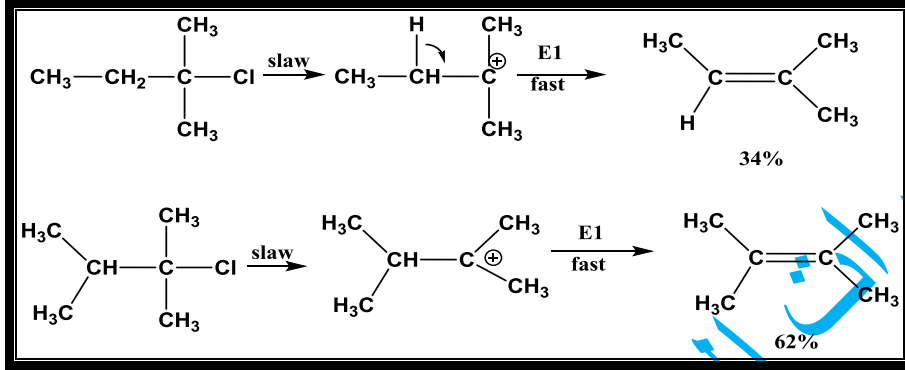
2- وسط تفاعل تأيني جيد ويمذوب الأيونات **Ion-solving medium** (لأن كلما

يزداد التمدوب يزداد استقرار أيون الكربون الموجب).

3- الهاليدات الأولية نادرا ماتعاني من انتزاع **E1**.

يعطي المركب **MeCH₂CMe₂Cl** نسبة 34% الكين بينما يعطي المركب

Me₂CHCMe₂Cl نسبة 62%.

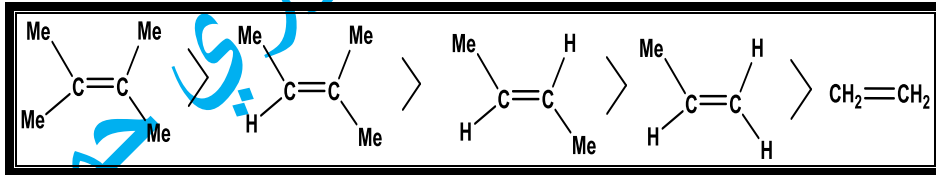


a - التفاعل الأول يكون 34% الكين والباقي **S_N1 66%**

b - التفاعل الثاني يكون 62% الكين والباقي **S_N1 38%**

ان السبب:

1- الكترونيا / كلما يزداد التفرع في ذرة الكربون β تزداد نسبة الألكين الاكثر استقراراً.
2- فراغياً / يقل الإجهاد الناتج عن الازدحام **Crowding** والذي سببه التفرع عند الانتقال من الهاليد **SP³** ← أيون الكربون الموجب **SP²** ثم يعاد إدخال الإجهاد في التعويض **S_N1** والذي لا يحصل عند فقدان بروتون في **E1** لتكوين الألكين الأكثر تعويضاً والمستقر ثرموديناميكياً. وتترتب استقرارية الألكينات حسب عدد المعوضات وكما في التسلسل الاتي:

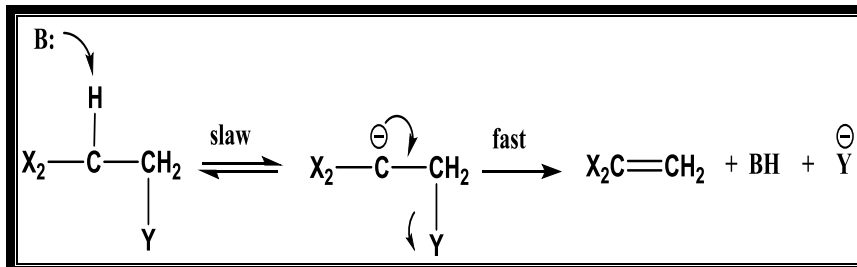


3- الحذف من قاعدة مقترنة (**E1CB**)

هي عملية حذف تتم بتكوين القاعدة المقترنة في خطوتين :

1- الخطوة الاولى - تتضمن الهجوم على ذرة الهيدروجين لتكوين ايون الكربانيون .

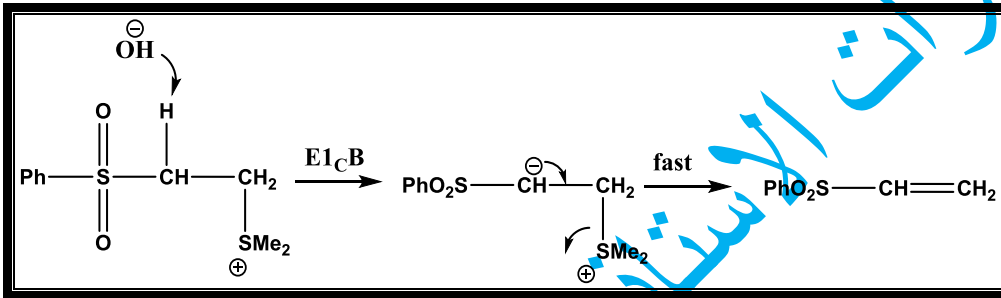
1-الخطوة الثانية - مغادرة المجموعة المغادرة لتكوين اصرة مزدوجة وكما يلي:



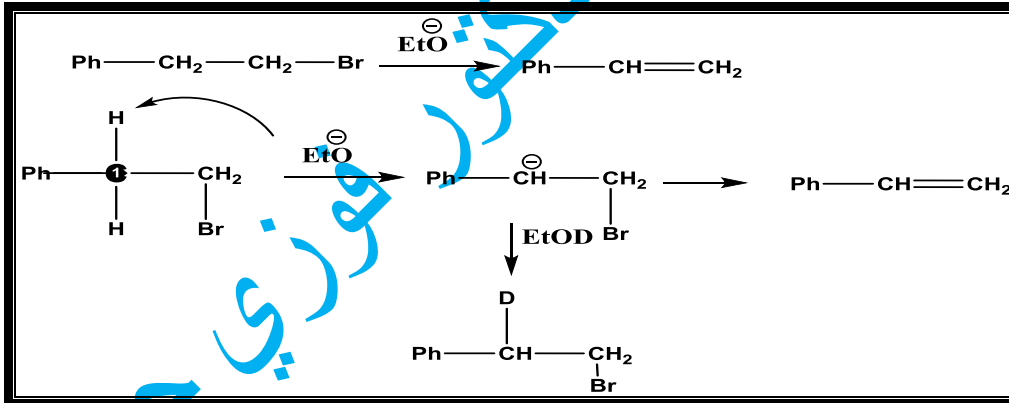
وهي ميكانيكية نادرة الحدوث وتكون من المرتبة الثانية $\text{Rate} = k [\text{RY}] [\text{B}:]$

شروط المادة الأولية في ميكانيكية E1CB :

- 1- وجود ذرات هالوجين أو مجاميع ذات كهروسالبية عالية على ذرة الكربون بيتا β لأنها تجعل ذرات هيدروجين- بيتا β أكثر حامضية .
- 2- استقرارية أيون الكربون السالب من خلال السحب الإلكتروني لذرات الهالوجين (حث ساحب أو رنين) .
- 3- وجود مجموعة معوضة موجبة الشحنة على ذرة الكربون α لأنها تزيد من حامضية ذرات الهيدروجين β - ويجب ان تكون مجموعة مغادرة جيدة .



س هل يسير التفاعل الآتي وفق ميكانيكية E1CB ؟

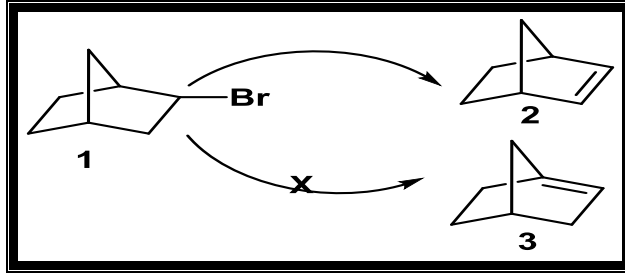


ان سرعة التفاعل هي ثنائي الجزيئية $\text{Rate} = [\text{R-Br}] [\text{EtO}^-]$ ويبدو هذا التفاعل يشبه ميكانيكية E2 فعند اجراء التفاعل مع EtO^- بوجود EtOD لم يحصل اي ناتج به D في Styrene اي لم يتكون أيون الكربون السالب اذا هذا التفاعل يسير وفق ميكانيكية E2 وليس E1CB .

اتجاه الاصرة المزدوجة:

هنالك عدة قواعد يمكن من خلالها التنبؤ باتجاه الاصرة المزدوجة وهي:

- 1- بغض النظر عن الميكانيكية لا تكون الاصرة الثنائية عند الكربون الجسري مالم يكن جسم الحلقة مناسب وهذا يعني ان المركب (1) يعطي (2) فقط ولا يعطي المركب (3).



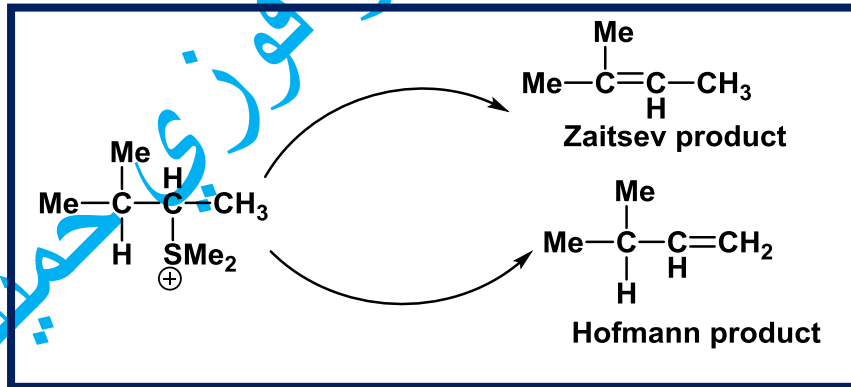
2- بغض النظر عن الميكانيكية وعند وجود اصرة مزدوجة $C = C$ او $C = O$ فإن الجزئية يمكن ان تكون في وضع متبادل مع الاصرة المزدوجة الجديدة وبذلك يكون الناتج المتعاقب هو السائدة.



3- في ميكانيكية $E1$ تغادر الجزئية المغادرة قبل تحديد اتجاه الاصرة المزدوجة الجديدة وبذلك فان قاعدة سيزف هي التي يمكن ان تعمل وتنص (تتكون الاصرة المزدوجة بشكل رئيسي نحو ذرة الكربون الأكثر تعويضاً).

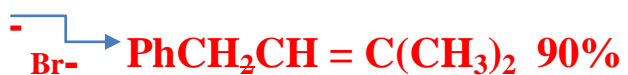
4- في ميكانيكية $E2$ المتقابل يكون وجود البروتون ترانس ضروري في حالة وجودها في موقع واحد فقط فان الاصرة المزدوجة سوف تتكون بهذا الاتجاه وعند وجود بيتا هيدروجين على اكثر موقع فهناك نوعين من السلوك:

بعض المركبات تتبع قاعدة سيزف وتعطي الاكين الأكثر تعويضاً باعتباره ناتجاً رئيسياً والبعض الاخر يتبع قاعدة هوفمان والتي تنص ((تتكون الاصرة المزدوجة نحو ذرة الكربون الاقل تعويضاً)).



5- ان الدراسات اوضحت في ميكانيكية $E2$ المتجاور ان اتجاه هوفمان يفضل على اتجاه سيزف بكثير.

6- في ميكانيكية $E2C$ تظهر افضلية كبيرة نحو حذف هوفمان ولكن عند استخدام قاعدة ضعيفة مثلاً (Br) فان حذف سيزف سيكون هو المفضل .



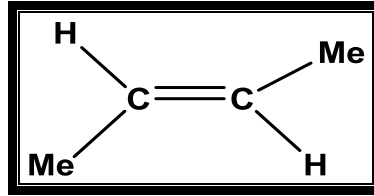
التوجيه في E2 (سيتزف مقابل هوفمان) :

Orientation in E2 Saytzeff & Hofmann

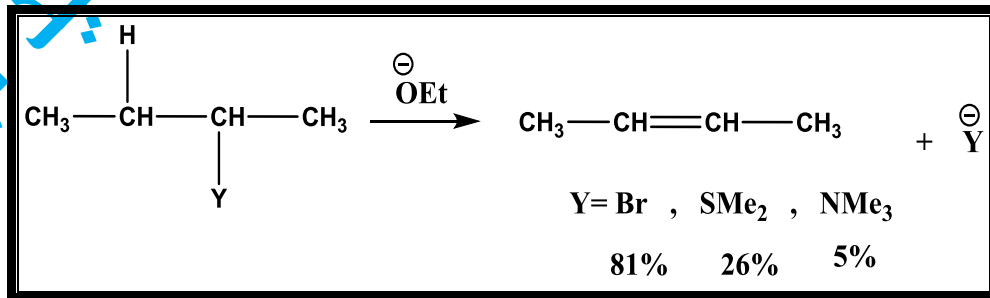
يمكن الحصول على أكثر من الكين في تفاعلات الحذف E من المركبات التي تمتلك أكثر من نوع من ذرات هيدروجين β . توجد قاعدتان لتحديد اي الألكينات أكثر احتمالاً للتكون وهما:

1- قاعدة سيتزف Saytzeff rule :

كان سيتزف يعمل على مركبات R-Br وان قاعدته تنص على (ان الألكين المرجح تكوينه هو الذي لديه أكثر عدد من معوضات الكيل R على كاربون الأصرة المزدوجة).

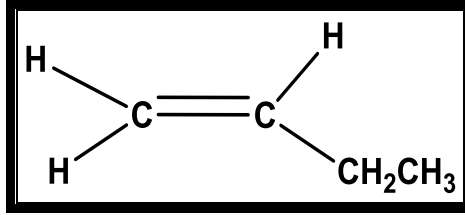


- 1- كسر الأصرة C-Br أسهل من كسر الأصرة C-S أو C-N.
- 2- مجموعة Br^- مجموعة مغادرة جيدة أفضل من SMe_2 أو NMe_3 .
- 3- عند مهاجمة القاعدة للأصرة β C-H تبدأ C-Br بالانكسار لأن Br مجموعة مغادرة جيدة وستبدأ الأصرة المزدوجة بالتكون.
- 4- سيكون للحالة الانتقالية قدر كبير من صفة الأصرة المزدوجة لتجعل الألكين المتكون مستقراً.
- 5- كلما يزداد تعويض مجاميع الألكيل على كاربون الأصرة المزدوجة كلما كان الألكين أكثر استقراراً ثرموديناميكياً.
- 6- ان أفضلية انتزاع سيتزف ستكون متغلبة عندما Y مجموعة مغادرة جيدة اي ستميل القاعدة لأخذ الهيدروجين- β التي ستؤدي الى حالة انتقالية مشابهة للألكين أكثر استقراراً.
- 7- سيتزف يفضل المسار E1.

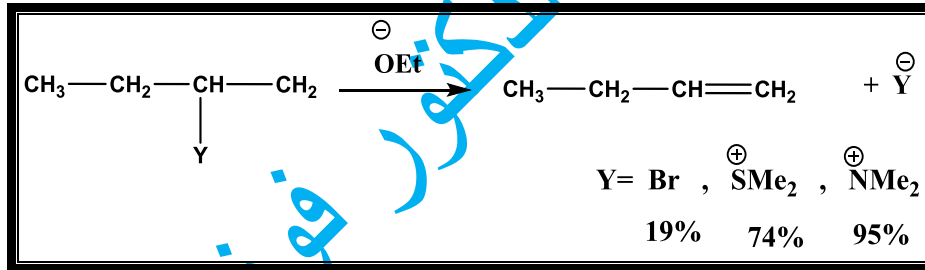


2 - قاعدة هوفمان Hofmann rule:

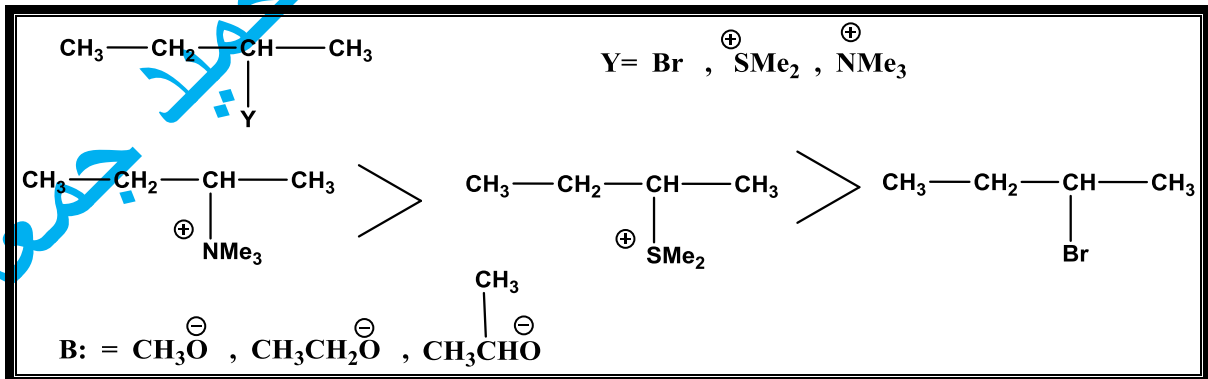
كان هوفمان يعمل على مركبات $R-N^+Me_3$ وان قاعدته تنص على (ان الألكين المرشح تكوينه هو الذي لديه أقل عدد من معوضات الكيل R على ذرة كربون الأصرة المزدوجة).



- 1- اذا كانت Y مجموعة مغادرة صعبة مثل NMe_3^+ فعند مهاجمة القاعدة فإن إزالة الهيدروجين- β ($\beta-H$) سيكون أسرع من كسر الأصرة $C-Y$.
- 2- تكون الحالة الانتقالية أقل شبهاً بالألكين وأكثر شبهاً بالكاربانيون.
- 3- استقرارية الكاربانيون هي $3^0 > 2^0 > 1^0 > CH_3^-$ ان وجود معوضات الكيلية على ذرة الكربون السالبة بسبب الحث الإلكتروني الدافع لمجاميع الألكيل.
- 4- القاعدة المهاجمة $B:$ ستميل لإزالة $\beta-H$ التي تؤدي الى تكوين حالة انتقالية شبيهة بالكاربانيون الأكثر استقراراً والتي تؤدي الى تكوين الألكين الأقل تعويضاً.

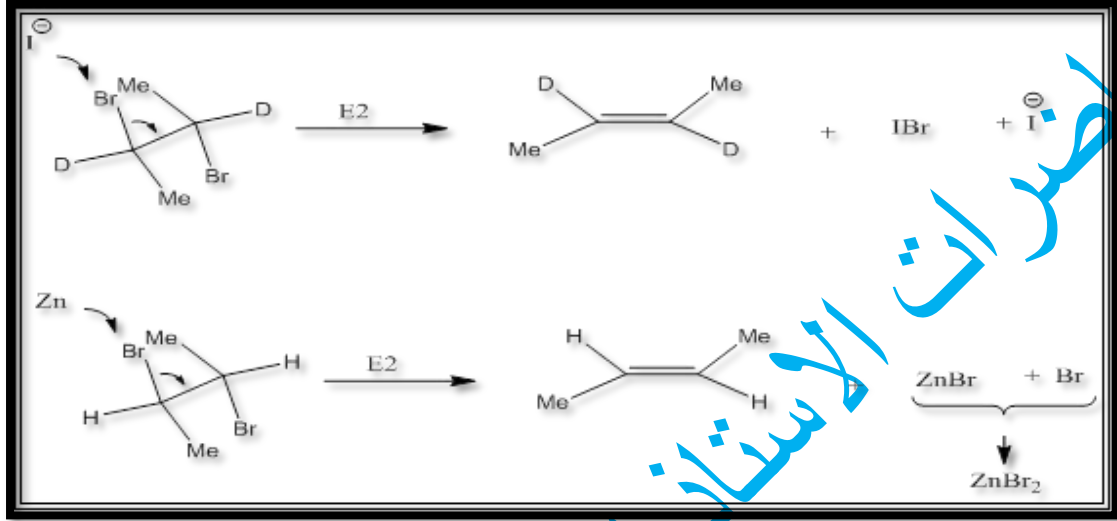


- 5- كلما زاد التفرع يقل الازدحام في الحالة الانتقالية لذا يفضل انتزاع هوفمان كلما زاد الازدحام في B, Y, R .



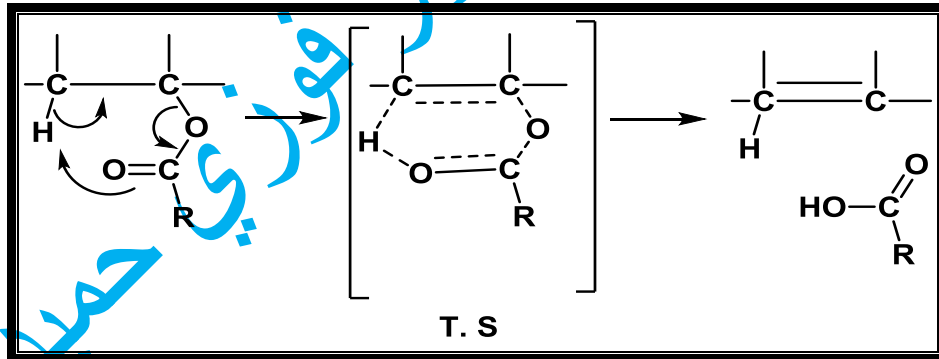
تفاعلات الحذف من نوع 2,1 اخرى :

يتضمن تفاعل حذف الهالوجينات -2,1 (1,2-Dehalogenation) وخاصة تفاعل حذف البروم (Debromination) حيث يحفز التفاعل بأيون الأيوديد I^- او معادن مثل الخارصين Zn أو أيونات المعادن مثل Fe^{2+} ونوع الانتقائية الفراغية الضدية Anti للحصول على الألكين trans .



ميكانيكية الحذف الحراري للاسترات E_i :

ان هذه الميكانيكية تمر من خلال حالة انتقالية بشكل حلقة رباعية او خماسية او سداسية وتسمى بميكانيكية الحذف الحراري للاسترات E_i و كما يلي:

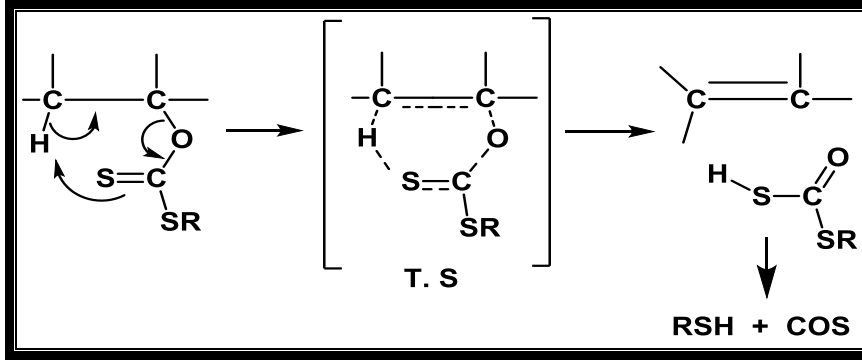


التفاعلات Reactions

هنالك العديد من التفاعلات تؤدي الى تكوين اواصر مزدوجة وثلاثية اهمها:

1- تفاعل جوكاييف Chugaev reaction

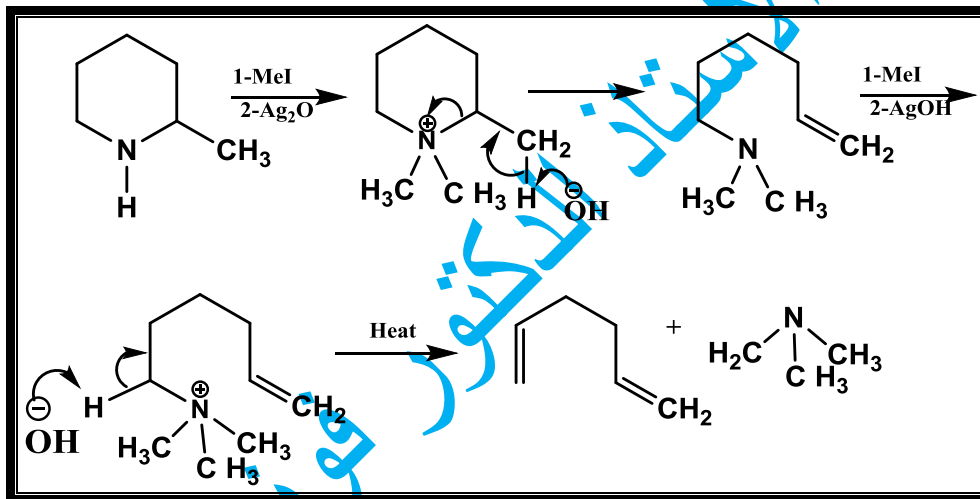
يسمى التحلل الحراري للزائنات الناتجة من تفاعل الكحول مع هيدروكسيد الصوديوم وثنائي كبريتيد الكربون بتفاعل جوكاييف وكما يلي:



2-انشطار هيدروكسيدات الامونيوم الرباعية

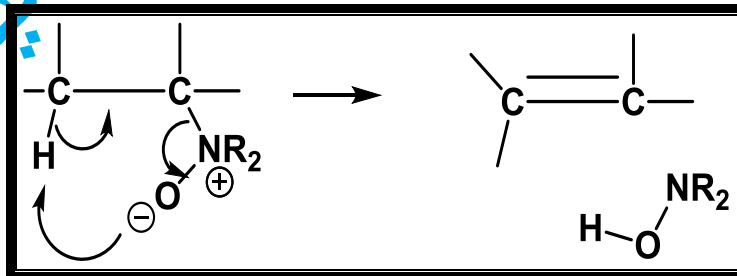
Quaternary ammonium hydroxide cleavage

يسمى انشطار هيدروكسيدات الامونيوم الرباعية بتجزء هوفمان Hofmann degradation ويسلك التفاعل ميكانيكية E2 يعطي الداين المعزول والامين الثلاثي وكما موضح في الميكانيكية الاتية:



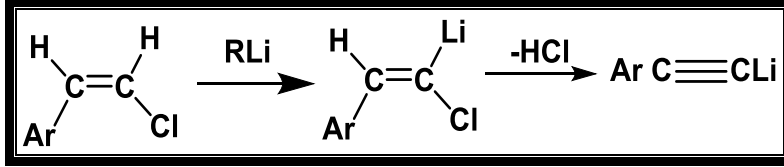
3- تفاعل كوب :

يدعى انشطار اوكسيد الامين في ميكانيكية التجزء الحراري الحلقي Ei يعطي الالكين وهيدروكسي امين بتفاعل كوب وكما يلي:



4- الحذف الحراري من هاليدات الفاينيل Thermal elimination of vinyl halides

يتم الحذف الحراري من هاليدات الفاينيل حسب ميكانيكية E2,E1CB وكما يلي:



تأثير المجاميع المنشطة :

ويمكن توضيح تأثير المجاميع المنشطة على الميكانيكيات بالنقاط التالية:

1- يتم تحفيز E بتعويض R-X بمجاميع ساحبة للإلكترونات مثل

COOEt , $\text{C}=\text{O}$, CN , ArSO_2 , NO_2 , CF_3 لأنها:

(a) تجعل ($\beta\text{-H}$) أكثر حامضية وبالتالي اسهل للانتزاع بواسطة القاعدة .

(b) إستقرار الكاربأنيون C^- المتكون بالحث الإلكتروني الساحب .

(c) إستقرار الاصرة المزدوجة المتكونة من خلال التعاقب معها.

2- كلما كانت المجموعة المعوضة اكثر قدرة على السحب الإلكتروني كلما تزداد الحالة

الانتقالية خلال الحذف E2

