

الفصل العاشر

تفاعلات الحذف

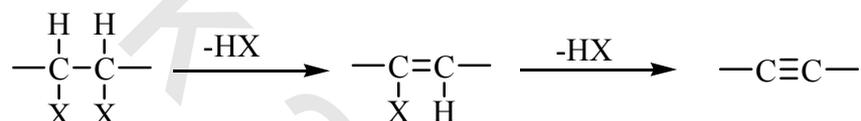
ويتضمن هذا الفصل:

- 1-10 ميكانيكية الحذف أحادي الجزيئة E1.
- 2-10 التوجيه في تفاعلات الحذف.
- 3-10 الانتزاع مقابل الاستبدال.
- 4-10 انتزاع الهالوجين.
- 5-10 انتزاع هاليد الهيدروجين.
- 6-10 الحذف المصاحب لفقد مجموعة كربوكسيل:
- 7-10 انتزاع هوفمان.
- 8-10 الانتزاع الحراري.
- 9-10 الحذف المصاحب لفقد مجموعة أروماتية.

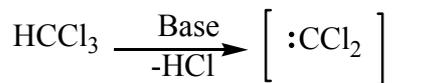
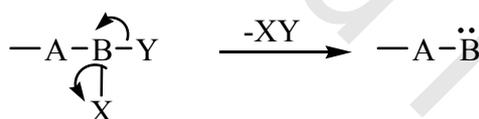
Elimination reactions

تفاعلات الحذف:

تتضمن تفاعلات الحذف فصل أو نزع ذرتين أو مجموعتين من الجزيئة المتفاعلة، ولا يتم في هذا النوع من التفاعلات التعويض ببديل عنهما، وإنما تتكون رابطة إضافية بين الذرتين اللتين تمت منهما عملية الحذف، ويعرف هذا النوع والذي تتم فيه عملية الحذف من على ذرتين متجاورتين بالحذف بيتا (β-Elimination) أو (1,2-Elimination).

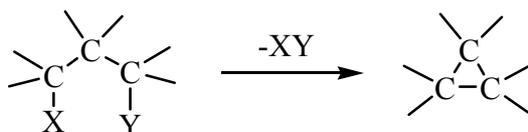


أما في حالة الحذف ألفا (α-Elimination) فإن مكونات الجزيئة المحذوفة تُؤخذ من على نفس الذرة، ويُستخدم هذا النوع من تفاعلات الحذف في إنتاج مركبات وسيطة مثل الكاربينات والنترينات (Carbenes and Nitrenes) ذات الأهمية في عمليات التخليق العضوي، كونها تعمل كباحثات جيدة عن الإلكترونات.



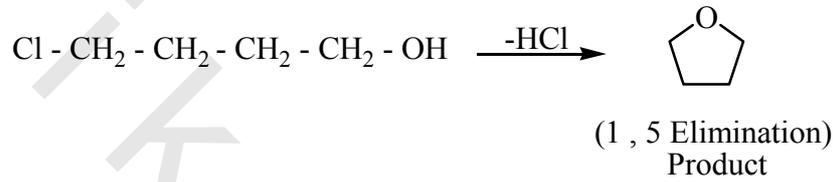
Dichlorocarbene

ومن تفاعلات الحذف الأخرى، الحذف جاما (γ-Elimination)، والذي غالبا ما تنتج عنه مركبات حلقيّة ثلاثية.



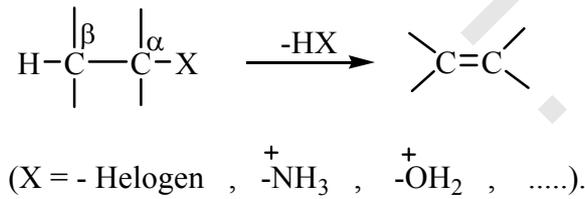
■ ■ تفاعلات الحذف ■ ■

كذلك توجد أنواع أخرى من تفاعلات الحذف تحدث للجزيئات العضوية والتي يتم فيها الحذف من ذرات أبعد من 1 و 3 ، كما في حالة الحذف دلنا (δ-Elimination) ، والذي تُحذف فيه ذرات أو مجاميع من ذرتي الكربون 1 و 5، وتكون نواتج هذا النوع في بعض الأحيان مركبات حلقية كما في المثال الآتي:



تفاعلات الحذف من النوع بيتا: (β-Elimination)

يمكن أن تتكون رابطة مزدوجة في جزيئة ماء، عن طريق فقد ذرتين أو مكونين من الجزيئة المتفاعلة، وتتم عملية الحذف هنا من ذرتي كربون متجاورتين، وبشكل عام وفي حالة هاليدات الألكيل مثلاً حيث تؤدي عملية نزع هاليد الهيدروجين إلى تكون مركب غير مشبع، فإن البروتون يُحذف من على ذرة الكربون التي تعرف بذرة الكربون ألفا.



ومن أكثر الأمثلة شيوعاً على هذا النوع من التفاعلات هي:

* تفاعلات حذف هاليد الهيدروجين المُحفزة قاعدياً:

(Base - catalysed elimination of hydrogen halide)

ويجرى هذا التفاعل على هاليدات الألكيل وخاصة البروميديات



* انتزاع الماء المحفز حامضياً من الكحولات:

(Acid – catalysed dehydration of Alcohols)



* انتزاع هوفمان: (Hofmann elimination)

يجرى هذا التفاعل على هيدروكسيدات الكيل الأمونيوم الرباعية

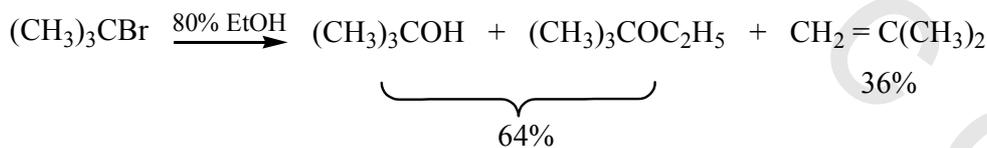


1-10 ميكانيكيات الحذف β : Mechanisms of β – Elimination

تُعرف إلى حد الآن ثلاث ميكانيكيات تفسر الحذف من النوع β، وهذه الميكانيكيات هي E₁ و E₂ و E₁CB، ومن أهم الفروق بين هذه الميكانيكيات، هي رتبة التفاعل، وتوقيت كسر الروابط C-X والرابطة C-H.

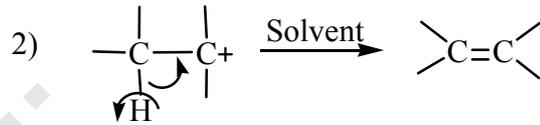
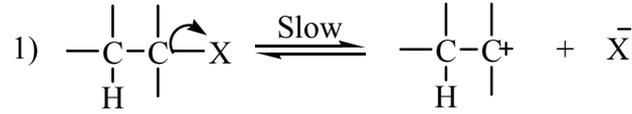
1-1-10 ميكانيكية الحذف أحادي الجزيئة E₁ : E₁ Mechanism

سميت هذه الميكانيكية E₁ لأن التفاعل هنا أحادي الجزيئة، أي من الدرجة الأولى، ويمكن أن يكون هذا التفاعل مُرافقاً لتفاعل الاستبدال أحادي الجزيئة (S_N¹)، ويحدث ذلك في الغالب بتأثير المذيب على المادة المتفاعلة.

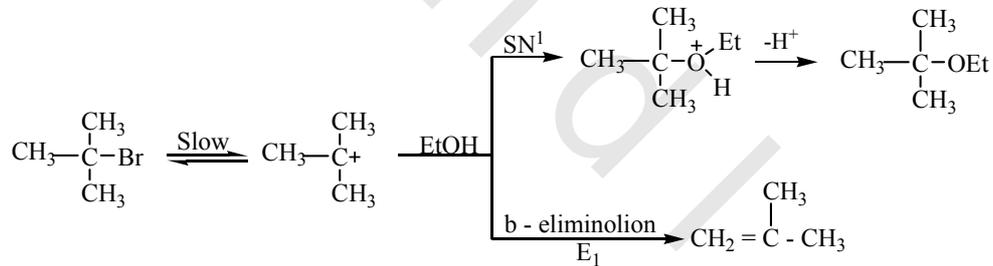


تشمل هذه الميكانيكية خطوتين، الخطوة الأولى وتتضمن تكوين الكربوكاتيون من المادة المتفاعلة (Substrate)، الخطوة الثانية وفيها يحدث فقد بروتون من على ذرة الكربون بيتا، ويمكن أن تتم هذه العملية بتأثير أي قاعدة أو قلوي موجود في وسط التفاعل، أو بتأثير المذيب.

■ ■ تفاعلات الحذف ■ ■



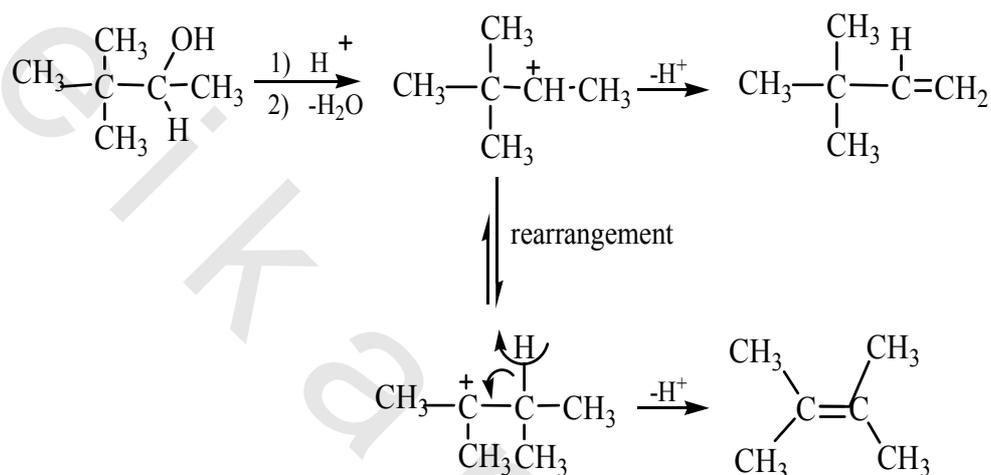
وبالرجوع إلى ميكانيكية E₁ نجد أن الخطوة الأولى هي نفس الخطوة الأولى في ميكانيكية SN¹ ، أما الخطوة الثانية فتختلف بين الميكانيكيتين، ففي تفاعل الحذف تتم عملية نزع لبروتون من على ذرة الكربون بيتا، في حين في تفاعل الاستبدال SN¹ تتم مهاجمة ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة بالنيوكليوفيل، ولتوضيح ذلك نأخذ المثال الآتي:



بعض الأدلة التي تثبت ميكانيكية الحذف E₁ :

- 1) تتبع هذه الميكانيكية تفاعلات الدرجة الأولى، وبالتالي سرعة التفاعل هنا غير معتمدة على تركيز القاعدة.
- 2) وجد أن العوامل التي تزيد من إمكانية حدوث هذه الميكانيكية، هي نفسها التي تزيد من ميكانيكية SN¹.
- 3) تتضمن الميكانيكية تكوّن كاربوكاتيون كمركب وسطي، وبالتالي يجب هنا توقع

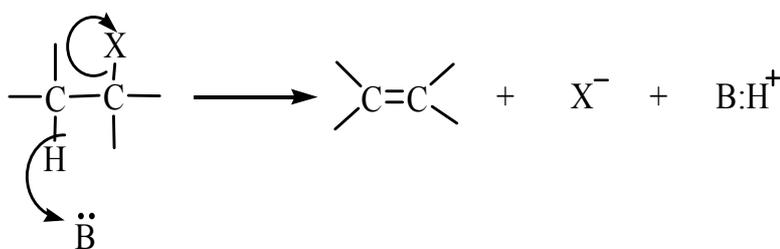
حدوث عمليات إعادة الترتيب إذا كانت ممكنة، وهذا ما تم التأكد منه عملياً في العديد من التفاعلات مثل:



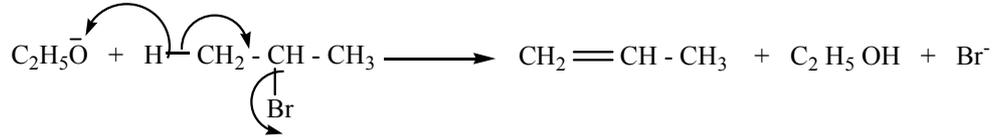
E₂-Mechanism

2-1-10 ميكانيكية الحذف ثنائية الجزيئة E₂

يشارك كلاً من المادة المتفاعلة والنيوكليوفيل في الخطوة البطيئة والمحددة لسرعة هذا النوع من التفاعلات، ولكون الخطوة البطيئة تتضمن جزيئين فإن هذا التفاعل يعتبر ثنائي الجزيئية، وتتم مغادرة الذرتين أو الجزيئتين في نفس الوقت حيث يتم انتزاع ذرة الهيدروجين من على ذرة الكربون بيتا بتأثير القاعدة، وتغادر معها المجموعة الأخرى من على ذرة الكربون ألفا لتتكون الرابطة المزدوجة.



■ ■ تفاعلات الحذف ■ ■



$$\text{Rate} = K_2 [(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$$

وبالرجوع إلى الميكانيكية E_2 نلاحظ فيها شبيهاً بميكانيكية S_N^2 ، وفي حقيقة الأمر أن هاتين الميكانيكيتين تتنافسان في العديد من التفاعلات، ومن جهة أخرى فقد وجد أن لهذه الميكانيكية انتقائية فراغية، ويعزى هذا إلى أن الأربعة ذرات المشتركة في التفاعل بالإضافة إلى القاعدة تقع في مستوى واحد، أيضاً فإن ذرات X و H التي سيتم حذفها يجب أن تكون ترانس بالنسبة لبعضها البعض، وهذا ما يعرف بالمصطلح (Antiperiplanar).

بعض الأدلة التي تؤكد الميكانيكية E_2 :

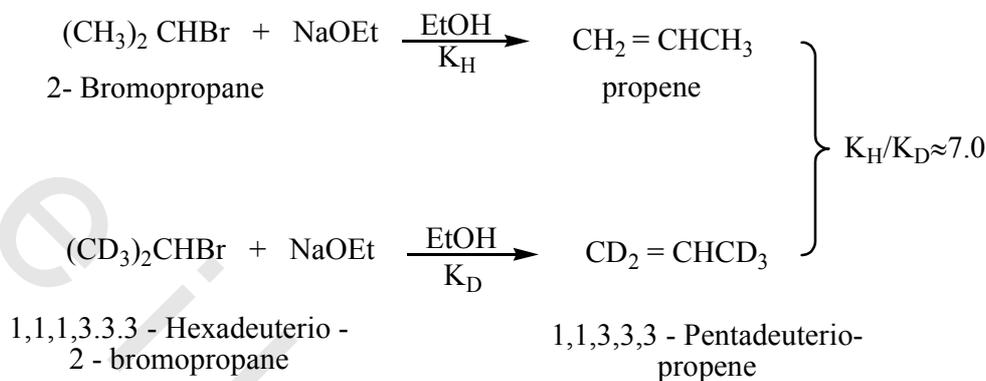
(1) أغلب التفاعلات من هذا النوع والتي تمت دراستها كانت تتبع الرتبة الثانية، أي أنها أحادية الجزيئية لكل من المادة المتفاعلة والقاعدة.

$$\text{Rate} = K [\text{substrate}] [\text{B}:]$$

(2) لم يلاحظ في هذه التفاعلات تكون نواتج تشير إلى حدوث عملية إعادة ترتيب.

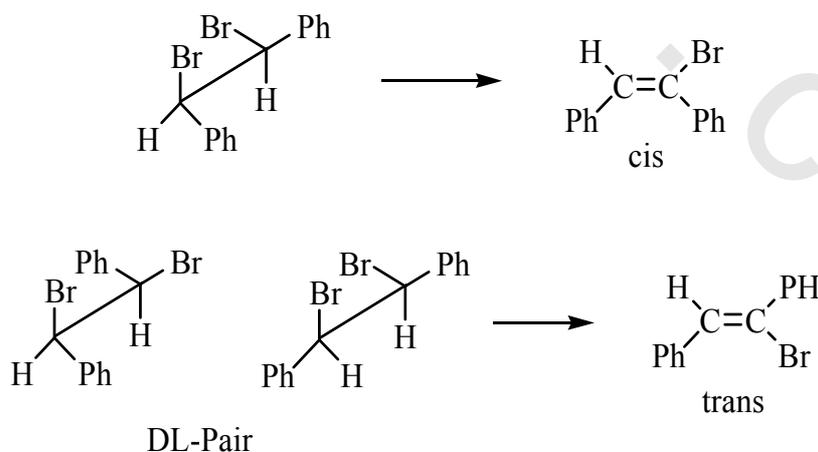
(3) وجد أن هذا النوع من التفاعلات يبدي تأثيراً نظيرياً عالياً (راجع البند 3-1-

6)، وتم إثبات ذلك من دراسة تفاعل الحذف لبروميد الأيزوبروبيل بتأثير إيثوكسيد الصوديوم، ومقارنة معدل هذا التفاعل، مع معدل تفاعل نفس المركب والمحتوي على الديوتيريوم $((\text{CD}_3)_2\text{CH Br})$ ، فوجد أن المركب الأول (غير المحتوي على الديوتيريوم) يتفاعل بشكل أسرع، وبما يعادل 7 أضعاف، أي أن $K_H/K_D \approx 7.0$ وهذا يدل على أن كسر الرابطة C-H يتم في الخطوة البطيئة.



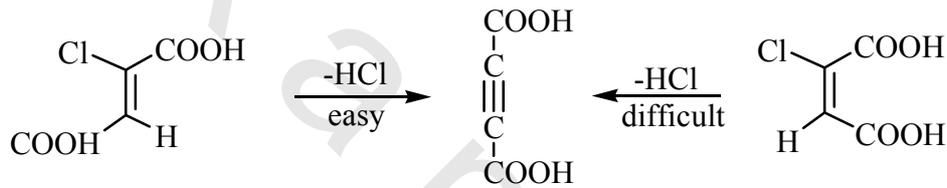
إن الحقائق الثلاثة السابقة الذكر تستبعد ميكانيكية تكوين أيون الكربونيوم (E₁) في تفاعلات الحذف التي تتبع الدرجة الثانية.

(4) إذا كانت عملية انتزاع HBr من المركب ميزو-1، 2-ثنائي برومو-1، 2-ثنائي فينيل إيثن ستم بطريقتين متضادتين حسب الميكانيكية المقترحة، فإن المركب الأوليفيني الناتج سيكون هو سس-ألفا برومو ستيلين، في حين إذا تم التفاعل على الأيزومر D أو L، فإن الناتج الأوليفيني سيكون هو ترانس-ألفا-برومو ستيلين، وفي الحقيقة فإن النتائج العملية لهذه التجربة، كانت مطابقة لما تم توقعه، وهذا يؤيد الميكانيكية المقترحة.



■ ■ تفاعلات الحذف ■ ■

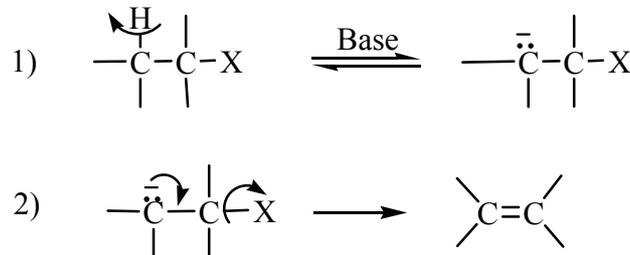
كذلك تم إثبات أن عملية الحذف تتم بطريقة مضادة، من دراسة تفاعل الحذف على المركبات المحتوية على رابطة مزدوج، مثل الأيزومرات سس وترانس للمركب $\text{HOOC-CH}=\text{CCl-COOH}$ ، وهنا كان ناتج تفاعل الحذف مركب واحد هو $\text{HOOC-C}\equiv\text{C-COOH}$ ، مع الأخذ في الاعتبار أن تفاعل المركب سس يكون أبطأ وتحت ظروف أصعب، خلافاً لما يحدث في حالة المركب ترانس والذي يتفاعل بشكل أسرع وتحت ظروف أبسط.



E₁cB Mechanism

3-1-10 ميكانيكية الحذف E₁CB :

كما رأينا سابقاً في الميكانيكية E₁، تغادر المجموعة X⁻ أولاً ، يليها تغادر H⁺، أما في الميكانيكية E₂ فإن الذرتين تغادران في نفس الوقت. وهنا نطرح احتمالية أخرى، وهي أن تغادر H⁺ أولاً، تليها تتم مغادرة X⁻، وعليه فإن هذه الميكانيكية تتضمن خطوتين، كما هو موضح فيما يلي:



وتعرف هذه بميكانيكية الكاربانيون (Carbanion mechanism) أو E_{1cB} Mechanism ، وذلك لأن الخطوة الأولى تتضمن تكوّن كاربانيون، ومن الدراسات الكيناتيكية وُجد أنّ التفاعلات التي تسير بهذه الميكانيكية تتبع القانون ثنائي الجزيئية.

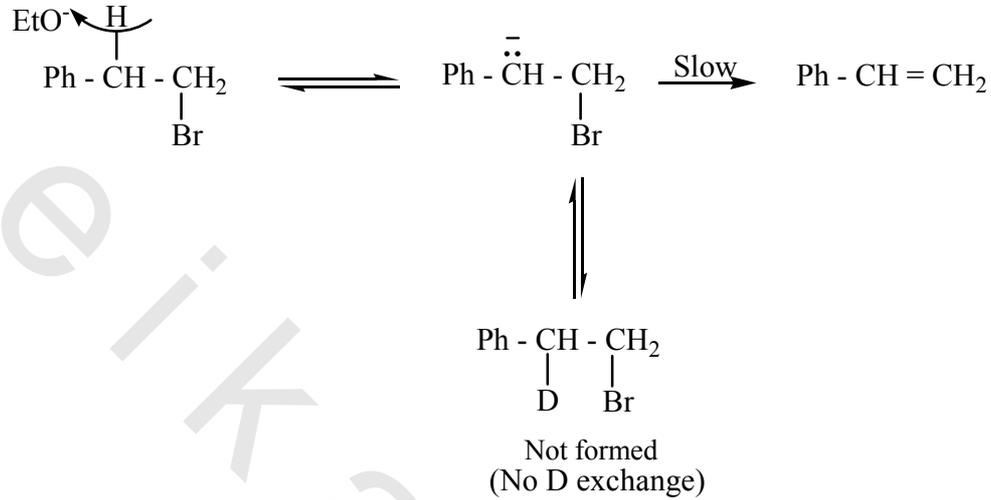
$$\text{Rate} = K [\text{RX}] [\text{B:}]$$

ومن الملاحظ أن هذه الميكانيكية ذات شبه كبير بالميكانيكية E_2 من ناحية الرتبة، وحركياً لا يمكن تمييز هذه الميكانيكية عن نظيرتها E_2 ، إلا عن طريق متابعة عملية التبادل النظيري (Isotopic exchange) بين المادة المتفاعلة والمذيب والتي يسببها وجود الخطوة العكسية لتكوين الكاربانيون، وهذه الخطوة غير موجودة في الميكانيكية E_2 .

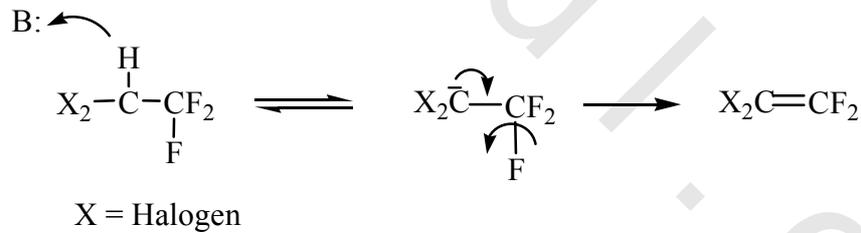
ولتوضيح ذلك نأخذ المثال الآتي، والذي يتضمن تفاعل حذف على المركب 2-فينيل بروميد الإيثيل (Ph - CH₂ - CH₂ - Br)، وهنا يتوقع أن تعمل مجموعة الفينيل (ph-) على تحبيذ تكوين الكاربانيون، حيث يتوقع أن تزيد من حامضية ذرة الهيدروجين في الموقع بيتا، كما أنها تعمل على زيادة استقرار الكاربوكاتيون المتكون وذلك عن طريق الرنين.

ولدراسة عملية التبادل النظيري، تمت مُفاعلة المركب السابق مع أيون الإيثوكسيد في EtOD كمذيب (EtOD هو الكحول الإيثيلي المحتوي على الديوتيريوم بدلاً من الهيدروجين في مجموعة OH)، كما تم فصل المركب المتفاعل بعد نصف الزمن اللازم لتحويله إلى الأولفين، بهدف الكشف عما إذا كان يحتوي على الديوتيريوم أم لا، ومن نتائج الكشف وجد أنّ كلاً من المادة المتفاعلة والأولفين الناتج لا يحتويان على الديوتيريوم، ويمكن توضيح هذا الافتراض بالمخطط الآتي:

■ ■ تفاعلات الحذف ■ ■



إن عدم وجود الديوتيريوم في المواد المتفاعلة والنتيجة، يؤكد أن التفاعل لا يسير عبر الميكانيكية E_{1cB} ، وهنا يجب أن ننوه إلى أن المركبات التي تتفاعل عبر هذه الميكانيكية قليلة، ومن أمثلتها المركبات ذات الصيغة $X_2\text{CH}-\text{CF}_3$.



وفي هذا المثال فإن ذرات الهالوجين ذات الكهروسالبية العالية، تعمل على زيادة حمضية ذرة الهيدروجين في الوضع β ، كما أنها تعمل على زيادة استقرار الكاربانيون المتكون بعد فقد البروتون، ويأتي اسم هذه الميكانيكية بـ E_{1cB} كون أن عملية حذف X^- تتم من القاعدة القريبة للمادة المتفاعلة (Elimination from conjugate base).

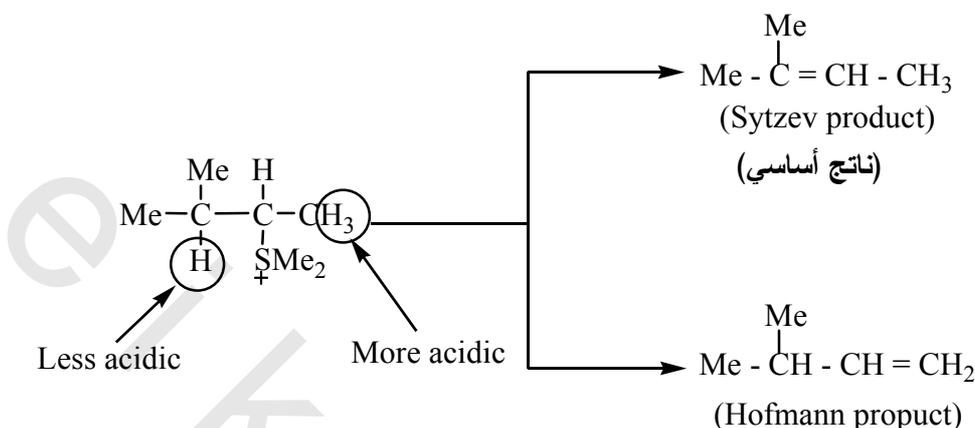
2-بيوتين، أي أن قاعدة سايتزف تتنبأ بأن يكون الناتج الأساسي هو ذلك الألكين الذي يحتوي أكبر عدد ممكن من مجموعات الألكيل حول الرابطة المزدوجة (C=C).

(2) في حالة احتواء المادة المتفاعلة على رابطة مزدوجة C=C أو C=O موجودة أصلاً في المركب، فإن الناتج الأساسي يكون هو المركب الذي يسمح بحدوث تبادل بين الروابط الموجودة أصلاً والرابطة المتكونة بعد تفاعل الحذف.

(3) في حالة التفاعلات التي تسير بميكانيكية E₁cB، فإن الناتج الأساسي يتكون من خلال المسار الذي يتم فيه انتزاع ذرة الهيدروجين بيتا الأكثر حامضية.

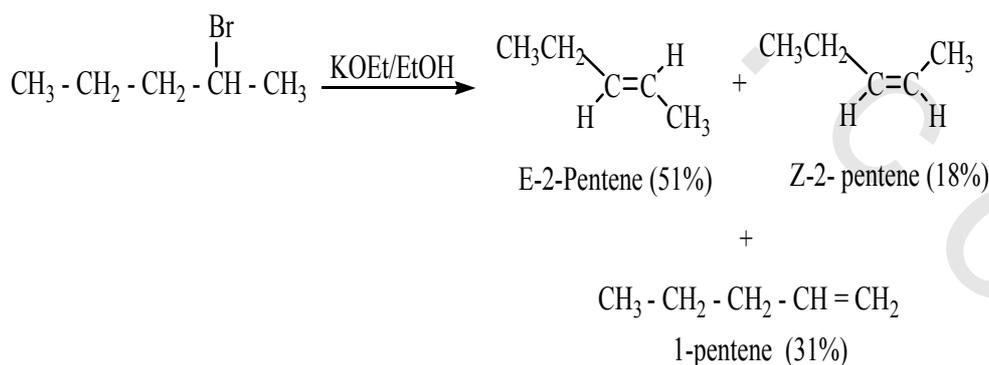
(4) في حالة المركبات الحلقية (Cyclic systems)، وفي التفاعلات التي تتبع الميكانيكية E₂، يتم انتزاع ذرة الهيدروجين بيتا الموجودة في وضع ترانس بالنسبة للمجموعة المغادرة، وهكذا يمكن توقع الناتج الأساسي، وتوقع مكان الرابطة المزدوجة الناتجة من تفاعل الحذف في هذا النوع من الأنظمة، خلافاً للمركبات غير الحلقية (Acyclic systems)، والتي يحتمل فيها حدوث عمليات الدوران الحر (Free rotation) حول الرابطة المفردة.

أما في حالة المركبات التي تحتوي على أكثر من ذرة هيدروجين بيتا، فإن الذي يحدد توجيه تكون الرابطة المزدوجة هو الحمضية النسبية لهذه الذرات، ويشترط هنا أن تكون المجموعة المغادرة حاملة لشحنة موجبة (وبالتالي فهي تغادر على هيئة جزيئة متعادلة)، وكمثال على ذلك $(\overset{+}{N}R_2 \quad \overset{+}{S}R_2)$ ، وهنا وفي هذه الحالة، يقال أن التفاعل يتبع قاعدة هوفمان (Hofmann's rule)، والتي تنص على أن الرابطة المزدوجة تتكون عبر المسار الذي يعطي الأولفين الأقل استبدالاً، وهذا متماشياً مع ما سبق ذكره حول الحمضية النسبية لذرات الهيدروجين بيتا.

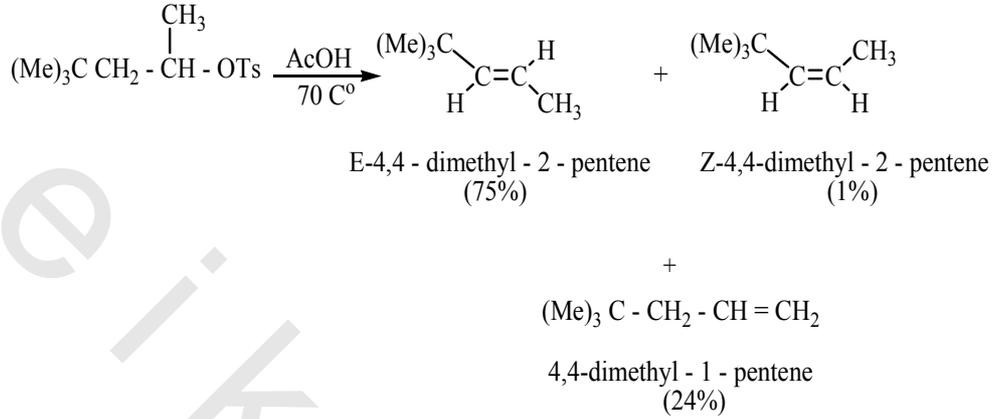


10-2-1 تكون ناتج سايتزف (الألكين الأكثر استبدالاً):

عادةً ما يتكون ناتج سايتزف في التفاعلات التي تسير بميكانيكية E_1 ، والتي تكون فيها الخطوة البطيئة هي خطوة تكوين الكربوكاتيون، وكما عرفنا سابقاً أن تكون هذا الناتج يتفق مع تكون الألكين الأكثر استقراراً، والذي عادةً ما يتواجد على هيئة مخلوط من الأيزومرين E و Z ، وعادةً ما يرجح تكون الأيزومر الذي يحتوي على المجموعات الأكبر على الجانبين بشكل مضاد (Trans).

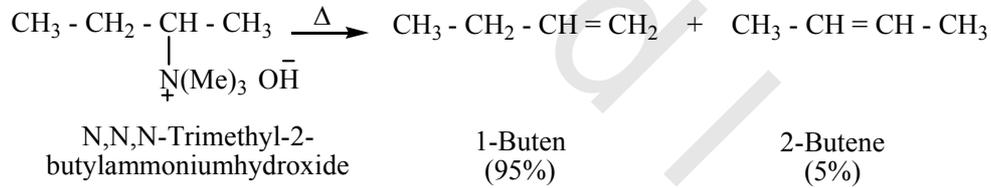


■ ■ تفاعلات الحذف ■ ■



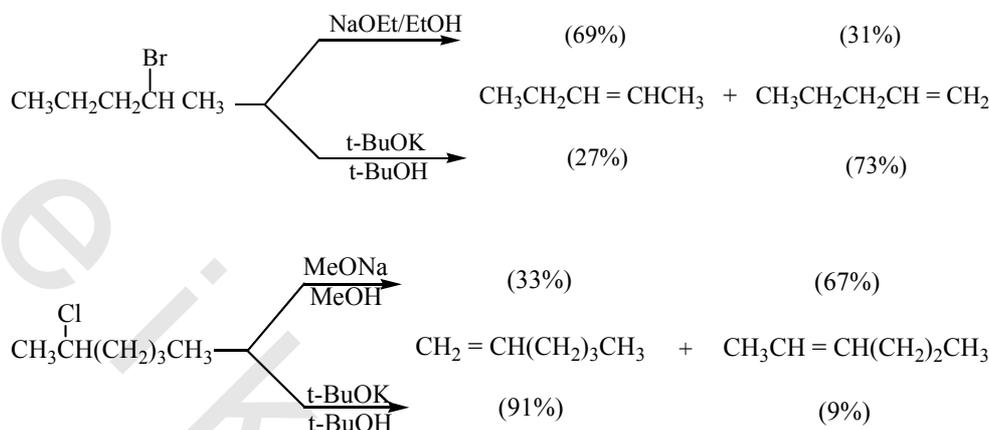
10-2-2 تكوين ناتج هوفمان (الألكين الأقل استبدالاً):

عادةً ما يسود ناتج هوفمان، عندما تكون المجموعات المغادرة ذات حجم كبير كما في حالة أملاح الأمونيوم الرباعية، أو أملاح السلفونيوم.

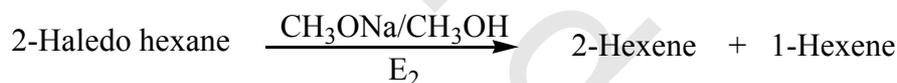


كذلك توجد العديد من العوامل الأخرى التي تساهم في تكوين الألكين الأقل استبدالاً (ناتج هوفمان)، مثل التداخلات الفراغية، والتي تفضل تكون هذا الناتج ذو المزاومة الفراغية الأقل، كما يوجد دليل آخر يدعم حقيقة تأثير العوامل الفراغية في التوجيه، وهذا الدليل يعتمد على تأثير حجم القاعدة، فالقواعد ذات الحجم الكبير تميل لتكوين الألكين الأقل استبدالاً.

■ ■ الفصل العاشر ■ ■



وكمثال يوضح التنافس بين ناتج هوفمان وسائترزف في تفاعلات الحذف عبر المسار E₂ ، نأخذ تفاعل حذف هاليد الهيدروجين من المركب 2- هاليدو هكسان بواسطة CH₃ONa/CH₃OH ، حيث كانت النتائج التجريبية كما يلي:



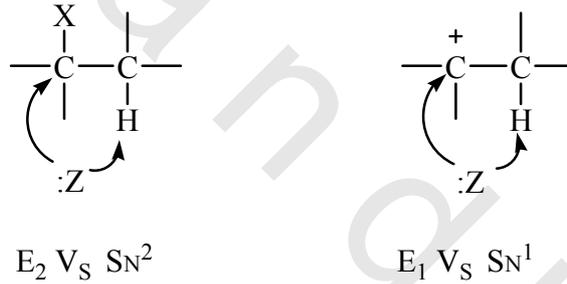
X	نسبة المركب 2 - هكسين %	نسبة المركب 1-هكسين %
I	81	19
Br	72	28
Cl	67	33
F	30	70

ومن هذه النتائج نلاحظ زيادة شبه تدريجية في نسبة الألكين الأقل استبدالاً (ناتج هوفمان)، يقابلها نقص تدريجي في ناتج سائترزف، وذلك بالانتقال من I إلى F ، ويمكن أن يعزى ذلك إلى أن الزيادة في السالبية لذرة الهالوجين، تزيد من حامضية ذرة الهيدروجين بيتا، وهذه الزيادة في الحامضية تكون مؤثرة بشكل أكبر على ذرات

الهيدروجين بيتا الطرفية، نظراً لعدم وجود مجموعات الكيل تعمل على تعويض النقص الإلكتروني الناتج من تأثير الهالوجين، وبالتالي فإن انتزاع ذرة الهيدروجين بيتا الطرفية يكون مفضلاً بشكل أكبر، مما يؤدي إلى زيادة نسبة ناتج هوفمان.

10-3 الانتزاع مقابل الاستبدال: Elimination versus substitution

تترافق تفاعلات الحذف عادةً مع تفاعلات الاستبدال، حيث أن كلا التفاعلين ينتج من هجوم بواسطة نفس الكاشف النيوكليوفيلي، فهجوم هذا النيوكليوفيل على ذرة الكربون يؤدي إلى تفاعل استبدال، في حين الهجوم على ذرة الهيدروجين يؤدي إلى تفاعل انتزاع أو حذف.



إن مشكلة التنافس بين التفاعلات التي تؤدي إلى نواتج مختلفة تعتبر من أكبر المشاكل في عمليات التخليق العضوي، ومن أمثلة هذه المشاكل هو التنافس بين تفاعلات الحذف والاستبدال، وهذان التفاعلان متصلان بشكل كبير من الناحية الميكانيكية، إلا أنهما يعطيان نواتج مختلفة كلياً.

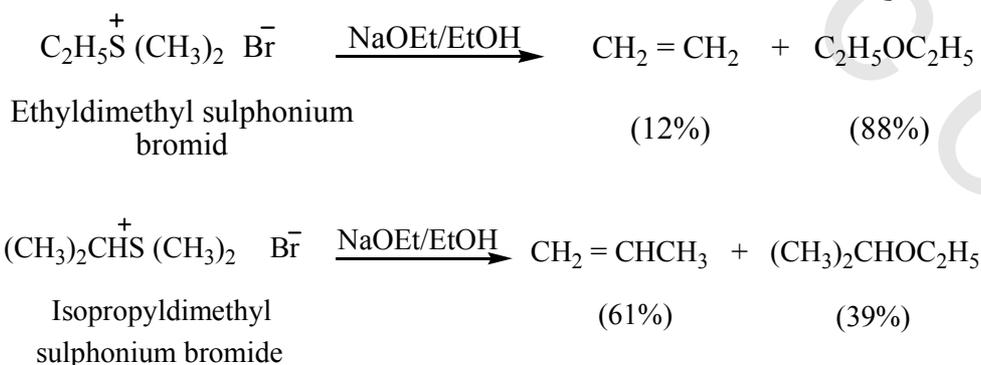
اتجه الباحثون إلى دراسة ظروف التفاعل المختلفة، بهدف معرفة العوامل التي تؤدي إلى تحييد مسار عن آخر، مما يعطي نوعاً من السيطرة في اختيار التفاعل المرغوب، ومن هذه العوامل التي تمت دراستها تركيب المادة المتفاعلة، تأثير القاعدة، تأثير المجموعة المغادرة وتأثير درجة الحرارة وعوامل أخرى.

10-3-1: تأثير تركيب المادة المتفاعلة: Effect of substrate structure

عادةً ما تقل نسبة ناتج الاستبدال وتزيد نسبة ناتج الحذف، بزيادة التفرع في الجزيئة، سواء كان هذا التفرع على ذرة الكربون α أو β ، ويمكن أن يعزى ذلك إلى أن اقتراب النيولكوفيل من ذرة الهيدروجين (لإعطاء ناتج حذف) يكون أقل تأثيراً بزيادة المزامحة الفراغية، في حين أن اقتراب النيولكوفيل من ذرة الكربون (لإعطاء ناتج الاستبدال) يتأثر بشكل كبير بهذه المزامحة، وفيما يلي مثال يوضح زيادة نسبة ناتج الحذف مع زيادة التفرع.

المادة المتفاعلة	نسبة الألكين % (ناتج الحذف)
CH ₃ CH ₂ Br	0.9
(CH ₃) ₂ CHBr	80.3
(CH ₃) ₃ C - Br	97.0

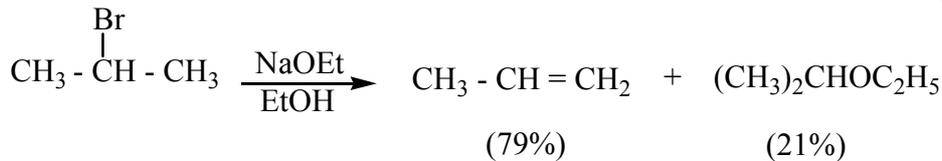
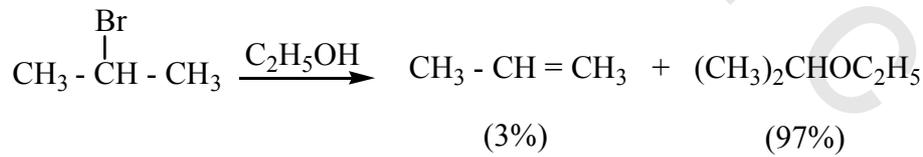
أيضاً يمكن توضيح تأثير العامل الفراغي المتمثل في زيادة التفرعات والمزامحة الفراغية، على التنافس بين تفاعلات الحذف والاستبدال، من خلال المثالين التاليين، حيث نلاحظ منهما أن زيادة التفرعات في الجزيئة تؤدي إلى زيادة نسبة ناتج الحذف.



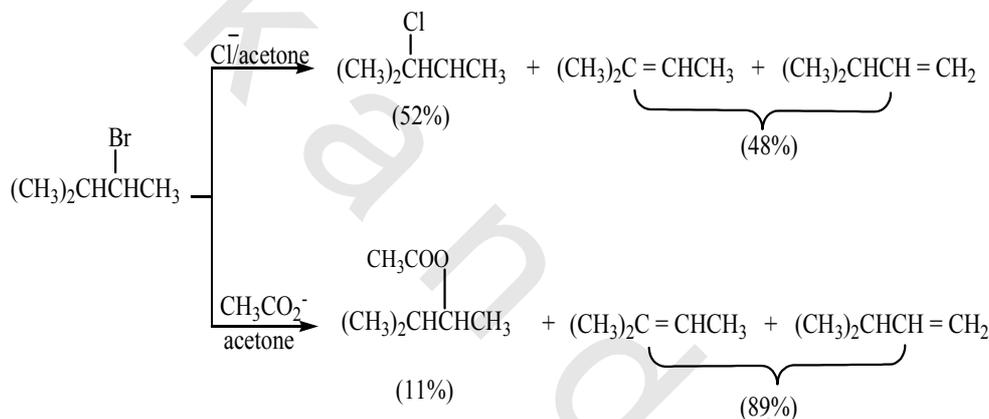
ومن ناحية أخرى، يجب أن لا ننسى أن زيادة التفرعات على ذرة الكربون α ، قد تؤدي في بعض الحالات إلى زيادة في عدد ذرات الهيدروجين β الممكن انتزاعها، والمهيئة للهجوم بواسطة القاعدة، مما يؤدي إلى زيادة في احتمالات تكون الناتج الألكين.

10-3-2 تأثير القاعدة المهاجمة: Effect of the attacking base

عملياً يمكن زيادة أو تقليل نسبة تفاعل الحذف/استبدال (E/SN) بواسطة تغيير طبيعة وتركيز القاعدة المستعملة، فإذا كانت القاعدة المستخدمة ضعيفة (من ناحية القاعدية)، ولكنها قوية من ناحية النيوكليوفيلية تجاه ذرة الكربون مثل (phS^-) ، فإن التفاعل هنا سيميل إلى مسار الاستبدال أكثر من ميله تجاه تفاعل الحذف، ومن هنا نستطيع القول أن زيادة القاعدية تزيد نسبة تفاعل الحذف، في حين أن زيادة قوة النيوكليوفيل كباحت عن النواة تزيد من نسبة تفاعل الاستبدال لذلك فمن المتعارف عليه استخدام تراكيز عالية من قواعد قوية لتحويل هاليدات الألكيل إلى الكينات، أي جعل التفاعل يسير عبر مسار حذف، ومن الأمثلة التي توضح ذلك، مقارنة تفاعل بروميد الأيزوبروبيل مع الإيثانول، في وجود وفي عدم وجود NaOEt .



نلاحظ في التفاعل الأول أنّ قاعدية الكاشف ضعيفة، وبالتالي كان الناتج الأساسي هو ناتج استبدال، إما في التفاعل الثاني فإنّ القاعدة المستخدمة هي الإيثوكسيد، والتي تعتبر ذات خواص قاعدية قوية، فيمكنها عبر هذه الخواص العمل على نزع بروتون من الجزيئة المتفاعلة، مما يرجح تفاعل الحذف. ومن الأمثلة الأخرى التي توضح دور الكاشف، وتأثير خواصه القاعدية والنيوكليوفيلية، هو التفاعل الآتي:



Effect of medium or solvent

10-3-3: تأثير المذيب أو الوسط:

من التجارب العملية، وجد وبشكل عام أن زيادة قطبية المذيب تزيد من نسبة ناتج الاستبدال، والعكس صحيح، أي أنّ تقليل القطبية يزيد من نسبة ناتج الحذف.

Effect of leaving group

10-3-4: تأثير المجموعة المغادرة:

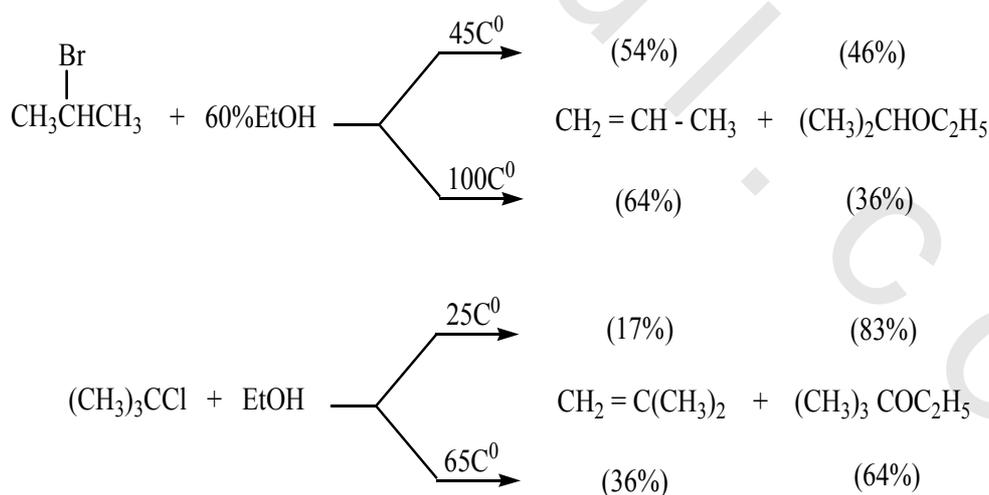
في حالة تفاعلات الدرجة الأولى، وجد أنّ المجموعة المغادرة لا تلعب دوراً مهماً في المنافسة بين تفاعلات الاستبدال والحذف، أما في تفاعلات الدرجة الثانية، فيكون تأثير المجموعة المغادرة ضعيفاً، حيث لوحظت زيادة طفيفة في ناتج الحذف

■ ■ تفاعلات الحذف ■ ■

عند الانتقال من اليود إلى الفلور، كذلك فإن المجموعات المغادرة الحاملة لشحنة موجبة قبل مغادرة الجزيئة مثل $-\overset{+}{\text{NR}}_3$ ، $-\overset{+}{\text{NH}}_3$ ، $-\overset{+}{\text{OH}}_2$ ، تزيد من ناتج الحذف.

10-3-5: تأثير درجة الحرارة: Effect of Temperature

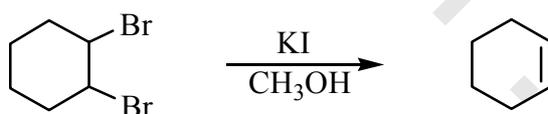
إن تفاعل الحذف يتضمن كسر الرابطة C-H بالإضافة لكسر الرابطة C-X ، في حين أن تفاعل الاستبدال لا يتضمن إلا كسر الرابطة C-X فقط، وبالتالي يتوقع أن تكون طاقة تنشيط تفاعلات الحذف أعلى من طاقة تنشيط تفاعلات الاستبدال، وهذا ما تم إثباته عملياً، ومما سبق يمكن أن نستنتج أن كلا التفاعلين تحدث له عملية تنشيط بزيادة درجة الحرارة، ولكن عملية التنشيط أو التحفيز هذه تكون أكبر لتفاعلات الحذف، وعملياً وجد أن هذا صحيح، سواء كان مسار التفاعل هو $\text{E}_1\text{-SN}^1$ أو $\text{E}_2\text{-SN}^2$ ، وهذا ما يفسر ارتفاع نسبة الناتج الألكيني (ناتج الحذف) عند إجراء التفاعل في درجات حرارة مرتفعة.



كما هو ملاحظ من أغلب الأمثلة السابقة في هذا الفصل، أنها تتضمن تفاعلات حذف تؤدي إلى تكوين الكينات، وإنَّ معظم هذه الأمثلة كانت تتضمن انتزاع هاليد هيدروجين من المادة المتفاعلة، وفي الحقيقة يمكن أن تُحضَّر الألكينات ليس فقط من انتزاع هاليد الهيدروجين، بل هناك العديد من الطرق التي تتضمن انتزاع جزيئات أخرى، وهنا يكمن التطبيق العملي لهذا النوع من التفاعلات، وفيما يلي سنتعرض ولو بشكل مختصر إلى بعض أنواع هذه التفاعلات.

4-10 انتزاع الهالوجين: Dehalogenation

يمكن أن يتم انتزاع الهالوجين (X_2) من المادة المتفاعلة عن طريق معالجتها بأيون اليوديد (I^-)، وهنا يجب أن تكون المادة المتفاعلة من النوع ثنائي الهاليد المتجاور، ويتم هذا التفاعل عبر مسار E_2 ، وتماشياً مع الحقيقة سابقة الذكر يمكن تحضير الهكسين الحلقي بمعالجة المركب 1، 2-ثنائي برومو سيكلوهكسان بواسطة يوديد البوتاسيوم، في حين أن معالجة المركب السابق ثنائي الهالوجين بواسطة قاعدة قوية، سيؤدي إلى تكوّن الداينين المقابل نتيجة انتزاع جزيئتين HBr .

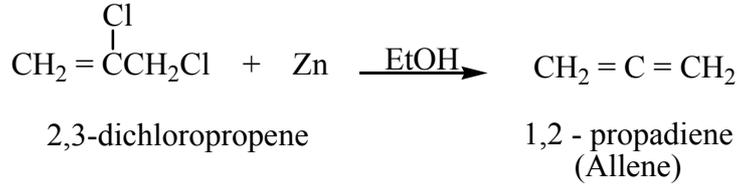


1,2-dibromocyclohexane

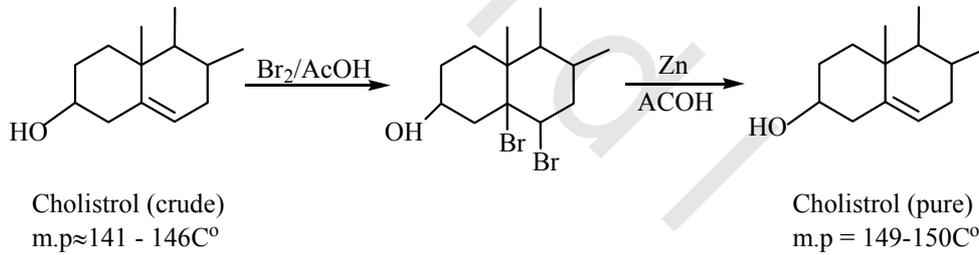
Cyclohexene

أما إذا أُجري نفس التفاعل السابق على مركب الكيني ثنائي الهالوجين مثل 2، 3-ثنائي كلوروبروبين، فإنَّ الناتج هنا سيكون الألين (Allene) المقابل، ويمكن أن يستخدم الخارصين بدلاً من أيون اليوديد في تفاعلات حذف الهالوجين، وتُعتبر هاتان المدتان هما الأكثر استخداماً في هذا النوع من التفاعلات.

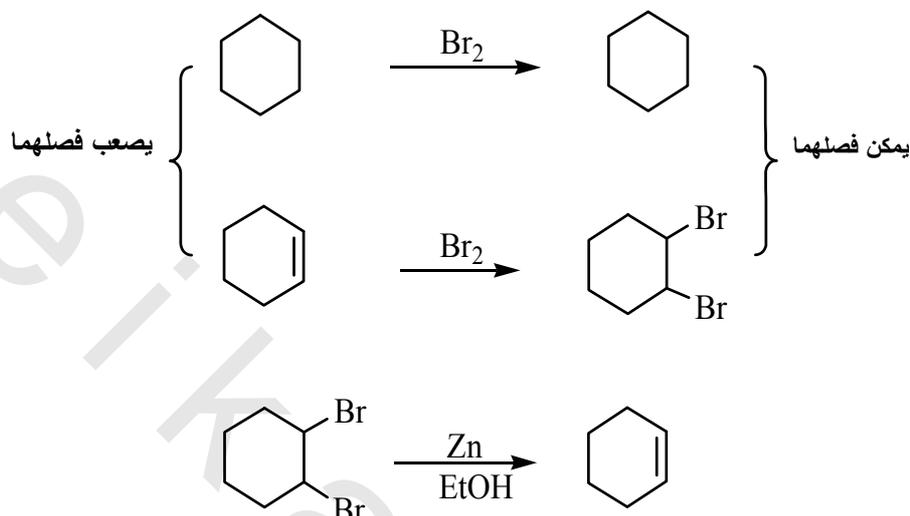
■ ■ تفاعلات الحذف ■ ■



ولا يفوتنا هنا أن ننوه إلى إستغلال هذا التفاعل في تنقية وفصل الألكينات، فمعظم المركبات ثنائية البروميد مواد صلبة، ويمكن تنقيتها باعتماد طريقة البلورة، ومن هنا يمكن تحويل الألكين المراد تنقيته إلى ثنائي البروميد، ومن ثم بلورته وفصله، ثم يعاد إلى الألكين الأصلي عن طريق إجراء تفاعل حذف يتضمن نزع Br_2 ، ومن التطبيقات المهمة لهذه العملية، استعمالها في تنقية الكولسترول المستخلص من حصوات المرارة، كما هو موضح بالمعادلة الآتية:



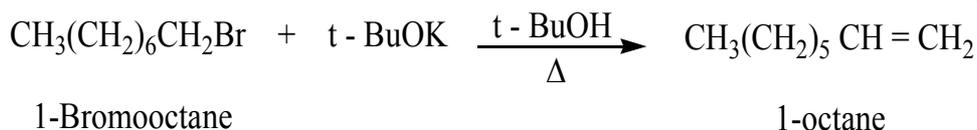
كذلك ومن ضمن الأمثلة، عملية فصل وتنقية السيكلوهكسين من السيكلوهكسان، واللذين لهما درجات غليان متقاربة جداً مما يُصعّب عملية فصلهما عن طريق التقطير، وهنا يمكن تحويل السيكلوهكسين إلى 1، 2- ثنائي بروموسيكلوهكسان، والذي يمكن فصله بسهولة عن السيكلوهكسان لكونه مادة صلبة، ومن ثم يمكن إجراء تفاعل حذف لذرتي البروم ليتكون السيكلوهكسين مرة أخرى.



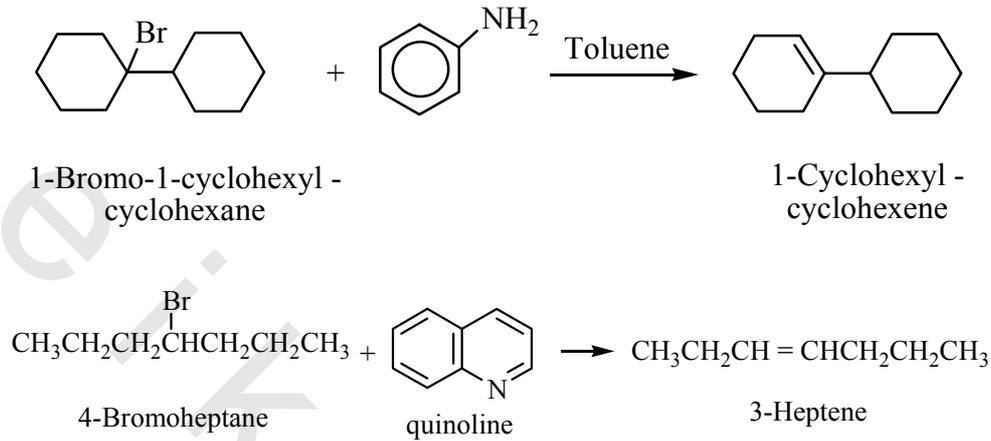
Dehydrohalogenation

5-10 انتزاع هاليد الهيدروجين:

تُعتبر التفاعلات التي تتضمن انتزاع هاليد الهيدروجين من أقدم التفاعلات التي عُرفت لتحضير الألكينات، كما يستخدم هذا النوع من التفاعلات في العديد من عمليات التخليق العضوي رغم تضاعف فائدتها نتيجة التفاعلات المنافسة، وعادةً ما يُجري تفاعل انتزاع هاليد الهيدروجين باستخدام قواعد الألكوكسيد، وعند درجات حرارة مرتفعة نسبياً، بهدف تحبيذ مسار الانتزاع ثنائي الجزيئية، كذلك تم استخدام الأمينات ذات القاعدية المنخفضة، والتي تؤدي إلى تقليل التفاعلات الجانبية غير المرغوب فيها، وإليك بعض الأمثلة لتفاعلات حذف هاليد الهيدروجين باستخدام كواشف مختلفة.



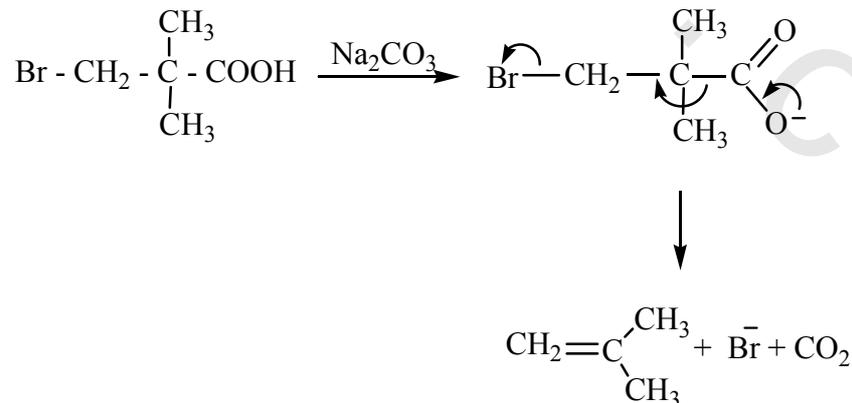
■ ■ تفاعلات الحذف ■ ■



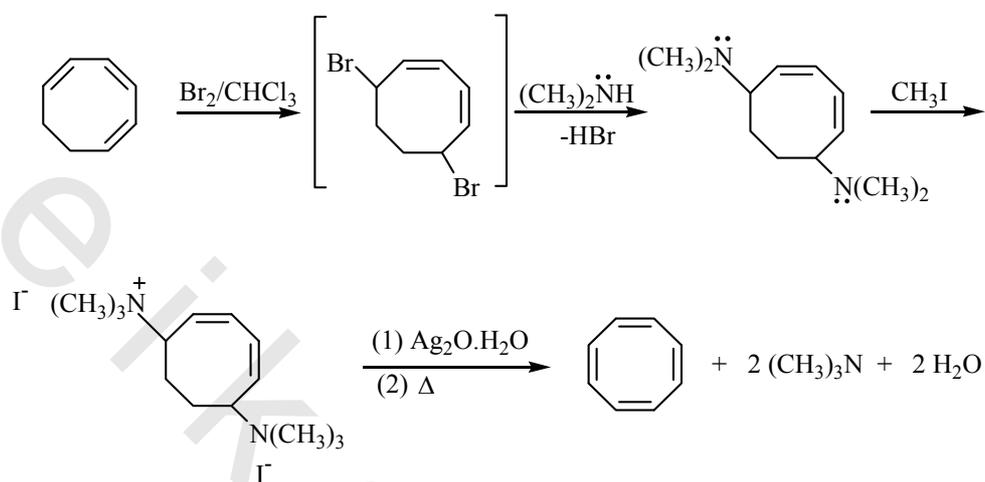
6-10 الحذف المصاحب لفقد مجموعة كربوكسيل:

Decarboxylative elimination

إنَّ أملاح الأحماض والأحماض المحتوية على ذرة هالوجين في الوضع بيتا (β-Haloacids)، يمكن أن تستجيب لتفاعلات حذف الهالوجين مع حذف مجموعة الكربوكسيل، وهنا يمكن القول أن هذا التفاعل يتم فيه فقد CO₂ ، بدلاً من فقد H⁺ في تفاعلات الحذف العادية.



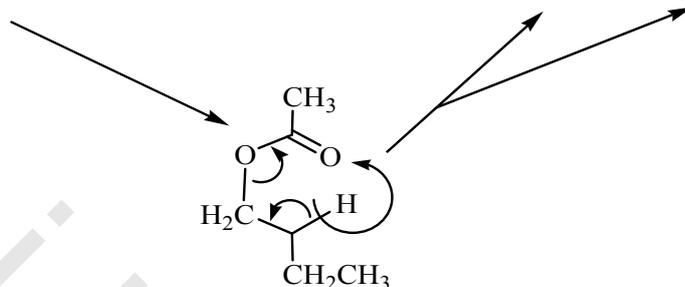
■ ■ تفاعلات الحذف ■ ■



Pyrolytic elimination

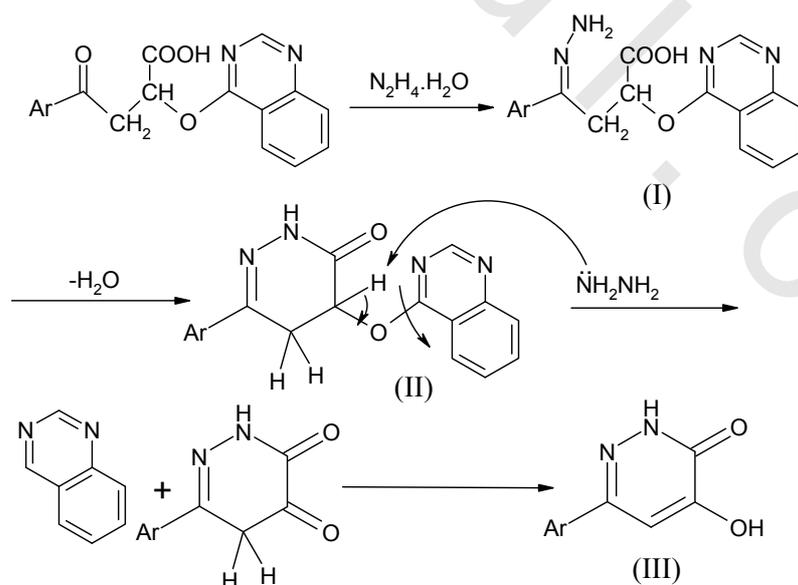
8-10 الانتزاع الحراري:

توجد العديد من تفاعلات الانتزاع التي تكون فيها المجموعة المغادرة والقاعدة موجودة في نفس الجزيئة، ومن أمثلة هذه الجزيئات هي الاسترات وأكاسيد الأمينات، وعادةً ما يتم تفاعل الحذف من هذا النوع بتأثر الحرارة، مثلما يحدث في تفاعل كوب (Cope elimination)، وتحلل الأسيتات (Acetate pyrolysis)، ويُجرى التفاعل بتسخين الإستر (عادةً أسيتات) الذي يحتوي على ذرة هيدروجين بيتا في الجزء الكحولي منه، إلى درجة حرارة تتراوح من 300 إلى 600 درجة مئوية فتحدث عملية تحلل حراري تكون نواتجها عبارة عن الكين وحمض كربوكسيلي والميكانيكية المقترحة لتحلل الأسيتان وتفاعل كوب تعرف بالميكانيكية E_i أي تفاعل حذف داخلي (Internal elimination)، وهي تتضمن تكون حالة انتقالية حلقية، رباعية أو خماسية أو سداسية، كما هي موضحة في الأمثلة القادمة:



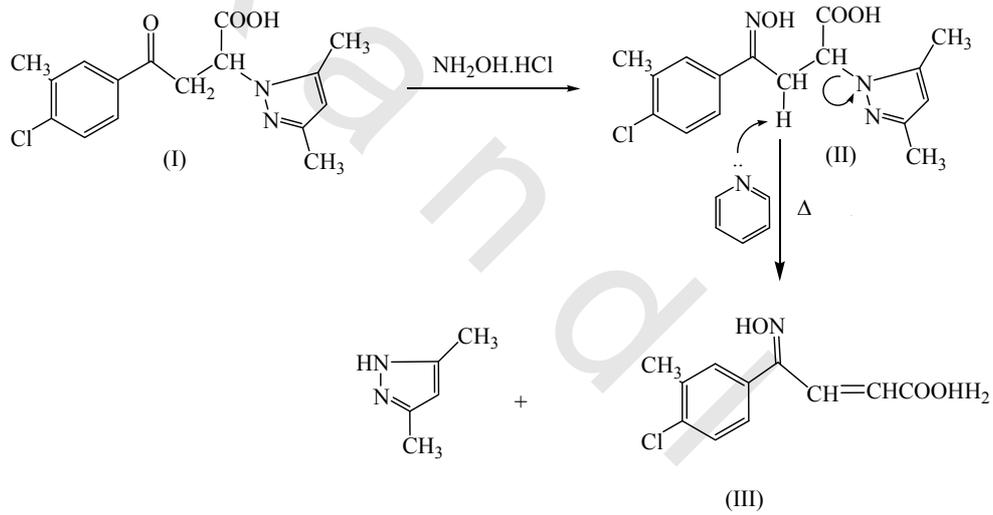
Dearylation 9-10 الحذف المُصاحب لفقد مجموعة أروماتية:

من ضمن عمليات الحذف أو الانتزاع التي يجب ذكرها، هي عملية فقد مجموعة أروماتية، أو ما يعرف بعملية (Dearylation)، والتي تتضمن خروج مجموعة أروماتية من المركب الأصلي، وذلك بتأثير قاعدة أو حمض، أو بتأثير الحرارة، كما هو موضح في المثال التالي:



■ ■ تفاعلات الحذف ■ ■

نلاحظ من المثال السابق، أنَّ المركب II الناتج من عملية حوَلقة (Cyclation) للمركب I ، يمكن أن يفقد مجموعة أروماتية بتأثير القاعدة القوية البيريدين، ينتج المركب III المحتوى على رابطة مزدوجة جديدة نتيجة لتفاعل الحذف، وكمثال آخر ما يحدث في التفاعل الآتي، حيث يتم حذف مجموعة البيرازول من مشتق الأوكزيم (II) وذلك بتأثير البيريدين مما يؤدي إلى تكون مشتق الأوكزيم (III) والمحتوى على رابطة مزدوجة نتيجة لتفاعل الحذف.



obeykandl.com

معجم المصطلحات العلمية

β - strain	التوتر بيتا
σ - complex	المعقد سيجمما
β - dicarbonyl compounds	المركبات ثنائية الكيونيل في الموقع β

A

Acetate pyrolysis	التحلل الحراري للأسيتات
Acidic catalyst	حفاز حامضي
Acidification	تحميض الوسط
Acidity	حمضية
Acyclic compound	مركب غير حلقي
Acylation	أسيلة
Acylium ion	أيون الأسيليوم ($R-CO^+$)
Aionic Intermediate	مركب وسطي أيوني
Aldol condensation	تكاثف ألدول
Alkalinity	قاعدية
Alkylation	ألكلة
Allylic shift	إزاحة الموقع الأليلي
β - amino alcohols	الكحولات المحتوية على مجموعة أمين β
Ammonolysis	التحلل اللأمونيومي
Anty-addition	إضافة مضادة
Aprotic solvents	مذيب لا بروتوني
Aromaticity	الاروماتية

Aryne intermediate	مركب الاراين الوسطي
Asymmetric center	مركز عدم تماثل
Attacking base	القاعدة المهاجمة
Azocompound	مركب آزو

B

Backsid attack	مهاجمة من جهة مضادة
Benzoin condensation	تكاثف بنزوين
Bimolecular Mechanism	ميكانيكية ثنائية الجزيئية

C

Cannizzaro reaction	تفاعل كانيزارو
Carbanion	أيون كربون سالب
Carbenes	الكاربينات
Carbonic nucleophils	نيوكليوفيلات كربونية
Carbonium	أيون كربوني موجب
Charge distribution	توزيع الشحنة
Chemical indicators	دليل كيميائي
Chlorination	كلورة
Claisen condensation	تكاثف كلايزن
Claisen-schmidt reaction	تفاعل كلايزن- شمدمت
Competitive reactions	تفاعلات مُتنافسة
Complexing	تكوين مركب تناسقي
Conjugated dienes	الدايينات المُتبادلة
Conjugation	تبادل
Cope elimination	تفاعل حذف كوب

Crossed claisen condensation	تكاثف كلايزن المتصالب
Cyclation	حولقة (تكوين حلقة)
Cyclic addition mechanism	ميكانيكية الإضافة الحلقية
Cyclic compound	مركب حلقي
Cycloproponium ion	أيون البروم الحلقي
Dearylation	حذف مجموعة أروماتية

D

Debye	الديباي (وحدة قياس محصلة العزم القطبي)
Decarboxylation	نزع مجموعة الكربوكسيل
Dehalogenation	تفاعل نزع الهالوجين
Dehydrohalogenation	تفاعل نزع هاليد الهيدروجين
Delocalized electrons	إلكترونات غير متوضعة
Desulphonation	نزع مجموعة السفلونيل
Diazonium salt	ملح الدايازونيوم ($\text{PhN}_2^+ \text{X}^-$)
Diels-Alder reaction	تفاعل ديلز-ألد
Dipol moment	عزم ثنائي القطب
Divalent element	عنصر ثنائي التكافؤ
Donating group	مجموعة دافعة للإلكترونات

E

Electron withdrawing group	مجموعة ساحبة للإلكترونات
Electronegativity	الكهروسالبية
Electrophil	باحث عن الإلكترونات
Elimination redaction	تفاعل حذف
Enamine	مركب الأينامين

Equilibrium	اتزان
Excitation energy	طاقة الإثارة
Excited state	الحالة المثارة

F

Field effect	تأثير المجال
Fourth order reaction	تفاعل ذو مرتبة رابعة
Free energy	الطاقة الحرة
Free Rotation	الدوران الحر
Fuming acid	حمض مُدخن

G

Gabriel reaction	تفاعل جبريل
Geometry	فراغي
Grignard compound	مركبات جرينيارد
Grignard reaction	تفاعل جرينيارد

H

Halogenation	هلجنة
Hammett equation	معادلة هامت
Hybridization	التهجين
Hydrazones	الهيدرازونات
Hydrogen bonding	الترباط الهيدروجيني
Hydrolysis	تحل مائي
Hyperconjugation	الترافق الفوقي
Inductive	حثي

I

Inhibition of reaction	تنشيط التفاعل
Intermediates	مركبات وسطية
Intermolecular forces	القوى بين الجزيئات
Internal elimination reaction	تفاعل حذف داخلي
Intramolecular forces	القوى داخل الجزيئة
Inversion of configuration	انقلاب في الهيئة الفراغية
Ion-pairs	زوج من الأيونات
Isotope effect	تأثير النظير

L

Leaving group	مجموعة مغادرة
---------------	---------------

M

Medium	الوسط
Meerwien ponndorf readtion	تفاعل مروين بندورف
Meisenheimer compounds	مركبات ميشنهيمر
Meso structure	التركيب ميزو
Micheal reaction	تفاعل مايكل
Misibility	الإمتزاج

N

Nighborhood group effect	تأثير المجموعة المجاورة
Nitration	نيترة
Nitrenes	النيتريينات
Nitronium ion	أيون النيترونيوم (NO_2^+)

Nitrosonium ion	أيون النيتروزونيوم (NO ⁺)
Nitroztation	نترزة
Nucleophil	باحث عن النواة
O	
Osazone reaction	تفاعل الاوسازون
Oxidation reaductions readtion	تفاعل أكسدة اختزال
Oximes	الأوكزيمات
P	
Parallel electrons	إلكترونات مزدوجة
Perkin reaction	تفاعل بيركن
Planer triangular	مثلث مستوى
Polarity	القطبية
Primary isotope effect	تأثير نظيري أولي
Promotion of electrone	ارتقاء إلكترون
Protic solvents	مذيب بروتوني
Protonation	برتنة
Pyrolytic elimination	الحذف بتأثير الحرارة
Q	
Qualitative	كمي
R	
Racemization	رسيمة (تكوين مخلوط راسيمي)
Racimic Mixture	مخلوط راسيمي
Rate constant	ثابت المعدل

Rate determining step	الخطوة المحددة للسرعة
Reaction conditions	ظروف التفاعل
Reactivity	الفعالية
Rearrangement	إعادة الترتيب
Regiospecificity	تخصصية فراغية
Resonance	رنين
Retention of configuration	احتفاظ بالهيئة الفراغية
Retinol	الريتينول (فيتامين A)
S	
Schiff bases	قواعد شيف
Secondary kinetic isotope effect	تأثير نظيري ثانوي
Severty of conditions	شدة الظروف
Side chain	سلسلة جانبية (أو تفرع)
Solubility	الذائبية
Solvent	المذيب
Solvolysis	التحلل بالمذيب (التفاعل مع المذيب)
Steam distillation	تقطير بخاري
Stereospecific reaction	تفاعل نوعي فراغياً
Steric hindrance	مزاحمة فراغية
Steroselective reaction	تفاعل إنتقائي فراغياً
Study state	الحالة الثابتة
Substrate	المادة المتفاعلة
Substrate structure	تركيب المادة المتفاعلة
Sulphonation	سلفنة

Syn-addition إضافة من نفس الجهة

T

Target compound المركب الهدف

Tautomerism نزوح بروتوني

Tautomers متشابهات بالنزوح البروتوني

Temperature درجة الحرارة

Tetrahedral رباعي الأوجه

Titration معايرة

Trapping اصطياد

Triple Bond رابطة ثلاثية

U

Unpaired electrons إلكترونات غير مزدوجة

Unsubstituted غير مُستبدل (لا تحتوي على مستبدلات)

Z

Zero-point energy طاقة نقطة الصفر

المراجع

أولاً: المراجع العربية:

- 1: الكيمياء العضوية، ستانلي هـ.باين، جيمس ب، هندريكسن، دونالد ج. كرام، جورج س. هاموند، (الطبعة السادسة الدار الدولية للإستشار الثقافي (2001 مصر).
- 2: ت. جراهام سولومنز، ترجمة عادل جرار، الكيمياء العضوية، (الطبعة الثانية، مركز الكتاب الأردني-1990م).
- 3: حسن الحازمي ومحمد الحسن، الكيمياء العضوية (مكتبة الخريجي - الرياض 1408هـ).
- 4: باسم هاشم الصدر، حركيات وآليات التفاعلات العضوية، منشورات جامعة ناصر (الطبعة الأولى 1997).
- 5: عبد المجيد محمد الدباغ، حركية التفاعلات الكيميائية، منشورات جامعة الموصل.

ثانياً: المراجع الأجنبية:

- 1: Wade, L.G., Organic chemistry (fourth edition, Prentice Hall USA 1999)
- 2: Peter Sykes, A guidebook to mechanism in organic chemistry (fourth edition, Longman 1975)
- 3: Brown, W. H., Introduction to Organic Chemistry (second edition, Willard Grant Press, USA, 1978).
- 4: Handrickson, J. B., Cram, D.J., and Hammond, G.S., Organic Chemistry (third edition, McGraw - Hill, Kogakusha Ltd., 1970).
- 5: Finar. I. L., Organic Chemistry (sixth edition, Longman, London and New Yourk, 1973).
- 6: Morrison, R. T. and Boyd, R.N., Organic Chemistry (third edition, Allyn and Bacon Inc., USA, 1973).
- 7: Streitwiser, A. Jr. and Heathcock, C., Introduction to Organic Chemistry (second edition, MacMillan Publishing Co. Inc., USA, 1981)
- 8: Wingrove, A. S. and Carey, R.L. Organic Chemistry (third edition, Harger and Row, 1981).
- 9: Youssef. A. S. A, Marzouk, M. I, Madkour. H. M. F, El-Soll. A. M. A, El-Hashash. M. A. Can. J. Chem. 83.521-259. (2005)
- 10: Youssef. A. S. A, Marzouk, M. I, Madkour. H. M. F, El-Soll. A. M. A, El-Hashash. M. A. Can. J. Chem. 83.521-259. (2005)
- 11: Philip S. Bailey, Jr. and Christina A. Baily, Organic chemistry (Second Edition Allyn and Bacon Inc., USA, 1981).
- 12: Graham. T. W. Solomons, Craig B. Fryhle., Organic Chemistry (seventh edition, John Wiley & Sons. Inc., USA 2000).

توضع هذه الصفحة في خلفية الكتاب

ميكانيكات التفاعلات العضوية

إنَّ معظم التفاعلات العضوية تتم على عدة خطوات، كذلك فإن هذه التفاعلات غالباً ما تعطي أكثر من ناتج، ويعتمد تركيب هذه النواتج ونسبة تكونها على تركيب المواد المتفاعلة وظروف التفاعل المختلفة.

إنَّ تفاعل مجموعة وظيفة معينة في عدة مركبات مع نفس الكاشف، عادةً ما يتم بنفس الطريقة، مع الأخذ في الاعتبار تأثير تركيب باقي الجزيئية على فاعليتها ومسار أو ميكانيكية تفاعلها.

إنَّ دراسة ميكانيكات التفاعلات تُأهلنا لتوقع نواتج التفاعلات الجديدة، وتفسير تكون بعض النواتج غير المتوقعة للعديد من التفاعلات، كذلك ومن جهة أخرى فإنَّ هذا النوع من الدراسات يساعد في الوصول إلى نوع من السيطرة (Controlling) على التفاعل، بحيث يوجه لإعطاء نواتج معينة.

إنَّ دراسة ميكانيكية تفاعل ما تعني إيجاد حقائق تُأمن وضع صورة كاملة عن الجزيئات المشاركة في التفاعل، وهذا قلما يتحقق، لأنَّ أغلب التجارب العملية التي تستخدم في هذا النوع من الدراسات تعطي نتائج دلالية غير جازمة (Indicative rather than Conclusive).

إنَّ مجموعة من التجارب العملية قد تؤدي إلى استبعاد ميكانيكية معينة، والتي من المحتمل أن تكون ممكنة تحت ضوء بعض التجارب الأخرى، ولهذا فإنَّ ميكانيكات التفاعلات العضوية تبقى مفتوحة للاجتهادات، ووجهات النظر المبنية على حقائق علمية، مادامت هذه الاجتهادات تُعطي تنبؤات منطقية عن خطوات التفاعل ونهايته وتكوين النواتج.