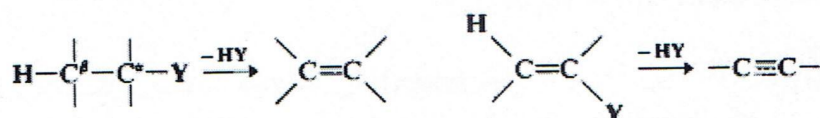


الفصل الرابع

تفاعلات الحذف

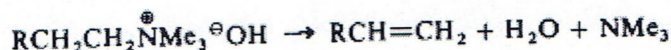
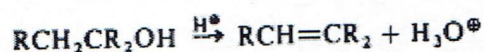
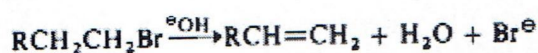
وهي التفاعلات التي يتم فيها حذف درتين او مجموعتين ، احدهما عادتاً ما تكون ذرة هيدروجين والآخرى نيوكليوفيل ، من درتين كربون متجاورة لتكوين اصرة مزدوجة وتسمى تفاعلات الحذف 1,2 (α,β) .



يمكن ان يحصل الحذف من ذرات اخرى غير الكربون مثل الاوكسجين او النايروجين لتكوين اواصر مزدوجة

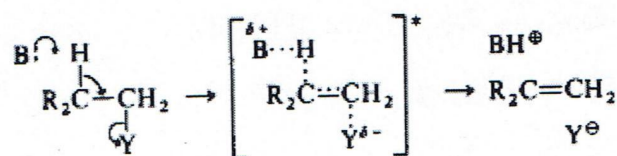


يمكن اجراء تفاعلات الحذف نوع 1,2 لمركبات مختلفة منها هاليدات الالكيل او الكحولات او املاح الامونيوم الرباعية

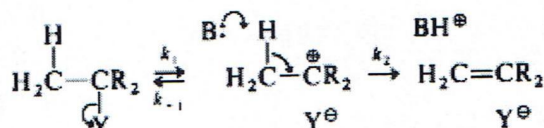


هناك ثلاث مسارات تحدث من خلالها تفاعلات الحذف 1,2 تختلف كل منها عن الاخرى بالزمن اللازم لكسر الاواصر C-H و C-Y

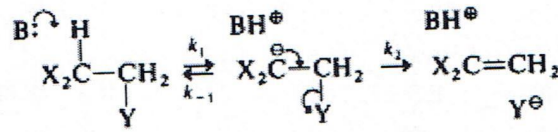
(a) تفاعلات الحذف ثنائية الجزيئية E_2 وهو المسار الذي تنكسر فيها الاواصر C-H و C-Y بنفس الوقت وبخطوة واحدة مروراً عبر حالة انتقالية



(b) تفاعلات الحذف احادية الجزيئية E_1 وهو المسار الذي يحدث بخطوتين تنكسر فيه الاصرة C-Y اولاً لتكوين ايون الكربون الموجب كحالة وسطية فتكون مشابهة للمسار SN_1



(c) الحذف من القاعدة القرينة E1CB وهو المسار الذي يحدث بخطوتين تنكسر فيه الاصرة C-H اولا لتكوين ايون الكربون السالب كحالة وسطية

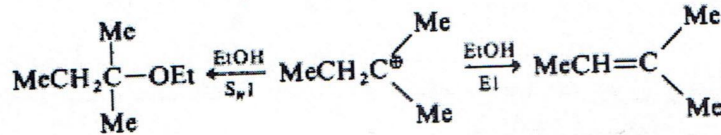


• تفاعلات الحذف احادية الجزيئة E1

خطوة تكوين ايون الكربون الموجب (الكربونيوم) هي الخطوة البطيئة والمحددة لسرعة التفاعل لذلك قانون سرعة التفاعل في هذا المسار يعتمد على تركيز المادة المتفاعلة فقط مثلا $\text{MeCH}_2\text{CMe}_2\text{Br}$ ولا يعتمد على تركيز القاعدة المستخدمة

$$\text{Rate} = k[\text{MeCH}_2\text{CMe}_2\text{Br}]$$

الحالة الوسطية المتكونة اما يحصل حذف لدرة ($\beta\text{-H}$) لتكوين اصرة مزدوجة كما في حالة المسار E1 او تعويض نيوكليوفيلي كما في حالة المسار SN_1



العوامل التي تعزز المسار SN_1 التي تم دراستها سابقا هي نفسها تعزز المسار E1 لانهما يمران عبر نفس الحالة الوسطية (ايون الكربونيوم) من حيث عدد مجاميع الاكسيل المتوفرة في الجزيئة وكذلك نوع المذيب المستخدم وذلك اعتمادا على استقرارية ايون الكربونيوم فيكون تسلسل هاليدات الاكسيل التي تتخذ المسار E1 بالشكل التالي

$$\text{E2} \quad \text{primary} < \text{secondary} < \text{tertiary} \quad \text{E1}$$

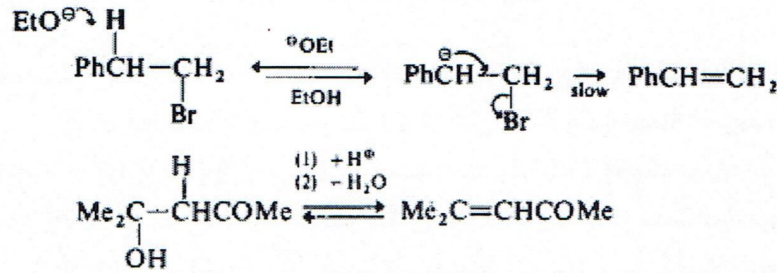
يزداد التفضيل نحو المسار E1 عند زيادة التفرعات على ذرة βC لان الاصرة المزدوجة الناتجة تكون اكثر تعويضا واكثر استقرارا لذلك يكون الاكسين الناتج من المركب $\text{Me}_2\text{CHCMe}_2\text{Br}$ اقل من المركب $\text{MeCH}_2\text{CMe}_2\text{Br}$

• تفاعلات الحذف من القاعدة القرينة E1CB

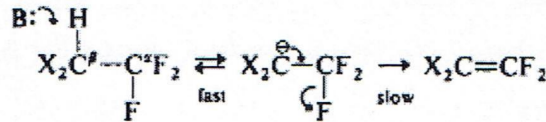
تفاعلات تتم بخطوتين الاولى تتضمن تكوين ايون الكربون السالب (كاربانين) كحالة وسطية بخطوة سريعة وعكسية ثم بعد ذلك يحصل كسر للاصرة C-Y بخطوة بطيئة محددة لسرعة التفاعل لذلك تكون سرعة التفاعل من المرتبة الثانية

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

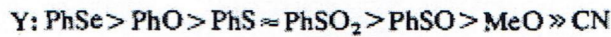
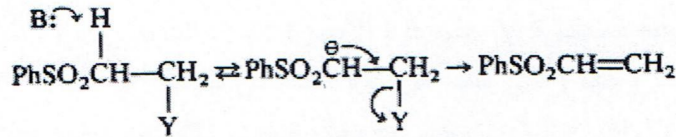
يحدث هذا المسار في الحذف عند توفر مجموعة بنزين او اي مجموعة ساحبة على ذرة β -C تزيد من حامضية ذرة β -H وتزيد من استقرارية ايون الكربون السالب (الكاربين) الناتج عبر الرنين .



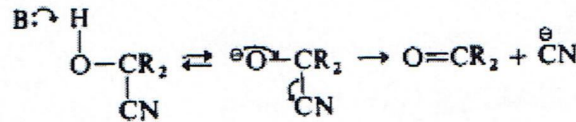
مثال اخر على هذا المسار تفاعل الحذف للمركب X_2CHCF_3 الذي يحصل حسب المسار E1CB للأسباب التالية (١) السالبة الكهربائية للهاليد على ذرة β -C والتي تزيد من حامضية ذرة β -H (٢) استقرارية ايون الكربون السالب بسبب المجاميع الهاليد الساحبة المعوضة على ايون الكربانين (٣) ذرة F تعتبر مجموعة مغادرة رديئة .



يلاحظ من المثال التالي ان سرعة الحذف حسب هذا المسار تزداد كلما كانت المجموعة المغادرة Y رديئة اكثر عند تثبيت العوامل الاخرى .



يمكن حصول حذف ذرة H من ذرة اخرى غير الكربون في مسار الحذف E1CB مثل تفاعل حذف HCN من مركب cyanohydrins لتكوين الكيتون المقابل .



• تفاعلات الحذف ثنائية الجزيئة E2

وهو تفاعل حذف يتم بخطوة واحدة تمر عبر حالة انتقالية وهو مشابه لما يحصل في المسار SN2 في تفاعلات التعويض

