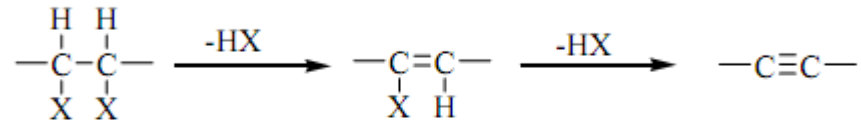


تفاعلات الحذف

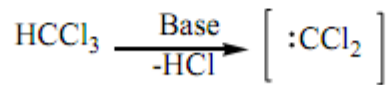
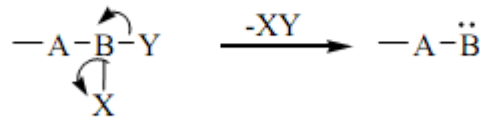
Elimination reactions

تفاعلات الحذف:

تتضمن تفاعلات الحذف فصل أو نزع ذرتين أو مجموعتين من الجزيئة المتفاعلة، ولا يتم في هذا النوع من التفاعلات التعويض ببدل 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).

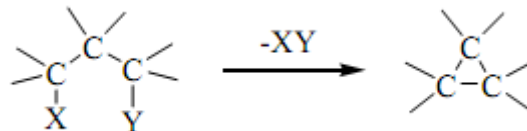


أما في حالة الحذف ألفا (α-Elimination) فإن مكونات الجزيئة المحذوفة تُؤخذ من على نفس الذرة، ويُستخدم هذا النوع من تفاعلات الحذف في إنتاج مركبات وسيطة مثل الكاربينات والنترينات (Carbenes and Nitrenes) ذات الأهمية في عمليات التخليق العضوي، كونها تعمل كباحثات جيدة عن الإلكترونات.

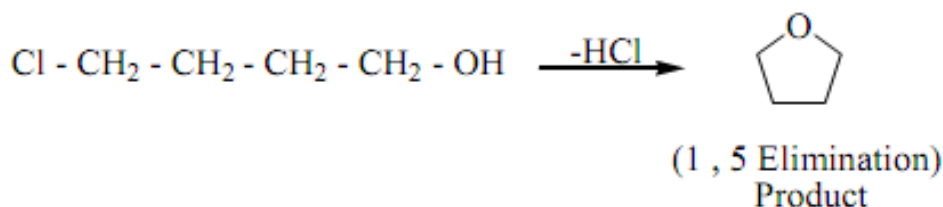


Dichlorocarbene

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

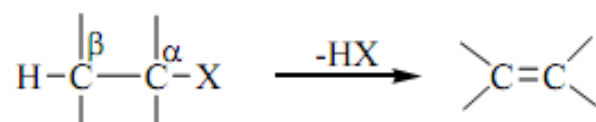


كذلك توجد أنواع أخرى من تفاعلات الحذف تحدث للجزيئات العضوية والتي يتم فيها الحذف من ذرات أبعد من 1 و 3 ، كما في حالة الحذف دلتا (δ -E elimination)، والذي تُحذف فيه ذرات أو مجاميع من ذرتي الكربون 1 و 5، وتكون نواتج هذا النوع في بعض الأحيان مركبات حلقية كما في المثال الآتي:



تفاعلات الحذف من النوع بيتا: (β -E 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.



(X = - Helogen , $-\text{NH}_3^+$, $-\text{OH}_2^+$,).

ومن أكثر الأمثلة شيوعاً على هذا النوع من التفاعلات هي:

*** تفاعلات حذف هاليد الهيدروجين المحفزة قاعدياً:**

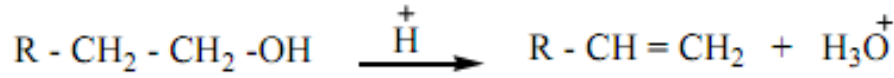
(Base - catalysed elimination of hydrogen halide)

ويجرى هذا التفاعل على هاليدات الألكيل وخاصة البروميدات



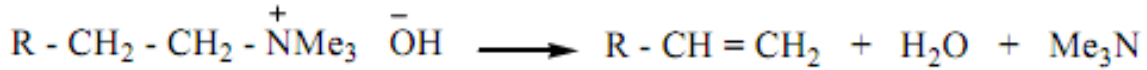
* انتزاع الماء المحفز حامضياً من الكحولات:

(Acid – catalysed dehydration of Alcohols)



* انتزاع هوفمان: (Hofmann elimination)

يجرى هذا التفاعل على هيدروكسيدات الكيل الأمونيوم الرباعية

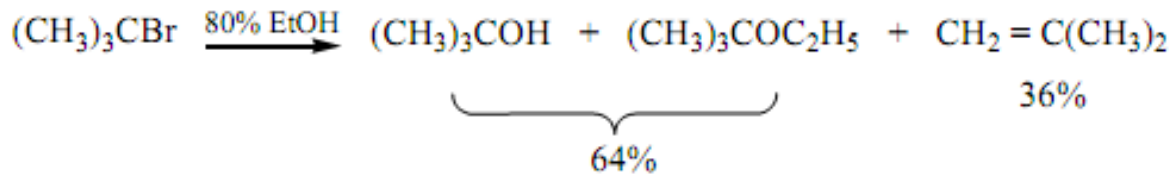


Mechanisms of β – Elimination : 1-10 ميكانيكيات الحذف β :

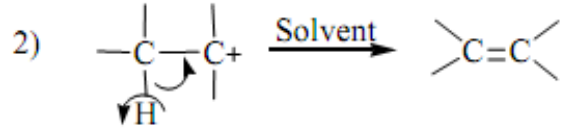
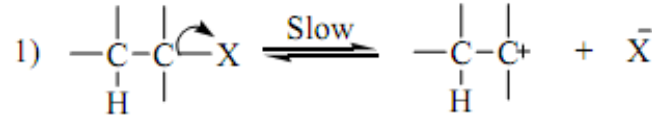
تُعرف إلى حد الآن ثلاث ميكانيكيات تفسر الحذف من النوع β ، وهذه الميكانيكيات هي E_1 و E_2 و $E_1\text{CB}$ ، ومن أهم الفروق بين هذه الميكانيكيات، هي رتبة التفاعل، وتوقيت كسر الروابط C-X و C-H والرابطة C-H .

E_1 Mechanism : 1-1-10 ميكانيكية الحذف أحادي الجزيئة E_1 :

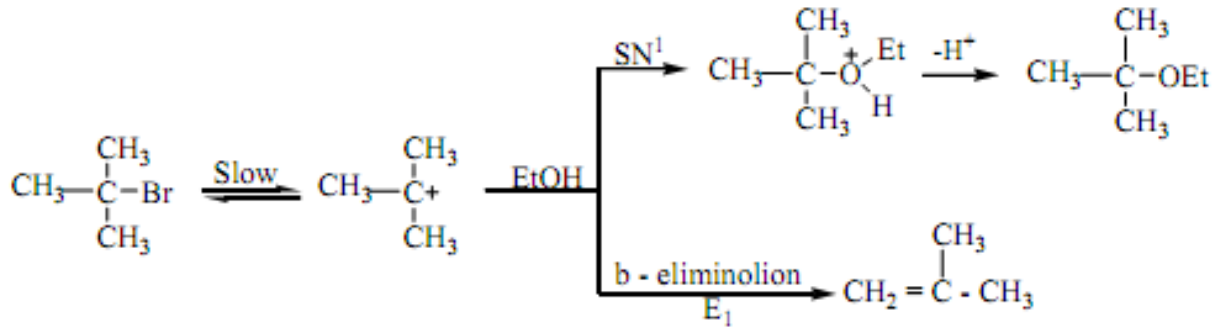
سميت هذه الميكانيكية E_1 لأن التفاعل هنا أحادي الجزيئية، أي من الدرجة الأولى، ويمكن أن يكون هذا التفاعل مُرافقاً لتفاعل الاستبدال أحادي الجزيئية (SN^1)، ويحدث ذلك في الغالب بتأثير المذيب على المادة المتفاعلة.



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.



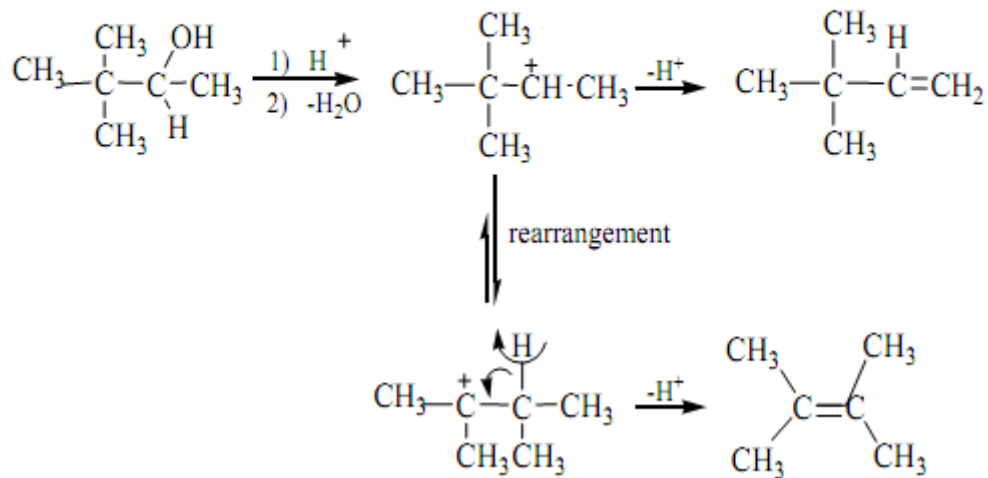
وبالرجوع إلى ميكانيكية E₁ نجد أن الخطوة الأولى هي نفس الخطوة الأولى في ميكانيكية S_N¹ ، أما الخطوة الثانية فتختلف بين الميكانيكيتين، ففي تفاعل الحذف تتم عملية نزع لبروتون من على ذرة الكربون بيتا، في حين في تفاعل الاستبدال S_N¹ تتم مهاجمة ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة بالنيوكليوفيل، ولتوضيح ذلك نأخذ المثال الآتي:



بعض الأدلة التي تثبت ميكانيكية الحذف E₁ :

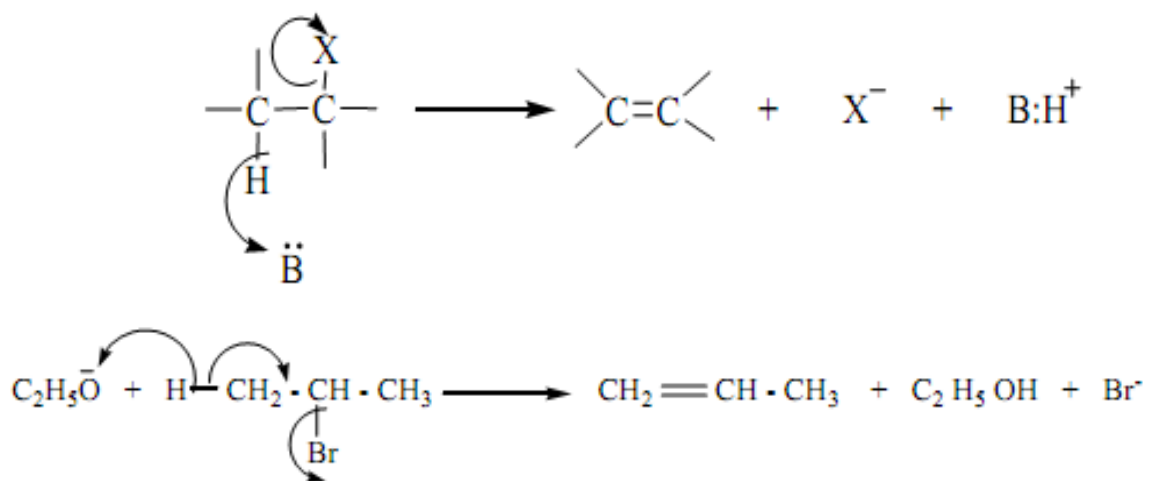
- 1) تتبع هذه الميكانيكية تفاعلات الدرجة الأولى، وبالتالي سرعة التفاعل هنا غير معتمدة على تركيز القاعدة.
- 2) وجد أن العوامل التي تزيد من إمكانية حدوث هذه الميكانيكية، هي نفسها التي تزيد من ميكانيكية S_N¹.
- 3) تتضمن الميكانيكية تكوّن كاربوكاتيون كمركب وسطي، وبالتالي يجب هنا توقع

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



2-1-10 ميكانيكية الحذف ثنائية الجزيئة E₂ : E₂-Mechanism

يشترك 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.



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

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-

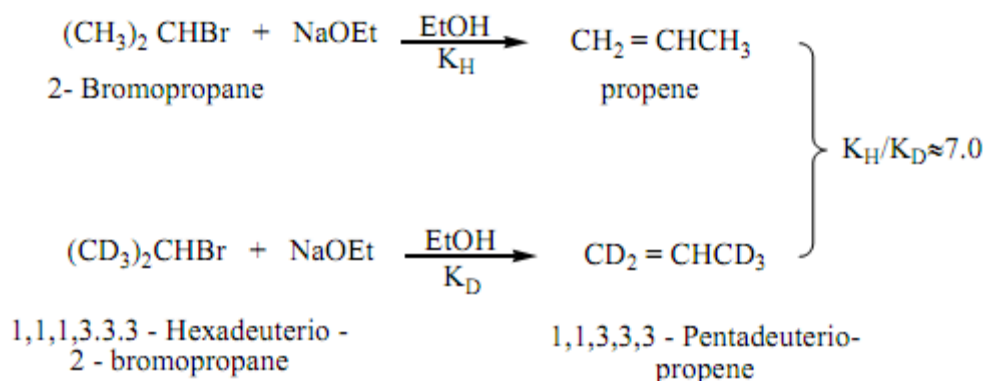
6)، وتم إثبات ذلك من دراسة تفاعل الحذف لبروميد الأيزوبروبيل بتأثير

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

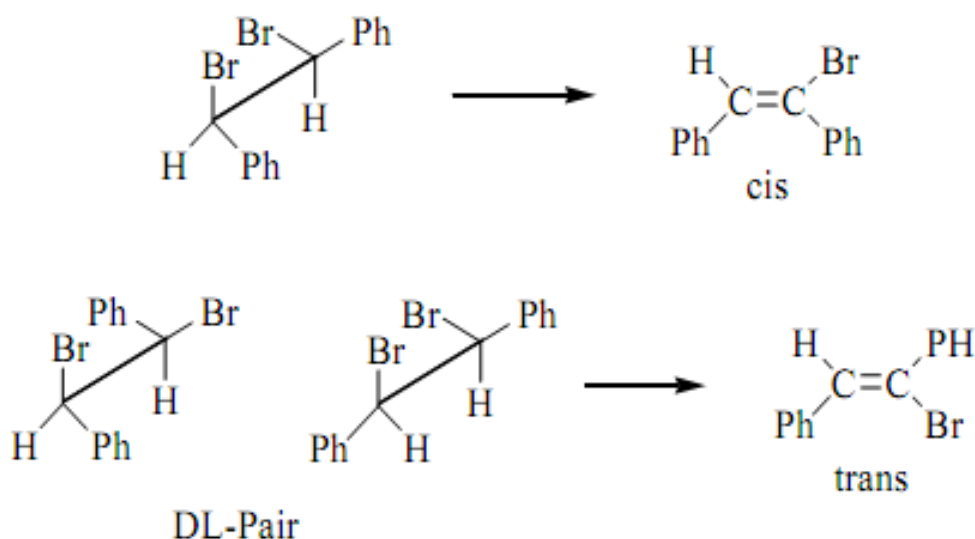
المحتوي على الديوتيريوم) يتفاعل بشكل أسرع، وبما يعادل 7 أضعاف، أي أن

$K_H/K_D \approx 7.0$ وهذا يدل على أن كسر الرابطة C-H يتم في الخطوة البطيئة.

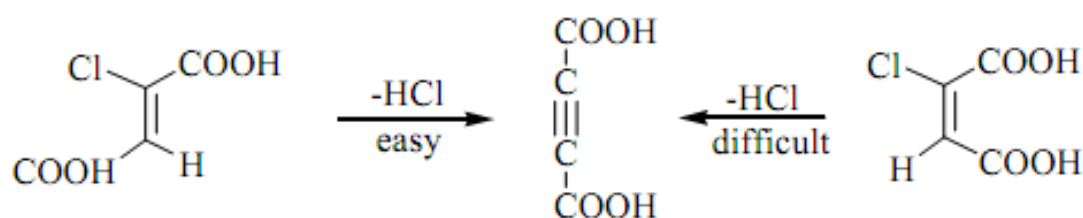


إن الحقائق الثلاثة سابقة الذكر تستبعد ميكانيكية تكوين أيون الكربونيوم (E₁) في تفاعلات الحذف التي تتبع الدرجة الثانية.

(4) إذا كانت عملية انتزاع HBr من المركب ميزو-1، 2-ثنائي برومو-1، 2-ثنائي فينيل إيثن ستم بطريقتين مصادرة 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.



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.

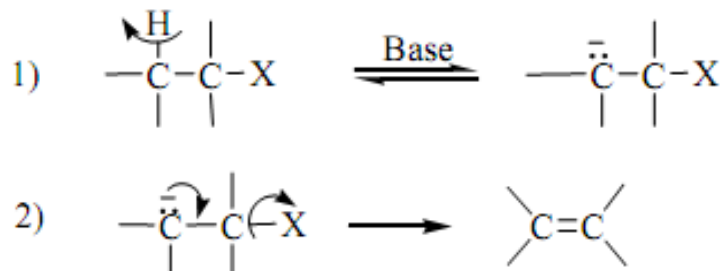


E_1cB Mechanism

3-1-10 ميكانيكية الحذف E_1CB :

كما رأينا سابقاً في الميكانيكية E_1 ، تغادر المجموعة X^- أولاً، يليها تغادر H^+ ، أما في الميكانيكية E_2 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:



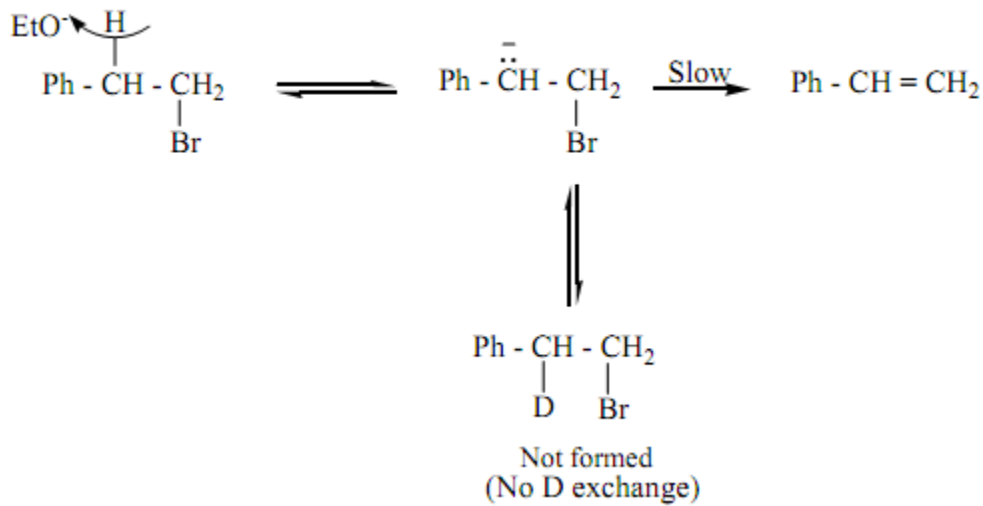
وتعرف هذه بميكانيكية الكاربانيون (Carbanion mechanism) أو E_1cB Mechanism ، وذلك لأن الخطوة الأولى تتضمن تكوّن كاربانيون، ومن الدراسات الكيناتيكية وُجد أن التفاعلات التي تسير بهذه الميكانيكية تتبع القانون ثنائي الجزيئية.

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

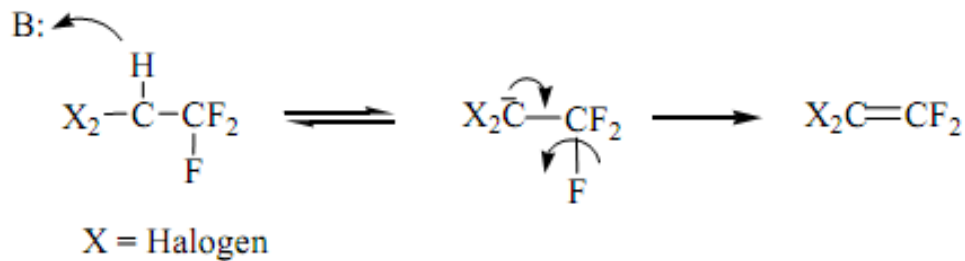
ومن الملاحظ أن هذه الميكانيكية ذات شبه كبير بالميكانيكية E_2 من ناحية الرتبة، وحركياً لا يمكن تمييز هذه الميكانيكية عن نظيرتها E_2 ، إلا عن طريق متابعة عملية التبادل النظيري (Isotopic exchange) بين المادة المتفاعلة والمذيب والتي يسببها وجود الخطوة العكسية لتكوين الكاربانيون، وهذه الخطوة غير موجودة في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

ولتوضيح ذلك نأخذ المثال الآتي، والذي يتضمن تفاعل حذف على المركب 2-فينيل بروميد الإيثيل ($\text{Ph} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br}$)، 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 المُتكون 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 المُتفاعل بعد نصف الزمن اللازم لتحويله إلى الأولفين، بهدف الكشف عما إذا كان يحتوي على الديوتيريوم أم لا، ومن نتائج الكشف وجد أن كلاً من المادة المتفاعلة والأولفين الناتج لا يحتويان على الديوتيريوم، ويمكن توضيح هذا الافتراض بالمخطط الآتي:



إن عدم وجود الديوتيريوم في المواد المتفاعلة والنااتجة، 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 $X_2\text{CH}-\text{CF}_3$.

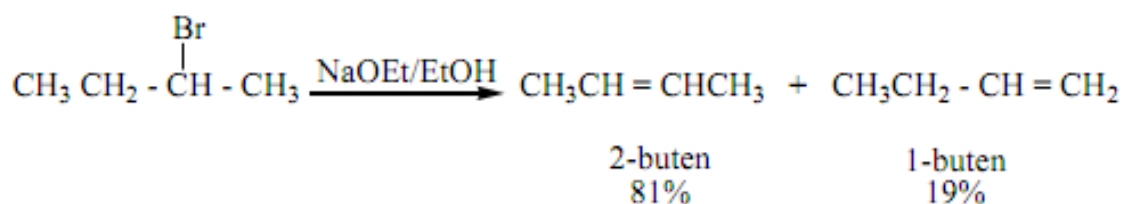


وفي هذا المثال فإن ذرات الهالوجين ذات الكهروسالبية العالية، تعمل على زيادة حمضية ذرة الهيدروجين في الوضع β ، كما أنها تعمل على زيادة استقرار الكربانيون المتكون بعد فقد البروتون، ويأتي اسم هذه الميكانيكية بـ E_{1cB} كون أن عملية حذف X^- تتم من القاعدة القرينة للمادة المتفاعلة (Elimination from conjugate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

10- 2 التوجيه في تفاعلات الحذف: Orientation of elimination

في بعض الهاليدات العضوية يتواجد الهيدروجين بيتا على ذرة كربون واحدة وبالتالي فإن ناتج تفاعل الحذف يكون عبارة عن مركب واحد، وكمثال على ذلك المركب 2-فينيل بروميد الإيثيل ($\text{ph} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Br}$)، أي في مثل هذه الحالات

لا يتوقع أن يتكون أكثر من ناتج واحد للحذف، وفي هذا المثال يكون الناتج هو الستايرين فقط، ولكن في أغلب المركبات الأخرى، والتي تحتوي على ذرات هيدروجين بيتا موزعة على أكثر من ذرة كربون، فمن الممكن تكون أكثر من ناتج، ومن الأمثلة على ذلك المركب 2-بروموبوتان، والذي عند معالجته بواسطة NaOEt/EtOH بهدف انتزاع HBr، يعطي ناتجين كما هو موضح في المعادلة الآتية:



ومن هنا وضعت بعض القواعد التي تساعد في توقع الناتج الأساسي من تفاعلات الحذف ومنها ما يلي:

(1) في حالة الميكانيكية E_1 حيث تتضمن الخطوة الأولى مغادرة المجموعة X^- قبل تكون الألكين، أي قبل تكون الرابطة المزدوجة، وعليه فإن توجيه تكون الرابطة المزدوجة يعتمد وبشكل كلي تقريباً على الاستقرار النسبية للأولفينات الناتجة وهذا ما تفترضه قاعدة سايتزف (Saytzev's rule)، والتي تنص على أن (تتكون الرابطة المزدوجة من تفاعلات الحذف، في الموقع الذي يؤدي إلى الألكين الأكثر استبدالاً)، وهنا يمكن أن نستعين بالمثال السابق، الذي يتضمن نزاع HBr من بروميد البيوتيل الثانوي، حيث كان الناتج الأساسي هو المركب

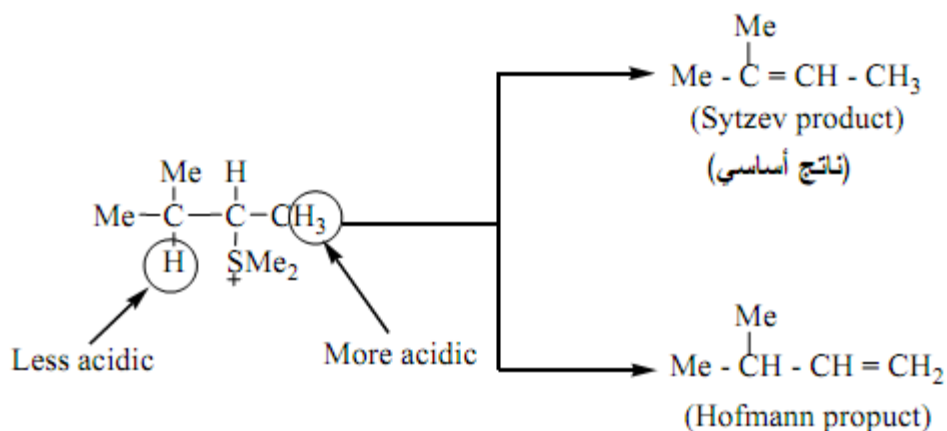
2-بيوتين، أي أن قاعدة سايتزف تتنبأ بأن يكون الناتج الأساسي هو ذلك الألكين الذي يحتوي أكبر عدد ممكن من مجموعات الألكيل حول الرابطة المزدوجة $(C=C)$.

(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 E_{1cB}، فإن الناتج الأساسي يتكون من خلال المسار الذي يتم فيه انتزاع ذرة الهيدروجين بيتا الأكثر حامضية.

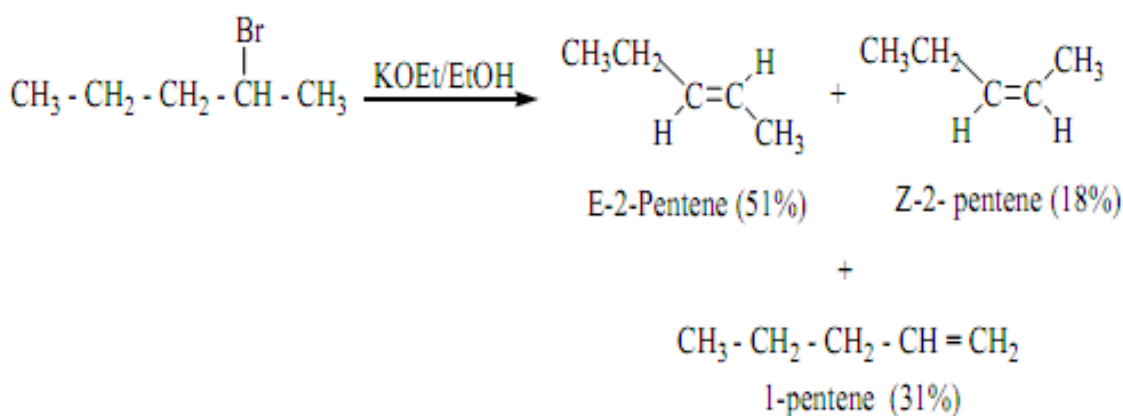
(4) في حالة المركبات الحلقية (Cyclic systems)، وفي التفاعلات التي تتبع الميكانيكية E₂، يتم انتزاع ذرة الهيدروجين بيتا الموجودة في وضع ترانس بالنسبة للمجموعة المغادرة، وهكذا يمكن توقع الناتج الأساسي، وتوقع مكان الرابطة المزدوجة الناتجة من تفاعل الحذف في هذا النوع من الأنظمة، خلافاً للمركبات غير الحلقية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

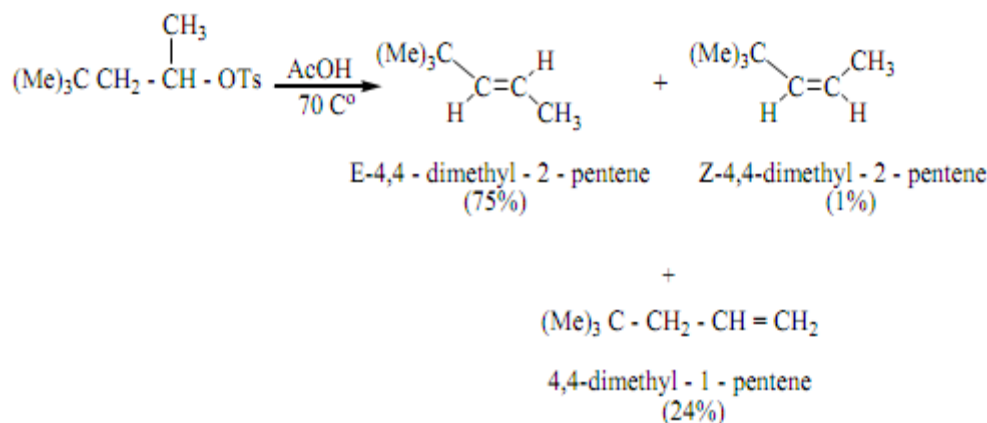
أما في حالة المركبات التي تحتوي على أكثر من ذرة هيدروجين بيتا، فإن الذي يحدد توجيه تكون الرابطة المزدوجة هو الحمضية النسبية لهذه الذرات، ويشترط هنا أن تكون المجموعة المغادرة حاملة لشحنة موجبة (وبالتالي فهي تغادر على هيئة جزيئة متعادلة)، وكمثال على ذلك $(\overset{+}{N}R_2 \quad \overset{+}{S}R_2)$ ، وهنا 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):

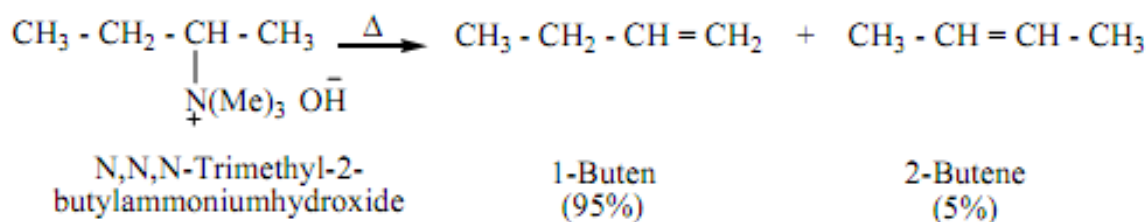
عادةً ما يتكون ناتج سايتزف في التفاعلات التي تسير بميكانيكية E_1 ، والتي تكون فيها الخطوة البطيئة هي خطوة تكوين الكربوكاتيون، وكما عرفنا سابقاً أن تكون هذا الناتج يتفق مع تكون الألكين الأكثر استقراراً، والذي عادةً ما يتواجد على هيئة مخلوط من الأيزومرين E و Z ، وعادةً ما يرجح تكون الأيزومر الذي يحتوي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



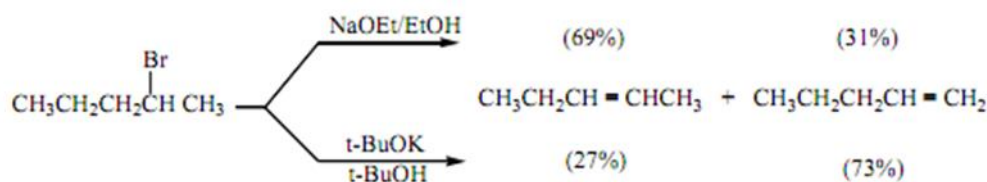


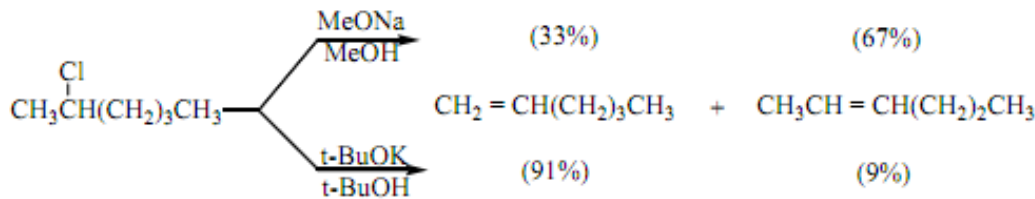
10-2-2 تكوين ناتج هوفمان (الألكين الأقل استبدالاً):

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

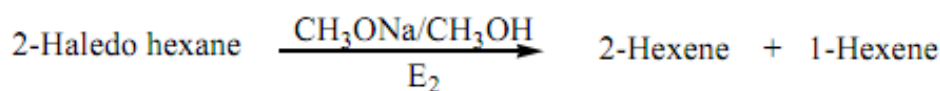


كذلك توجد العديد من العوامل الأخرى التي تساهم في تكوين الألكين الأقل استبدالاً (ناتج هوفمان)، مثل التداخلات الفراغية، والتي تفضل تكون هذا الناتج ذو المزاحمة الفراغية الأقل، كما يوجد دليل آخر يدعم حقيقة تأثير العوامل الفراغية في التوجيه، وهذا الدليل يعتمد على تأثير حجم القاعدة، فالقواعد ذات الحجم الكبير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





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:



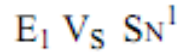
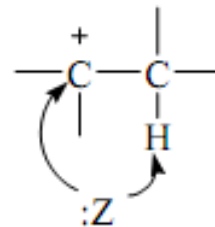
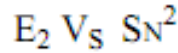
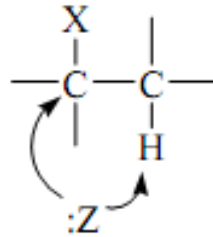
X	نسبة المركب 2 - هكسين %	نسبة المركب 1-هكسين %
I	81	19
Br	72	28
Cl	67	33
F	30	70

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.

Elimination versus substitution

10- 3 الانتزاع مقابل الاستبدال:

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.

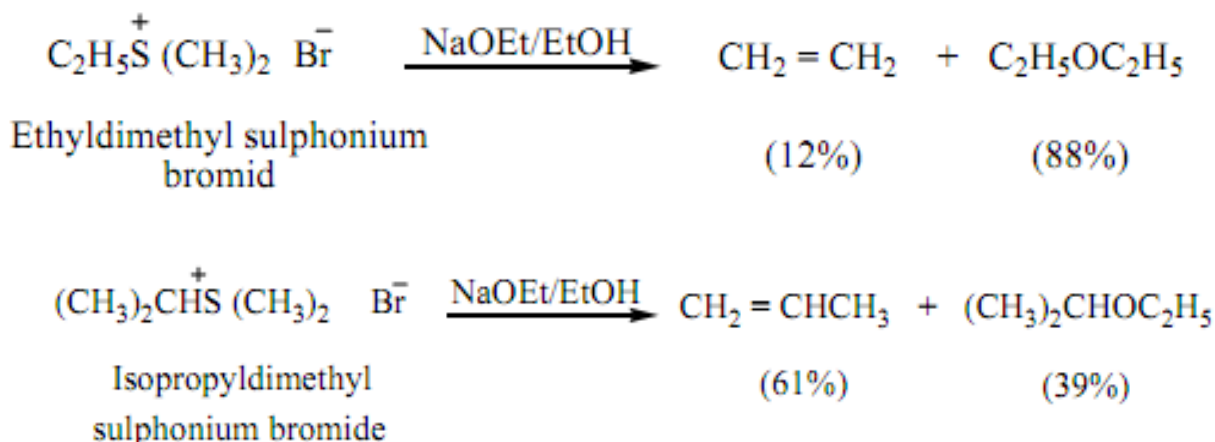
اتجه الباحثون إلى دراسة ظروف التفاعل المختلفة، بهدف معرفة العوامل التي تؤدي إلى تحبيذ مسار عن آخر، مما يعطي نوعاً من السيطرة في اختيار التفاعل المرغوب، ومن هذه العوامل التي تمت دراستها تركيب المادة المتفاعلة، تأثير القاعدة، تأثير المجموعة المغادرة وتأثير درجة الحرارة وعوامل أخرى.

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 المزاخمة الفراغية، في حين أن اقتراب النيولكوفيل من ذرة الكربون (لإعطاء ناتج الاستبدال) يتأثر بشكل كبير بهذه المزاخمة، وفيما يلي مثال يوضح زيادة نسبة ناتج الحذف مع زيادة التفرع.

المادة المتفاعلة	نسبة الألكين % (ناتج الحذف)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	0.9
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	80.3
$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{Br}$	97.0

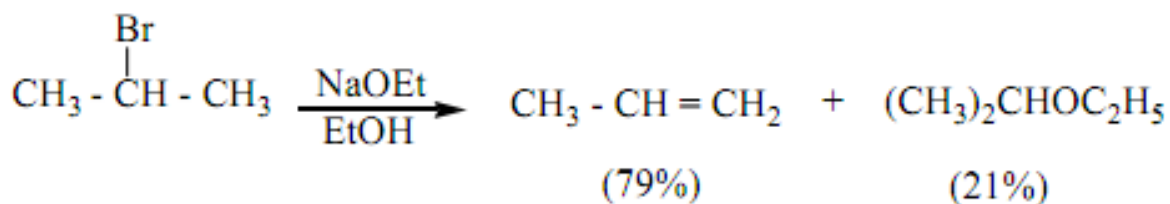
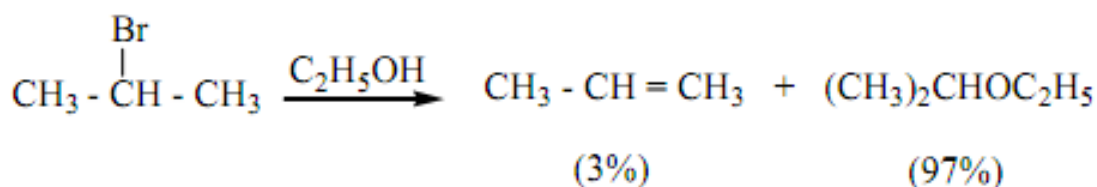
أيضاً يمكن توضيح تأثير العامل الفراغي المتمثل في زيادة التفرعات والمزاخمة الفراغية، على التنافس بين تفاعلات الحذف والاستبدال، من خلال المثالين التاليين، حيث نلاحظ منهما أن زيادة التفرعات في الجزيئة تؤدي إلى زيادة نسبة ناتج الحذف.



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.

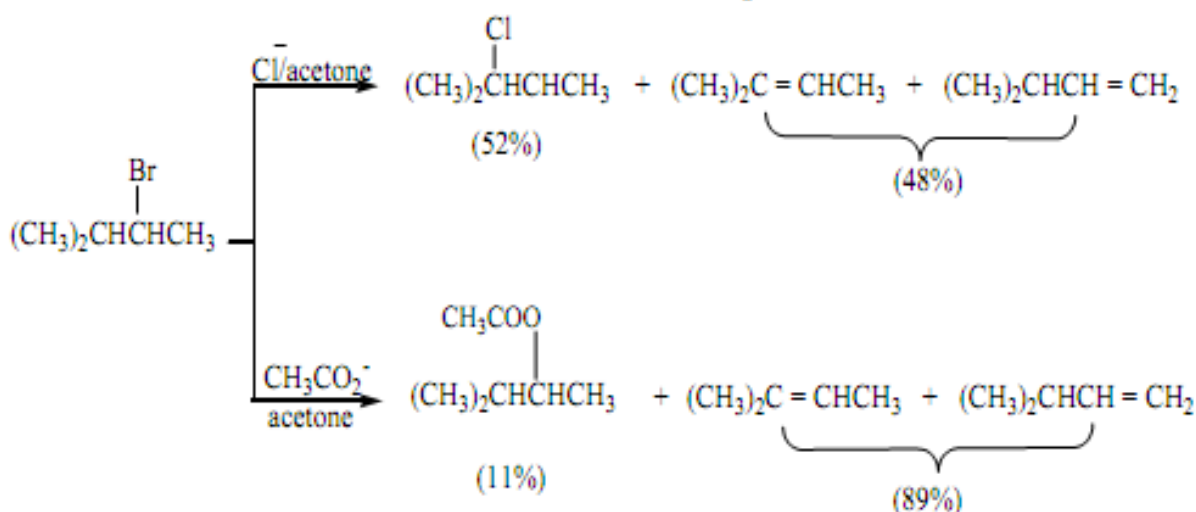
10-3-2 تأثير القاعدة المهاجمة: Effect of the attacking base

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 أن قاعدية الكاشف ضعيفة، وبالتالي كان الناتج الأساسي هو ناتج استبدال، إما في التفاعل الثاني فإن 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:



10-3-3: تأثير المذيب أو الوسط: Effect of medium or solvent

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

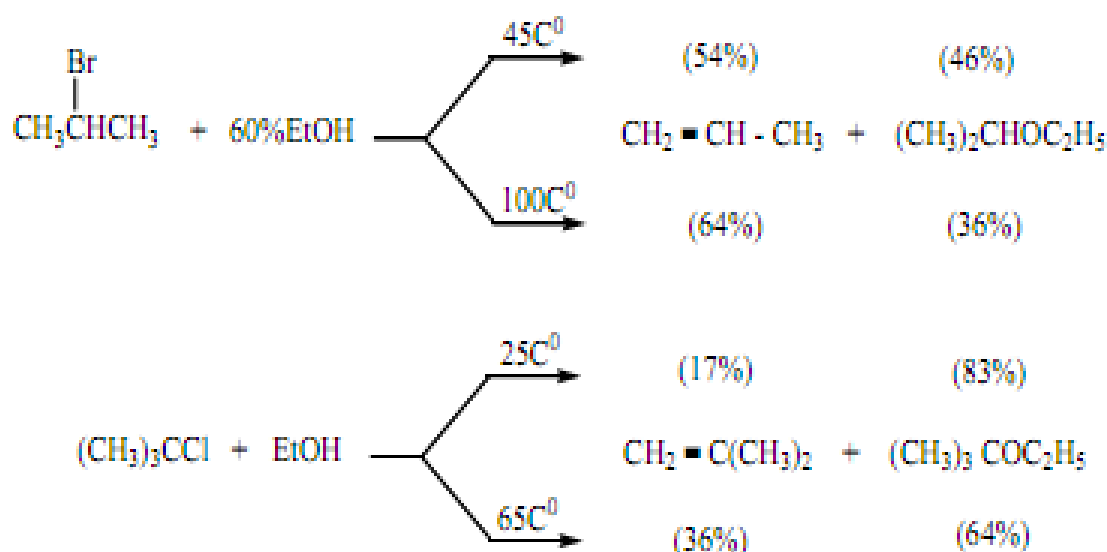
10-3-4: تأثير المجموعة المغادرة: Effect of leaving group

في حالة تفاعلات الدرجة الأولى، وجد أن 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

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

5-3-10: 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.

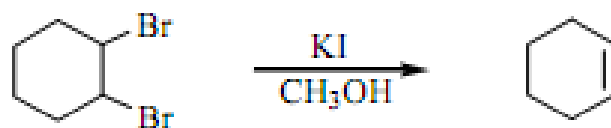


كما هو ملاحظ من أغلب الأمثلة السابقة في هذا الفصل، أنها تتضمن تفاعلات حذف تؤدي إلى تكوين الكينات، وإن معظم هذه الأمثلة كانت تتضمن انتزاع هاليد هيدروجين من المادة المتفاعلة، وفي الحقيقة يمكن أن تُحضّر الأكينات ليس فقط من انتزاع هاليد الهيدروجين، بل هناك العديد من الطرق التي تتضمن انتزاع جزيئات أخرى، وهنا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

Dehalogenation

4-10 انتزاع الهالوجين:

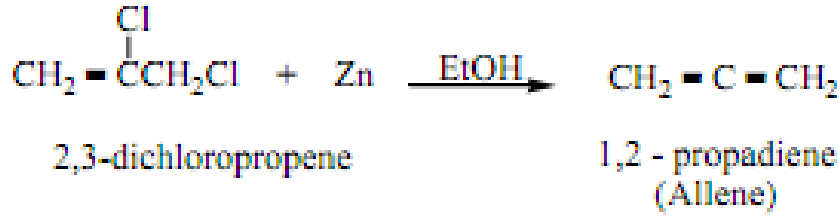
يمكن أن يتم انتزاع الهالوجين (X_2) من المادة المتفاعلة عن طريق معالجتها بأيون اليوديد (I^-)، وهنا يجب أن تكون المادة المتفاعلة من النوع ثنائي الهاليد المتجاور، ويتم هذا التفاعل عبر مسار E_2 ، وتماشياً مع الحقيقة سابقة الذكر يمكن تحضير الهكسين الحلقي بمعالجة المركب 1، 2-ثنائي برومو سيكلوهكسان بواسطة يوديد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



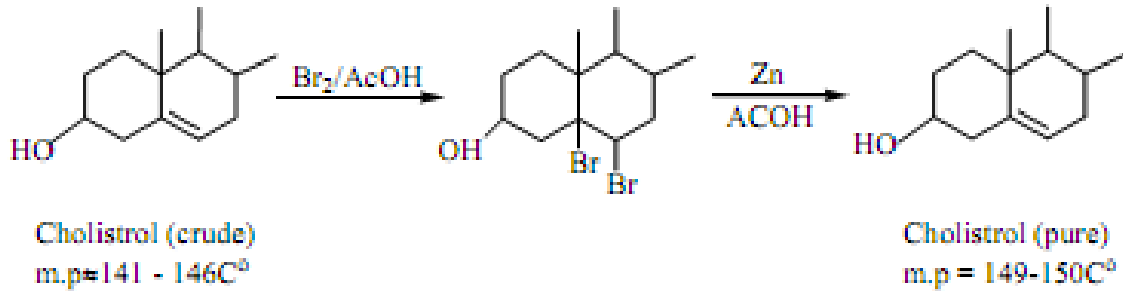
1,2-dibromocyclohexane

Cyclohexene

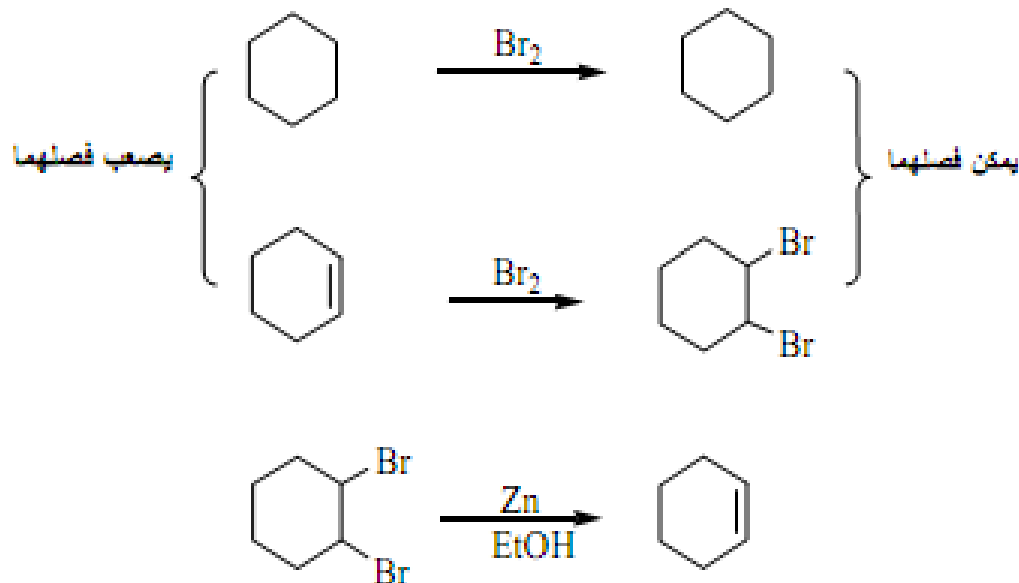
أما إذا أُجري نفس التفاعل السابق على مركب الكيني ثنائي الهالوجين مثل 2، 3-ثنائي كلوروبروبين، فإن الناتج هنا سيكون الألين (Allene) المقابل، ويمكن أن يستخدم الخارصين بدلاً من أيون اليوديد في تفاعلات حذف الهالوجين، وتعتبر هاتان المادتان هما الأكثر استخداماً في هذا النوع من التفاعلات.



ولا يفوتنا هنا أن نُنوه إلى استغلال 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:



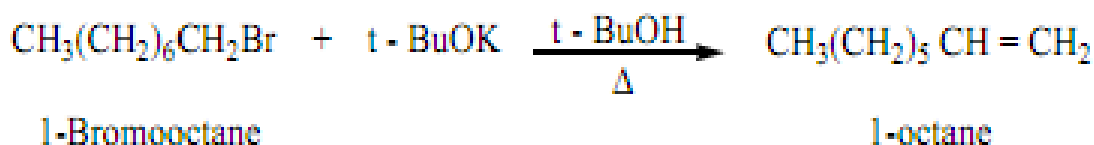
كذلك ومن ضمن الأمثلة، عملية فصل وتنقية السيكلوهكسين من السيكلوهكسان، واللذين لهما درجات غليان متقاربة جداً مما يصعب عملية فصلهما عن طريق التقطير، وهنا يمكن تحويل السيكلوهكسين إلى 1، 2- ثنائي بروموسيكلووهكسان، والذي يمكن فصله بسهولة عن السيكلوهكسان لكونه مادة صلبة، ومن ثم يمكن إجراء تفاعل حذف لذرتي البروم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

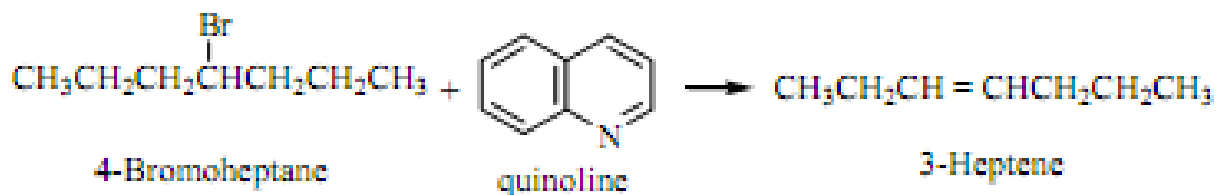
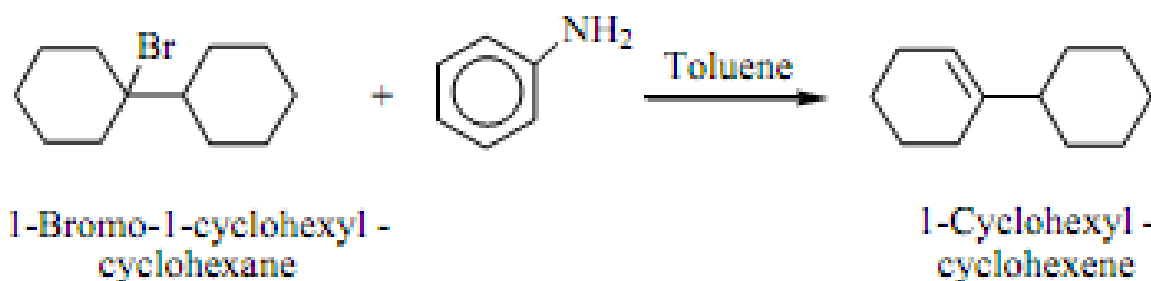


Dehydrohalogenation

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 تحييد 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.

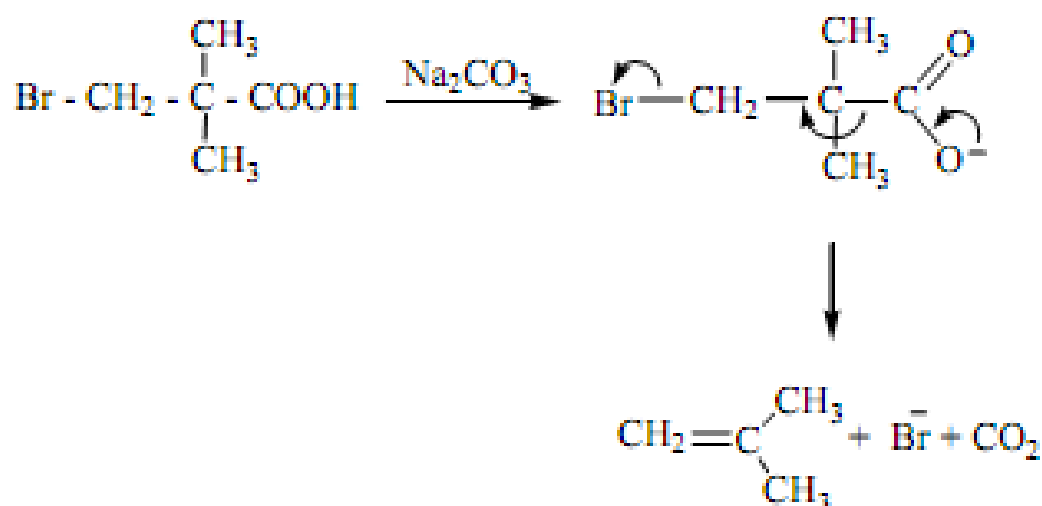


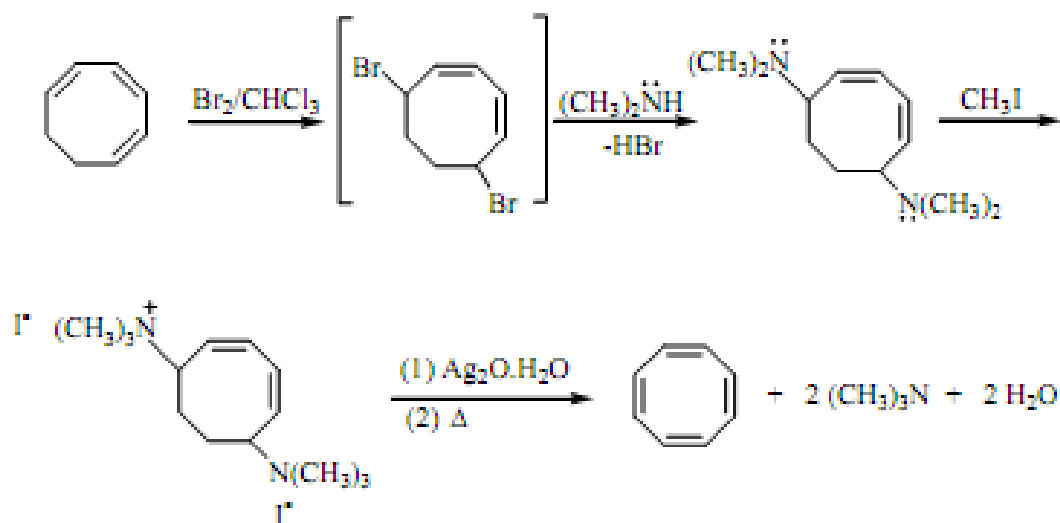


6-10 الحذف المصاحب لفقد مجموعة كربوكسيل:

Decarboxylative elimination

إن 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 CO_2 ، بدلاً من فقد H^+ في تفاعلات الحذف العادية.

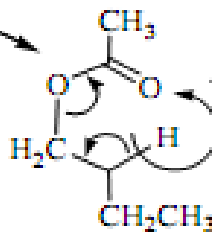




Pyrolytic elimination

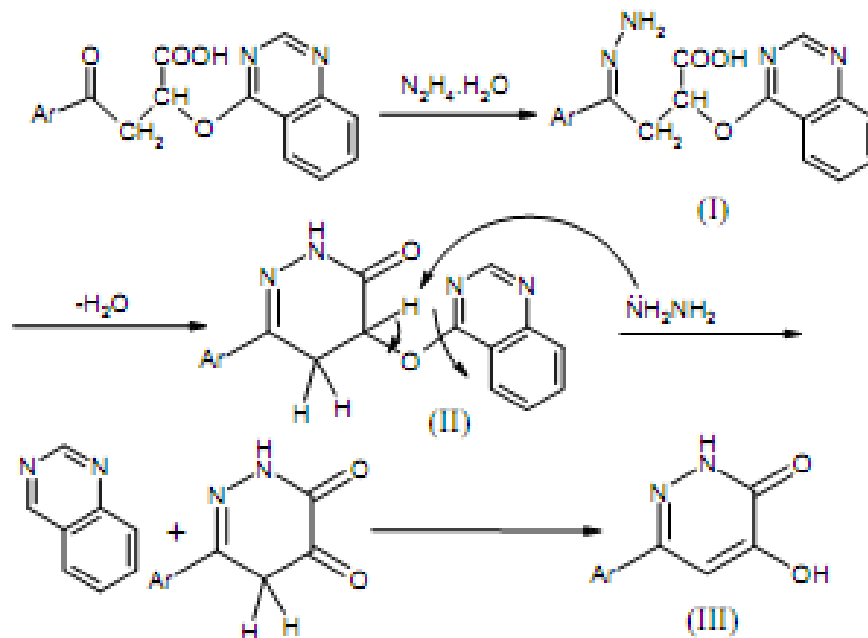
8-10 الانتزاع الحراري:

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:



نلاحظ من المثال السابق، أن المركب II الناتج من عملية حوّلقة (Cyclation) للمركب I، يمكن أن يفقد مجموعة أروماتية بتأثير القاعدة القوية البيريدين، ينتج المركب III المحتوي 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) والمحتوي على رابطة مزدوجة نتيجة لتفاعل الحذف.

