كلية الصيدلة – جامعة حماة

مقرر الكيمياء العضوية /2/- السنة الثانية

د.غدير محمد رضوان الحسن

عنوان المحاضرة :

تفاعلات الحذف النوكليوفيلي

موضوع المحاضرة :

- تعريف تفاعلات الحذف النوكليوفيلي.
- العوامل المؤثرة فيه .
- تصنيف تفاعلات الحذف.
- أمثلة على تفاعلات الحذف.

كيمياء عضوية
غدير الحسن

****

تفاعلات الحذف : هي التفاعلات التي يتم فيها انتزاع ذرة أو مجموعتين ذريتين من الركازة المتفاعلة بآلية جذرية أو شاردية حيث تكون إحدى الذرات المنتزعة بروتون غالباً.

لماذا سميت بتفاعلات الحذف بالحذف النوكليوفيلي ؟

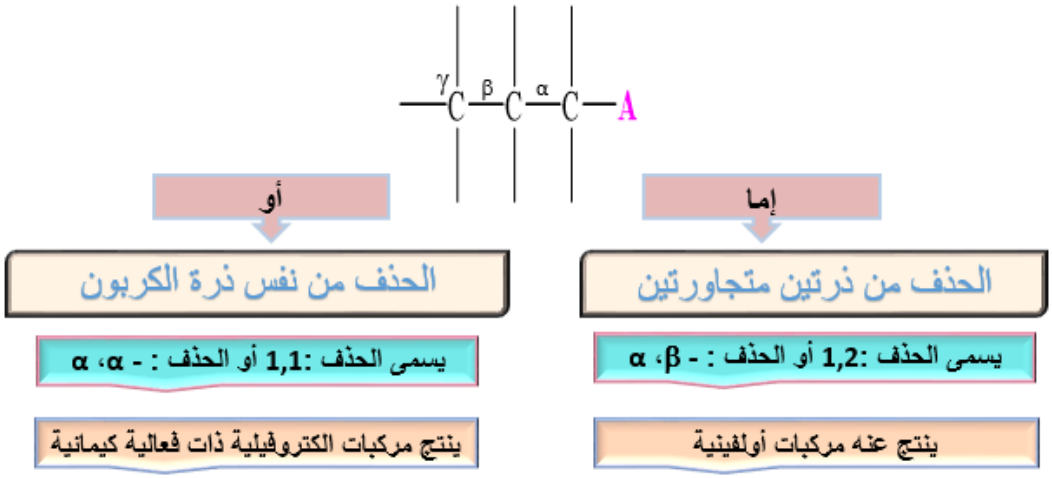
لأن الكاشف المهاجم هو نوكليوفيل

أولاً : تصنيف تفاعلات الحذف النوكليوفيلي تبعاً لموقع الحذف :

يمكن تصنيف تفاعلات الحذف النوكليوفيلي تبعاً لموقع التفاعل الذي يتم منه حذف الذرة المغادرة كما هو موضح بالمخطط / 1/ إلى نوعين رئيسين :

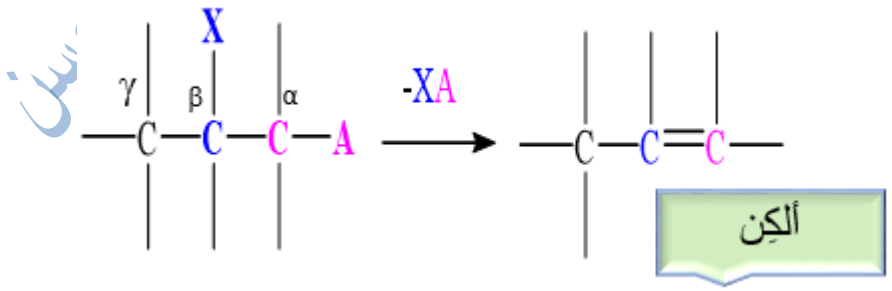
**الحذف من نفس ذرة الكربون

**الحذف من ذرتي كربون متجاورتين



المخطط/ 1/ : تصنيف تفاعلات الحذف تبعاً لموقع الحذف

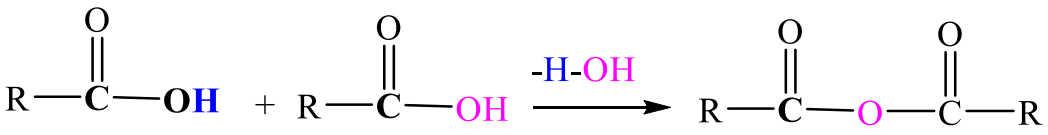
المعادلة العامة لتفاعل الحذف :α، β أو الحذف : – 1,2



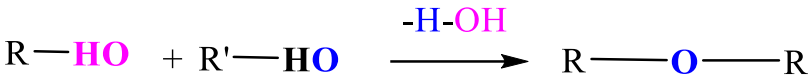
ثانياً : كما يمكن تصنيف تفاعلات الحذف تصنيفاً أخر بغض النظر عن نوع آلية التفاعل :

تفاعلات حذف بين الجزيئات : كما في حالات حذف جزيئة ماء من جزيئتي حمض كربوكسيلي فينتج بلاماء الحمض الكربوكسيلي ، حذف جزيئة ماء من جزيئتي غول ينتج الإيتر الموافق .

مثال1 : معادلة اصطناع بلا ماءات الحموض انطلاقاً من الحموض الكربوكسيلية الموافقة :



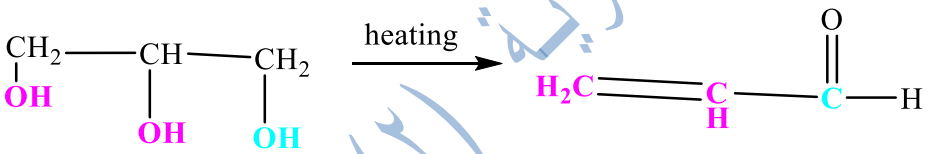
مثال2 : اصناع الإيترات انطلاقاً من االأغوال :



حسب طبيعة الجذور الألكيلية المتفاعلة قد نحصل على إيترات متناظرة أو غير متناظرة

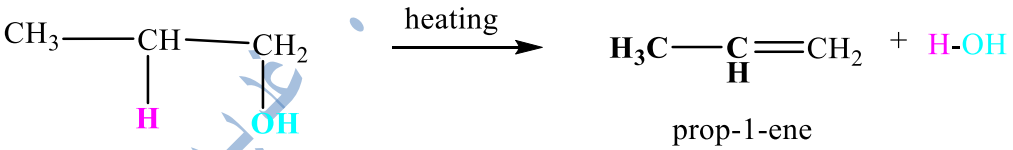
تفاعلات حذف داخل الجزيئات :مثل حذف جزيئة ماء من جزيئة غول / 1 مول من الغول / ينتج الألكن الموافق و حذف جزيئة ماء من الغليسيرين ينتج الأكرولئين .

مثال3 : اصطناع الأكرولئين انطلاقاً من الغليسيرول حيث يعتبر الأكرولئين من الألدهيدات غير المشبعة السامة وذات الروائح الكريهة.



acrylaldehyde

كما يمكن اصطناع الألكنات انطلاقاً من الأغوال :



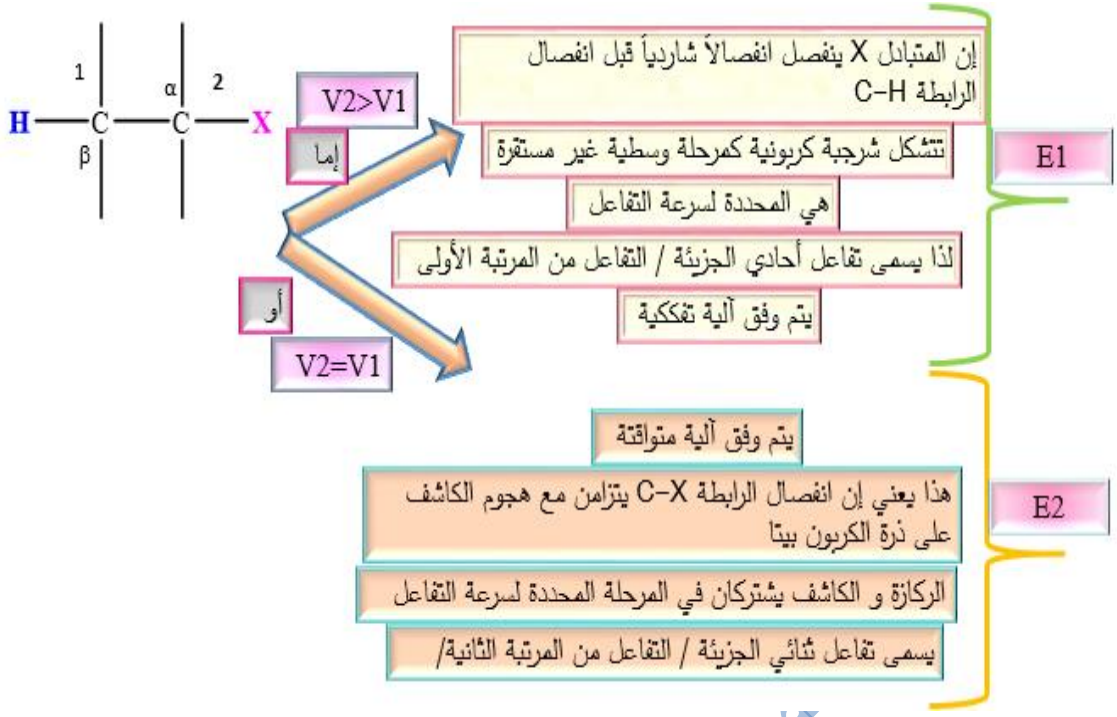
prop-1-ene

ثالثاً :تصنيف تفاعلات الحذف وفقاً لآلية التفاعل :

الحذف أحادي الجزيئة :E1

الحذف ثنائي الجزيئة :E2

نوضح في المخطط /2/ أهم الفروق بين النوعين و كيفية التوجيه في كلٍ منها :



المخطط/ 2/ : أنواع تفاعلات الحذف وفقاً لآليات التفاعل

رابعاً : تفاعلات الحذف أحادية الجزيئة :

كما يتضح من المخطط السابق فإن من أهم ميزات هذا التفاعل :

1- تكون سرعة انفصال الزمرة الراحلة أكبر من سرعة هجوم الكاشف النوكليوفيلي على ذرة الكربون بيتا المجاورة ، مما يؤدي إلى تشكل شرجبة كربونية وسطية غير مستقرة .

2- تعتبر مرحلة تشكل الشرجة الكربونية هي المرحلة الأبطأ و بالتالي هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل و لذا التفاعل من المرتبة الجزيئية الأولى و يتم وفق آلية تفككية .

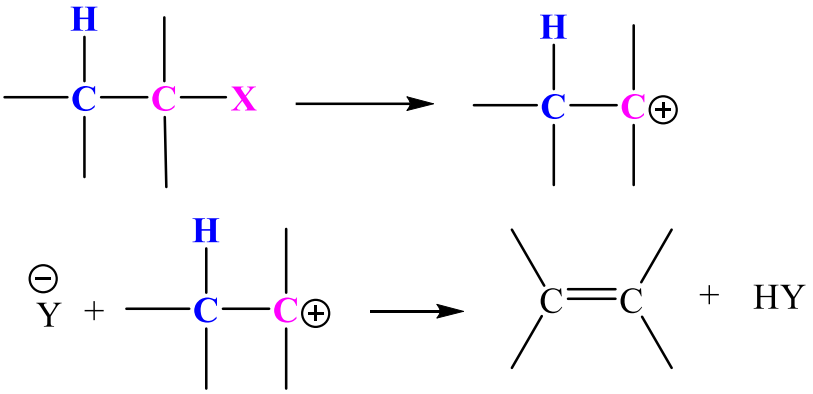
3- المرحلة الثانية هي مرحلة هجوم الكاشف النوكليوفيلي على ذرة الهيدروجن المرتبطة بذرة الكربون بيتا / و هي المرحلة الأسرع/ .

4- على اعتبار تتشكل شرجبة كربونية وسطية لذا تتنافس تفاعلات الحذف أحادي الجزيئة مع تفاعلات الاستبدال أحادي الجزيئة و إعادة الترتيب تتحكم بتوجيه التفاعل إلى إحداها عدة عوامل من أهمها العامل الفراغي الذي يؤثر أكثر من طبيعة الكاشف و الركازة .

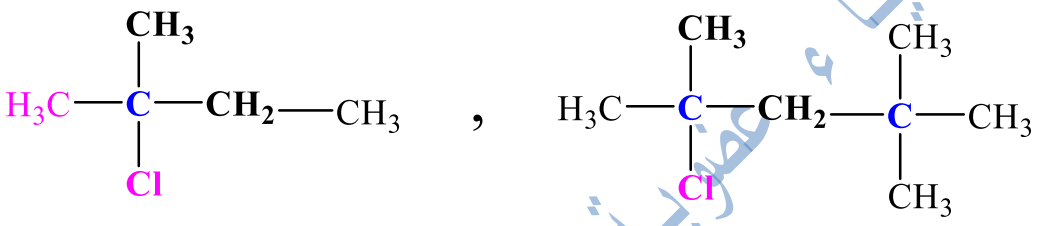
5- ولذلك في تفاعلات الحذف يكون لدينا عادةً أكثر من ناتج / مزيج تفاعلي / تتفوق نسبة إحداها حسب شروط التفاعل .

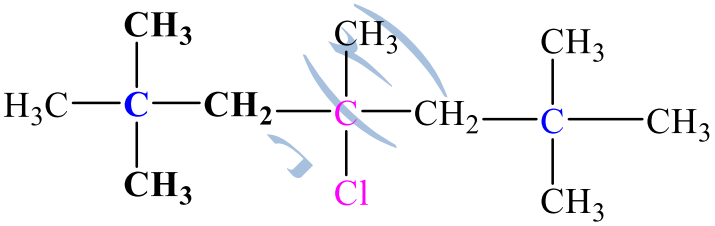
** كلما ازداد عدد المتبادلات الالكيلية على ذرة الكربون بيتا تفوقت نسبة الحذف على الاستبدال أحادي الجزيئة ./ السبب : بزيادة عدد الجذور الألكيلية حول ذرة الكربون تزداد الإعاقة الفراغية وبالتالي الكاشف لا يهاجم ذرة الكربون بيتا الحاملة للجذور الألكيلية و يفضل بالتالي مهاجمة ذرة الهيدروجن و بالتابي يجري بالتفاعل باتجاه الحذف كما تزداد بثبات الشرجبة الكربونية المتشكلة وسطياً بزيادة عدد الجذور الألكيلية /

نوضح المعادلة العامة لتفاعل الحذف أحادي الجزيئة .

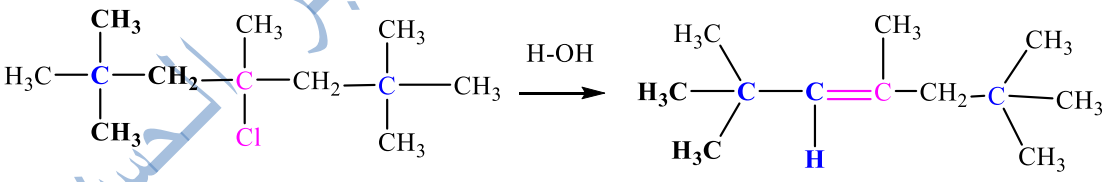


** **مثال** : لدينا الركازات الثلاث الآتية ما هي نسبة الناتج الرئيسي في كلٍ منها عند تفاعلها مع الماء :





** المركب الأول نسبة الاستبدال النوكليوفيلي أكبر من الحذف أما المركب الثاني فإن نسبة الحذف أكبر أما المركب الثالث فإن نسبة الحذف 100% ويتم التفاعل الآتي:



خامساً :تفاعل الحذف ثنائي الجزيئة :

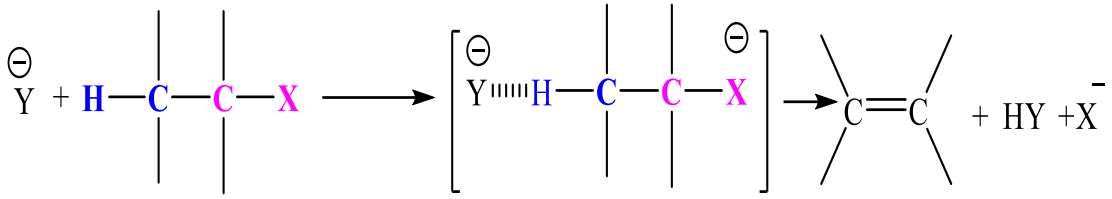
حيث أنه كما يتضح من المخطط /2/ : فإنه من أهم ميزات هذا التفاعل :

1- تكون سرعة انفصال الزمرة الراحلة مساوية لسرعة هجوم الكاشف النوكليوفيلي على هيدرجن ذرة الكربون بيتا.

2- الركازة و الكاشف يشتركان في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل و بالتالي التفاعل من المرتبة الجزيئية الثانية و يتم وفق آلية تواقتية .

3– في هذا النوع من التفاعلات لا تتشكل شرجبة كربونية لذا لا يوجد تنافس بين تفاعلات الحذف و إعادة الترتيب و الاستبدال

المعادلة العامة لتفاعل الحذف ثنائي الجزيئة :



سادساً: العوامل المؤثرة في تفاعلات الحذف النوكليوفيلي :

ماهي العوامل المؤثرة في تفاعلات الحذف ؟

1 – طبيعة الركازة ، 2– طبيعة الزمرة الراحلة ، 3– طبيعة الكاشف، 4 – طبيعة الوسط ، العامل الفراغي

** **طبيعة الركازة** : تؤثر طبيعة الركازة العضوية الخاضعة للتفاعل بتوجيه التفاعل في عدة نقاط نبينها كمايلي :

1 – كما أسلفنا إن ازداد عدد المتبادلات الالكيلية على ذرة الكربون بيتا فإنه نفوقت نسبة الحذف على الاستبدال .

2– كلما كانت الركازة أكثر تفرعاً عند ذرة الكربون بيتا تكون الأفضلية لصالح الحذف أحادي الجزيئة .

3– وجود زمرة مانحة على ذرة الكربون بيتا تؤدي إلى زيادة نسبة الحذف على الاستبدال .

****طبيعة الكاشف المهاجم** :الحذف يتم بوجود الأسس القوية و الاستبدال يتم بالنوكليوفييلات القوية .

ما الفرق بين الأساسية و النوكليوفيلية ؟

الأساسية : هي القدرة على تثبيت البروتون

ذرة النوكليوفيلية : الفاعلية تجاه النواة – ذرة الكربون الكربون حصراً

R_3N^- ,$C_6H_5O^-$,HO^- ,RO^- ,$H2N^-$, $C_6H_5S^-$, $RCOO^-$,

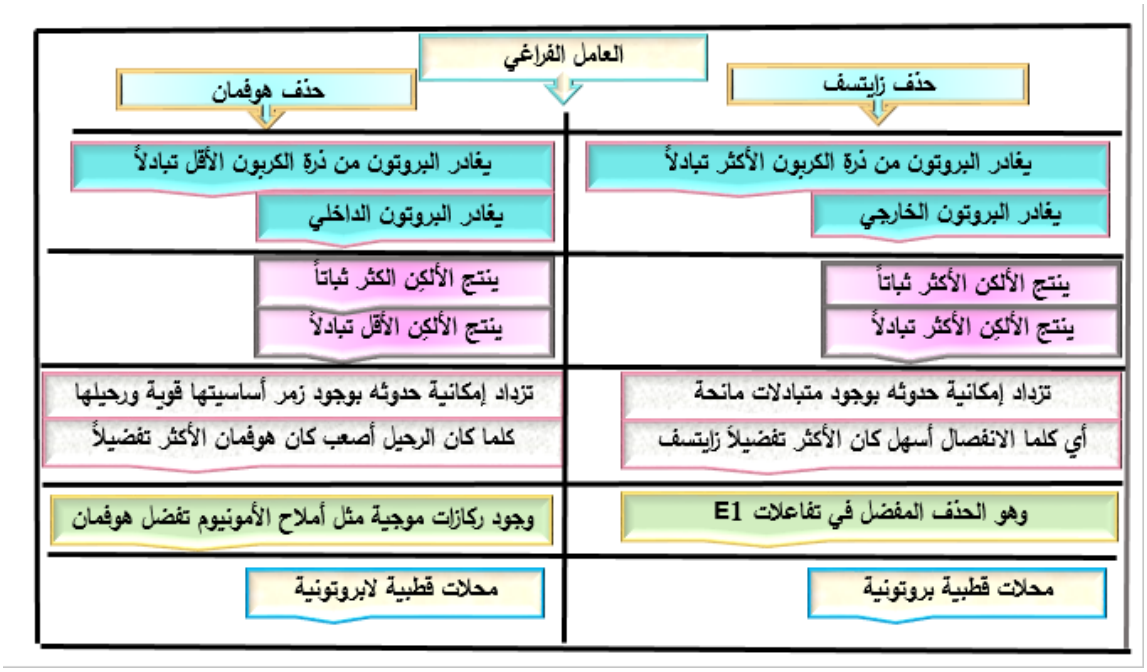
أي الكاشف النوكليوفيلي يهاجم ذرة كربون / تعتبر مركز الكتروفيلي /

3– قطبية الوسط و المذيب : تفاعلات الحذف تقل سرعتها في المذيبات القطبية البروتونية وتزداد في المحلات القطبية اللابروتونية

4- طبيعة الزمرة الراحلة : حيث يمكن تصنيف الزمر المغادرة إلى زمر مغادرة جيدة و زمر مغادرة سيئة ، كلما كانت الزمرة أقل أساسية تكون راحلة أفضل لذا فإن شرسبة الحمض القوي تكون أقل أساسية و أكثر رحيلاً

إذاً ماهو الدور الرئيسي الموجه لتفاعلات الحذف أحادي الجزيئة هو ثبات اللكِن المتشكل و ذلك من خلال ثبات الشرجبة الوسطية .

5- العامل الفراغي : المقصود هنا مكان الحذف و صيغة المركب الناتج فراغياً ويتم ذلك وفقاً لطريقين : حسب زايتسف أو حسب هوفمان عكس زايتسف كما هو مبين بالمخطط /3/



المخطط / 3/ : الفرق بين حذف هوفمان و زايتسف

ماهي نقاط الاختلاف و التشابه بين تفاعلات الحذف و الاستبدال ؟

الجدول / 1/ : الفرق بين الحذف و الاستبدال أحادي الجزيئة

E_1	SN_1	
يهاجم الكاشف ذرة الكربون بيتا	**يهاجم الكاشف الذرة المركزية**	**اختلاف**
تتشكل شرجبة كربونية وسطية غير مستقرة	**تتشكل شرجبة كربونية وسطية غير مستقرة**	**نقاط التشابه**
يوجد تنافس مع الاستبدال و إعادة الترتيب	**يوجد تنافس مع الحذف و إعادة الترتيب**	

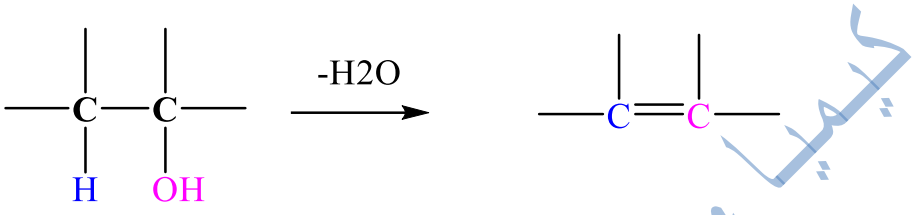
هل توجد نقاط اختلاف و تشابه أخرى ؟

بنفس الطريقة ما أوجه الاختلاف و التشابه بين الحذف و الاستبدال ثنائي الجزيئة.

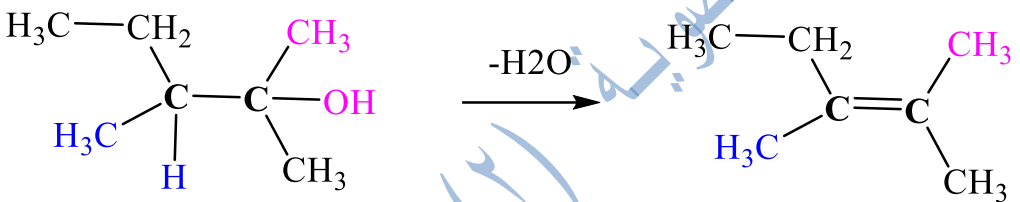
سابعاً : أمثلة على تفاعلات الحذف النوكليوفيلي :

1 – حذف الماء من الأغوال :

يعتبر حذف الماء من الأغوال من أشهر تفاعلات الحذف النوكليوفيلي حيث تخضع الأغوال بكل أنواعها إلى تفاعلات الحذف و لكن يعتبر حذف الماء من الأغوال الثالثية أسرع من الثانوية و الثانوية أسرع من الأولية السبب لزيادة استقرار الشرجبة الكربونية المتشكلة كمرحلة وسطية



مثال : ما نوع الغول الخاضع لتفاعل الحذف ؟

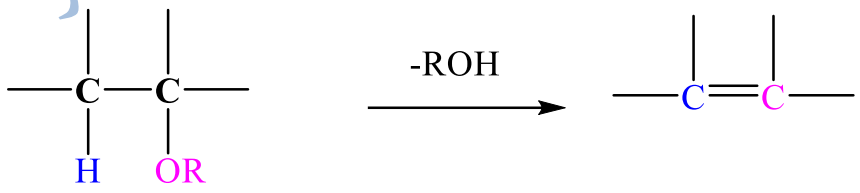


2,3-dimethylpentan-2-ol

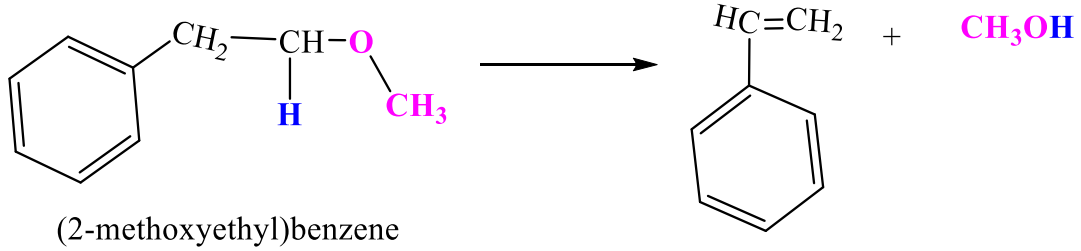
2,3-dimethylpent-2-ene

2- حذف الغول : في العديد من الاصطناعات العضوية يمكن حذف جزيئة غول من الركازات العضوية المتفاعلة مثل الإيتانول و الميتانول ...

المعادلة العامة :



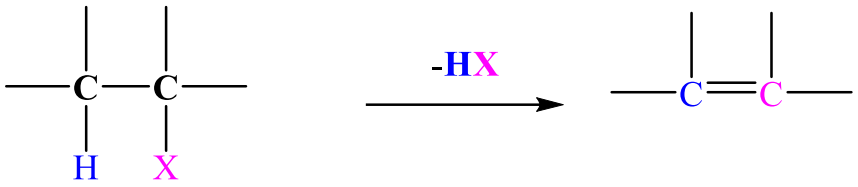
مثال :



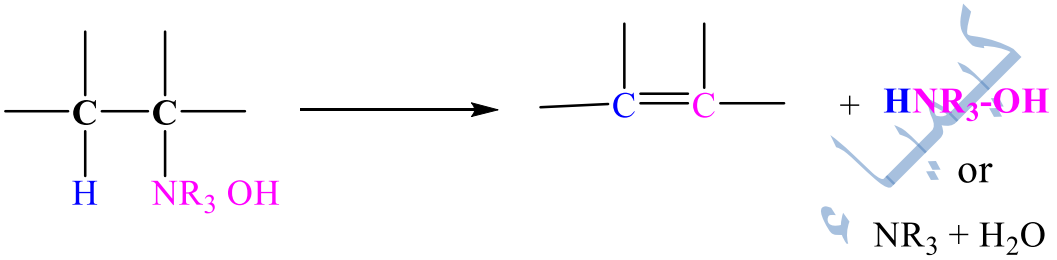
(2-methoxyethyl)benzene

styrene

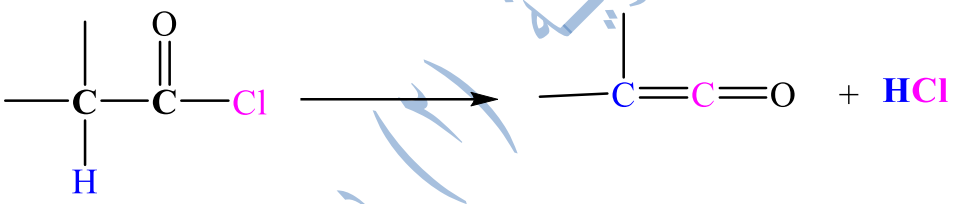
3- حذف هالوجين الهيدروجين : يعتبر حذف جزيئة هالوجين الهيدروجين من أكثر تفاعلات الحذف انتشاراً حيث نحصل على الألكِن الموافق غالباً



4- حذف ثلاثي ألكيل الأمونيوم / تفاعل هوفمان/:



5- حذف كلوريد الهيدروجين / اصطناع الكيتين / :



انتهت محاضرة الحذف

المحاضرة القادمة : تفاعلات الضم