

TRD → SEM → BET
TGA

فصل دوم

آلکان‌ها

ترکیبات پلی‌سیکلیکی

این ترکیبات از چند حلقه تشکیل شده‌اند. در این ترکیبات دو یا چند حلقه، کربن مشترک دارند. برای نام‌گذاری آن‌ها از محل کربن‌های مشترک شروع می‌کنیم و مسیرهایی که به کربن مشترک دیگر می‌رسیم را در نظر می‌گیریم. به این مسیرها پل گفته می‌شود. بنابراین ابتدا پل‌ها را پیدا می‌کنیم.

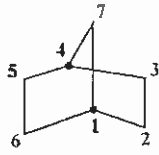
در قدم بعدی باید تعداد حلقه‌ها را مشخص نمود. برای این منظور تعداد شکست‌ها را به دست می‌آوریم، به طوری که در اثر این شکست‌ها ترکیب حلقوی به یک ترکیب زنجیری کاملاً باز تبدیل شود.

نکته: می‌توان فرمول مولکولی ترکیب را با فرمول زنجیری باز آن مقایسه کرد و به ازای هر H_2 یک حلقه منظور نمود.

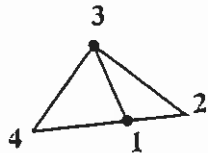
برای نام‌گذاری در قدم‌های بعدی:

- ۱- از کربن محل پل‌ها شماره‌گذاری را شروع می‌کنیم تا به کربن مشترک دیگر پل‌ها برسیم. از پلی شروع به شماره‌گذاری می‌کنیم که بیشترین تعداد کربن را داشته باشد.
- ۲- به پل با کمترین تعداد کربن، آخرین شماره‌ها تعلق می‌گیرد حتی اگر دارای هترواتم باشد یا دارای شاخه باشد.
- ۳- پل با کمترین تعداد کربن پل اصلی است.
- ۴- در نام‌گذاری ابتدا تعداد حلقه‌ها، سپس کلمه سیکلو، سپس شماره تعداد کربن‌های پل از بزرگ‌تر به کوچک‌تر و در نهایت نام آلکان هم کربن با ترکیب را می‌نویسیم:

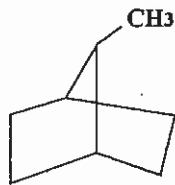
مثال :



بی‌سیکلو [1, 2, 2] هپتان

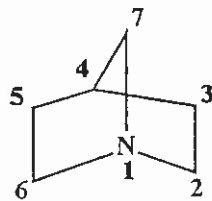


بی‌سیکلو [0, 1, 1] بوتان

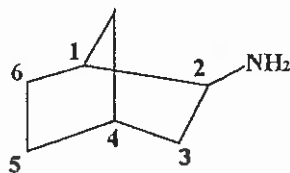


7-متیل - بی‌سیکلو [1, 2, 2] هپتان

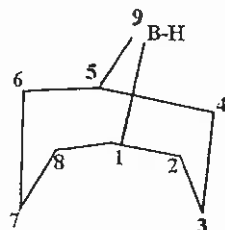
۵ - اگر هترواتم نیز وجود داشته باشد آن را به عنوان اتم کربن در نظر می‌گیریم.



1-آزا بی‌سیکلو [1, 2, 2] هپتان



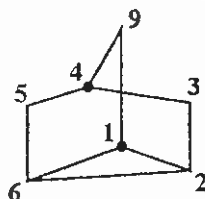
2- آمینوبی‌سیکلو [1, 2, 2] هپتان



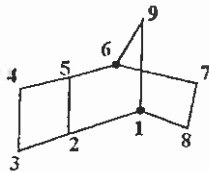
9- بورا بی‌سیکلو [1, 3, 3] نونان

9 - BBN

نکته : اگر دو پل با کمترین تعداد کربن وجود داشته باشد، یکی که تعداد کربن بیشتری در مقایسه با دیگری دارد را به عنوان پل اصلی و پل دیگر که کربن کمتری در مقایسه، دارد را به عنوان پل فرعی در نظر می‌گیریم. پل فرعی را بعد از پل اصلی می‌نویسیم و مشخص می‌کنیم که چه کربن‌های را به هم مرتبط کرده است.

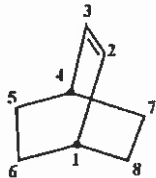


تری‌سیکلو [6.2 0, 1, 2, 2] هپتان



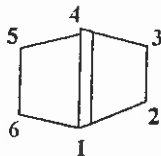
تریسیکلو [5, 2, 0, 1, 2, 4] نونان

نکته : اگر پیوند دوگانه در داخل حلقه باشد شماره گذاری از طرف پیوند دوگانه صورت می گیرد.



بیسیکلو [2, 2, 2] -2 اکتان

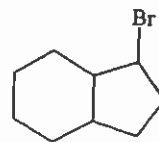
و اگر پیوند دوگانه پل باشد اصلی در نظر می شود و محل آن را با Δ مشخص می کنند.



Δ -4, 1 بیسیکلو [0, 2, 2] هگزان

(ورودی ۷۳)

با کدام نام مطابقت دارد؟



تمرین : فرمول ساختمانی

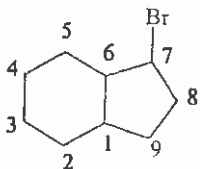
(۲) 3 - برموبیسیکلو [0, 3, 4] نونان

(۴) 7 - برموبیسیکلو [0, 3, 4] نونان

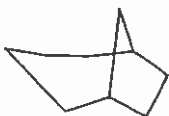
(۱) 9 - برموبیسیکلو [0, 3, 4] نونان

(۳) 2 - برموبیسیکلو [0, 3, 4] نونان

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



(ورودی ۷۶)



تمرین : نام ترکیب مقابل کدام است؟

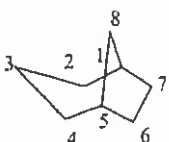
(۲) بیسیکلو [1, 2, 3] اکتان

(۴) بیسیکلو [3, 1, 2] اکتان

(۱) بیسیکلو [1, 3, 2] اکتان

(۳) بیسیکلو [2, 1, 3] اکتان

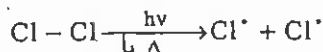
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



بررسی کلی واکنش‌ها در شیمی آلی

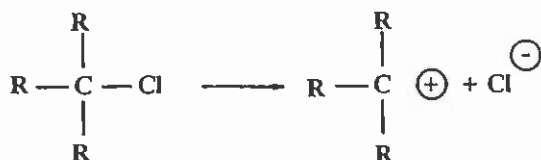
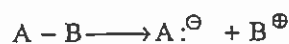
پیوند: اغلب پیوندهای ترکیبات آلی کووالانسی هستند. یعنی از به اشتراک گذاشتن اوربیتال‌های تک الکترون با اسپین مخالف حاصل می‌شود. در واکنش‌های شیمیایی پیوندهایی شکسته و پیوندهای جدید حاصل می‌گردد. دو نوع شکسته شدن پیوند وجود دارد.

۱- شکسته شدن همولیز: (متجانس یا همگون) یعنی پیوند به صورتی شکسته شود که دو الکترون پیوند به طور مساوی بین دو اتم تقسیم می‌شود.



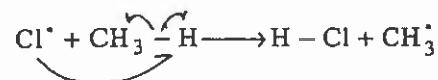
محل در ارجح است

۲- شکسته شدن هترولیز: (نامتجانس یا ناهمگون) یعنی پیوند به صورتی شکسته شود که دو الکترون پیوندی فقط به یک اتم برسد.



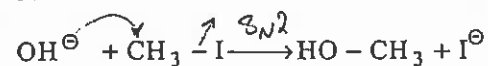
محصول یون

واکنش‌های همولیتیک: واکنش‌هایی که در آن‌ها شکستن پیوند از نوع همولیز باشد، یعنی اتم‌های شرکت کننده در این واکنش با یک الکترون دخالت می‌کنند.



محیط واکنش: گاز گازی

واکنش‌های هترولیتیک: یعنی واکنش‌هایی که در آن‌ها اتم‌ها شرکت کننده با جفت الکترون دخالت می‌کنند.



محیط واکنش: خارج محلول

محیط واکنش: یک واکنش شیمیایی معمولاً در فاز گازی یا در حضور حلال انجام می‌شود. واکنش‌های همولیتیک معمولاً در فاز گازی و واکنش‌های هترولیتیک در فاز محلول انجام می‌شود. به طور کلی حلال‌های واکنش به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- حلال‌های غیر قطبی: مانند بنزن، کربن تتراکلرید، π - هگزان و (حذر فرم)

۲- حلال‌های قطبی: این حلال‌ها به دو دسته پروتیک (پروتون دار) و اپروتیک (بدون پروتون) تقسیم می‌شوند.

حلال‌های پروتیک: حلال‌هایی که در آن‌ها پروتون به یکی از عناصر الکترون‌گاتیو اکسیژن - فلورین - نیتروژن و یا گوگرد متصل است.

یا هیدروژن

مانند:



حلا

فرم

در

)

یعنی

است

در

حلا

بنابراین

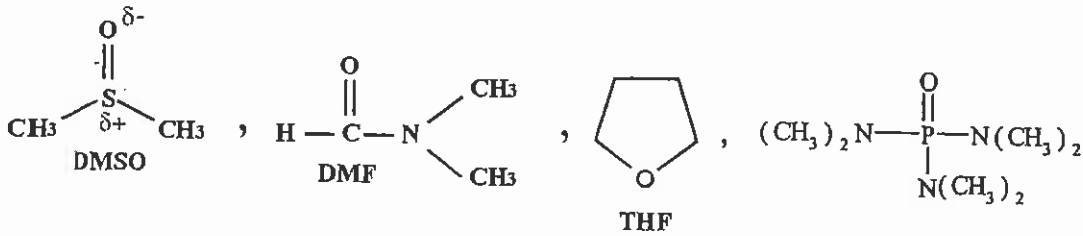
حلال

فعال

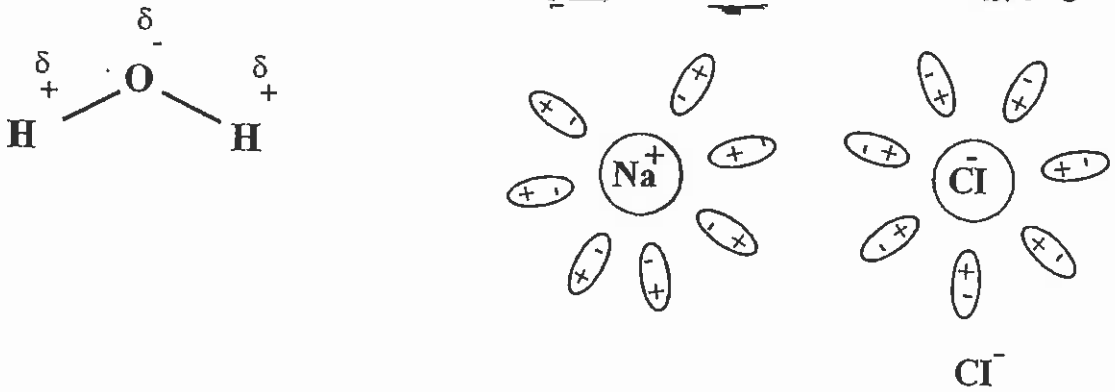
می‌گرد

می‌گرد

حلال‌های اپروتیک: حلالی است که در آن پروتون به عناصر ذکر شده متصل نیست. مثل تتراهیدروفوران (THF)، دی‌متیل فرمامید (DMF)، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)، هگزامتیل فسفر و تری آمید (HMPA).



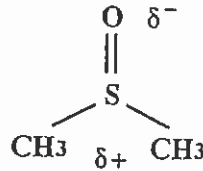
در حلال‌های پروتیک مثل آب، ترکیبات یونی از طریق حلالپوشی کاتیون‌ها و آنیون‌ها حل می‌شوند.



یعنی حل شدن ترکیبات یونی در چنین حلال‌هایی (Protic) ناشی از سولواته شدن کاتیون‌ها و آنیون‌ها (هم‌ناشی) از سولواته شدن آنیون‌ها است.

در حلال‌های اپروتیک سرمغنی مولکول آشکار است، اما بخش مثبت مولکول حلال پوشیده است. پس می‌تواند بار منفی را سولواته (حلالپوشی) کند. اما به دلیل آشکار نبودن بار مثبت قادر به حلالپوشی آنیون نیست.

Aprotic حلال در حلال آنیون‌ها حلال یونانی خوبتر



Aprotic حلال‌ها فقط چون سرمغنی مولکول آشکار است که کاتیون را سولواته کند

بل آنیون در حلال *Aprotic* فعالیت الکتریکی دارد

(بنابراین حل شدن در حلال اپروتیک (تنها) ناشی از سولواته شدن کاتیون است) پس یک آنیون در حلال اپروتیک به دلیل عدم حلالپوشی فعالیت بیشتری دارد.

حلال یونانی آنیون الکتریکی قدرت Nu کمتر است

فعالیت آنیون‌ها در حلال‌های پروتیک (پروتون دار) کمتر است

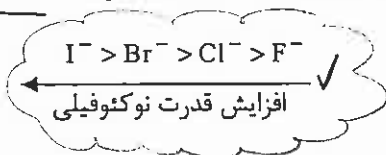
در حلال پروتیک هر چه بار منفی روی آنیون متمرکزتر باشد حلالپوشی آن بیشتر می‌شود و بنابراین قدرت نوکلئوفیلی آن کمتر است

می‌گردد به عنوان مثال در سری F^- , Cl^- , Br^- , I^- می‌بینیم که I^- در حلال پروتیک آنیون قویتری است. زیرا شعاع آن

نسبت بار حجم چون \uparrow به دلیل ابراندازی \uparrow
 نسبت بار حجم چون \downarrow به دلیل ابراندازی \downarrow

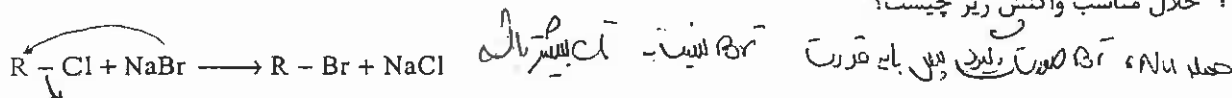
۱۳۹۷/۱/۱۹

بزرگتر است و بار منفی روی آن پخش می‌شود. بنابراین کمتر سولواته می‌شود ولی F^- به دلیل تمرکز بیشتر بار منفی روی آن و حلال‌پوشی، بیشتر پایدار می‌شود و قدرت نوکلئوفیلی آن کمتر است. یعنی در حلال پروتیک ترتیب فعالیت به صورت زیر است:



در حلال‌های پروتیک
Protic

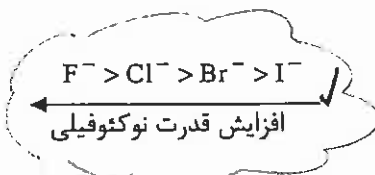
تمرین: حلال مناسب واکنش زیر چیست؟



حل: حلالی مناسب است که در آن قدرت نوکلئوفیلی Br^- بیشتر از Cl^- باشد. یعنی حلال‌های پروتیک مانند آب و الکل مناسب هستند.

فعالیت در حلال‌های بدون پروتون (اپروتیک)

در حلال‌های اپروتیک (آنیون‌ها) سولواته نمی‌شوند. یعنی حلال هیچ اثری در حلال‌پوشی آنیون‌ها ندارد و هر آنیونی که ذاتاً خودش پایدار باشد فعالیت کمتری دارد. مثلاً در بین هالوژن‌ها I^- پایدارتر است، چون شعاع I^- بیشتر است و بار منفی در روی آن پخش شده است. ولی در مورد F^- این‌گونه نیست و از همه قوی‌تر است. یعنی ترتیب قدرت نوکلئوفیلی در چنین حلال‌هایی به صورت زیر است:



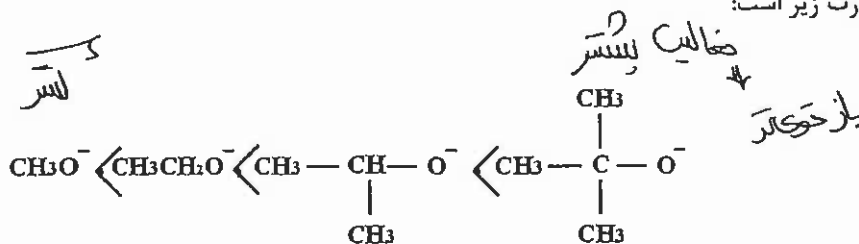
در حلال‌های
Aprotic

نکات:

۱- رفتار فاز گازی نیز مانند حلال (اپروتیک) است و مهم‌توانایی ذاتی خود آنیون است.

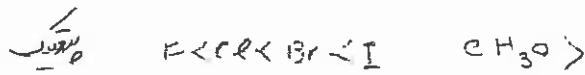
۲- فعالیت هر آنیونی در حلال اپروتیک از فعالیتش در حلال پروتیک بیشتر است.

۳- فعالیت بازهای زیر در حلال پروتیک به صورت زیر است:



در حلال‌های پروتیک سولواته شدن اتفاق می‌افتد و هر کدام بیشتر سولواته شود فعالیت کمتری دارد. یعنی هر کدام بیشتر توسط مولکول‌های حلال احاطه شود فعالیت کمتری دارد. در باز ترسیوبوتوکسید یک گروه حجیم (سه گروه متیل) وجود دارد. بنابراین مولکول‌های حلال نمی‌توانند به راحتی آن را حلال‌پوشی کنند و به خوبی سولواته نمی‌شود. یعنی فعالیتش از همه بیشتر است و باز قوی‌تری است. ولی CH_3O^- به راحتی حلال‌پوشی می‌شود و فعالیتش کم است. در حلال اپروتیک عکس این حالت وجود دارد. یعنی

باز ضعیف‌تر



۴۵ | آلکان ها | $F > Cl > Br > I$ $(CH_3)_3O > Cl(CH_2)_2O > CH_3$

tert - جو قوت کم

A-protic باز ضعیف است.

بازی که ذاتاً پایدار می شود و بار منفی را پخش می کند، قدرت بازی کمتری دارد که در این صورت $CH_3 - C(CH_3)_2 - O^-$ به دلیل

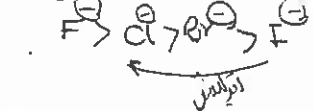
وجود سه گروه متیل توانایی بیشتری در پایدار کردن بار منفی دارد و نوکلئوفیل ضعیف تری است ولی CH_3O^- این گونه نیست.

تمرین ، قدرت نوکلئوفیلی آنیون های F^- و Cl^- و Br^- و I^- در حلال پروتیک (نظیر EtOH) و حلال غیر پروتیک نظیر

A-protic (ورودی ۲۲)

خافه کوه + به قدرت خور: CH_3SOCH_3

باز ضعیف است.



(CH_3SOCH_3) چگونه افزایش می یابد؟ به دلیل وجود H_2O در حلال پروتیک

(۱) در حلال پروتیک از I^- به سمت F^- و در حلال غیر پروتیک قطبی از F^- به سمت I^- افزایش می یابد.

(۲) در حلال پروتیک از F^- به سمت I^- و در حلال غیر پروتیک قطبی از I^- به سمت F^- افزایش می یابد.

(۳) در هر دو حلال از سمت F^- به سمت I^- افزایش می یابد.

(۴) قدرت نوکلئوفیلی با تعویض حلال تغییر نمی کند.

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

تمرین ، باز بسته آلکوکسیدهای زیر در حلال و در فاز گازی چگونه تغییر می کند؟

CH_3O^- , $CH_3CH_2O^-$, $(CH_3)_2CHO^-$, $(CH_3)_3CO^-$ A-protic قدرت بازی خافه کوه

(۱) در حلال و در فاز گازی از متوکسید به سمت ترسیوبوتوکسید کاهش می یابد.

(۲) در حلال از ترسیوبوتوکسید به سمت متوکسید و در فاز گازی برعکس افزایش می یابد.

(۳) در حلال و در فاز گازی از متوکسید به سمت ترسیوبوتوکسید افزایش می یابد.

(۴) در حلال از متوکسید به سمت ترسیوبوتوکسید و در فاز گازی برعکس افزایش می یابد.

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

تمرین : در واکنش هالیدها با سیکلو هگزیل برمید کدام مورد صحیح است؟

(۱) در حلال DMSO ترتیب افزایش فعالیت برعکس متانول می باشد و عبارت است از $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

(۲) در حلال DMSO ترتیب افزایش فعالیت برعکس متانول می باشد و عبارت است از $F^- > Br^- > Cl^- > I^-$

(۳) در حلال متانول و DMSO ترتیب افزایش فعالیت عبارت است از: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

(۴) در حلال متانول و DMSO ترتیب افزایش فعالیت عبارت است از: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

تمرین : در کدام حلال KF هسته دوست (نوکلئوفیل) قوی تری است؟

(۱) آب (۲) دی متیل سولفوکسید (۳) متیلن کلراید (۴) متانول

protic A-protic CH_2Cl_2 CH_3Cl

www.ShimiPedia.ir

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

F^{\ominus} در حلال اپروتیک قطبی نوکلئوفیل قوی تری است زیرا سولواته نمی شود. آب و متانول حلال پروتیک قطبی هستند و F^{\ominus} را سولواته می کنند. متیلن کلراید (CH_2Cl_2) حلال با قطبیت ضعیف است و قادر به حل کردن KF نیست.

تمرین : مهم ترین عامل در سرعت واکنش شیمیایی کدام است؟ (برودی ۷۳)

(۲) عامل احتمال

(۱) اندازه ذرات واکنشگر

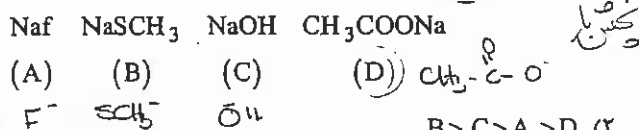
(۳) عامل انرژی

(۴) عامل انرژی که به دما و انرژی فعالسازی بستگی دارد.

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

Protic

تمرین : ترتیب قدرت هسته درستی (Nucleophilicity) آنیون های زیر در حلال متانول کدام است؟ (برودی ۸۶)



B > C > A > D (۲)

B > A > C > D (۱)

B > C > D > A (۴)

B > D > C > A (۳)

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

زیرا حلال متانول پروتیک است و F^- و OH^- را سولواته می کند.

واکنش های آلکان ها

مهم ترین منبع آلکان ها نفت خام است.

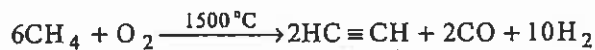
ساده ترین آلکان متان است که در سطح مرداب ها نیز تشکیل می شود و گاز تشکیل دهنده لوله کشی شهری است. مهم ترین

واکنش های متان عبارتند از :

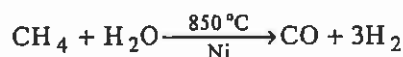
۱- سوختن کامل متان در مجاورت شعله



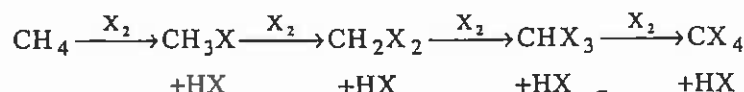
۲- واکنش حرارت دادن متان در غیاب تماس مستقیم با شعله که یک واکنش صنعتی است.



۳- حرارت دادن متان با بخار آب



۴- واکنش رادیکالی متان با هالوژن ها



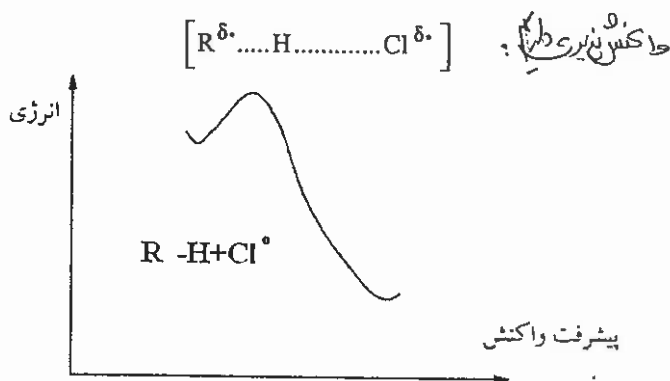
x = Cl و Br

واکنش متان با کلر را در نظر بگیرید وقتی که غلظت CH_3Cl بالا می‌رود در مرحله بعد واکنش با Cl_2 و ایجاد محصول CH_2Cl_2 صورت می‌گیرد. مراحل بعدی نیز امکان‌پذیر است و مخلوطی از محصولات استخلافی حاصل می‌گردد. برای این که واکنش در مرحله تولید CH_3Cl تقریباً متوقف شود باید در طول واکنش همواره فشار و غلظت گاز متان بالا باشد تا هالوژن فقط با متان واکنش بدهد و امکان واکنش با CH_3Cl وجود نداشته باشد.

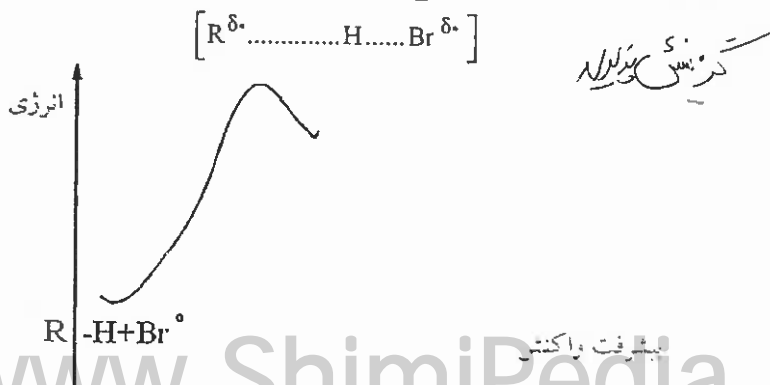
نکات: ۱- واکنش متان با فلوئور آن‌چنان شدید و انفجاری است که حتی در تاریکی و سرما نیز واکنش قابل کنترل نیست و در حضور یک گاز رقیق کننده مثل آرگون واکنش انجام می‌شود.
۲- واکنش با ید آن قدر کند و نامحسوس است که انجام‌پذیر نیست.

هالوژناسیون سایر آلکان‌ها

در کلر دار شدن یا فلوئور دار شدن آلکان‌ها حالت گذار مرحله مهم واکنش، سریع فرا می‌رسد. پس حالت گذار خصلت مواد اولیه را دارد. (مرحله مهم واکنش، تولید رادیکال آلکیل است).

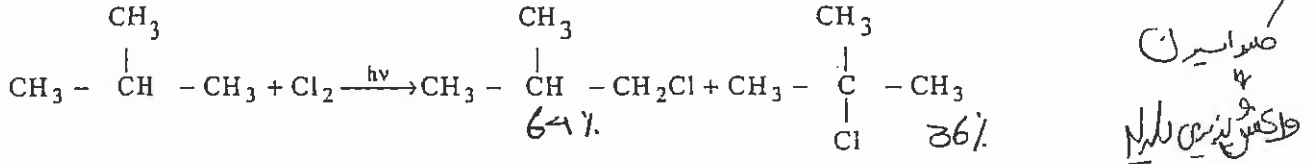


در این جا خصلت رادیکالی حالت گذار کم است. پس عوامل پایدار کننده رادیکال نقش چندانی در پایداری حالت گذار ندارد. اما در برم دار شدن آلکان‌ها، حالت گذار دیر فرار می‌رسد. پس حالت گذار خصلت محصول را دارد و در نتیجه خصلت رادیکالی حالت گذار زیاد است و عوامل پایدار کننده محصول (یعنی رادیکال) نقش مهمی در پایداری حالت گذار دارند.



بررسی نسبت محصولات کلردار شدن و برم دار شدن آلکان‌ها:

ترکیب زیر را در نظر بگیرید. دو نوع هیدروژن برای کلردار شدن دارد پس دو محصول می‌دهد. کدام یک بیشتر تولید می‌شود؟



در این ترکیب ۹ هیدروژن نوع اول و یک هیدروژن نوع سوم وجود دارد. برای به دست آوردن نسبت هر محصول؛ از حاصل ضرب تعداد هیدروژن (عامل احتمال) در فعالیت هر هیدروژن (عامل انرژی) استفاده می‌کنیم. زیرا نسبت هر محصول تابع سرعت تشکیل آن محصول است و می‌دانیم که سرعت هر واکنش از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{عامل انرژی} \times \text{عامل احتمال} \times \text{فرکانس برخورد} = \text{سرعت واکنش}$$

فعالیت نسبی انواع هیدروژن‌ها در مقابل برم و کلر در جدول زیر آمده است:

نوع هالوژن	فعالیت نسبی هیدروژن نسبت به X*		
	1°	2°	3°
Cl	1	3.8	5
Br	1	82	1600

در مورد مثال گفته شده برای محصول ۱- کلرو - ۲- متیل پروپان

$$9 \times 1 = 9 = \text{واکنش پذیری هیدروژن نوع اول} \times \text{تعداد هیدروژن نوع اول}$$

و برای محصول ۲- کلرو - ۲- متیل پروپان

$$5 \times 1 = 5 = \text{واکنش پذیری هیدروژن نوع سوم} \times \text{تعداد هیدروژن نوع سوم}$$

نسبت محصولات به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$5 + 9 = 14$$

$$\frac{14}{100} \quad \frac{9}{x}$$

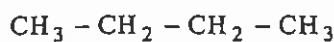
$$x = 64\% \text{ متیل پروپان} \quad 1 - \text{کلرو} - 2 - \text{متیل پروپان}$$

$$36\% \text{ متیل پروپان} \quad 2 - \text{کلرو} - 2 - \text{متیل پروپان}$$

نکته ۱- رادیکال کلر فعالیت زیادی دارد. پس تمایل دارد هیدروژنی را جدا کند که تعدادش بیشتر است. یعنی انتخاب پذیری کمی دارد.

ولی رادیکال برم فعالیت کمی دارد، پس به طور انتخابی هیدروژنی را جدا می‌کند که جدا کردن آن سهل تر است و فعالیت نسبی

بیشتری دارد. کم کردن انتخاب پذیری دارد. تمرین ۱: درصد محصولات حاصل از کلر آسین ترکیب زیر را محاسبه کنید.



حل ۱:

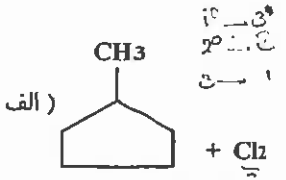
$$1^\circ \rightarrow 6 \times 1 = 6$$

$$15.2 + 6 = 21.2$$

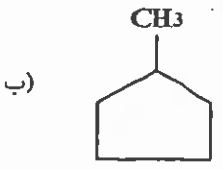
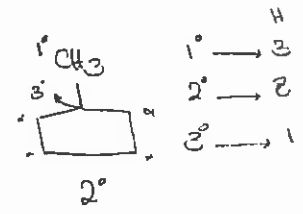
$$2^\circ \rightarrow 4 \times 3.8 = 15.2$$

21.2 6 برای نوع اول
 100 x = 28.4%
 100 - 28.4 = 71.6% برای نوع دوم

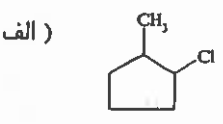
تمرین : در هر مورد محصول عمده کدام است؟



حیدرژن‌ها در کربن‌های ۱ و ۳ بیشتر است

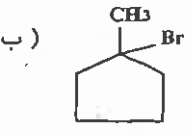


حیدرژن‌ها در کربن‌های ۱ و ۳ بیشتر است



$1^\circ: 1 \times 3 = 3$
 $2^\circ: 3.8 \times 8 = 30.4$
 $3^\circ: 5 \times 1 = 5$

عامل احتمال دخالت دارد.



$1^\circ: 1 \times 3 = 3$
 $2^\circ: 82 \times 8 = 656$
 $3^\circ: 1600 \times 1 = 1600$

عامل سهولت و فعالیت دخالت دارد.

CH
 ضرب
 ل آن
 حل
 لوژن
 سوم
 دارد
 سبی
 CH
 1°
 2°