بسم الله الرحمن الرحيم

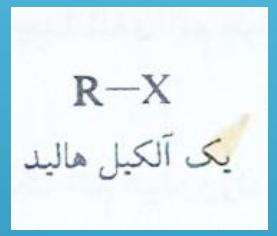
دانشکده فنی و حرفه‌اي ولی عصر(عج)

مواد آلی صنعتی

هالوآلکانها

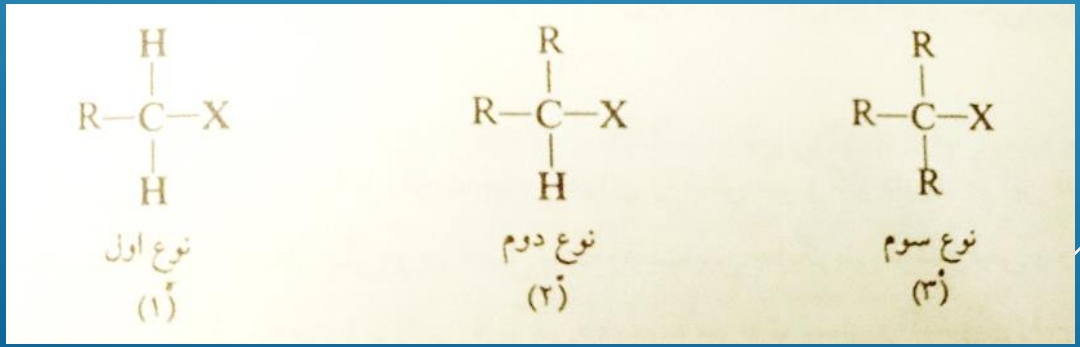
استاد زینلی

ترکیبات هالوژن‌دار ترکیباتی هستند که اتمهای هالوژن (فلوئور، کلر، برم یا ید) دارند. هالوآلکانها را می‌توان جز ساده ترین ترکیبات هالوژن دار در نظر گرفت. هالوآلکانها آلکانهایی هستند که یک یا چند اتم از اتمهای هیدروژن آنها با اتمهای هالوژن عوض شده است. فرمول مولکولی عمومی هالوآلکانها را می‌توان در نظر گرفت که بیانگر اتم (های) هالوژن و بیانگر تعداد اتمهای هالوژن است.

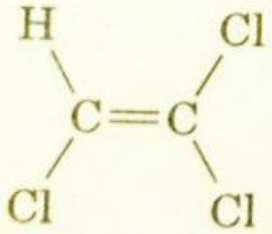


می توان هالوآلکانها را براساس تعداد اتمهای هالوژنهای آنها دسته بندی نمود که در اینصورت برای نامگذاری هر دسته تعداد اتمهای هالوژن مربوطه بصورت پیشوند قبل از هالوآلکان ذکر می شود. بعبارتی در صورت حضور دو اتم هالوژن، ترکیب یک دی - هالوآلکان، در صورت حضور سه اتم هالوژن، ترکیب یک تری هالوآلکان و ... در نظر گرفته می شود.

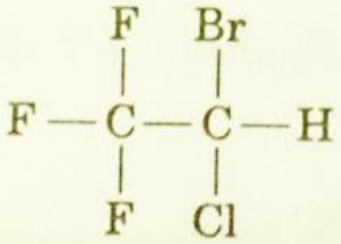
همچنین می توان هالوآلکانها را براساس نوع اتم هالوژن موجود به فلوئوروآلکانها، کلروآلکانها، بروموآلکانها و یدوآلکانها یا ترکیبی از آنها طبقه بندی نمود.



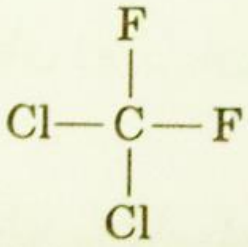
ترکیبات آلی هالوژن‌دار، در طبیعت به‌وفور یافت می‌شوند و کاربردهای گسترده‌ای در فرایندهای صنعتی مدرن دارند. هزاران ارگانوهالید در جلبک‌ها و سایر ارگانیسم‌های گیاهی شناسایی شده است. مثلاً، برمومتان، به مقدار زیاد، به‌وسیله گیاهان دریایی، همچنین در اثر آتش‌سوزی جنگل‌ها و آتشفشان‌ها تولید می‌شود. ارگانوهالید، علاوه بر کاربردهای فراوان‌شان، حلال‌های صنعتی ارزشمند، داروی هوشبر در پزشکی، سرمازا، و آفت‌کش نیز هستند. مثلاً، صنایع الکترونیک مدرن، برای تمیزکردن تراشه‌ها و سایر ادوات نیمه‌رسانا، به حلال‌های هالوژن‌داری مانند تری‌کلرواتیلن متکی هستند.



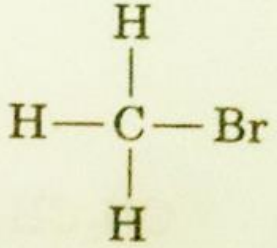
تری‌کلرواتیلن
(حلال)



هالوتان
(هوشبر تنفسی)



دی‌کلرودی‌فلوئورومتان
(سرمازا)

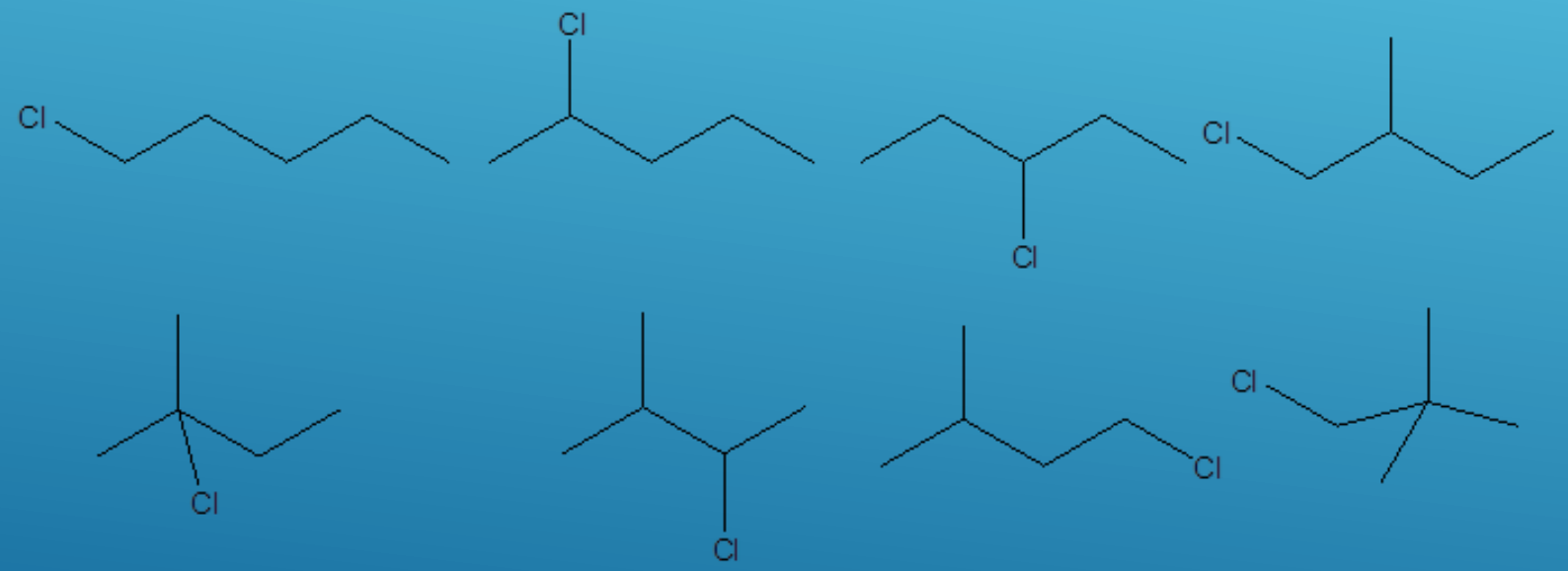


برمومتان
(دودزا)

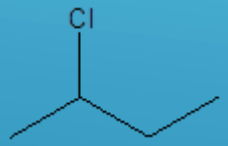
ایزومری هالوآلکانها

ایزومری ساختاری در هالوآلکانها می تواند هم از تغییر اسکلت کربنی و هم از تغییر موقعیت اتم (های) هالوژن بر روی یک اسکلت کربنی مشخص بوجود آید.

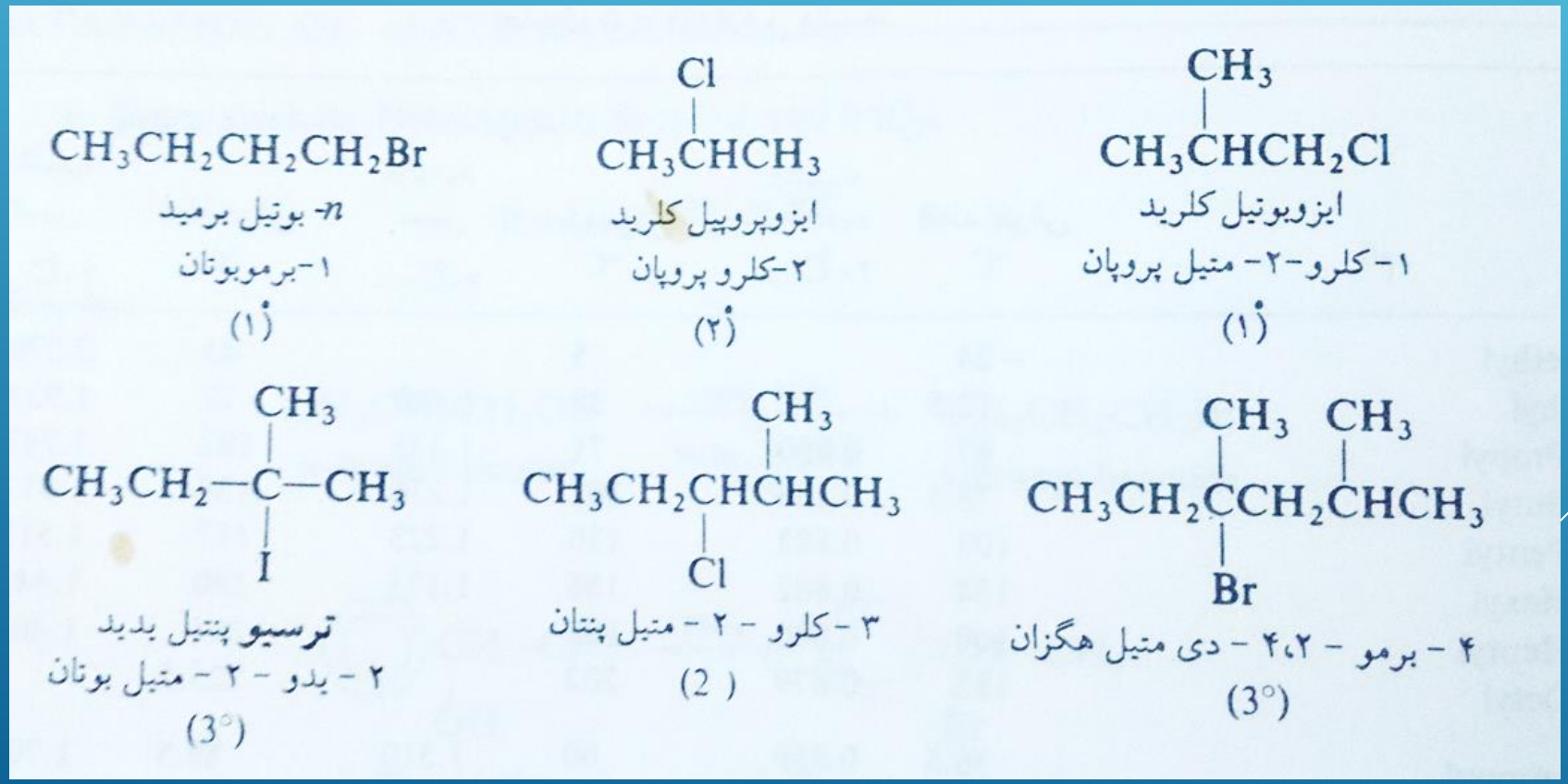
بنابراین ایزمرهای ساختاری زیر را برای C5H11Cl میتوان در نظر گرفت



نامگذاری هالوآلکانها کاملاً مشابه آلکانها صورت می گیرد. در اینجا اتمهای هالوژن را هالو می نامیم و با آنها بعنوان گروههای استخلافی یا شاخه های جانبی کاملاً مشابه گروههای آلکیل (شاخه‌های جانبی هیدروکربنی) مثل متیل، اتیل و ... برخورد می کنیم.



2-کلروبوتان



نام آیوپاک آلکیل هالیدهای زیر را بنویسید:

(الف) $CH_3CH_2CH(Br)CH_3$

(ب) $CH_3CH_2CH(Cl)CH(CH_3)CH_3$

(ج) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Cl$

(د) $CH_3C(Cl)(CH_3)CH_2CH_2Cl$

(ه) $BrCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$

(و) $CH_3CH(Br)CH_2CH_2CH_2Cl$

ساختار مربوط به هر یک از نام‌های زیر را رسم کنید:

(الف) ۲-کلرو-۳،۳-دی‌متیل‌هگزان

(ب) ۳،۳-دی‌کلرو-۲-متیل‌هگزان

(ج) ۳-برمو-۳-اتیل‌پنتان

(د) ۲-برمو-۵-کلرو-۳-متیل‌هگزان

خواص فیزیکی هالوآلکانها

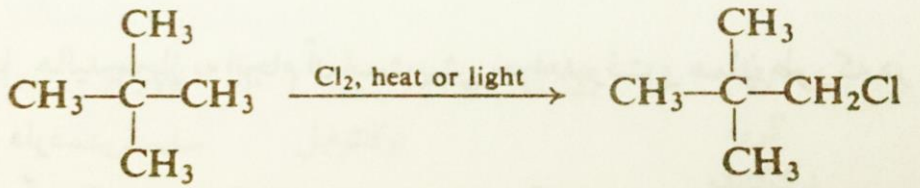
بطور کلی خواص فیزیکی هالوآلکانها و آلکانها کمابیش مشابه است. بخاطر حضور اتمهای هالوژن که از اتمهای هیدروژن بزرگترند، نیروهای بین مولکولی لاندن هالوآلکانها از آلکانهای هم کربن قویتر است که دمای ذوب و جوش بالاتری برای آنها نتیجه می دهد. با افزایش تعداد اتمهای هالوژن یا بزرگتر شدن اتمهای هالوژن موجود (تغییر از فلوئور به سمت ید) لاندن هالوآلکانها و به تبع آن دمای ذوب و جوششان عموماً افزایش می یابد. از تفاوتهای دیگر هالو آلکانها با آلکانها اینست که هالوآلکانها لزوماً غیر قطبی (مثل) نیستند و ممکن است قطبی (مثل) باشند.

چگالی هالوآلکانها نیز مشابه دمای ذوب و جوششان با افزایش تعداد اتمهای هالوژن یا سنگین‌تر شدن آنها افزایش می یابد. بطوریکه چگالی هالوآلکانها با یک اتم برم یا ید یا با دو یا چند اتم کلر معمولاً از چگالی آب بیشتر است.

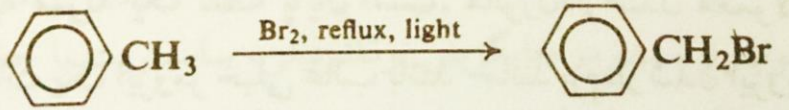
2. Halogenation of certain hydrocarbons. Discussed in Secs. 3.19, 11.3,

$$R{-}H \xrightarrow{X_2} R{-}X + HX$$

ples:



Neopentane — Neopentyl chloride



Toluene — Benzyl bromide

Mechanism of halogenation

مکانیسم هالوژن‌دارشدن

مکانیسم هالوژن‌دارشدن آلکانها همانند هالوژن‌دارشدن متان است:

(۱) $X_2 \xrightarrow[\text{or ultraviolet light}]{250\text{–}400\ ^\circ C} 2X\cdot$ — مرحله آغاز زنجیر

(۲) $X\cdot + RH \longrightarrow HX + R\cdot$

(۳) $R\cdot + X_2 \longrightarrow RX + X\cdot$

— مراحل انتشار زنجیر

روشهای تهیه آلکیل هالیدها

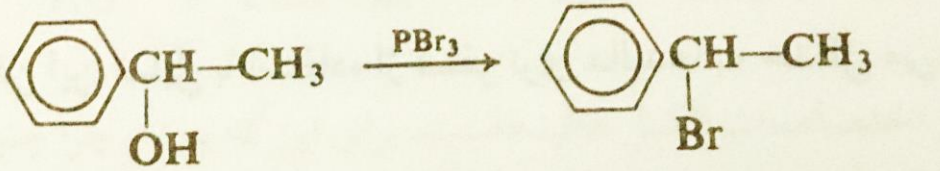
1. From alcohols. Discussed in Secs. 5.6 and 6.13.

$$R{-}OH \xrightarrow{HX \text{ or } PX_3} R{-}X$$

Examples:

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{or } NaBr, H_2SO_4, \text{ heat}]{\text{conc. HBr}} CH_3CH_2CH_2Br$$

n-Propyl alcohol — *n*-Propyl bromide

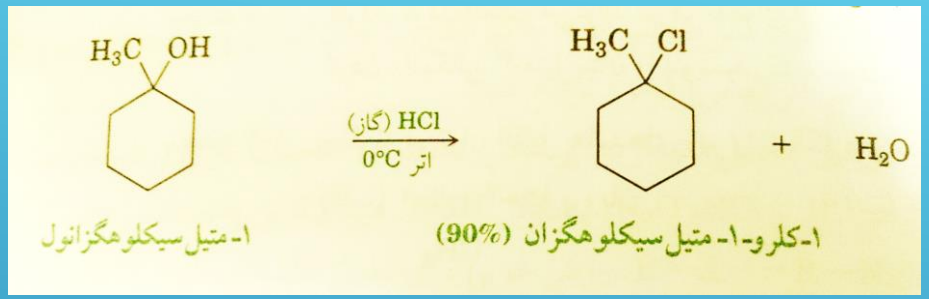


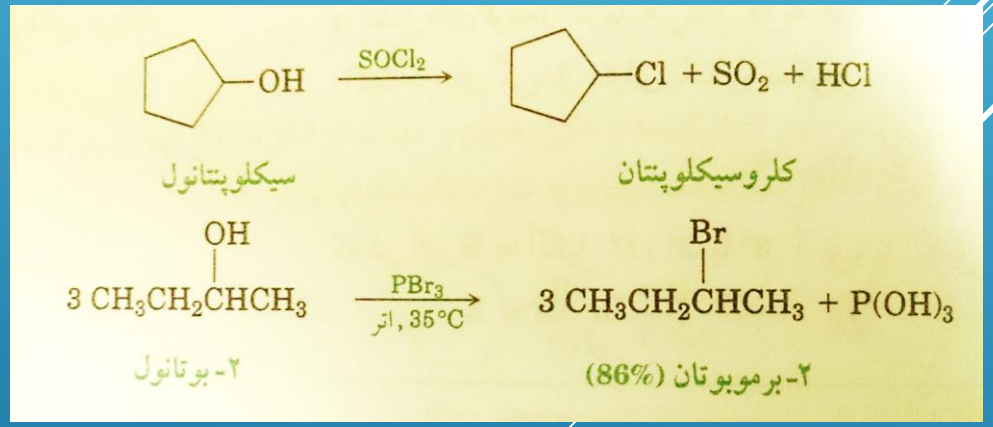
1-Phenylethanol
α-Phenylethyl alcohol

1-Bromo-1-phenylethane
α-Phenylethyl bromide

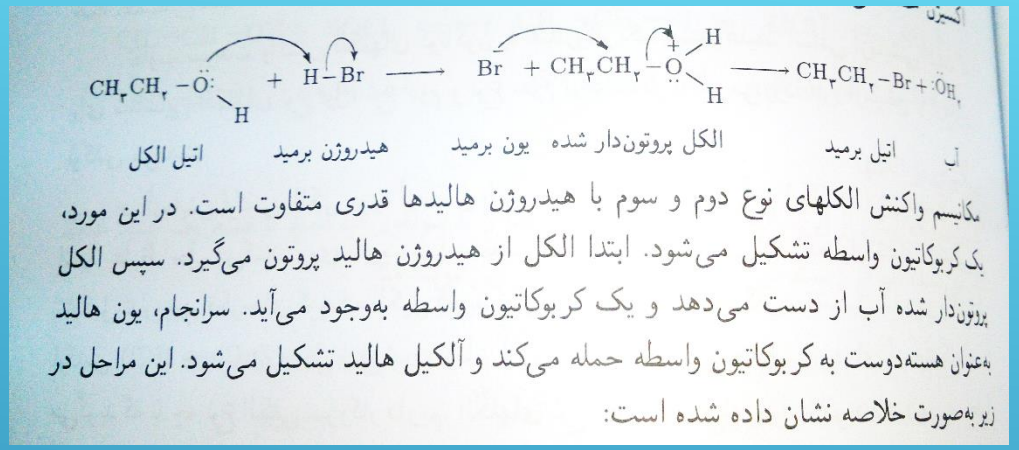
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{P + I_2} CH_3CH_2I$$

Ethyl alcohol — Ethyl iodide



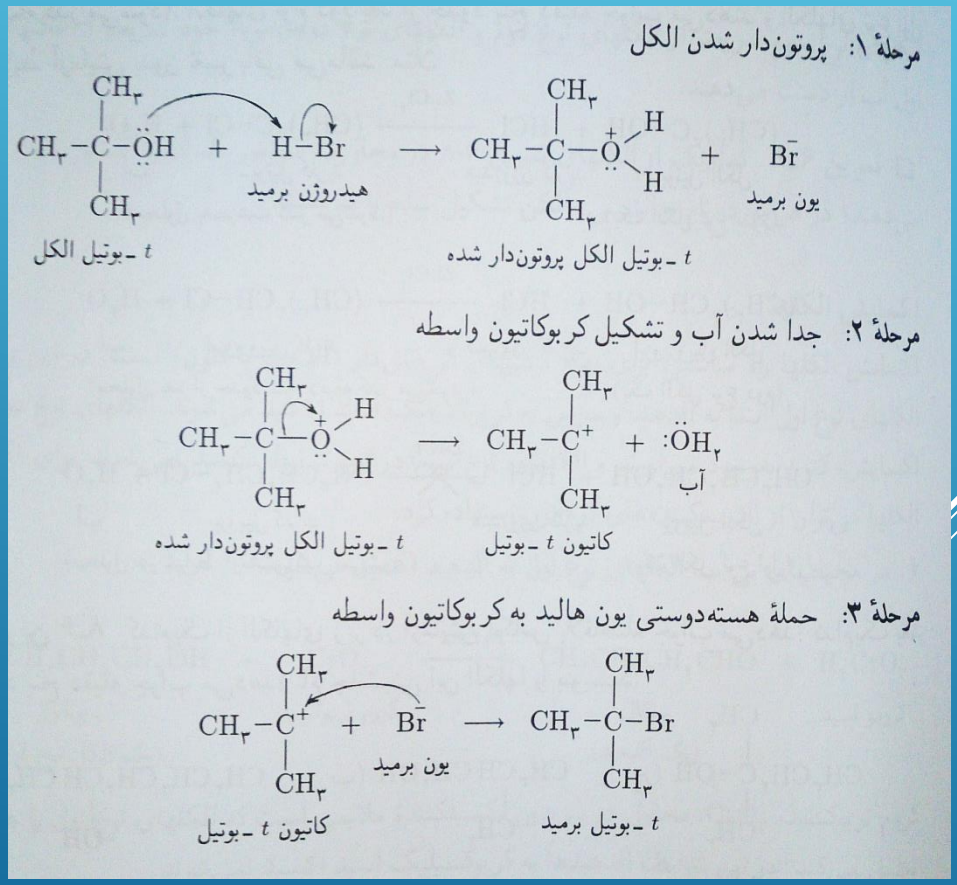


واکنش جانشینی نوکلئوفیلی

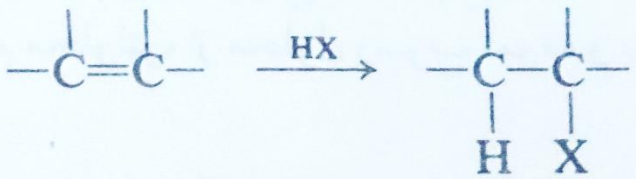


اتیل الکل هیدروژن برمید یون برمید الکل پروتون‌دار شده اتیل برمید

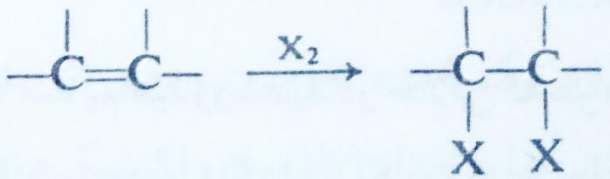
مکانیسم واکنش الکلهای نوع دوم و سوم با هیدروژن هالیدها قدری متفاوت است. در این مورد، یک کربوکاتیون واسطه تشکیل می‌شود. ابتدا الکل از هیدروژن هالید پروتون می‌گیرد. سپس الکل پروتون‌دار شده آب از دست می‌دهد و یک کربوکاتیون واسطه به‌وجود می‌آید. سرانجام، یون هالید به‌عنوان هسته‌دوست به کربوکاتیون واسطه حمله می‌کند و آلکیل هالید تشکیل می‌شود. این مراحل در زیر به‌صورت خلاصه نشان داده شده است:



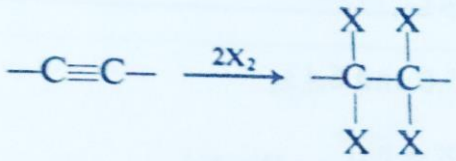
3. **Addition of hydrogen halides to alkenes.** Discussed in Secs



4. **Addition of halogens to alkenes and alkynes**



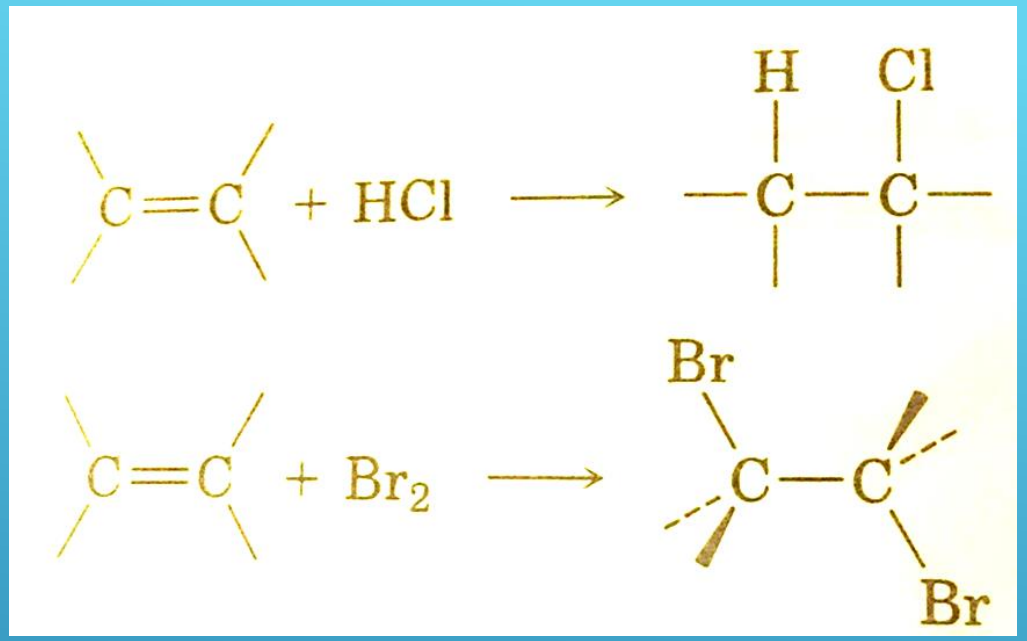
Discussed in 10.2–10.3.



Discussed in Sec.

5. **Halide exchange.** Discussed in Sec. 5.6.

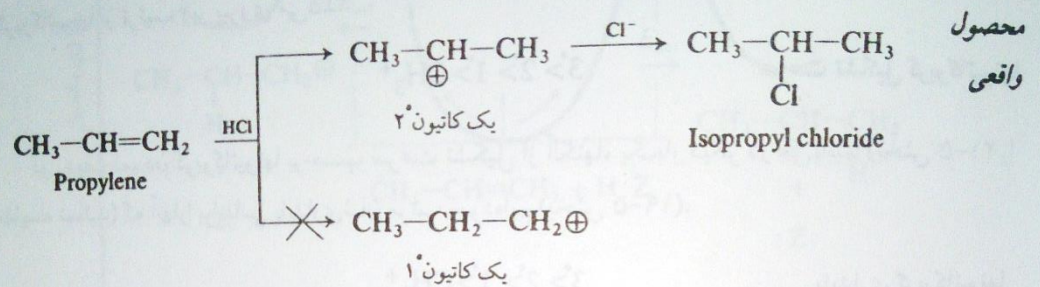
$$R{-}X + I^- \xrightarrow{\text{acetone}} R{-}I + X^-$$

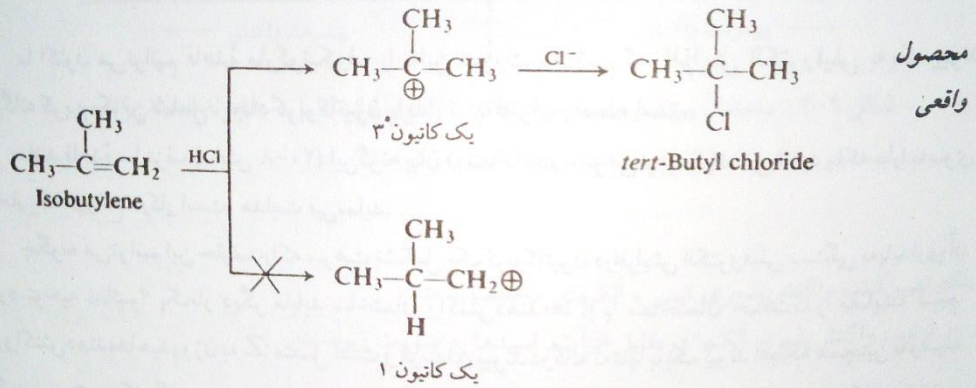


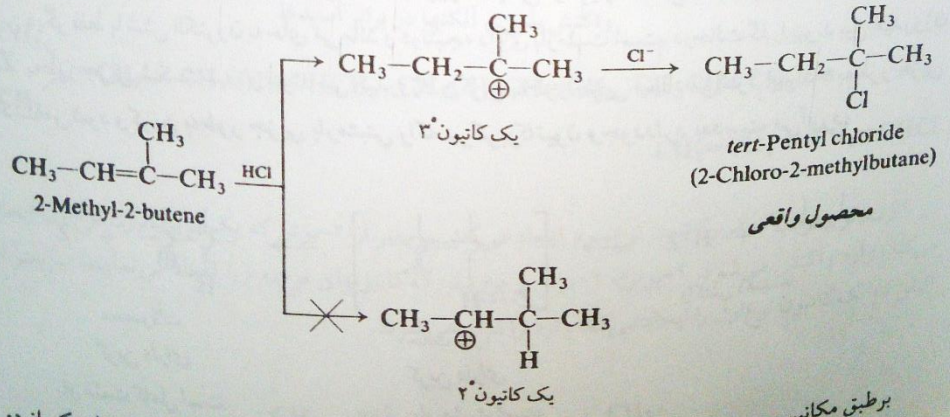
یک آلکیل یدید غالبا از آلکیل برمید یا آلکیل کلرید مربوطه در اثر واکنش با محلول سدیم یدید در استون تهیه می‌شود

واکنش افزایشی

افزایش هیدروژن کلرید به‌سه آلکن نمونه درزیر تشریح شده و دومرحلهٔ مکانیسم نشان‌داده شده است. برطبق قاعدهٔ مارکونیکوف، پروپیلن، ایزوپروپیل‌کلرید، ایزوبوتیلن، ترسیو-بوتیل‌کلرید و ۲-متیل-۲-بوتن تولید ترسیو-پنتیل‌کلرید را می‌دهند.







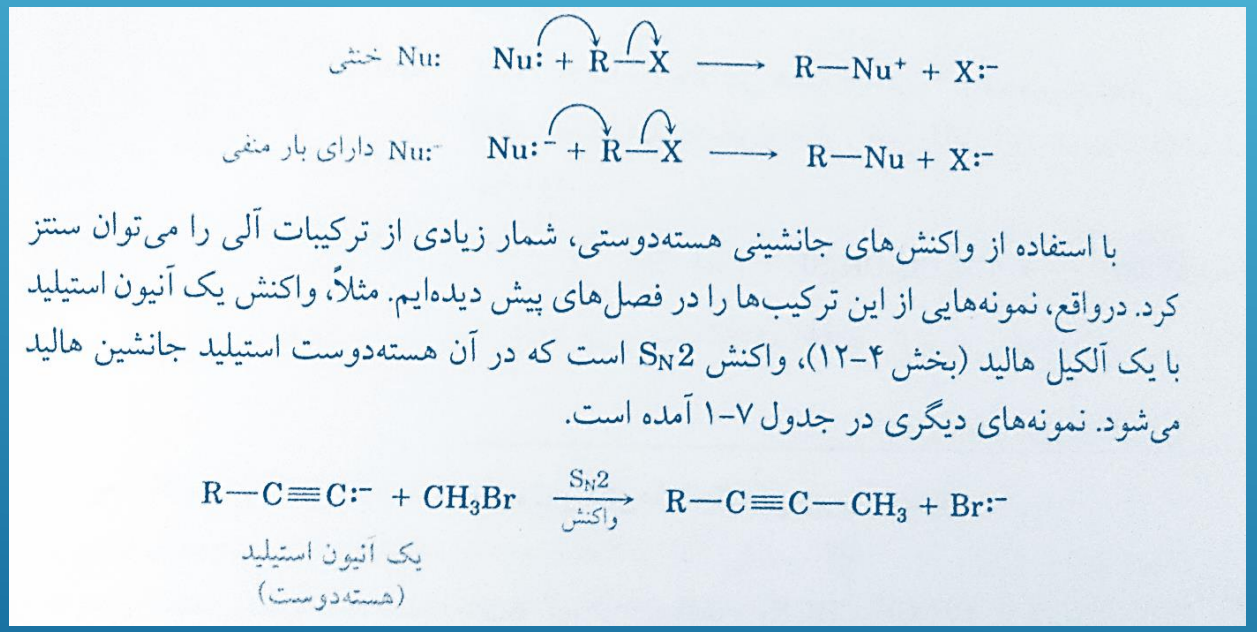
واکنشهای هالوآلکانها

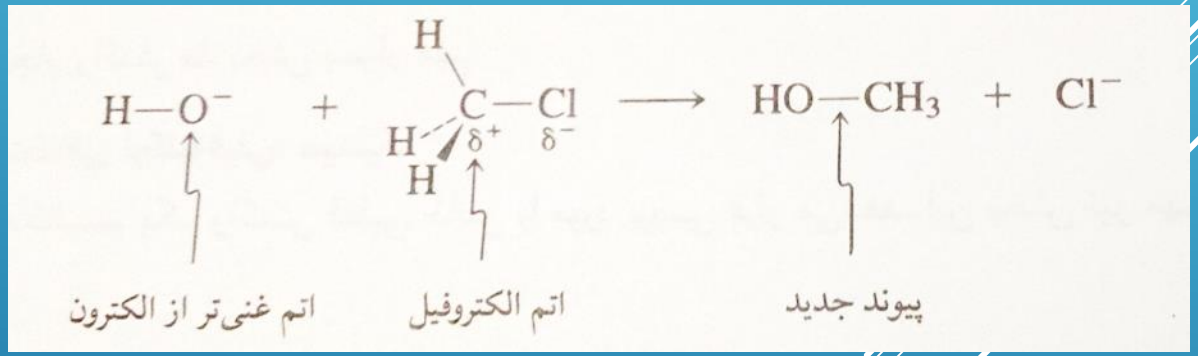
هالو آلکانها واکنشهای آلکانها مثل سوختن، هالوژن دار شدن جانشینی و ... را می توانند انجام دهند. در واکنش سوختن عموماً هالو آلکانها بعلت جایگزینی اتمهای هیدروژن با هالوژن واکنش پذیری کمتری از آلکانها دارند (کمتر اشتعال پذیرند).

هالو آلکانها واکنشهای مهم دیگری مثل جانشینی و حذف نیز می توانند انجام دهند. در واکنشهای جانشینی اتم هالوژن با اتم یا گروه دیگری جایگزین می شود.

بعنوان مثال داریم:

واکنشهای جانشینی





S_N2 vs. S_N1

$$RX = CH_3X \quad 1^\circ \quad 2^\circ \quad 3^\circ$$

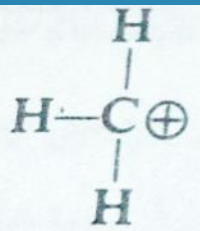
(S_N2 افزایش ←)

(افزایش S_N1 →)

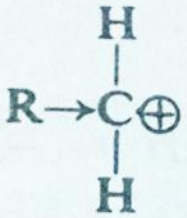
S_N1

(۱) $(CH_3)_3CBr \longrightarrow (CH_3)_3C^{\oplus} + Br^-$ آهسته

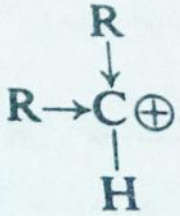
(۲) $(CH_3)_3C^{\oplus} + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH$ سریع



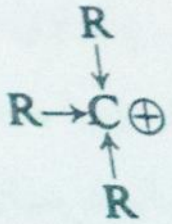
کاتیون متیل



کاتیون نوع اول



کاتیون نوع دوم



کاتیون نوع سوم

به همین طریق، سرعت S_N2 به طبیعت نوکلئوفیل بستگی دارد: هر چه نوکلئوفیل قوی‌تر باشد سریعتر به سابستریت حمله می‌نماید. سرعت S_N1 مستقل از طبیعت نوکلئوفیل است: قویتر یا ضعیف‌تر، نوکلئوفیل باید منتظر بماند تا کربوکاتیون تشکیل شود. نتیجه کلی از این قرار است که چنانچه شرایط یکسان باشد، یک ***نوکلئوفیل قوی برای واکنش S_N2 مطلوب بوده و یک نوکلئوفیل ضعیف برای واکنش S_N1 مطلوب می‌باشد.***

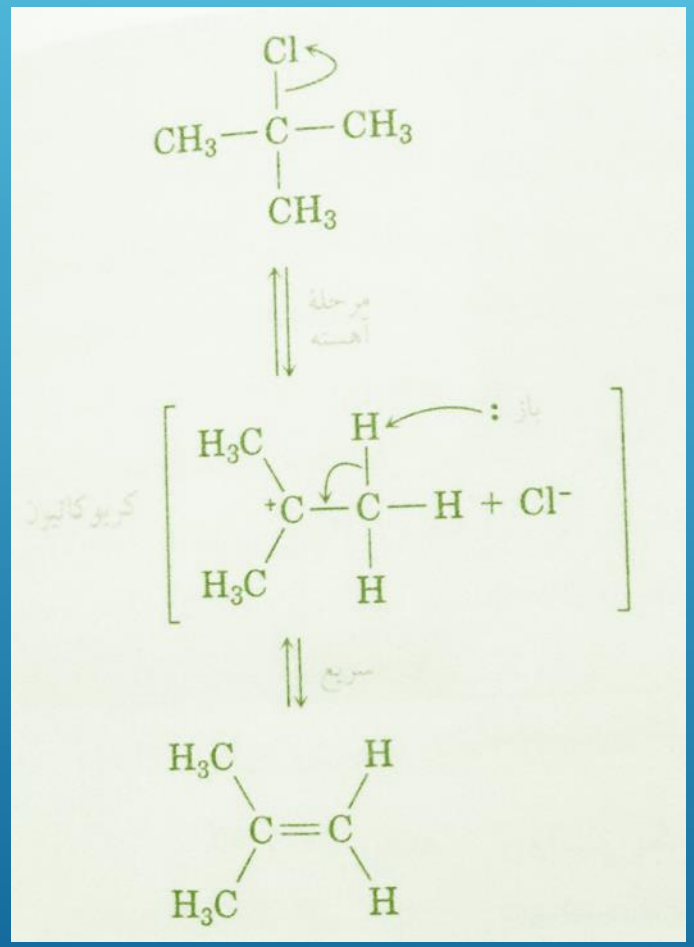
۳) در جدول دوره‌ای قدرت هسته‌دوستی از چپ به راست کاهش می‌یابد، زیرا با افزایش الکترونگاتیوی قدرت بازی کم می‌شود و به این ترتیب:

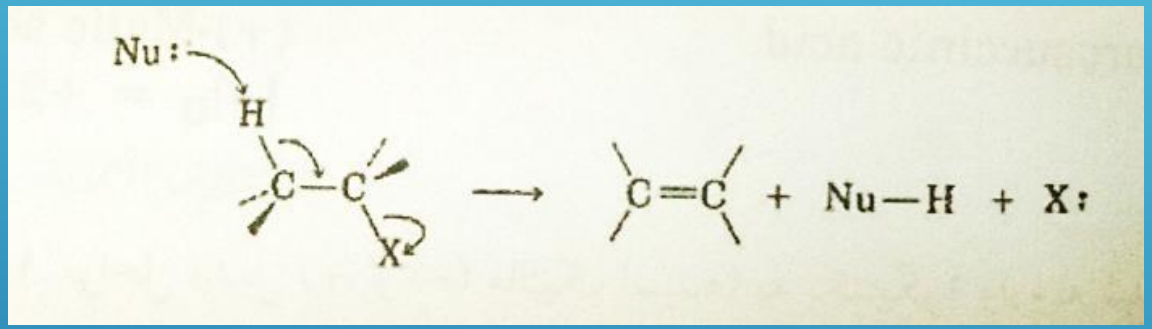
$OH^- > F^-$ $\quad NH_3 > H_2O$ $\quad (C_2H_5)_3P > (C_2H_5)_2S$

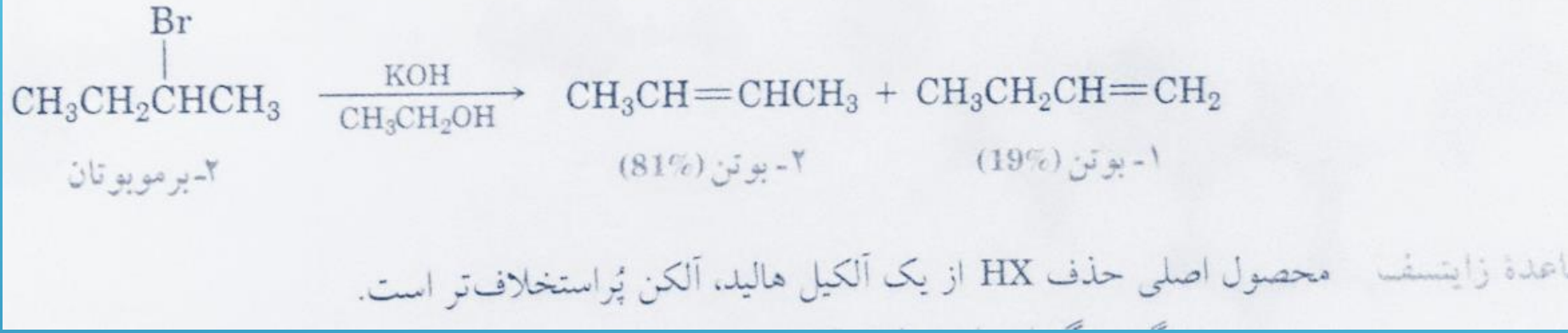
هسته‌دوست حمله کننده	
نام	فرمول
هیدرید	$H:^-$
متان تیولات	$CH_3\ddot{S}:^-$
هیدروسولفید	$H\ddot{S}:^-$
سیانید	$N\equiv C:^-$
یدید	$:\ddot{I}:^-$
هیدروکسید	$H\ddot{O}:^-$
متوکسید	$CH_3\ddot{O}:^-$
آزید	$^-:\ddot{N}=\overset{+}{N}=\ddot{N}:$
کلرید	$:\ddot{Cl}:^-$
استات	$CH_3CO_2:^-$
آمونیاک	$H_3N:$
تری‌متیل آمین	$(CH_3)_3N:$

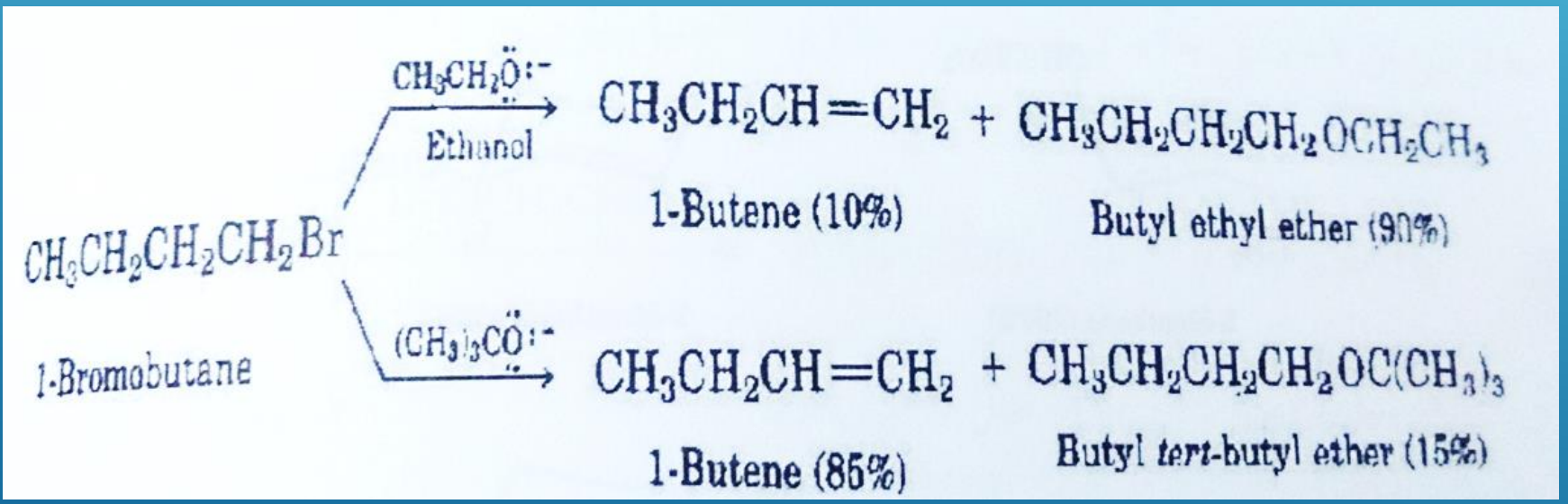
Eواکنشهای حذفی

در واکنشهای حذفی با حذف اتم هالوژن و یک اتم یا گروه دیگر (مثل یک اتم هالوژن دیگر، یک اتم هیدروژن و...) پیوند پای ایجاد می شود. بعبارت دیگر واکنشهای حذفی را می توان برعکس واکنشهای افزایشی درنظر گرفت. بعنوان مثال داریم:

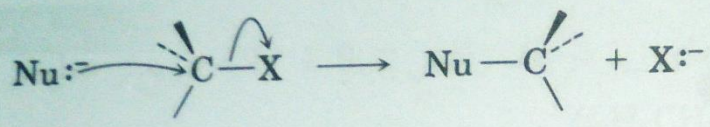




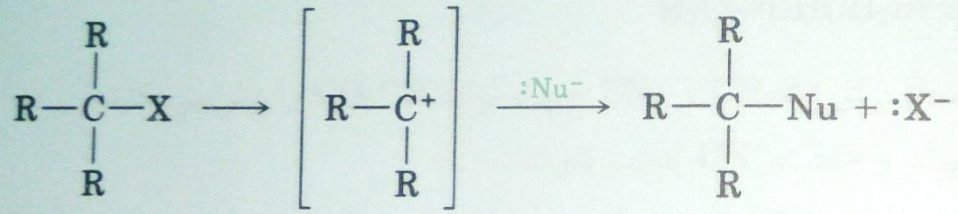

Br
CH3CH2CHCH3
KOH
CH3CH2OH
CH3CH=CHCH3 + CH3CH2CH=CH2
۲-برموبوتان
۲-بوتن (81%)
۱-بوتن (19%)
محصول اصلی حذف HX از یک آلکیل هالید، آلکن پُراستخلاف‌تر است.


CH3CH2CH2CH2Br
1-Bromobutane
CH3CH2O:-
Ethanol
CH3CH2CH=CH2 + CH3CH2CH2CH2OCH2CH3
1-Butene (10%)
Butyl ethyl ether (90%)
(CH3)3CO:-
CH3CH2CH=CH2 + CH3CH2CH2CH2OC(CH3)3
1-Butene (85%)
Butyl tert-butyl ether (15%)

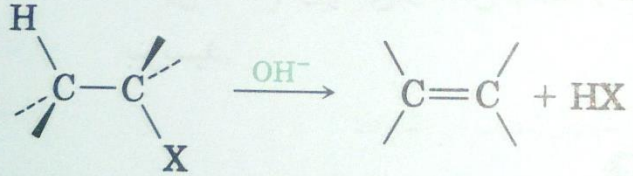
(ب) واکنش S_N2: حملهٔ هسته‌دوست به آلکیل هالید از سمت مقابل پیوند C—X (بخش ۷-۵)



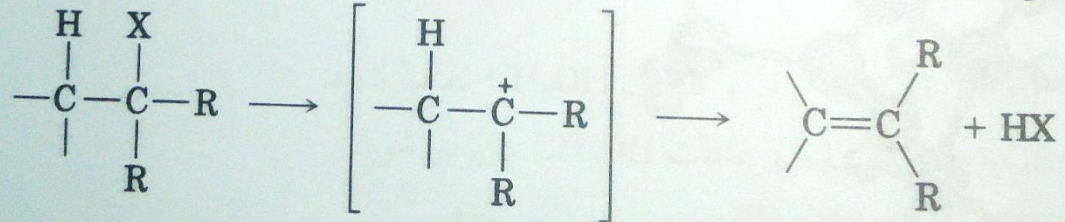
(ج) واکنش S_N1: با حدواسط کربوکاتیونی سروکار داریم (بخش ۷-۶)



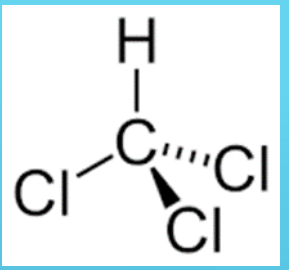
(د) واکنش E2 (بخش ۷-۷)



(ه) واکنش E1 (بخش ۷-۸)



کلروفرم



کلروفرم مایع بی رنگی است با فرمول شیمیایی CHCl3 که بخار آن سمی و تنفس طولانی آن کشنده‌است.

کلروفرم یکی از بهترین حلال‌های آلکالوئیدها در فرم پایه آنهاست. بنابراین، از این ماده جهت استخراج آلکالوئیدها از مواد گیاهی در صنایع داروسازی استفاده می‌شود

در گذشته از کلرو فرم به عنوان ماده بیهوش‌کننده بیمار در اتاق عمل استفاده می‌شد. از این ماده هزاران تن در صنایع یخچال‌سازی و ساخت تفلون تولید و در طبیعت رها می‌شود.همچنین برای تهیه فلوروکربن 22سردکننده، چاشنی و تهیه ترافلورواتیلن و پلی ترافلورواتیلن و سایر مواد شیمیایی به کار برده می‌شود. همچنین به عنوان حلال، تهیه عصاره، حشره کش، مواد نگهدارنده و شیرین‌کننده محصولات داروئی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

کاربردهای صنعتی

-از ماده شیمیایی کلروفرم می توان برای اتصال قطعات چاپ سه بعدی استفاده کرد. اما استفاده از آن باید با دقت و کنترل شده انجام بگیرد زیرا ممکن است ساختار داخلی قطعات را تضعیف کند. اما می توانید برای پولیش و اتصال قطعات چاپی ، پلکسی گلاس و برخی دیگر از پلاستیک ها از آن استفاده کنید.

-کلروفرم به عنوان رسانه انتقال حرارت در کپسول‌های آتش نشانی مورد استفاده قرار می‌گیرد، به طوری که دمای تتراکلرید کربن را پایین می‌آورد.

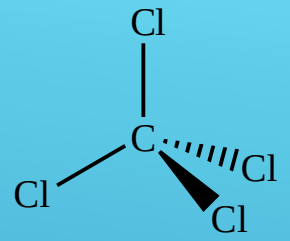
-به عنوان یک واسطه در تولید رنگینه‌ها و آفت کش‌هایی مانند کلروپیکرین عمل می‌کند. این ماده باکتری‌ها، ویروس‌ها، و آفات را به وسیله‌ی کلرزنی از بین می برد.

-همچنین به عنوان حلال صنعتی برای چربی، واکس، رزین، روغن، گریس، چسب، در عکاسی و خشک شویی استفاده می‌شود.

-در تولید ماده‌ی سرد کننده‌ای بنام HCFC-22 یا R-22 هیدروکلروفلوروکربن (hydrochlorofluorocarbon 22) استفاده می‌شود که در سیستم‌های تهویه مطبوع، فریزر سوپر مارکت‌ها، تولید فلوئوروپلیمر، و عایق فوم پلی استیرن کاربرد دارد. هرچند، R-22 به سرعت در حال جایگزینی بوسیله سردکننده‌های دیگرست به این دلیل که به لایه‌ی ازن در جو آسیب وارد می‌کند.

-همچنین در ساخت مواد شیمیایی آلی مانند سیکلوپروپان، و تترافلورواتان که در تولید تفلون پلیمر نچسب، یک واسطه است، استفاده می‌شود.

کربن تتراکلرید



شکل ظاهری این ترکیب، مایع بی‌رنگ و با ترکیب CCl_4 می‌باشد. این مایع کاربردهایی دارد به عنوان مثال یک حلال غیرقطبی مناسب برای برخی از واکنشها می‌باشد همچنین در ساخت کپسولهای آتش‌نشانی کاربرد دارد. تتراکلرید کربن درهوای اتاق سریعاً به فرم بخار در می‌آید. این ماده سمیت بالائی دارد و به دلیل اینکه سریعاً به فرم بخار در می‌آید، از طریق استنشاق بسیار خطرناک و مضر است. این ماده بر روی سیستم اعصاب مرکزی اثر می‌گذارد که نشانه‌های آن عبارت است از سردرد، تهوع، گیجی و خواب آلودگی، استفراغ، مستی و عدم هماهنگی است. درمواجهه‌های کوتاه مدت با این ماده صدمات کبدی و کلیوی دیده شده‌است.

کلروفلوئوروکربنها(Chlorofluorocarbons (CFC

موادی شیمیایی هستند که در تهویه و در چرخه‌های انتقال حرارت به عنوان ماده واسط کاربرد وسیعی دارند. از کلروفلوئورکربن‌ها به عنوان گاز یخچال نیز استفاده می‌شود. cfcها باعث نابودی لایه ی اوزون نیز شده‌اند. مشهورترین کلروفلوئورکربن‌ها ۱۱cfc و ۱۲cfc هستند. نور خورشید باعث شکسته شدن مولکول های این ماده میشود واتم های کلر ازاد می شوند . کلر ها به اوزون حمله می کنند هر اتم کلر قادر است صد هزار مولکول اوزون را از بین ببرد. Cfcها موادی هستند که به عنوان سرمازا در یخچال ها به عنوان عامل فشار در اسپری ها استفاده می شود

ترکیبات مختلف CFC

ترکیبات CFC، غیر سمی ، غیر آتشگیر و غیر فعال هستند و تراکم پذیری خوب ، آنها را برای استفاده در سرماسازها مناسب می‌سازد. بر اساس این ویژگی کاربردهای مهمی در زندگی زورمره دارند. چند ترکیب CFCاز نظر تجاری حائز اهمیت هستند و برای سهولت ، عدد رمز آنها (مثل CFC_11یا CFC_12استفاده می‌شود.

CFCهای سخت یعنی آنهایی که هیدروژن ندارند، راهی برای حذف آنها از تروپوسفر وجود ندارد. یعنی در آب حل نمی‌شوند، با باران شسته نمی‌شوند، و بوسیله نور مرئی یا تجزیه نمی‌شود. ترکیبات جایگزین CFCها ، دارای اتمهای هیدروژن متصل به کربن هستند و HCFC (هیدروفلوئوروکربنها) یا CFCنرم نام دارند. زیرا در تروپوسفر مسیرهایی برای فروپاشی آنها وجود دارد.

HCFCیکی از این مواد است که و در تولید اسفنج پلی اورتان و استفاده در یخچال جایگزین مناسبی برای CFC_11می‌باشد. همچنین هم اکنون در یخچالها و دستگاههای تهویه خانگی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما ایده‌آل‌ترین جایگزین برای CFCها ترکیباتی هستند که کاملا عاری از کلر باشند و خطری برای ازن ایجاد نکنند. امروزه بیشترین توجه معطوف HFC(هیدروفلوروکربنها) است، که جانشین بسیار مناسبی برای CFCها و HCFCها هستند.