

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

شیمی آلی (۱)

رشته صنایع شیمیایی

زمینه صنعت

شاخه آموزش فنی و حرفه‌ای

شماره درس ۲۴۰۳

۵۴۷	سیدی اصفهانی، علی
ش ۹۲۲ س	شیمی آلی (۱) / مؤلفان: علی سیدی اصفهانی، مرتضی خلخالی. - [ویرایش دوم] /
۱۳۹۴	بازسازی و تجدیدنظر: کمیسیون برنامه‌ریزی و تألیف رشته صنایع شیمیایی. - تهران: شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران، ۱۳۹۴.
	۱۲۷ص. : مصور. - (آموزش فنی و حرفه‌ای؛ شماره درس ۲۴۰۳)
	متون درسی رشته صنایع شیمیایی، زمینه صنعت.
	۱. شیمی آلی. الف. خلخالی، مرتضی. ب. ایران. وزارت آموزش و پرورش.
	کمیسیون برنامه‌ریزی و تألیف رشته صنایع شیمیایی. ج. عنوان. د. فروست.

همکاران محترم و دانش آموزان عزیز :

پیشنهادات و نظرات خود را درباره محتوای این کتاب به نشانی
تهران - صندوق پستی شماره ۴۸۷۴/۱۵ دفتر تألیف کتاب های درسی فنی
و حرفه ای و کاردانش، ارسال فرمایند.

info@tvoccd.sch.ir

پیام نگار (ایمیل)

www.tvoccd.sch.ir

وب گاه (وب سایت)

این کتاب در سال تحصیلی ۸۶ - ۱۳۸۵ براساس نظرها و پیشنهادهای هنرآموزان سراسر کشور پس
از تأیید در کمیسیون تخصصی رشته صنایع شیمیایی بازنگری و اصلاح شده است.

وزارت آموزش و پرورش

سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی

برنامه ریزی محتوا و نظارت بر تألیف : دفتر تألیف کتاب های درسی فنی و حرفه ای و کاردانش

نام کتاب : شیمی آلی (۱) - ۳۵۹/۸۷

مؤلفان : علی سیدی اصفهانی، مرتضی خلخالی

اعضای کمیسیون تخصصی : محمدرضا ارشدی، ساسان صدرایی نوری، مرضیه گرد، طیبه کشلو و اعظم صفاری آشتیانی

بازسازی و تجدیدنظر : کمیسیون برنامه ریزی و تألیف رشته صنایع شیمیایی

آماده سازی و نظارت بر چاپ و توزیع : اداره کل نظارت بر نشر و توزیع مواد آموزشی

تهران : خیابان ایرانشهر شمالی - ساختمان شماره ۴ آموزش و پرورش (شهید موسوی)

تلفن : ۸۸۸۳۱۱۶۱-۹، دورنگار : ۹۲۶۶-۰۸۸۳۰، کدپستی : ۱۵۸۴۷۴۷۳۵۹،

وب سایت : www.chap.sch.ir

صفحه آرا : صغری عابدی

طراح جلد : مریم کیوان

ناشر : شرکت چاپ و نشر کتاب های درسی ایران - تهران - کیلومتر ۱۷ جاده مخصوص کرج - خیابان ۶۱ (داروپخش)

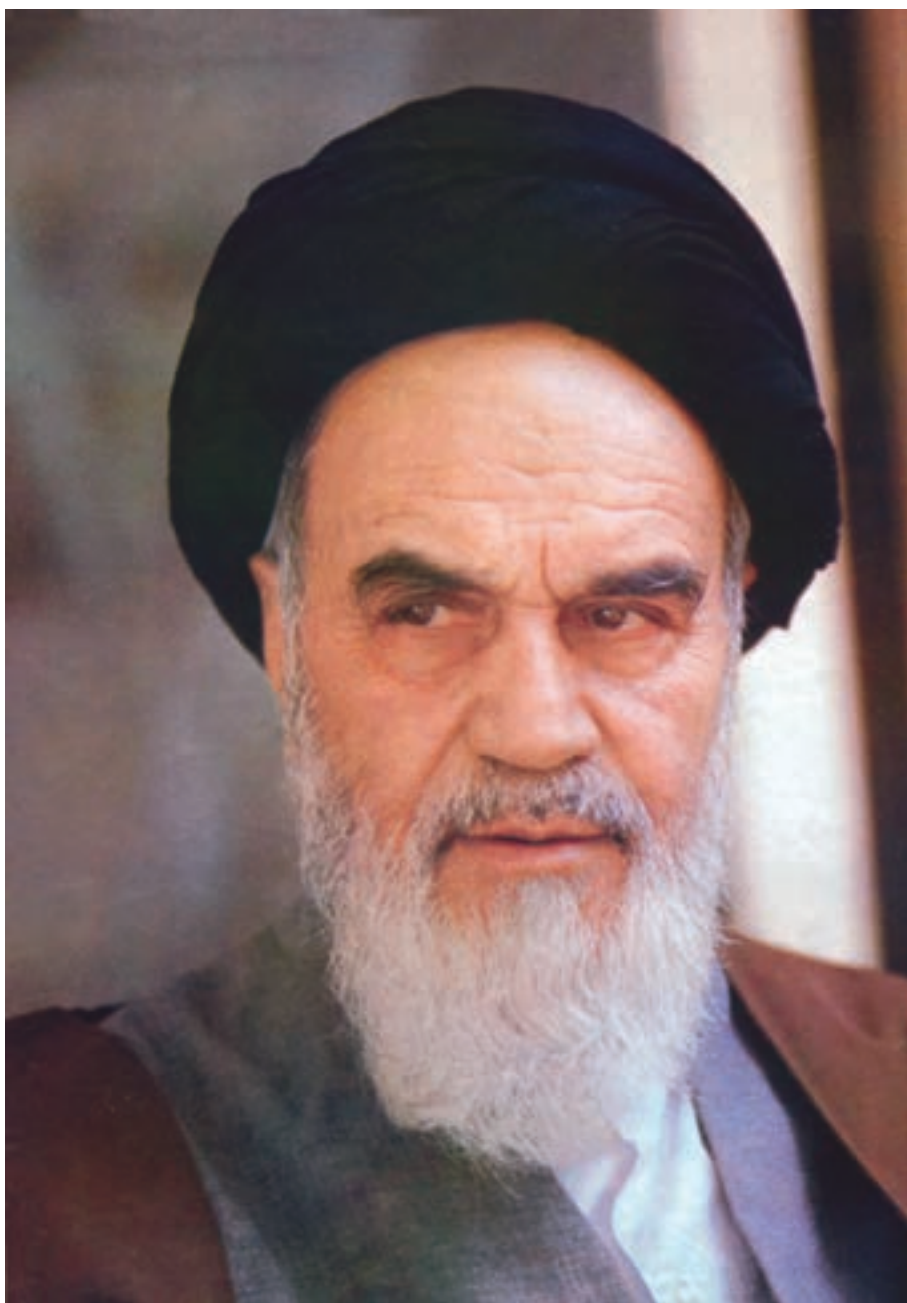
تلفن : ۴۴۹۸۵۱۶۱-۵، دورنگار : ۴۴۹۸۵۱۶۰، صندوق پستی : ۱۳۹-۳۷۵۱۵

چاپخانه : شرکت چاپ و نشر کتاب های درسی ایران «سهامی خاص»

سال انتشار : ۱۳۹۴

حق چاپ محفوظ است.

شابک ۹۶۴-۰۵-۰۲۱۷-۰ ISBN 964-05-0217-0



شما عزیزان کوشش کنید که از این وابستگی بیرون آید و احتیاجات کشور
خودتان را برآورده سازید، از نیروی انسانی ایمانی خودتان غافل نباشید و از اتکای
به اجانب پرهیزید.

امام خمینی «قدس سرّه الشریف»

فهرست

۱	فصل ۱- کُلیات شیمی آلی
۹	فصل ۲- آلکان‌ها
۳۹	فصل ۳- آلکن‌ها
۶۵	فصل ۴- آلکین‌ها
۸۱	فصل ۵- سیکلوآلکان‌ها
۹۳	فصل ۶- هیدروکربن‌های آروماتیک
۱۱۸	فصل ۷- ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار
۱۲۷	منابع و مأخذ

مقدمه

پژوهش‌های باستان‌شناسی، نشان می‌دهد که انسان از دوران ماقبل تاریخ با برخی مواد آلی سروکار داشته است. تولید الکل از تخمیر شیره میوه‌ها و تهیه سرکه از مایعات الکل‌دار، از هزاران سال پیش شناخته شده است. نیاکان ما نیز از رنگ‌های طبیعی، نیشکر، روغن‌های گیاهی، چربی‌های حیوانی و سایر فرآورده‌های حاصل از موجودات زنده، برای تأمین نیازهای روزمره خود (خوراک، پوشاک، دارو و ...) استفاده می‌کردند. اما یک علم جداگانه که ترکیب‌های کربن را مورد بررسی قرار می‌دهد، فقط در خلال نیمه اول قرن گذشته پا به عرصه وجود گذاشت. تا قبل از آن زمان، همه مواد برحسب منشأ آن‌ها، به سه گروه معدنی، گیاهی و جانوری طبقه‌بندی می‌شدند و هر یک جداگانه مورد بررسی قرار می‌گرفتند.

با پیشرفت روش‌های تجزیه شیمیایی و تشخیص نوع عنصرها و ساختار مواد گوناگون، ثابت شد که مواد حاصل از گیاهان و جانوران دارای کربن‌اند. برزیلیوس (BERZELIUS ۱۸۰۷) پیشنهاد کرد که مواد استخراج شده از موجودات زنده، مواد آلی نامیده شوند و دانشی که به مطالعه آن‌ها می‌پردازد، به شیمی آلی موسوم گردد.

در فصل اول این کتاب، تا حدودی به تاریخچه پیدایش علم شیمی آلی و اهمیت و ارتباط این علم با دیگر رشته‌های دانش و تکنولوژی خواهیم پرداخت.

هم‌اکنون، انسان می‌تواند انواع مواد طبیعی را که در بدن موجودات زنده وجود دارند، به طور مصنوعی (SYNTHESIS) بسازد. هم‌چنین توانسته است هزاران نوع فرآورده را که در طبیعت وجود ندارند و برای تأمین نیازهای تکنولوژی، بهداشت و رفاه او لازم است، تولید کند.

شیمی آلی، در قلمرو زیست‌شیمی، به مطالعه فرایندها و اعمال حیاتی که در سلول‌ها و بدن موجودات زنده انجام می‌گیرد، می‌پردازد و ما را از اسرار بی‌شمار عالم خلقت و شگفتی‌های آن، آگاه می‌سازد و سرانجام بسیاری از نظام‌های بدیع و قوانین حاکم بر آن‌ها را آشکار می‌کند.

دانش شیمی آلی، هم‌اکنون بیشترین کاربرد را در صنایع امروزی دارد. در فصل‌های مختلف این کتاب خواهید دید که چگونه گازها و ترکیب‌های نفتی و یا فرآورده‌های حاصل از تقطیر زغال سنگ، به انبوهی از فرآورده‌های صنعتی تبدیل می‌شوند و در قلمروهای گوناگون صنعت، کشاورزی، پزشکی، وسایل خانگی، پوشاک، بهداشت و ... به کار می‌روند.

فراگیری تدریجی شیمی آلی شما را با بسیاری از قلمروهای گسترده این دانش و کاربردهای آن در زندگی روزمره، صنعت و تکنولوژی آشنا خواهد کرد.

توجه — مباحثی که تحت عنوان «مطالعه آزاد» ارائه شده و زمینه رنگی دارند و یا در کادر قرار گرفته‌اند، به درک عمیق‌تر مفاهیم و فرایندها کمک می‌کنند. این مباحث می‌توانند پاسخ‌گوی نیاز فراگیرانی باشند که علاقه بیشتری به گسترش دانش خود و یا ادامه تحصیل دارند. پرسش‌های امتحانی در این مقطع تحصیلی شامل این گونه مطالب نمی‌شود.

هدف های کلی

- ۱- آشنایی با برخی مواد شیمی آلی که در زندگی روزمره و صنعت اهمیت دارند.
- ۲- درک ساده رابطه متقابل میان ساختار مواد آلی و خواص فیزیکی و شیمیایی آنها.
- ۳- آشنایی با برخی فرآورده های مهم آلی که در صنایع ملی کشور نقش اساسی دارند.
- ۴- آموختن مبانی ساده واکنش های شیمی آلی و کاربرد آنها در تشخیص و تهیه مواد آلی.

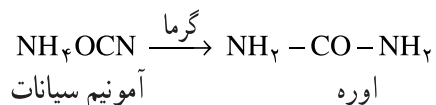
کلیات شیمی آلی

- هدف‌های رفتاری فصل (۱): دانش آموز، پس از آموختن مفاهیم و روش‌های این فصل، باید بتواند:
- ۱- تحولات تاریخی منجر شده به پیدایش علم شیمی آلی را به اختصار بیان کند.
 - ۲- نقش شیمی آلی را در تأمین برخی نیازهای روزمره زندگی، صنعت، کشاورزی و بهداشت مثال بزند.
 - ۳- برخی مراحل روش علمی را که دانشمندان از ابتدای برخورد با یک ماده مجهول تا رسیدن به فرمول ساختاری و ارائه طرح تولید آن در کارخانه، طی می‌کنند، بیان کند.
 - ۴- با در اختیار داشتن یک ماده مجهول، راه و روش‌هایی برای تشخیص معدنی یا آلی بودن آن، پیشنهاد کند.
 - ۵- فراوانی مواد آلی را نسبت به مواد معدنی توجیه کند.

۱-۱- پیشگفتار

گوناگونی ظاهری موجودات زنده و مواد روی کره زمین، بسیار چشمگیر است. با یک نگاه ساده چنین به نظر می‌رسد که شباهت‌های یک پروانه و یک فیل خیلی ناچیز است، اما با یک مطالعه علمی، روشن می‌شود که اصول شیمیایی حاکم بر زندگی یک پروانه و یک فیل حتی یک درخت و یک انسان کم و بیش مشابه است. شیمی، نوعی توصیف برای جهان موجودات و اشیای قابل مشاهده در قالب اتم‌ها و مولکول‌هاست. از نظر یک شیمی‌دان، گوناگونی شگفت‌انگیز و فراوانی مواد و موجودات، علیرغم اشتراك آنها در عوامل وحدت بخش شیمیایی، نیز خود انگیزه‌ی مهمی برای کنجکاوی و چراجویی است.

تا ابتدای قرن نوزدهم، قلمرو دانش شیمی به دو بخش شیمی آلی^۱ - به عنوان شیمی موادی که از بدن موجودات زنده گرفته می‌شود - و شیمی معدنی^۲ - به عنوان موادی که از معادن گرفته می‌شود - تقسیم شده بود. از گذشته‌های خیلی دور این پندار حاکم بود که پیدایش مواد آلی، تنها به کمک نوعی نیروی حیاتی امکان‌پذیر است. به همین دلیل، چنین وانمود شد که ماهیت مواد آلی کلاً با مواد معدنی متفاوت است. و هلر^۳، دانشمند آلمانی، در سال ۱۸۲۸ برای نخستین بار، در ساختن یک ماده آلی از یک ماده معدنی موفقیت یافت. او اوره را که در ادرار موجودات زنده وجود دارد، از گرم کردن آمونیم سیانات که یک نمک معدنی است، تهیه کرد.



انجام این آزمایش و چند آزمایش مشابه بعدی، در مورد تهیه مواد آلی از مواد معدنی، نظریه‌ی نیروی حیاتی را به کلی از اعتبار

۱- شیمی اورگانیک (ORGANIC CHEMISTRY). واژه‌ی ORGAN به معنی اندام موجود زنده است. ORGANISM یعنی موجود زنده.

۲- INORGANIC CHEMISTRY شیمی معدنی که معنی تحت‌اللفظی آن شیمی غیرآلی است.

۳- (۱۸۸۲-۱۸۰۰) FRIEDRICH WÖHLER استاد دانشگاه گوتینگن آلمان.

انداخت. با شکستن این سدّ ذهنی اشتباه‌آمیز، دانشمندان با تلاش و پی‌گیری و در چارچوب اصول و نظریات معمول شیمی، به دنبال ساختن انواع موادّ آلی شتافتند و زمینه را برای آشنایی نظری و تاحدودی عملی با میلیون‌ها مادهّ آلی جدید، که حتی بسیاری از آن‌ها در سلول زنده یافت نمی‌شود^۱، فراهم آوردند و بدین‌سان دانش شیمی آلی رشد و گسترش یافت و بر اصول و روش‌های علمی استوار گردید. این اصول و روش‌ها بیشتر مبتنی بر شناخت ساختار مولکول‌های موادّ آلی و کیفیت واکنش میان آن‌ها متمرکز شد. بنابراین، شما نیز که در آموخته‌های قبلی خودتان با مفاهیم اولیه شیمی عمومی، مانند ساختار الکترونی اتم، پیوند، رابطه‌ی انرژی با ماده، سرعت واکنش و تعادل‌های شیمیایی آشنا شده‌اید، هم‌اکنون می‌توانید به آموختن اصول اولیه این علم بپردازید.

۲-۱- نگاهی امروزی به شیمی آلی

شیمی آلی، شیمی ترکیب‌های کربن است. اتم کربن، در میان یک‌صد و اندی عنصر جدول تناوبی ویژگی‌های بی‌نظیری از نظر گوناگونی و پیچیدگی ترکیب‌های خود دارد. توانایی کربن در تشکیل پیوندهای ساده $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}$ ، پیوندهای دوگانه $\text{C}=\text{C}$ و پیوندهای سه‌گانه $\text{—}\text{C}\equiv\text{C}\text{—}$ ، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های ترکیب‌های کربن است که به پیدایش میلیون‌ها مادهّ آلی می‌انجامد. با گسترش دانش شیمی آلی، دانشمندی که علاقه‌مند به مطالعه‌ی قلمروهای پیچیده‌تر شیمی حیات و شگفتی‌های عالم خلقت بودند، به ایجاد قلمرو خاصی از شیمی آلی به نام بیوشیمی (زیست شیمی) را پرداختند. آنان نیز ساختار مولکول‌ها و واکنش‌های بسیار پیچیده و اعجاب‌برانگیز انجام یافته در سلول‌های موجود زنده را مورد توجه قرار دادند و از دانش شیمی عمومی، در مطالعه‌ی بیوشیمی استفاده کردند. ساختار پیچیده‌ی موادّ مهمی هم‌چون پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها، چربی‌ها و غیره را مورد مطالعه قرار دادند و همواره در تلاش بوده و هستند که به راز برخی واکنش‌های بسیار پیچیده‌ی بدن انسان و سایر موجودات زنده بی‌بهرند. بی‌بردن به این گونه رازها، خود انگیزه و وسیله‌ای برای گسترش دانش‌های دیگر هم‌چون فیزیولوژی، بهداشت، داروسازی و تکنولوژی‌های مربوط به آن‌هاست.

۳-۱- اهمیت شیمی آلی و فرآورده‌های صنایع شیمی آلی

شیمی آلی برای همه‌ی قلمروهای زندگی ما اهمیت حیاتی دارد. تقریباً ۹۵٪ انرژی مورد استفاده ما از سوختن ترکیب‌های کربن به دست می‌آید. لباس‌هایی که می‌پوشیم، چه آن‌هایی که از الیاف طبیعی هم‌چون پنبه، پشم و ابریشم بافته شده‌اند، و چه آن‌هایی که به شیوه‌ی مصنوعی (سنتز^۲) از الیاف روئیایی ترکیب‌های نفتی و غیره به دست بشر ساخته می‌شوند، همگی منشأ آلی دارند. انواع موادّ غذایی و دارویی شگفت‌آوری که مصرف می‌کنیم، رنگ‌ها، پاک‌کننده‌ها و بسیاری موادّ بهداشتی معجزه‌گر، اسباب‌بازی‌ها و ظروف آشپزخانه پلاستیکی، نوشابه‌ها، موادّ دفع آفات، همه و همه از موادّ آلی ساخته می‌شوند. تقریباً همه‌ی فعالیت‌های حیاتی در زندگی انسان و سایر مخلوقات، بر واکنش‌های ترکیب‌های آلی استوار است. هرگاه از این ترکیب‌ها و واکنش‌های آن‌ها برخوردار نبودیم، کره‌ی زمین نیز هم‌چون کره ماه، سرزمینی فاقد حیات بود.

۱- تقریباً می‌توان گفت که همه موادّ آلی امروزی، یا از موجودات زنده فعلی و یا از بقایای موجودات زنده دوران گذشته‌ی کره زمین به دست می‌آیند. مهم‌ترین منبع مواد و فرآورده‌های آلی ساخته دست بشر از ترکیب‌های نفتی است. نفت و گاز طبیعی در اصل طی میلیون‌ها سال پیش، از موجودات زنده در اعماق زمین به دست آمده است.

۲- سنتز (SYNTHESIS) ترکیب چند عنصر یا چند ترکیب با یکدیگر برای تولید یک ماده است. واژه‌ی سنتز در شیمی آلی از ابتدا برای فرآیند تولید یک ماده از عنصرهای اولیه یا از سایر ترکیب‌هایی که می‌توان آن‌ها را به شیوه‌ی سنتز از عنصرهای اولیه آن‌ها پدید آورد، به کار رفت. هیچ ماده‌ای که محصول یک موجود زنده است، در این راه به کار نمی‌رود.

۴-۱- مقایسه‌ی خواصّ عمومی ترکیب‌های آلی و معدنی

مرزبندی دقیق و علمی، میان موادّ آلی و معدنی نه ممکن است و نه سودمند. انجام این کار با این واقعیت تضاد دارد که «تفاوت اساسی میان بسیاری از پیوندهای موادّ آلی و غیرآلی وجود ندارد»^۱. از سوی دیگر، «اصول حاکم بر واکنش‌های آلی و معدنی، کم و بیش یکی هستند.» با وجود این، انجام این مقایسه میان دو قلمرو از موادّ آلی و یا بهتر بگوییم ترکیب‌های کربن و موادّ معدنی، از این نظر برای ما پسندیده است، که روش‌های نسبتاً ساده‌ای برای طبقه‌بندی و بررسی انبوه موادّ آلی فراهم می‌آورد. نکته مهمی که در این جا متذکر می‌شویم این است که در اغلب مقایسه‌ها، محدودیت‌ها و استثناهایی مشاهده می‌شود که در هر مورد دلیل خاصّ خود را دارد (اصل محدودیت در قلمرو فرضیه‌های علمی). جدول ۱-۱، چنین مقایسه‌ای را ارائه می‌دهد.

جدول ۱-۱- مقایسه‌ی خواصّ عمومی ترکیب‌های آلی و معدنی

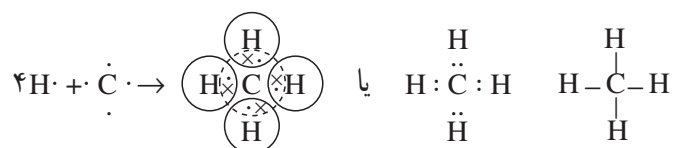
خواصّ عمومی ترکیب‌های آلی	خواصّ عمومی ترکیب‌های معدنی
۱- گوناگونی عنصرها در موادّ آلی محدود است. غیر از عنصر اصلی که کربن است، اغلب شامل عنصرهای H, O, N هستند. گاهی نیز عنصرهای هالوژن، گوگرد و فسفر در آن‌ها وجود دارد.	۱- گوناگونی عنصرها در ترکیب‌های معدنی بسیار زیاد است. در ترکیب‌های دو عنصری، یک فلز یا هیدروژن با یک نافلز ترکیب شده است (مانند NaCl و HCl) و در ترکیب‌های سه عنصری، اغلب اکسیژن نیز همراه با فلز و نافلز است (مانند اسیدها، بازها و نمک‌های سه تایی از قبیل NaNO_3 ، NaOH ، HNO_3)
۲- تعداد ترکیب‌های آلی به چندین میلیون می‌رسد. علت این امر، امکان پیوند یافتن اتم‌های کربن با یکدیگر، هم چنین تشکیل «ایزومرها» است که در مبحث بعدی، تشریح خواهند شد.	۲- تعداد ترکیب‌های معدنی شناخته شده تاکنون در حدود ۲۰۰۰۰۰ است.
۳- ترکیب‌های آلی به صورت مولکول‌هایی وجود دارند که پیوند میان اتم‌های آن‌ها کووالانسی، و نیروهای جاذبه میان این مولکول‌ها از استحکام کمتری برخوردار است. در نتیجه:	۳- اغلب ترکیب‌های معدنی، دارای پیوندهای الکترووالانسی و به اصطلاح یونی هستند. این ساختار یونی سبب می‌شود که:
الف- موادّ آلی نسبت به موادّ معدنی یونی، اغلب زود ذوب هستند.	الف- اغلب آن‌ها جامد و دیرذوب باشند.
ب- بخش اعظم ترکیب‌های آلی در آب حل نمی‌شوند.	ب- اغلب آن‌ها در آب که یک حلال قطبی است، حل شوند.
ج- محلول اغلب آن‌هایی که در آب انحلال‌پذیر هستند، رسانای خوبی برای جریان برق نیست.	ج- محلول آن‌ها رسانای جریان برق باشد.
۴- در اثر گرما، کم مقاومت و ناپایدارند و تجزیه و سیاه می‌شوند. در آتش می‌سوزند و گاز کربن‌دی‌اکسید تولید می‌کنند.	۴- معمولاً در اثر گرما پایدارند.
۵- واکنش بین دو ترکیب آلی اغلب بسیار آهسته است، و در بسیاری از موارد به گرما دادن و استفاده از کاتالیزگر نیاز داریم. با تولید انواع کاتالیزگرهای معروف به آنزیم‌ها در سلول‌های زنده، واکنش میان موادّ آلی در بدن موجود زنده نسبتاً سریع انجام می‌گیرد.	۵- سرعت واکنش ترکیب‌های معدنی با یکدیگر نسبتاً زیاد است. مثلاً اگر کمی هیدروکلریک اسید را بر سدیم هیدروکسید، بیفزاییم، ظرف واکنش فوراً گرم می‌شود و چنان‌چه از شناساگر رنگی استفاده شود، تغییر رنگ شناساگر به سرعت انجام می‌گیرد.

۱- همه‌ی پیوندهای شیمیایی میان اتم‌ها، چه در موادّ آلی و چه در مواد معدنی، حاصل نیروهای جاذبه الکتروستاتیک میان اتم‌هاست.

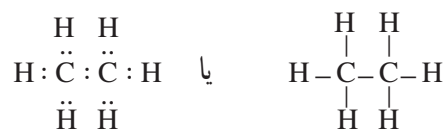
۵-۱- دو علت مهم برای فراوانی ترکیب‌های آلی

چرا عنصر کربن هم‌چون سایر عنصرهای جدول تناوبی نیست؟ چرا این عنصر قادر به ایجاد انبوه مواد آلی با آن همه تفاوت در خواص است؟ پاسخ به این پرسش‌ها را می‌توان با مطالعه‌ی ساختار اتمی کربن که دارای ۴ الکترون ظرفیت است، هم‌چنین کوچک بودن شعاع آن، و داشتن الکترونگاتیوی در حدّ میانه، توجیه کرد. این ویژگی‌ها موجب پیدایش دو خاصیت عمومی زیر است:

۱-۵-۱- امکان تشکیل پیوندهای محکم کربن-کربن: هر یک از الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت کربن می‌توانند با عنصرهای دیگری که قادرند از راه به اشتراک گذاشتن الکترون و تشکیل پیوند کووالانسی، لایه الکترونی خود را کامل کنند، به اشتراک درآیند. هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن از جمله عنصرهایی هستند که قادرند در این راه، با کربن ایجاد پیوند کنند. یک اتم کربن می‌تواند به تنهایی حداکثر چهار زوج الکترون در اشتراک داشته باشد. این اتم در ترکیب با ۴ اتم هیدروژن که هر یک از آن‌ها یک الکترون دارد، می‌تواند ساده‌ترین و کوچک‌ترین مولکول آلی را به صورت متان (CH_4) پدید آورد.



لیکن بارزترین ویژگی‌ای که اتم کربن را از اتم سایر عنصرها متمایز می‌سازد (به استثنای سیلیسیم)، قابلیت به اشتراک گذاردن الکترون با سایر اتم‌های کربن و ایجاد پیوندهای کووالانسی محکم کربن-کربن است. برای مثال، به ساختار دومین مولکول آلی از نظر سادگی، معروف به اتان (C_2H_6) توجه کنید:



پدیده‌ی تشکیل پیوند ساده و محکم $\text{C}-\text{C}$ ، ممکن است ادامه یابد و مولکول‌هایی با زنجیرهای بلند پدید آورد که نمونه آن‌ها را در خانواده‌ی بزرگی از ترکیب‌های آلی به نام آلکان‌ها مطالعه خواهید کرد (آلکان‌ها، بخش اعظم سوخت‌های گازی، مایع و جامد نفتی را تشکیل می‌دهند). در عین حال، دو اتم کربن می‌توانند دو جفت الکترون به اشتراک بگذارند و پیوند کووالانسی دوگانه $\text{C}=\text{C}$ پدید آورند.



نمونه این پیوندها را در خانواده‌ی دیگری از ترکیب‌های آلی خواهید دید. و بالاخره دو اتم کربن، می‌توانند سه جفت الکترون به اشتراک بگذارند و پیوند کووالانسی $\text{C}\equiv\text{C}$ پدید آورند.



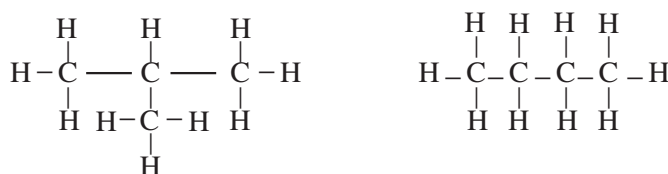
نمونه این گونه پیوندها را نیز در خانواده‌ی دیگری از ترکیب‌های آلی مطالعه خواهید کرد.

۲-۵-۱- امکان پیدایش ایزومرها: یک فرمول در شیمی معدنی، معمولاً نشان‌دهنده‌ی یک ماده با ویژگی‌های خاص آن است. مثلاً فرمول H_2SO_4 فقط نماینده‌ی یک ماده به نام سولفوریک اسید است. در صورتی که یک فرمول مولکولی در شیمی آلی، معمولاً نشان‌دهنده‌ی یک یا چندین ترکیب با خواص مختلف است. برای مثال، آزمایش نشان می‌دهد که دو نوع ماده با فرمول مولکولی C_4H_{10} وجود دارد که از نظر برخی خواص با یکدیگر تفاوت دارند. جدول زیر، برخی ویژگی‌های فیزیکی این دو ماده را نشان می‌دهد.

جدول ۲-۱- برخی خواص فیزیکی دو ایزومر C_4H_{10}

ماده‌ی شماره‌ی ۲ (فرمول مولکولی C_4H_{10})	ماده‌ی شماره‌ی ۱ (فرمول مولکولی C_4H_{10})	
$-159^{\circ}C$	$-128^{\circ}C$	دمای ذوب
$-12^{\circ}C$	$-0/5^{\circ}C$	دمای جوش
$0/557$	$0/599$	چگالی مایع (در $20^{\circ}C$) (گرم بر سانتی متر مکعب)
1320 mL	1813 mL	میزان حل شدن در 1000 CC الکل معمولی

چگونه می‌توان این واقعیت‌ها را توجیه کرد؟ با توجه به دانسته‌های قبلی، در مورد تأثیر ساختار یک ماده بر خواص آن، آیا می‌توان چنین فرض کرد که این دو ماده نیز ساختار متفاوت دارند؟ هرگاه درصدد باشیم که آرایش‌های ممکن را برای مولکول C_4H_{10} به صورت گسترده روی کاغذ بیاوریم، مشاهده خواهیم کرد که ضمن رعایت ۴ ظرفیتی بودن کربن و یک ظرفیتی بودن هیدروژن، دو امکان وجود دارد:



طرح ساختاری ب

طرح ساختاری الف

توجه شود که با کاستن یک اتم کربن از زنجیر بدون شاخه طرح الف، و تشکیل شاخه‌ی جانبی، طرح ب فراهم می‌گردد. تحقیق تجربی، صحت وجود این دو طرح ساختاری را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد که طرح ساختاری الف با فرمول ساختاری ماده شماره‌ی ۱ و طرح ساختاری ب با فرمول ساختاری ماده‌ی شماره‌ی ۲-۱ جدول، مطابقت دارد. موادی که دارای فرمول مولکولی یکسان هستند، ولی دارای فرمول‌های ساختاری و خواص متفاوت می‌باشند، ایزومر^۲ نامیده می‌شوند. بدیهی است که هر زمان به ماده‌ای به فرمول C_4H_{10} اشاره شود، این سؤال مطرح می‌شود که منظور کدام ایزومر است؟

۱- داده‌های این‌گونه جدول‌ها برای مقایسه و نتیجه‌گیری است، نه برای به‌خاطر سپردن!

۲- ISOMER - ایزومر از دو کلمه‌ی یونانی isos به معنی یکسان، و MEROS به معنی اجزا گرفته شده است.

ایزومری که دارای زنجیر مستقیم است، یا ایزومر شاخه دار آن؟ دانشمندان در نامگذاری های اولیه خود، ایزومر C_4H_{10} را که زنجیر مستقیم دارد، بوتان نرمال، و نوع شاخه دار را ایزوبوتان نام نهادند. در آینده خواهیم دید که در مولکول های آلی سنگین تر، که تعداد اتم های کربن بیشتر است، تعداد ایزومرها به شدت افزایش می یابد.

۶-۱- طبقه بندی مواد آلی

از آن جا که تعداد ترکیب های آلی از چند میلیون تجاوز می کند، راه و روش هایی برای طبقه بندی و آسان کردن مطالعه ی آن ها ابداع شده است. این ترکیب ها در گروه ها و خانواده هایی قرار می گیرند که دارای ساختارهای نسبتاً مشابه و خواص کم و بیش یکسان هستند. برای آشنایی با یک گروه، کافی است که یک یا چند عضو از آن گروه را مورد مطالعه قرار دهیم. پیش از این نیز برای آشنایی با انبوه مواد معدنی و خواص آن ها از چنین شیوه ای مانند کاربرد اصول طبقه بندی عنصرها در جدول تناوبی استفاده کردید. آسان ترین شیوه را که ما برای طبقه بندی مواد آلی به کار خواهیم برد، تقسیم آن ها به دو گروه «هیدروکربن ها»^۱ و به عبارتی ترکیب های هیدروژن و کربن، و «ترکیب های آلی مشتق از هیدروکربن ها» است که اغلب شامل اکسیژن، نیتروژن و هالوژن ها هستند.

۷-۱- طبقه بندی هیدروکربن ها



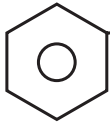
همان طور که از نام «هیدروکربن ها» برمی آید، این مواد فقط شامل کربن و هیدروژن هستند. می دانیم که طبقه بندی اشیا باید بر اساس ملاک هایی باشد. ملاک علمی طبقه بندی هیدروکربن ها، بر اساس نوع پیوندهای کربن - کربن و شکل ساختاری مولکول های آن هاست. در عین حال، و در آغاز طبقه بندی از یک شیوه ی تاریخی در تقسیم بندی همه ی مواد آلی به دو دسته ی بزرگ «هیدروکربن های آلیفاتیک^۲» و «هیدروکربن های آروماتیک^۳» تبعیت می کنیم. بنابراین، طبقه بندی کلی هیدروکربن ها را در این سطح تحصیلی، به صورت ساده زیر ارائه می دهیم:

۱- HYDROCARBONS

۲- ALIPHATIC HYDROCARBONS

۳- AROMATIC HYDROCARBONS

نمودار شکل ۳-۱- طبقه‌بندی هیدروکربن‌ها

فرمول ساختاری	مثال	نام خانواده
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	اتان	آلکان‌ها
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	اتن	آلکن‌ها
$ \text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H} $	اتین	الکین‌ها
	یا	
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $	سیکلو هگزان	آلیفاتیک‌های حلقوی (سیکلو آلکان‌ها)
	یا	
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{H}-\text{C} \quad \quad \text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C} \quad \quad \quad \text{C}-\text{H} \\ \backslash \quad \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} $		بنزن
	یا	
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{H}-\text{C} \quad \quad \text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C} \quad \quad \quad \text{C}-\text{H} \\ \backslash \quad \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} $	متیل بنزن	آلکیل بنزن‌ها

هیدروکربن‌های آلیفاتیک

هیدروکربن‌ها

هیدروکربن‌های آروماتیک

پرسش و تمرین



- ۱- یک اختلاف نظر مهم میان دانشمندان فعلی و گذشته را در مورد مفهوم ماده‌ی آلی بیان کنید، و یک مثال بیاورید.
- ۲- چرا تعداد ترکیب‌های آلی به میلیون‌ها می‌رسد، در صورتی که تعداد عنصرهای تشکیل‌دهنده این مواد، بسیار محدود است؟
- ۳- نام سه ماده‌ی آلی مهم موجود در محیط زندگی را که در طبیعت وجود دارند، و سه ماده دیگر را که به‌طور مصنوعی تهیه می‌شوند، نام ببرید.
- ۴- چهار تفاوت مهم میان یک ترکیب معدنی و یک ترکیب آلی را بیان کنید.
- ۵- مثالی بیاورید که طی آن نشان دهید خواص یک ماده‌ی آلی به ساختار مولکولی آن وابسته است.
- ۶- دو هیدروکربن آلیفاتیک و یک هیدروکربن آروماتیک را نام ببرید.

آلکان‌ها (هیدروکربن‌های سیرشده‌ی زنجیری)

هدف‌های رفتاری فصل (۲): دانش‌آموز، پس از آموختن مفاهیم و روش‌های این فصل، باید بتواند:

- ۱- منابع آلکان‌ها را در طبیعت و بویژه در ایران، با ذکر مثال، بیان کند.
- ۲- روند تغییر خواص آلکان‌ها را با توجه به افزایش وزن مولکولی توجیه کند.
- ۳- در نامگذاری آلکان‌ها و نوشتن فرمول آن‌ها در سطح مقدماتی، مهارت نشان دهد.
- ۴- ایزومرهای ممکن را برای یک آلکان اولیه بنویسد و نامگذاری کند.
- ۵- از عهده‌ی حل برخی مسایل عددی ساده در ارتباط با تشخیص فرمول آلکان‌های اولیه، برآید.
- ۶- برخی کاربردهای مهم آلکان‌ها و مشتقات آن‌ها را در زندگی و صنعت فهرست‌وار، بیان کند.
- ۷- مکانیسم واکنش جانشینی رادیکالی را در آلکان‌ها، با ذکر یک مثال ساده توضیح دهد.
- ۸- انرژی یک واکنش ساده‌ی مربوط به آلکان‌ها را بر اساس انرژی‌های پیوندی، محاسبه کند.
- ۹- نقش آلکان‌ها را در تأمین انرژی مورد مصرف در زندگی و صنعت به اختصار بیان کند و فرمول کلی سوختن آن‌ها را بنویسد.

۱-۲- پیشگفتار

آلکان‌ها، هیدروکربن‌هایی هستند که به صورت گاز، مایع و جامد در نفت خام وجود دارند. این ترکیب‌ها، مهم‌ترین منابع انرژی را تشکیل می‌دهند. در عین حال، با برداشتن یک یا چند اتم هیدروژن از مولکول آن‌ها و جایگزین کردن آن‌ها به وسیله‌ی اتم‌ها یا گروه‌هایی از اتم‌های دیگر، انواع فراوانی از مواد آلی جدید تهیه می‌شوند. بنابراین آلکان‌ها در حکم مواد آغازین برای تهیه تعداد زیادی از مواد آلی به شمار می‌روند.

۲-۲- ساختار و فرمول آلکان‌ها

آلکان‌ها یا هیدروکربن‌های سیرشده، ترکیب‌هایی از هیدروژن و کربن هستند که هر اتم کربن در آن‌ها به وسیله‌ی چهار پیوند کووالانسی ساده، و از طریق چهار جفت الکترون با چهار اتم دیگر پیوند دارند. به مثال‌های زیر که مربوط به چهار آلکان اولیه است، توجه کنید:

نام	فرمول مولکولی ^۱	فرمول ساختاری (پیوندها به صورت جفت الکترون مشترک)	فرمول ساختاری ^۲ (پیوندها به صورت خط فاصله)
متان	CH ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} : \ddot{\text{C}} : \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
اتان	C ₂ H ₆	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} : \ddot{\text{C}} : \ddot{\text{C}} : \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
پروپان	C ₃ H ₈	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} : \ddot{\text{C}} : \ddot{\text{C}} : \ddot{\text{C}} : \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
بوتان	C ₄ H ₁₀	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} : \ddot{\text{C}} : \ddot{\text{C}} : \ddot{\text{C}} : \ddot{\text{C}} : \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

بررسی ساختار این هیدروکربن‌ها، ما را به چند ویژگی مهم می‌رساند:

۱- هر اتم کربن به وسیله‌ی چهار پیوند کووالانسی ساده با چهار اتم مجاور پیوند یافته است. چون هر چهار ظرفیت اتم کربن به وسیله‌ی چهار اتم دیگر اشغال شده، بنابراین، جایی برای ترکیب اضافی با اتم دیگر وجود ندارد. به همین دلیل، این هیدروکربن‌ها سیرشده یا اشباع شده^۳ نامیده می‌شوند، و بنابر قرارداد، نام آلکان^۴ به آن‌ها اطلاق می‌شود.

۲- تفاوت هر عضو از این مجموعه، با عضو قبلی یا بعدی در یک $-\text{C}-$ است. این نوع ترکیب‌ها را که تفاوت آن‌ها در یک

یا چند $(-\text{CH}_2-)$ است، سری هومولوگ^۵ (همرده) می‌نامند. به همین دلیل، چهار عضو متان، اتان، پروپان و بوتان را هومولوگ همدیگر می‌دانیم، که در مجموع بخش اولیه‌ای از سری هومولوگ‌های آلکان‌ها را تشکیل می‌دهند. در آینده خواهیم دید که هومولوگ‌ها در هر خانواده‌ای از ترکیب‌های آلی وجود دارند، و در هر مورد، هر عضوی با عضو بعدی خود، در یک $-\text{CH}_2-$ اختلاف دارد.

۱- فرمول مولکولی: نشان‌دهنده‌ی نوع عنصرها و تعداد اتم‌های هر عنصر در یک مولکول است.

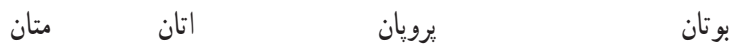
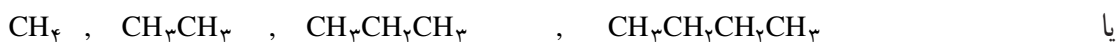
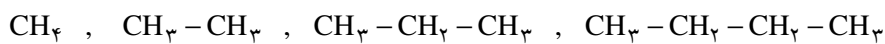
۲- فرمول ساختاری: نشان‌دهنده‌ی نوع عنصرها و تعداد اتم‌های هر عنصر در یک مولکول است، و هم نشان‌دهنده‌ی موقعیت اتم‌ها یا گروه‌های چند اتمی نسبت به یکدیگر در مولکول می‌باشد.

۳- از آنجا که در این ترکیب‌ها، هر ترکیب با ترکیب قبلی و بعدی خود در یک گروه «-CH₂-» تفاوت دارد، یعنی به ازای هر اتم کربن، دو اتم هیدروژن به هیدروکربن قبلی اضافه می‌شود، پس اگر تعداد اتم‌های کربن n باشد، تعداد هیدروژن‌ها 2n خواهد بود. از طرفی چون متان که نخستین عضو این خانواده است، خود دو اتم هیدروژن بیشتر از -CH₂- دارد، پس می‌توان فرمول کلی هیدروکربن‌های این خانواده را 2H + (CH₂)_n نوشت. این فرمول را برای سادگی به صورت C_nH_{2n+2} می‌نویسند. یعنی در این هیدروکربن‌ها، تعداد اتم‌های هیدروژن در هر مولکول، ۲ اتم بیشتر از ۲ برابر تعداد اتم‌های کربن است. با این ترتیب، در خانواده‌ی آلکان‌ها بعد از بوتان، ترکیبی به فرمول C₅H₁₂ خواهیم داشت (n = ۵ است، پس ۱۲ = ۲ × ۵ + ۲ = H خواهد بود). این هیدروکربن، پنتان نام دارد.

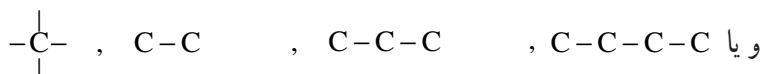
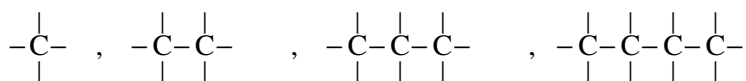
تمرین ۱-۲- فرمول مولکولی آلکانی را که ۶ اتم کربن دارد، بنویسید و یک فرمول الکترون نقطه‌ای و هم‌چنین فرمول ساختاری برای آن رسم کنید.

تمرین ۲-۲- فرمول مولکولی آلکان‌ها را از C_۷ تا C_۱ بنویسید.

یادآوری - برای صرفه‌جویی در کاغذ، هم‌چنین آسان کردن فرمول‌نویسی، به جای فرمول ساختاری گسترده‌ای که در ستون سمت چپ مثال‌های قبلی درباره متان، اتان، پروپان و بوتان ارائه شده است، فرمول این مواد را به «صورت متراکم» زیر می‌نویسند:



فرمول ساختاری بوتان را نیز می‌توان به صورت متراکم $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ نوشت.

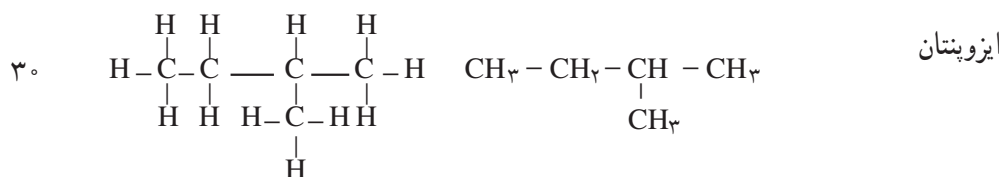
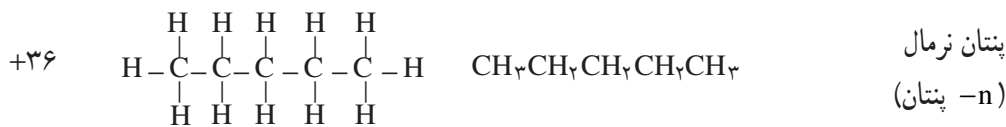


۳-۲- نامگذاری آلکان‌ها

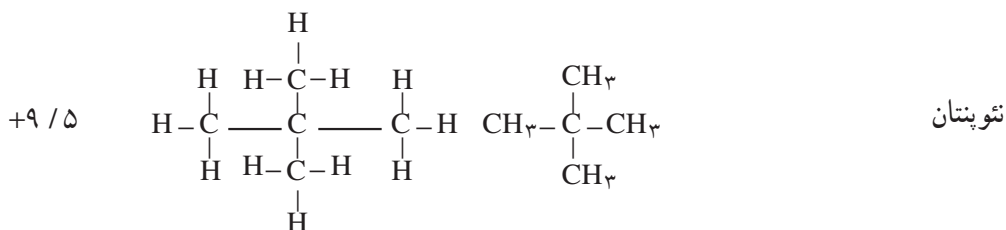
۳-۲-۱- نامگذاری معمولی برخی هیدروکربن‌های اولیه: با گسترش دانش شیمی آلی و کشف انبوه ترکیب‌های

گوناگون آن، ضرورت جستجوی راه و روش علمی ساده برای نامگذاری این ترکیب‌ها بیش از پیش آشکار گردید. قبلاً آموخته‌اید که دانشمندان دو ایزومر بوتان (C₄H₁₀) را، یکی بوتان نرمال و دیگری را ایزوبوتان نام نهادند. برای هومولوگ بعدی بوتان به نام پنتان (C₅H₁₂)، سه ایزومر به صورت زیر وجود دارد که باز هم برای معرفی آن‌ها از نام‌های قدیمی است، استفاده می‌شود.

نام ایزومرهای پنتان	فرمول متراکم ایزومر	فرمول ساختاری ایزومر	دمای جوش ایزومر (°C)
---------------------	---------------------	----------------------	----------------------



پیشوند ایزو برای ترکیب‌هایی به کار می‌رود که بر روی کربن دوم از زنجیر اصلی یک شاخه متیل (CH_3) وجود داشته باشد.



پیشوند نتو برای ترکیب‌هایی به کار می‌رود که بر روی کربن دوم از زنجیر اصلی دو شاخه متیل وجود داشته باشد.

در این جا نیز دیده می‌شود که هر قدر تعداد شاخه‌های جانبی بیشتر باشد، دمای جوش ایزومر پایین تر است. همان طور که دیده شد، برای تشخیص دو ایزومر بوتان از یکدیگر، از کلمه‌های نرمال و ایزو، و برای تشخیص سه ایزومر پنتان از کلمه‌های نرمال، ایزو و نتو استفاده کردیم. بدیهی است که در هومولوگ‌های سنگین تر به شدت بر تعداد ایزومرها افزوده می‌شود. این جاست که دانشمندان باید در اندیشه‌ی نامگذاری علمی، جامع و آسان باشند.

۲-۳-۲- دستور ایوپاک برای نامگذاری آلکان‌ها— در حدود یک صد سال پیش، کمیته‌ای بین‌المللی از شیمیدانان جهان برای استاندارد کردن نامگذاری‌ها تشکیل گردید، که بعدها کار خود را در چارچوب اتحادیه معروف به ایوپاک^۱ دنبال کرد. تصمیم‌های این کمیته در مورد نامگذاری همه‌ی ترکیب‌های آلی در اغلب موارد، توسط کُلیه کشورهای جهان رعایت می‌شود. دستور نامگذاری ایوپاک، ضمن انجام برخی تجدیدنظرها تاکنون به کار می‌رود. در عین حال، نام‌های قدیمی و معمولی برخی ترکیب‌های اولیه از هر سری از خانواده‌های ترکیب‌های آلی، در کنار نام‌های جدید کاربرد دارند. چهار هیدروکربن اولیه، دارای نام‌های معمولی متان (CH_4)، اتان (CH_3-CH_3)، پروپان ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) و بوتان ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) هستند. دستور ایوپاک برای نامگذاری آلکان‌ها به قرار زیر است:

دستور شماره ۱— بلندترین زنجیر را در مولکول مشخص و آن را نامگذاری کنید. مطابق این دستور، نام آلکان شامل دو بخش است:

۱- انجمن جهانی شیمی نظری و کاربردی معروف به IUPAC

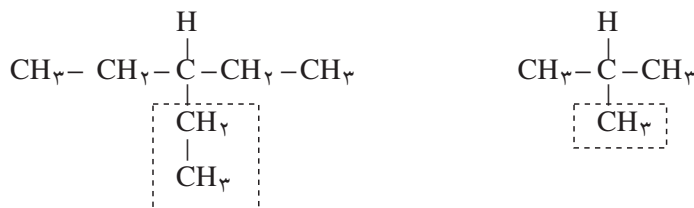
الف - پیشوندی که نشان دهنده‌ی تعداد اتم‌های کربن به زبان یونانی^۱ است.
 ب - پسوند «آن» (ane) که مشتق از خانواده‌ی آلکان‌ها است. به نام و مشخصات ۸ آلکان اولیه ارائه شده در جدول ۱-۲ توجه کنید :

جدول ۱-۲- نام، فرمول و برخی مشخصات فیزیکی ۸ آلکان اولیه

چگالی g/ml	دمای جوش °C	دمای ذوب °C	فرمول ساختاری متراکم	فرمول مولکولی C_nH_{2n+2}	نام آلکان
-	-۱۶۲	-۱۸۲	CH _۴	CH _۴	متان
-	-۸۹	-۱۸۳	CH _۳ -CH _۳	C _۲ H _۶	اتان
۰/۵۰ (مایع)	-۴۲	-۱۸۸	CH _۳ -CH _۲ -CH _۳	C _۳ H _۸	پروپان
۰/۵۹۹	-۰/۵	-۱۳۸	CH _۳ -(CH _۲) _۲ -CH _۳	C _۴ H _{۱۰}	n- بوتان
۰/۶۲۷	۳۶	-۱۳۰	CH _۳ -(CH _۲) _۳ -CH _۳	C _۵ H _{۱۲}	n- پنتان
۰/۶۶	۶۹	-۹۵	CH _۳ -(CH _۲) _۴ -CH _۳	C _۶ H _{۱۴}	n- هگزان
۰/۶	۹۸	-۹۱	CH _۳ -(CH _۲) _۵ -CH _۳	C _۷ H _{۱۶}	n- هپتان
۰/۷۰۳	۱۲۶	-۵۷	CH _۳ -(CH _۲) _۶ -CH _۳	C _۸ H _{۱۸}	n- اکتان

تمرین ۳-۲- فرمول و نام آلکان‌های C_۹ و C_{۱۰} را بنویسید.

یادآوری: معرفی بنیان آلکیل - برای نامگذاری آلکان‌های پیچیده، دانستن نام بنیان‌ها ضرورت دارد. اگر از یک آلکان، یک اتم هیدروژن برداریم، آنچه باقی می‌ماند، بنیان الکیل نامیده می‌شود. برای مثال: بنیان متیل - CH_۳ از متان (CH_۴)، بنیان اتیل - C_۲H_۵ (یا -CH_۲CH_۳) از اتان (C_۲H_۶)، و بنیان پروپیل - C_۳H_۷ از پروپان است. برای نامگذاری بنیان آلکیل، پسوند «آن» (ane) را در آلکان به پسوند «ایل» (yl) تبدیل می‌کنند.
 دستور شماره ۲: همه‌ی گروه‌های آلکیل متصل به بلندترین زنجیر را نامگذاری کنید. هرگاه آلکان، دارای شاخه‌ی فرعی باشد، مانند دو مورد زیر:

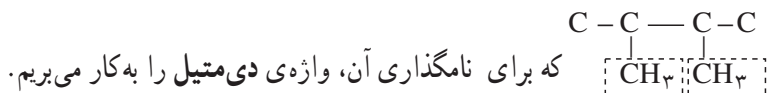


نام ماده‌ی اندکی پیچیده‌تر می‌شود. در این جا ابتدا باید نام شاخه‌ها را مشخص کنیم. در دو مثال بالا، یک اتم هیدروژن از

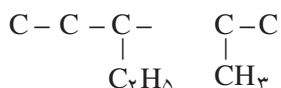
۱- اعداد یونانی از یک تا ده عبارت‌اند از: ۱- mono، ۲- di، ۳- tri، ۴- tetra، ۵- penta، ۶- hexa، ۷- hepta، ۸- octa، ۹- nona، ۱۰- deca

مولکول الف برداشته شده، و به جای آن، یک بنیان متیل (CH_3) جایگزین شده است. در مولکول ب، یک بنیان اتیل (CH_2CH_3) جانشین یک اتم هیدروژن شده است.

توجه - هرگاه دو بنیان آلکیل مشابه، مانند دو بنیان متیل، به صورت دو شاخه فرعی وارد زنجیر اصلی شود، در نامگذاری آن‌ها از پیشوند «دی» استفاده می‌شود. مانند:

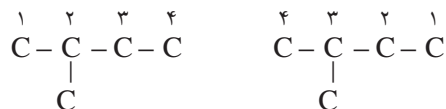


هرگاه دو شاخه‌ی جانشینی که بر روی زنجیر اصلی می‌نشینند، متفاوت باشند، نامگذاری برحسب تقدم حروف الفبای لاتین آن‌ها انجام می‌گیرد. مانند:



در این مورد، نام اتیل (ethyl) بر نام متیل (methyl) مقدم است.

دستور شماره ۳ - اتم‌های کربن بلندترین زنجیر را طوری شماره‌گذاری کنید که اتم کربن شماره ۱ نزدیک‌ترین موقعیت را به شاخه‌ی جانشین شده داشته باشد. به مثال زیر توجه کنید:



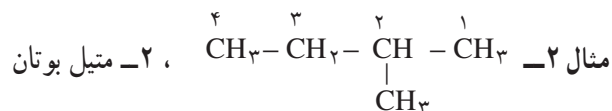
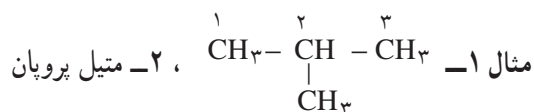
شماره‌گذاری درست

شماره‌گذاری غلط

دستور شماره ۴ - در مرحله پایانی، نام آلکان را به ترتیب زیر بنویسید:

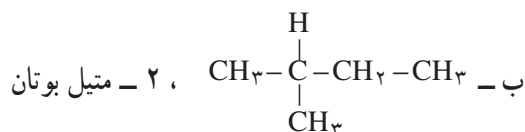
الف - شماره‌ی اتم کربن متصل به گروه آلکیل را بنویسید، و پس از آن یک خط تیره (-) بکشید.
ب - نام بنیان الکیل را بنویسید.

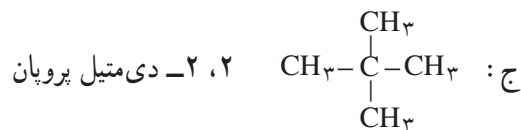
ج - نام زنجیر اصلی هیدروکربن (تنه‌ی اصلی) را بنویسید.



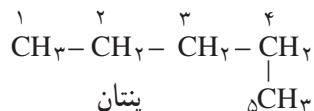
مثال ۳: نامگذاری ایزومرهای پنتان (C_5H_{12}) بر حسب دستور ایوپاک (قبلاً با نامگذاری قدیمی و معمولی آن‌ها آشنا شدید):

الف - $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ، پنتان

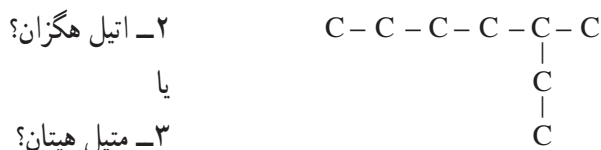




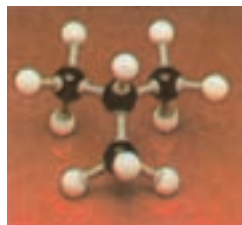
توجه: در مورد مثال ج، می‌توان از ذکر موقعیت دو گروه متیل صرف‌نظر کرد، و این ماده را به صورت دی‌متیل پروپان نامگذاری کرد. چون این دو شاخه متیل ناگزیر، فقط در موقعیت اتم کربن شماره‌ی ۲ قرار می‌گیرند. موقعیت اتم کربن ۱ در پروپان یا هر مولکول دیگری، بنیان آلکیل را به عنوان شاخه نمی‌پذیرد، بلکه این بنیان امتدادی برای شاخه‌ی اصلی به شمار می‌رود. به مثال زیر توجه کنید:



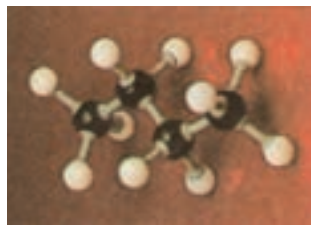
تمرین ۴-۲ کدام نام را برای فرمول زیر انتخاب می‌کنید (بلندترین زنجیر کربنی چند اتم کربن دارد)؟



شکل دوبعدی مولکول‌ها که روی کاغذ ترسیم می‌شود، ممکن است زنجیر را در امتداد مستقیم و شاخه‌ی آن را همراه با زاویه‌ی ۹۰ درجه نشان دهد! ولی واقعیت آن است که شکل واقعی این مولکول‌ها چنین نیست. باید به ساختار سه‌بعدی مولکول‌ها در فضا توجه کرد. شکل ۱-۲ ساختار سه‌بعدی مولکول‌های بوتان و ایزوبوتان را نشان می‌دهد. زنجیر کربنی بوتان که معمولاً روی کاغذ در امتداد مستقیم ترسیم می‌شود، شکل شکسته «زیگزاگ» دارد (شکل الف)، که زاویه‌ی پیوندی در طول زنجیر آن، چه میان اتم‌های کربن $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ، و چه میان اتم‌های کربن و هیدروژن $(\text{H}-\text{C}-\text{H})$ یا $(\text{C}-\text{C}-\text{H})$ ، همگی در حدود ۱۰۹/۵° است. در مبحث بعدی و هنگام بررسی شکل فضایی مولکول متان، علت پیدایش چنین زاویه‌ای را بررسی خواهیم کرد.



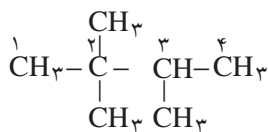
ب- ایزوبوتان



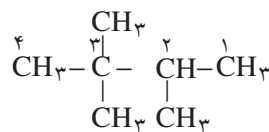
الف- بوتان

شکل ۱-۲- ساختار سه‌بعدی مولکول‌های بوتان و ایزوبوتان

تمرین ۵-۲ کدام نام درست است؟



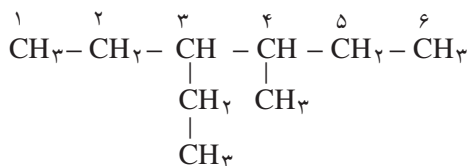
ب: ۲، ۲، ۳-تری متیل بوتان



الف: ۲، ۳، ۳-تری متیل بوتان

در مواردی که شاخه‌های آلکیل موقعیت معادل دارند، اغلب به مجموع عددهایی که به شاخه‌ها تعلق دارد توجه می‌شود. مجموع عددها در نام الف، برابر ۸ و در نام ب، برابر ۷ است. در این گونه شرایط اغلب، نامی که کمترین مجموع عددهای مربوط به موقعیت شاخه‌ها را در بردارد، درست است.

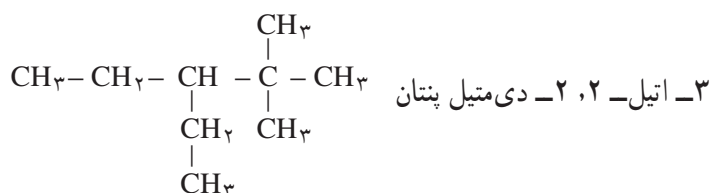
نکته‌ی دیگری که در این نامگذاری جلب توجه می‌کند، آن است که هرگاه روی یک اتم کربن دو شاخه فرعی یکسان (مثلاً دو گروه متیل) قرار بگیرد، عددی که شماره اتم کربن را مشخص می‌کند، دوباره تکرار می‌شود و میان هر یک از این دو عدد، ویرگول (،) قرار می‌گیرد. بین آخرین عدد و کلمه‌ی بعدی نیز، خط فاصله (–) می‌گذارند. مثال ۴– شماره‌گذاری و نامگذاری فرمول زیر را بررسی کنید.



نام: ۳– اتیل – ۴– متیل هگزان

نکته مهمی که در اینجا جلب توجه می‌کند، آن است که هرگاه بر روی زنجیر اصلی، دو گروه جانشینی متفاوت از نظر فاصله با انتهای زنجیر، مواضع معادلی اشغال کنند، شماره‌گذاری زنجیر اصلی از جهتی انجام می‌گیرد که به گروه مقدم (به ترتیب حروف الفبای لاتین) عدد کوچک‌تری تعلق بگیرد.

مثال ۵– به فرمول پیچیده‌ی زیر و نام آن توجه کنید:



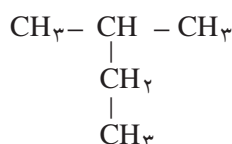
در نامگذاری این ماده، چند نکته جلب توجه می‌کند:

الف – اصول شماره‌گذاری رعایت شده است، زیرا اتم کربن شماره‌ی ۱، نزدیک‌ترین موقعیت را به شاخه‌ی متیل دارد.

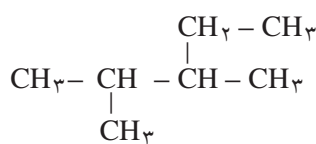
ب – اصول نامگذاری رعایت شده است. زیرا نام شاخه‌ی اتیل، مقدم بر شاخه‌ی متیل ذکر شده است.

ج – بین عددهای نماینده‌ی شماره اتم کربن در مورد شاخه‌های تکراری (متیل) ویرگول (،) و بعد از این عددها خط فاصله (–) قرار گرفته است.

تمرین ۶– ۲– هیدروکربن‌های زیر را نامگذاری کنید.



ب



الف

۴-۲- مروری بر فرمول و نام گروه‌های آلکیل

قبلاً با مفهوم گروه الکیل، مانند متیل - CH_3 ، اتیل - C_2H_5 و پروپیل - C_3H_7 آشنا شده‌اید. این گروه‌ها را که در اصل حاصل جدا کردن یک اتم هیدروژن از آلکان مربوط است، به صورت R نشان می‌دهند و آن را بنیان آلکیل و یا بنیان R می‌گویند. از آنجا که فرمول عمومی آلکان‌ها $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ است، فرمول عمومی بنیان آلکیل و یا R برابر $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ است. بدیهی است که گروه آلکیل به تنهایی وجود ندارد. هرگاه گروه R با کلر ترکیب شود، ترکیب‌هایی همچون متیل کلرید CH_3Cl ، اتیل کلرید $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (و یا $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) و پروپیل کلرید $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ پدید می‌آیند، که می‌توان فرمول کلی $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ را تحت نام کلی کلرید آلکیل کلرید برای آن‌ها نوشت.

در مورد گروه C_3H_7 ، گرچه پروپان C_3H_8 فقط دارای یک ساختار مولکولی است (ایزومر ندارد)، ولی گروه پروپیل که از آن گرفته شده است، برحسب موقعیت اتم هیدروژن جدا شده، دارای دو نوع ایزومر با مشخصات مندرج در جدول ۲-۲ است.

جدول ۲-۲- مشخصات دو ایزومر گروه پروپیل

فرمول ساختاری	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$
نام معمولی	گروه پروپیل نرمال	گروه ایزوپروپیل
فرمول معمولی	$n - \text{C}_3\text{H}_7 -$	$\text{iso} - \text{C}_3\text{H}_7 -$
نام ایوپاک	۱- پروپیل	۲- پروپیل
فرمول متراکم	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 -$	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{یا} \quad (\text{CH}_3)_2\text{CH} -$

خودآزمایی: از هیدروکربنی با فرمول مولکولی C_4H_{10} چند گروه آلکیل مشتق می‌شود؟

۵-۲- انواع اتم کربن

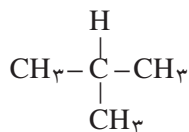
در برخی موارد، با ۴ واژه کربن نوع اول، کربن نوع دوم، کربن نوع سوم و کربن نوع چهارم روبرو می‌شویم که در این جا به تعریف آن‌ها می‌پردازیم:

کربن نوع اول: هرگاه اتم کربن در یک مولکول، فقط با یک اتم کربن دیگر پیوند داشته باشد، آن را کربن نوع اول می‌نامند. برای مثال، در مولکول اتان $\text{C}-\text{C}$ ، دو اتم کربن نوع اول وجود دارد؛ زیرا هر کربن به یک اتم کربن دیگر متصل است. (ضمناً اتم کربن در متان نیز استثنائاً نوع اول به شمار می‌رود).

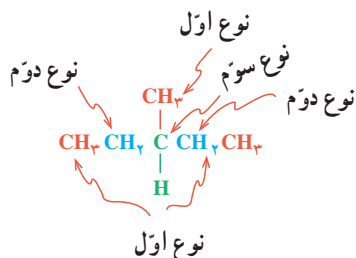
کربن نوع دوم: هرگاه اتم کربن در یک مولکول، با دو اتم کربن دیگر پیوند داشته باشد، آن را اتم کربن نوع دوم می‌نامند. برای مثال، در مولکول پروپان $(-\text{C}-\text{C}-\text{C}-)$ ، اتم‌های کربن ۱ و ۳ از نوع اول و اتم کربن شماره ۲ از نوع دوم است.

کربن نوع سوم: هرگاه اتم کربن در یک مولکول، با سه اتم کربن دیگر پیوند داشته باشد، آن را کربن نوع سوم می‌نامند. برای

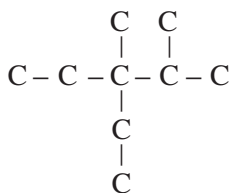
مثال، در مولکول متیل پروپان (و به عبارتی ۲-متیل پروپان)،



۳ اتم کربن نوع اول و یک اتم کربن نوع سوم وجود دارد.
فعالیت: نام و نوع اتم‌های کربن را در مولکول زیر مشخص کنید.



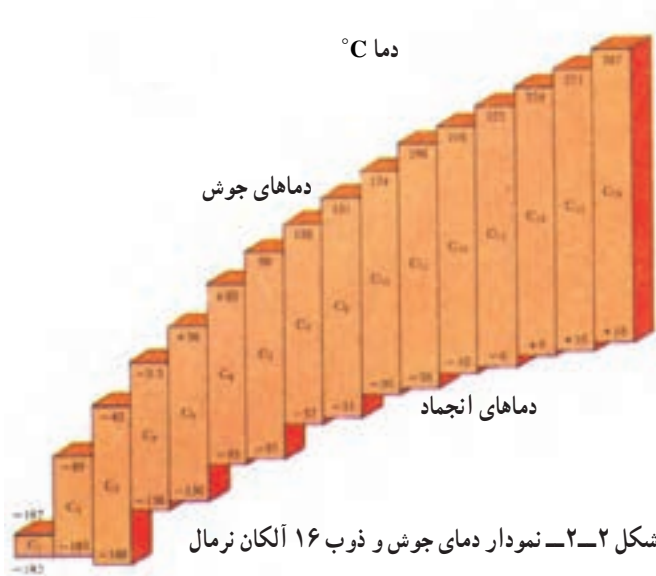
کربن نوع چهارم: هرگاه اتم کربن در یک مولکول، با چهار اتم کربن دیگر پیوند داشته باشد، آن را کربن نوع چهارم می‌نامند.
برای مثال، در مولکول ۲،۲-دی‌متیل پروپان، چهار اتم کربن نوع اول، و یک اتم نوع چهارم وجود دارد.
فعالیت - نوع اتم‌های کربن را در مولکول ۳-اتیل ۲،۳-دی‌متیل پنتان مشخص کنید.



۲-۶- خواص فیزیکی آلکان‌ها (هیدروکربن‌های سیرشده)

۱-۶-۲- دمای جوش و ذوب آلکان‌ها: آلکان‌ها،

تغییر تدریجی نسبتاً منظمی در خواص فیزیکی از خود نشان می‌دهند. در دمای اتاق، هومولوگ‌های سبک‌تر به صورت گاز یا مایع بی‌رنگ هستند، در صورتی که هومولوگ‌های سنگین‌تر جامداند. قبلاً دماهای جوش و ذوب ۸ آلکان نرمال اولیه (بدون شاخه) در جدول ۱-۲ ارائه شد. شکل نمودار ۲-۲ نیز این دماها را به صورت مجسم‌تری برای ۱۶ آلکان نرمال اولیه نشان می‌دهد.



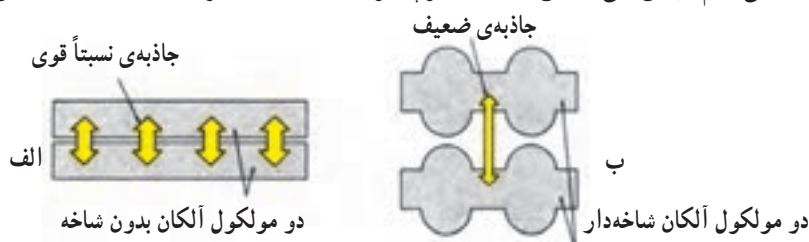
شکل ۲-۲- نمودار دمای جوش و ذوب ۱۶ آلکان نرمال

نمودار را بررسی کنید و به پرسش‌های زیر پاسخ دهید :

- ۱- گاز بوتان که بخش اصلی گاز مایع را تشکیل می‌دهد، در فشار یک جو، در چه دمایی ممکن است مایع شود؟ چنانچه آن را در کیسول گاز تحت فشار وارد کنند، آیا زودتر یا دیرتر مایع می‌شود؟ چرا؟
- ۲- بخش اعظم گاز طبیعی که در شبکه‌ی لوله‌کشی بسیاری شهرها و روستاهای ایران جریان دارد، متان و مقداری نیز اتان است. چرا این گاز را نیز، مانند بوتان در استوانه تحت فشار به صورت گاز مایع پخش نمی‌کنند؟
- ۳- هرگاه بدانید که بنزین، شامل مولکول‌های C_8 تا C_{10} است، حدود تقریبی دمای جوش بنزین چقدر است؟ (منظور از چه دمایی تا چه دمایی؟)
- ۴- هرگاه بدانید که نفت سفید مخلوطی از مولکول‌های C_9 تا C_{16} است، اولاً حدود تقریبی دمای جوش آن چقدر است؟ ثانیاً چرا روشن کردن نفت سفید با یک چوب کبریت، دیرتر از بنزین صورت می‌گیرد؟
- ۵- نظام کلی مشاهده شده در مورد رابطه‌ی دماهای جوش با اندازه‌ی مولکول‌های آلکان‌ها و وزن آن‌ها چیست؟
- ۶- میانگین افزایش دمای جوش، به ازای افزایش یک اتم کربن در مولکول آلکان‌های C_8 تا C_{12} چقدر است؟
- ۷- با توجه به نمودار صفحه قبل، آیا می‌توان پیش‌بینی کرد که نفت سفید در یک روز زمستانی بسیار سرد ایران، منجمد شود یا نه؟ هگزان چگونه؟

۲-۶-۲- نیروهای جاذبه‌ی و اندروالسی میان مولکول‌های آلکان‌ها: مولکول‌های آلکان‌ها، معمولاً غیر قطبی هستند، بنابراین در حالت مایع و جامد، نیروهای جاذبه ضعیف و اندروالسی از نوع لاندن میان مولکول‌های آن‌ها برقرار است. در شیمی عمومی، آموخته‌اید که هرچه برحجم و وزن مولکول‌ها افزوده شود، سطح تماس میان آن‌ها بیشتر شده، بر میزان نیروهای جاذبه و اندروالسی افزوده می‌شود. نتیجه آن که این مولکول‌ها نیاز به کسب انرژی گرمایی بیشتری دارند تا از حالت مایع به حالت گازی تبدیل شوند، و یا از حالت جامد به حالت مایع بروند. یک مورد کاربرد برای این نظام، آن است که هرچه مولکول آلکان مایع کوچک‌تر و سبک‌تر باشد (مانند بنزین)، فشار بخار و فراریت آن بیشتر است. (بنزین خیلی زودتر از نفت سفید تبخیر می‌شود). به همین دلیل، برخطرات نگهداری آلکان‌های سبک در منزل و کارگاه افزوده می‌شود. تبخیر سریع بنزین در فضای بسته، مخلوط قابل انفجاری با هوا پدید می‌آورد که فقط در انتظار یک جرقه کوچک است!

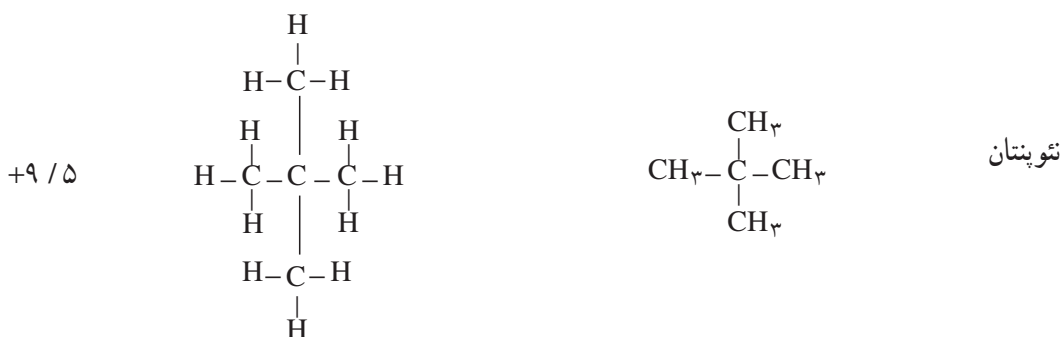
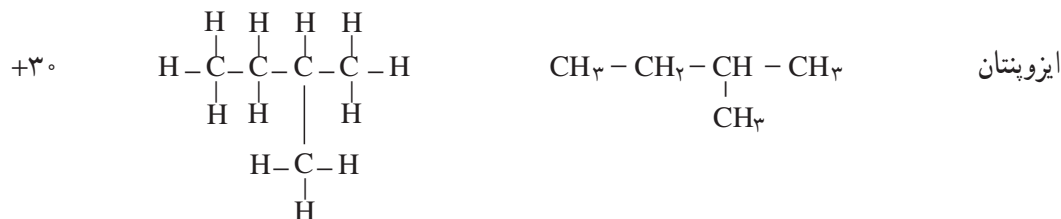
۲-۶-۳- مقایسه‌ی دمای جوش یک آلکان نرمال با دمای جوش ایزومر شاخه‌دار آن: نکته مهمی را که باید در مورد دماهای جوش هیدروکربن‌ها یادآور شویم، آن است که هرچه بر تعداد شاخه‌های فرعی مولکول آلکان افزوده شود، به احتمال زیاد، دمای جوش آن پایین می‌آید. شکل ۲-۳-الف، الگویی برای نمایش دو مولکول آلکان نرمال (مثلاً n -بوتان) را نشان می‌دهد. به علت نبود شاخه، امکان تماس اتم‌ها در دو زنجیر مجاور بیشتر است. بنابراین، بر نیروهای جاذبه و اندروالسی افزوده می‌شود و دمای جوش آلکان اندکی بالا می‌رود. شکل ۲-۳-ب، الگویی برای نمایش دو مولکول آلکان شاخه‌دار است. در این جا فاصله‌ی میان مولکول‌های مجاور بیشتر است و از نیروهای جاذبه و اندروالسی و دمای جوش کاسته می‌شود. برای اطمینان یافتن از صحت این نظام، آن را در مورد ایزومرهای پنتان امتحان می‌کنیم. پیش‌بینی ما این است که هرچه بر تعداد شاخه‌ها افزوده شود، دمای جوش پایین می‌آید.



شکل ۲-۳-بتم‌ها در زنجیرهای بدون شاخه‌ی مجاور، خیلی به یکدیگر نزدیک هستند و در

زنجیرهای شاخه‌دار، اندکی دورتر قرار می‌گیرند.

نام فرمول فرمول متراکم فرمول ساختاری دمای جوش (°C)



دماهای جوش که به طریق تجربی به دست آمده، صحت پیش بینی ما را تأیید می‌کند.

تمرین ۷-۲- نام ایوپاک هر یک از این ایزومرها چیست؟

یادآوری درباره‌ی تعداد ایزومرها در آلکان‌ها - قبلاً دیده شد که پروپان، ایزومر ندارد. بوتان، ۲ ایزومر و پنتان، ۳ ایزومر ساختاری دارد. هرچه بر تعداد اتم‌های کربن در مولکول، افزوده شود، بیشتر بر تعداد ایزومرها افزوده می‌شود. برای مثال C_6H_{14} ، ۵ ایزومر، C_8H_{18} ، ۱۸ ایزومر، $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ، ۷۵ ایزومر و $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ، ۳۶۶۳۱۹ ایزومر! دارند.

۴-۶-۲- حل شدن آلکان‌ها در حلال‌ها: به طور کلی، قاعده‌ی «قطبی در قطبی و غیرقطبی در غیر قطبی حل می‌شود»

کم و بیش، صدق می‌کند. مولکول‌های آلکان‌ها، غیرقطبی هستند. بنابراین در آب که یک مایع قطبی است، حل نمی‌شوند. (نفت در آب حل نمی‌شود)؛ ولی این مولکول‌ها در حلال‌های غیرقطبی، کم و بیش حل می‌شوند (بنزین در نفت حل می‌شود، قیر نیز در نفت حل می‌شود).

تمرین ۸-۲- به جدول ۱-۲ رجوع کنید. چه نوع نظام قابل قبول از نظر روند تغییر چگالی در آلکان‌ها به چشم می‌خورد؟

تمرین ۹-۲- چرا تفکیک نفت از آب، به وسیله‌ی قیف جداکننده به آسانی انجام می‌گیرد؟ دو دلیل ارائه دهید.

۷-۲- خواص شیمیایی آلکان‌ها

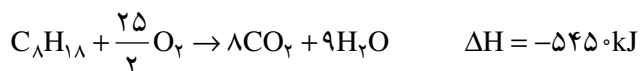
آلکان‌ها با اغلب واکنش‌گرها واکنش ندارند. به دلیل عدم تمایل آلکان‌ها برای شرکت در اغلب واکنش‌های شیمیایی در شرایط عادی، آن‌ها را هیدروکربن‌های پارافینی و به طور کلی، پارافین^۱ می‌نامند. یک آلکان با سولفوریک اسید غلیظ، نیتریک اسید،

۱- PARAFFIN از دو واژه‌ی لاتین PARUM به معنی کم و AFFINIS به معنی فعالیت است.

سدیم هیدروکسید و پتاسیم پرمنگنات واکنش ندارد. با وجود این، آلکان‌ها مواد کاملاً بی‌اثری نیستند و از دو ویژگی مهم قابلیت سوختن و ترکیب با هالوژن‌ها برخوردارند.

۱-۷-۲- سوختن آلکان‌ها در هوا یا اکسیژن: آلکان‌ها به آسانی و به کمک شعله در هوا می‌سوزند. واکنش به شدت

گرماده است. به همین دلیل، آلکان‌ها مهم‌تر منبع سوخت و تولید انرژی هستند. واکنش سوختن اکتان نرمال که بخش عمده‌ی بنزین را تشکیل می‌دهد، به قرار زیر است:



سوختن هومولوگ‌های سبکتر مانند گاز مایع و یا سنگین‌تر مانند نفت سفید نیز، به همین شیوه است.

گرمای مولی و گرمای سوختن یک گرم از سوخت‌ها: از آنجا که گرمای سوختن اکتان، 545° کیلوژول بر مول است،

می‌توان گرمای سوختن یک گرم آن را حساب کرد.

$$C_8H_{18} = 8 \times 12 + 18 = 114 \text{ گرم}$$

$$\text{گرم } 114 \quad \quad \quad 545^\circ \text{ کیلوژول}$$

$$\text{گرم } 1 \quad \quad \quad x = 47/8 \text{ کیلوژول}$$

تمرین ۱-۲- هرگاه چگالی نوعی بنزین با این فرض که همه‌ی آن از اکتان تشکیل شده باشد، برابر 0.7° گرم بر سانتی‌متر

مکعب باشد، گرمای سوختن یک لیتر بنزین را حساب کنید.

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow 0.7 = \frac{1}{V}$$

$$V = \frac{1}{0.7} = 1/43 \quad \quad \quad \text{سانتی‌متر مکعب حجم یک گرم بنزین}$$

$$1/43 \text{ ml} \rightarrow 47/8 \quad \quad \quad \text{کیلوژول گرما}$$

$$1000 \text{ ml} \rightarrow x = 33426 \text{ kj} \quad \quad \quad \text{گرمای سوختن یک لیتر بنزین}$$

جدول ۲-۳، گرمای سوختن یک مول، هم‌چنین گرمای سوختن یک گرم از ۸ نوع آلکان را نشان می‌دهد.

۱- از آنجا که بنزین معمولی فقط اکتان نیست و شامل مولکول‌های دیگری نیز هست، ارزش گرمایی یک لیتر بنزین عملاً به حدود 348° کیلوژول می‌رسد.

جدول ۳-۲- گرمای سوختن مولی و گرمای سوختن یک گرم از چند آلکان

گرمای سوختن مولی (kJ/mol)	گرمای سوختن یک گرم (kJ/g)	فرمول مولکولی	هیدروکربن
۸۱۰	۵۰/۶	CH _۴	متان
۱۵۶۰	۵۲	C _۲ H _۶	اتان
۲۲۰۰	۵۰	C _۳ H _۸	پروپان
۲۸۵۹	۴۹/۳	C _۴ H _{۱۰}	بوتان
۳۵۱۰	۴۸/۸	C _۵ H _{۱۲}	پنتان
۴۱۴۱	۴۸/۲	C _۶ H _{۱۴}	هگزان
۴۸۱۷	۴۸/۲	C _۷ H _{۱۶}	هپتان
۵۴۵۰	۴۷/۸	C _۸ H _{۱۸}	اکتان

تمرین ۱۱-۲- چه نوع نظام تقریبی در مقدار گرمای سوختن یک گرم از انواع سوخت‌های ارائه شده در جدول، دیده می‌شود؟ (به جدول بالا نگاه کنید).

تمرین ۱۲-۲- به طور تقریباً با افزایش هر -CH_۲- از یک هومولوگ به هومولوگ بعدی، تا چه اندازه به گرمای مولی هیدروکربن افزوده می‌شود؟ (به جدول بالا نگاه کنید)

تمرین ۱۳-۲- به نظر شما، کدام هیدروکربن، بهترین سوخت است؟ شرایط را توضیح دهید.

چند تمرین حل شده

تمرین ۱۴-۲- چگالی به حالت بخار یک هیدروکربن سیرشده نسبت به هوا برابر ۲ است. وزن مولکولی و فرمول مولکولی هیدروکربن را معین کنید.

حل - به یاد دارید که چگالی بخار یک ماده نسبت به هوا، از رابطه‌ی $d = \frac{M}{۲۹}$ به دست می‌آید. پس می‌توان نوشت:

$M = ۲۹d$ ، از آنجا $M = ۵۸ \times ۲ = ۵۸$. بنابراین، وزن مولکولی هیدروکربن، برابر ۵۸ گرم است. از طرفی فرمول عمومی هیدروکربن‌های سیرشده به صورت $C_nH_{۲n+۲}$ نوشته می‌شود. یعنی هر مولکول گرم آن‌ها شامل n اتم کربن و به عبارتی $۱۲n$ گرم کربن است. هم‌چنین این هیدروکربن، شامل « $(۲n+۲)$ » اتم هیدروژن، و به عبارتی $۲n+۲$ گرم از این عنصر می‌باشد. پس، وزن مولکولی آن برابر $۱۲n+۲n+۲$ است. یعنی $۱۴n+۲$ گرم می‌شود، و می‌توان نوشت:

$$۱۴n+۲ = ۵۸ \rightarrow ۱۴n = ۵۶ \rightarrow n = \frac{۵۶}{۱۴} = ۴$$

در نتیجه، فرمول مولکولی هیدروکربن سیرشده‌ی مورد نظر به صورت $C_۴H_{۱۰}$ ، که نماینده‌ی بوتان است.

تمرین ۱۵-۲- آزمایش نشان داده است که یک لیتر از بخار یک هیدروکربن سیرشده در شرایط استاندارد، ۱/۹۷ گرم وزن دارد. وزن مولکولی و فرمول مولکولی آن را معین کنید.

حل - وزن یک مولکول گرم از این هیدروکربن، یعنی وزن ۲۲/۴ لیتر آن در شرایط دما و فشار استاندارد، برابر

$M = 22/4 \times 1/97 \cong 44$ می شود. پس می توان نوشت :

$$C_nH_{2n+2} = 14 + 2 = 44$$

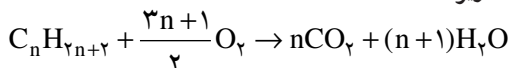
$$14n = 42, \quad n = 3$$

بنابراین، فرمول مولکولی هیدروکربن مزبور C_3H_8 است. (گاز پروپان)

تمرین ۱۶-۲ از سوختن کامل $1/12$ لیتر بخار یک هیدروکربن سیرشده در شرایط دما و فشار استاندارد، 11 گرم CO_2

تولید می شود. فرمول مولکولی هیدروکربن را معین کنید.

حل — فرمول عمومی سوختن هیدروکربن های سیرشده به صورت زیر است :



به طوری که ملاحظه می شود، از سوختن کامل هر مول هیدروکربن ($22/4$ لیتر در شرایط استاندارد)، n مول کربن دی اکسید

($n \times 44$ گرم) به دست می آید، پس می توان نوشت :

C_nH_{2n+2} لیتر $22/4$	CO_2 «گرم $n \times 44$ »
لیتر $1/12$	گرم 11

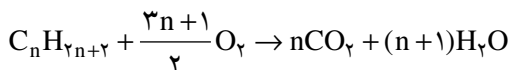
با حل این تناسب، خواهیم داشت :

$$1/12 \times 44n = 22/4 \times 11 \rightarrow n = \frac{22/4 \times 11}{1/12 \times 44} = 5$$

یعنی هیدروکربن مورد نظر، پنتان C_5H_{12} است.

تمرین ۱۷-۲ یک هیدروکربن سیرشده به حالت گاز، 8 برابر حجم خود اکسیژن برای سوختن کامل لازم دارد. فرمول

مولکولی این هیدروکربن را معین کنید.



$\frac{\text{حجم هیدروکربن (لیتر)}}{22/4}$	$\frac{\text{حجم } O_2 \text{ (لیتر)}}{22/4 \times \frac{3n+1}{2}}$
1	8

پس می توان نوشت،

$$\frac{3n+1}{2} \times 22/4 = 8 \times 22/4$$

و از آنجا، $3n+1=16$ و یا $n=5$

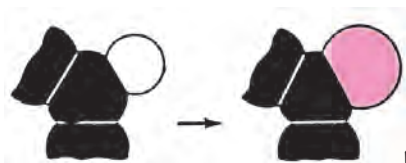
هیدروکربن مورد آزمایش، پنتان است.

۲-۷-۳ واکنش های جانشینی در آلکان ها : در یک واکنش جانشینی، یک اتم (یا مجموعه ای از اتم ها) از مولکول

اولیه جدا شده، و اتمی دیگر (یا مجموعه ای از اتم ها) جانشین آن می شود. اتم جایگزین شده در آلکان ها، هیدروژن است. شکل

۲-۴، خروج یک اتم هیدروژن (سفید) و جانشین شدن آن به وسیله یک اتم کلر

(سرخ) را به نمایش می گذارد.



شکل ۲-۴ — نمایشی برای یک واکنش جانشینی در آلکان ها

شرح تفصیلی این واکنش و چگونگی آن را در مبحث بعدی «کلردار کردن متان» خواهید دید.

۸-۲- گاز متان

متان، ساده‌ترین ترکیب آلی و نخستین عضو خانواده‌ی آلکان‌هاست. با مطالعه‌ی خواص متان، به اغلب خواص دیگر هومولوگ‌های آلکان‌ها پی می‌بریم.

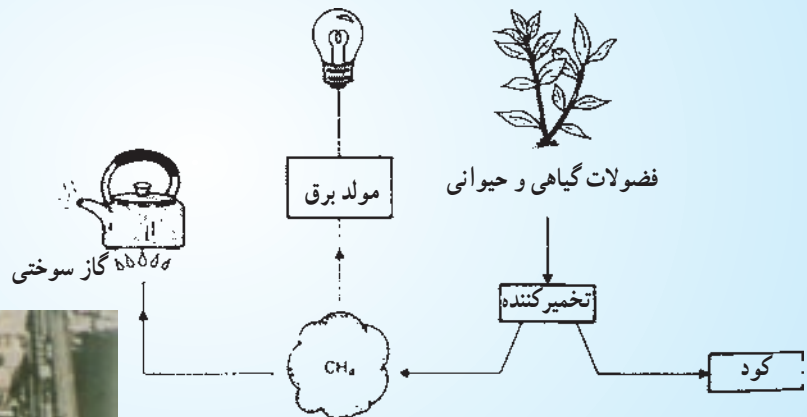
۸-۲-۱- وجود در طبیعت و تولید آن: متان در حدود ۸۵ درصد گاز طبیعی را تشکیل می‌دهد (در حدود ۱۰ درصد

نیز گاز اتان و بقیه پروپان، بوتان و اندکی نیتروژن است). نسبت متان و گازهای حاصل از تقطیر زغال سنگ در صنعت کک‌سازی، ممکن است از ۵۰ درصد تجاوز کند. چون متان، محصول نهایی تجزیه و تخمیر گیاهان در غیاب هواست، از این رو در معادن زغال سنگ و در سطح مرداب‌ها مشاهده می‌شود. به همین علت، گاهی آن را گاز مرداب^۱ می‌نامند. بخش اعظم زیست گاز^۲ که حاصل تخمیر فضولات گیاهی، جانوری و مواد قابل تخمیر فاضلاب‌هاست، از متان تشکیل شده است.

مطالعه‌ی آزاد



هم‌اکنون، صنعت تولید زیست گاز به عنوان یک منبع تولید انرژی، و در عین حال، پاک‌کننده‌ی رو به گسترش محیط زیست است. شکل ۲-۵ شمای ساده‌ی تهیه زیست گاز را نشان می‌دهد. مهم‌تر بخش تأسیسات تهیه آن دستگاه تخمیر است که مواد تخمیر شدنی را دور از هوا تحت تأثیر باکتری‌های ویژه قرار می‌دهند. ماده جامد باقیمانده را به عنوان کود سرشار از نیتروژن مورد استفاده قرار می‌دهند، شکل ۲-۶- نیز منظره‌ی هوایی، از یک تأسیسات بزرگ تولید زیست گاز از فاضلاب شهری است.



شکل ۲-۵- شمای ساده‌ای برای تولید مصرف زیست گاز



شکل ۲-۶- تأسیسات بزرگ تولید زیست گاز از فاضلاب شهری

۲-۸-۲- برخی خواص فیزیکی گاز متان: متان، گازی بی رنگ، بی بو و از هوا سبکتر است. سنگینی آن نسبت

به هوا، $d = \frac{M}{29} = \frac{16}{29}$ است. مولکول متان غیرقطبی است و نیروهای جاذبه موجود میان مولکول‌های آن، در حالت مایع و جامد، از

نوع نیروهای واندروالسی لاندن است. به علت کوچکی زیاد مولکول متان، این نیروها ناچیز بوده، از این رو دمای جوش و ذوب آن بسیار پایین است و با اندکی انرژی گرمایی، می‌توان متان جامد را ذوب یا تبخیر کرد. بدیهی است که مایع کردن چنین گازی دشوار است. و به همین دلیل، تأسیسات مایع کردن متان و گاز طبیعی برای حمل و نقل صادراتی از طریق کشتی، بسیار پرهزینه است. متان، در آب حل نمی‌شود. چرا؟

شکل مولکول متان (شکل سه‌بُعدی در فضا): همان طور که دانستید، متان از پیوند یافتن یک اتم کربن با چهار اتم هیدروژن از طریق ۴ جفت الکترون مشترک پدید می‌آید. در مطالعات قبلی خود در شیمی عمومی نیز، آموخته‌اید که جفت الکترون‌های مشترک موجود در لایه‌ی ظرفیت اتم مرکزی یک مولکول، نقش مهمی در تعیین شکل آن مولکول دارند. برای رسیدن به یک الگوی نشاندهنده‌ی ساختار فضایی مولکول متان، به جاست که مفهوم نامبرده را بتدریج و مطابق شکل ۲-۷ بررسی کنیم. این شکل، نتایج سه آزمایش را با بادکنک‌های کوچک و نازک نشان می‌دهد. درصدد باشید که آن‌ها را در منزل انجام دهید.



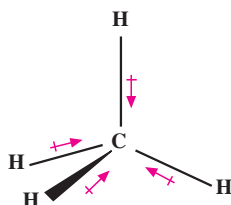
شکل ۲-۷

در این آزمایش‌ها، دو، سه و چهار بادکنک کوچک را از سر آن‌ها به کمک یک رشته‌ی نخ کوتاه گره بزنید و روی قالی یا موکت بکشید تا بارالکتریکی به خود بگیرند. آنگاه آن‌ها را رها کنید. می‌بینید که دو بادکنک در امتداد یک خط مستقیم قرار می‌گیرند و زاویه میان دو محور طولی آن‌ها 180° است. سه بادکنک نیز، روی یک سطح قرار می‌گیرند که زاویه میان محورهای آن‌ها 120° است. چهار بادکنک نیز در فضا به شکل یک هرم یا چهاروجهی منتظم درآمد که زاویه در این مورد $109^\circ, 28'$ است. علت این سمت‌گیری‌ها در فضا، آن است، که بارهای الکتریکی همنام تا آنجا که ممکن است درصدد هستند که از یکدیگر دور باشند. با تحقق این وضعیت، پایداری به حداکثر ممکن می‌رسد.

زاویه‌های نامبرده میان محور بادکنک‌ها، چنین شرایطی را از لحاظ پایداری فراهم می‌کنند.

در مولکول CH_4 نیز هرگاه چهار جفت الکترون لایه‌ی ظرفیت (چهار بارالکتریکی همنام) در راستای زاویه‌های $109^\circ, 28'$ قرار بگیرند، حداکثر فاصله‌ی ممکن را از هم خواهند داشت، و مولکول به حداکثر پایداری خود می‌رسد. بنابراین، مولکول متان، مطابق شکل ۲-۸، به صورت یک چهاروجهی منتظم است، که اتم کربن در مرکز، و چهار اتم هیدروژن در چهار گوشه‌ی آن قرار دارند. غیرقطبی بودن مولکول متان، بهترین دلیل بر ساختار منتظم و متقارن آن است. می‌دانیم که هر یک از پیوندهای چهارگانه‌ی C-H در این مولکول، قطبی است، زیرا الکترونگاتیوی کربن $2/5$ و هیدروژن $2/1$ است. بنابراین، جفت‌الکترون مشترک در این پیوند، مطابق شکل ۲-۹، اندکی به سوی اتم کربن کشیده می‌شود. به عبارت دیگر، سر کربنی پیوند اندکی منفی و سر هیدروژنی آن

اندکی مثبت است. شکل چهاروجهی منتظم این مولکول، موجب می شود که مرکز بارهای مثبت، روی مرکز بارهای منفی منطبق شود و مولکول رویهم رفته غیرقطبی باشد.



شکل ۸-۲- مولکول متان، پیوندها قطبی و مولکول غیرقطبی است.

مطالعه‌ی آزاد



مروری بر مدل‌های گوناگون برای نمایش شکل فضایی متان قبلاً با چگونگی نمایش فرمول الکترون نقطه‌ای و فرمول ساختاری مولکول متان آشنا شدید. این دو الگو، تا حدودی برای ترسیم ساختار مولکول متان روی کاغذ مناسب هستند.

الگوی گلوله و میله (یا گلوله و فنر): در این مدل، مطابق شکل ۹-۲- الف، اتم‌های کربن و هیدروژن را به صورت گلوله با اندازه و رنگ‌های مختلف نشان می‌دهند و پیوندهای موجود میان آن‌ها را نیز به صورت فنر یا میله ارائه می‌دهند. در این جا زوایای پیوندی با مقدار واقعی مطابقت دارند. از این الگو، بیشتر برای نشان دادن آرایش فضایی اتم‌ها در مولکول استفاده می‌شود.



ب



الف

شکل ۹-۲- الگوی گلوله و فنر (الف) و مدل بهم فشرده (ب) برای نمایش مولکول متان

الگوی به هم فشرده: در این مدل (شکل ۹-۲- ب)، که ممکن است از جنس پلاستیک ساخته شود:

الف - شعاع اتم‌ها را متناسب با شعاع واقعی آن‌ها انتخاب می‌کنند.

ب - زوایای پیوندی را با مقدار واقعی در مولکول مطابقت می‌دهند.

ج - طول نسبی پیوند را نیز رعایت می‌کنند.

با آشنا شدن با شکل فضایی مولکول متان و زوایای پیوندی آن، می‌توان کم و بیش به شکل فضایی هومولوگ‌های سنگین‌تر آن پی برد. شکل ۱۰-۲- ب، الگوهای گلوله و فنر و فضا پرکن را برای مولکول‌های متان، اتان و پروپان به معرض نمایش می‌گذارد.



متان



اتان

(الف)



پروپان



متان



اتان

(ب)



پروپان

شکل ۱۰-۲- الگوهای گلوله و فنر (الف) و به هم فشرده (ب) برای مولکول‌های متان، اتان و پروپان

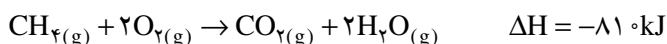
همان طور که قبلاً گفته شد همه‌ی زوایای پیوندی $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ ، $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ ، $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ کم و بیش در حدود 109.5°

است.

۳-۸-۲- خواص شیمیایی متان: با توجه به خواص شیمیایی آلکان‌ها، می‌توان پیش‌بینی کرد و مهم‌تر خواص شیمیایی

گاز متان، سوختن و واکنش جانشینی با کلر است.

الف - سوختن متان: مخلوط یک حجم متان و دو حجم اکسیژن، به کمک شعله یا جرقه منفجر می‌شود. به همین دلیل، گاهی در برخی معادن زغال سنگ، به علت بی‌احتیاطی و عدم رعایت نکات ایمنی، انفجارهایی صورت می‌گیرد و خسارت‌های جانی و مالی فراوان وارد می‌سازد. از سوختن متان، مقداری گاز کربن دی‌اکسید و بخار آب، و از همه مهم‌تر، مقدار قابل توجهی گرما تولید می‌شود. گرمای مولی سوختن متان، در حدود 81° کیلوژول است. به عبارت دیگر این مقدار گرما از سوختن یک مول از گاز متان به وزن ۱۶ گرم به دست می‌آید.

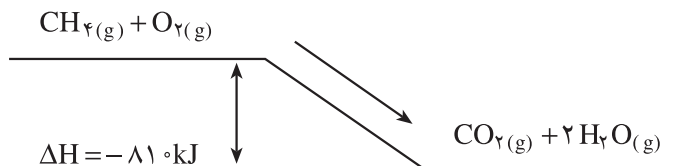


چگونگی محاسبه‌ی مقدار گرمای سوختن متان با استفاده از جدول انرژی‌های پیوندی^۱

سوختن متان، نوعی واکنش میان گاز متان و اکسیژن است. بنابراین، برای محاسبه‌ی گرمای سوختن این گاز، از همان اصول کلی محاسبه گرمای واکنش - که در مباحث شیمی عمومی آموخته‌اید - استفاده می‌کنید. این گرما حاصل تفاوت میان انرژی شیمیایی مواد اولیه (یک مول متان و ۲ مول اکسیژن)، و محصول واکنش (یک مول کربن دی‌اکسید و ۲ مول بخار آب) به دست می‌آید. سطح

۱- جدول انرژی‌های پیوندی با واحدهای کیلوژول بر مول و کیلوکالری بر مول در پیوست آخر کتاب ارائه شده است.

انرژی شیمیایی ذخیره شده در مواد اولیه بالاتر از سطح انرژی محصولات واکنش است. تفاوت این دو سطح، و به عبارتی مجموع انرژی ذخیره شده در محصول‌های عمل، به اندازه‌ی ۸۱۰ کیلوژول کمتر از مجموع انرژی ذخیره شده در مواد اولیه است (شکل ۱۱-۲). به همین دلیل، با انتقال از مواد اولیه به محصول‌های عمل، مازاد انرژی معمولاً به صورت گرما ظاهر می‌شود. همان‌طور که آموخته‌اید، رابطه‌ی مناسب برای محاسبه‌ی گرمای واکنش، به قرار زیر است.



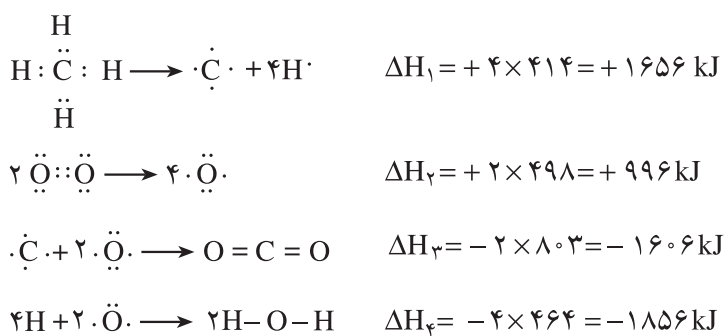
شکل ۱۱-۲

مجموع انرژی‌های پیوندی در محصولات عمل - مجموع انرژی‌های پیوندی در مواد اولیه = $\Delta H_{\text{واکنش}}$

برای بی‌بردن به انرژی‌های پیوندی، به جدول مربوط رجوع می‌کنیم و داده‌های زیر را از آن به دست می‌آوریم:

- میانگین انرژی مصرف شده برای شکستن هر یک از پیوندهای C-H در CH_4 ، برابر $\Delta H_1 = +414 \text{ kJ}$ است.
- انرژی پیوندی مصرف شده برای شکستن پیوند $\text{O}=\text{O}$ در مولکول O_2 ، برابر $\Delta H_2 = +498 \text{ kJ}$ است.
- انرژی پیوندی آزاد شده از تشکیل هر یک از پیوندهای $\text{C}=\text{O}$ در مولکول CO_2 ، برابر $\Delta H_3 = -803 \text{ kJ}$ است.
- انرژی پیوندی آزاد شده از تشکیل هر یک از پیوندهای $\text{O}-\text{H}$ در مولکول H_2O ، برابر $\Delta H_4 = -464 \text{ kJ}$ است.

توجه شود که ساختار مولکول CO_2 به صورت $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ است و دارای ۲ پیوند $\text{C}=\text{O}$ می‌باشد. هم‌چنین ساختار مولکول H_2O به صورت $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ بوده و دارای ۲ پیوند $\text{O}-\text{H}$ است.



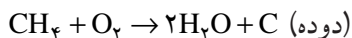
انرژی واکنش، درحقیقت جمع جبری انرژی‌های مصرف شده و آزاد شده است. مطابق رابطه‌ی،

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{واکنش}} &= (\Delta H_1 + \Delta H_2) + (\Delta H_3 + \Delta H_4) \\ &= (+1656 + 996) + (-1606 - 1856) \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = -810 \text{ kJ}$$

چنان‌که ملاحظه می‌شود، سوختن متان، یک واکنش گرماده است که در آن، واکنش مقداری انرژی از دست می‌دهد و به همین علت ΔH منفی است.

سوختن ناقص متان: از سوختن ناقص متان در هوای محدود، دوده^۱ تولید می‌شود.

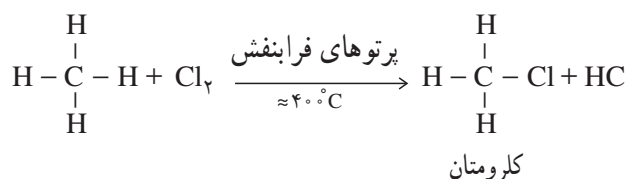


بیش از ۹۰ درصد دوده، در صنایع لاستیک‌سازی به کار می‌رود. دوده، هم‌چنین در تهیهٔ مرکب چاپ، پلاستیک‌های سیاه‌رنگ، تهیهٔ رنگ‌ها، لعاب‌ها و واکس سیاه کاربرد دارد.

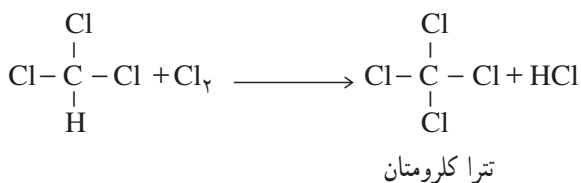
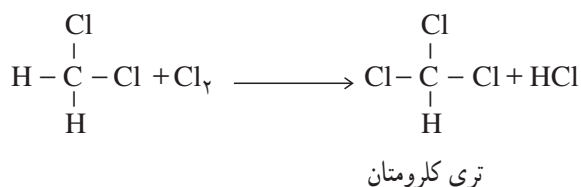
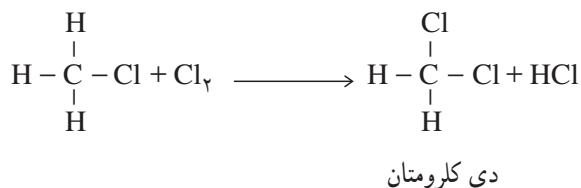
ب- کلردار کردن متان (کلراسیون متان): پس از واکنش سوختن آلکان‌ها که یکی از مهمترین منابع انرژی برای انسان است، هالوژن‌دار کردن آلکان‌ها (هالوژناسیون آلکان‌ها) نیز، هم از نظر علمی و هم از نظر تأمین برخی فرآورده‌های صنایع شیمیایی از اهمیت زیادی برخوردار است. مواد حاصل از هالوژندار کردن آلکان‌ها، هالوآلکان و یا آلکیل هالید نام دارند. مثال ساده هالوژن‌دار کردن آلکان‌ها، کلردار کردن متان است.

مخلوط گاز متان و کلر در تاریکی و در دمای معمولی با هم هیچ‌گونه واکنشی نمی‌دهند. ولی هرگاه این مخلوط را تا دمای نزدیک به 40°C گرما دهیم، و یا این‌که آن را در معرض پرتوهای فرابنفش با طول موج مناسب قرار دهیم، بتدریج از شدت رنگ زرد مایل به سبز کلر کاسته می‌شود و واکنش شدیدی میان این دو گاز انجام می‌گیرد. نخستین ماده‌ای که از این واکنش به دست می‌آید، کلرومتان و یا کلریدمتیل است.

در تشکیل این ماده، یک اتم هیدروژن از متان جدا می‌شود، و یک اتم کلر جانشین آن می‌گردد. این واکنش را واکنش جانشینی می‌نامند. مادهٔ دیگر حاصل در این واکنش، گاز هیدروژن کلرید است.



ولی این واکنش جانشینی در این‌جا متوقف نمی‌شود و معمولاً به صورت زیر ادامه پیدا می‌کند.



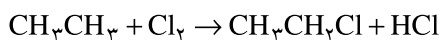
می توان زنجیره‌ی واکنش‌های متوالی متان و کلر را به صورت ساده شده‌ی زیر نشان داد :



تتراکلرومتان تری کلرومتان دی کلرومتان کلرومتان

یا کلرین تتراکلرید یا کلروفرم یا متیلن دی کلرید^۱ یا متیل کلرید

محصول عملی واکنش میان متان و کلر، مخلوطی از چهار ماده مزبور است که هریک کاربردهای مهمی در شیمی صنعتی دارند. چون دماهای جوش این مواد متفاوت است، می توان آن‌ها را به روش تقطیر جزء به جزء، از یکدیگر جدا کرد. گاز کلر با هیدروکربن‌های دیگر نیز، به همین شیوه واکنش جانشینی انجام می‌دهد. برای مثال، واکنش آن با گاز اتان در مرحله‌ی اول، به قرار زیر است :



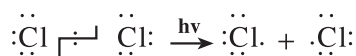
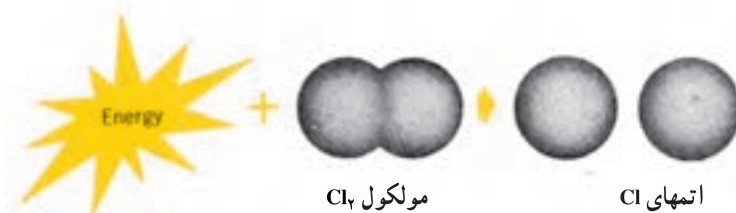
کلراسیون اتیل کلرید حاصل در مراحل بعدی ادامه پیدا می‌کند

چگونگی واکنش کلردار کردن متان: واقعیت آن است که واکنش هالوژن‌دار کردن متان و سایر آلکان‌ها، خیلی پیچیده‌تر از آن است که در معادله‌های قبلی توصیف شد. برای پی بردن به چگونگی این واکنش و نقش پرتوهای فرابنفش یا افزایش دما در این عمل، به جاست مطالعه‌ی خود را با پرسش‌هایی مانند زیر آغاز کنیم :

چگونه، مولکول متان به مولکول متیل کلرید تبدیل می‌شود؟ آیا این تبدیل، طی یک مرحله صورت می‌گیرد یا از مراحل مختلفی می‌گذرد؟ اگر واکنش، چند مرحله‌ای است، این مراحل کدامند؟ بالاخره نقش پرتوهای فرابنفش یا گرما در این واکنش چگونه است؟ پاسخ دادن به این پرسش‌ها در حقیقت توصیفی برای مراحل گام به گام واکنش است، که این مراحل، مکانیسم واکنش^۲ نام دارد.

برای آغاز واکنش کلر با متان، در ابتدا باید پیوندی شکسته شود. جدول انرژی‌های پیوندی - که در پیوست‌های آخر کتاب ارائه شده است - نشان می‌دهد که انرژی لازم برای گسستن پیوند C-H خیلی بیشتر از انرژی لازم برای شکستن پیوند Cl-Cl می‌باشد.

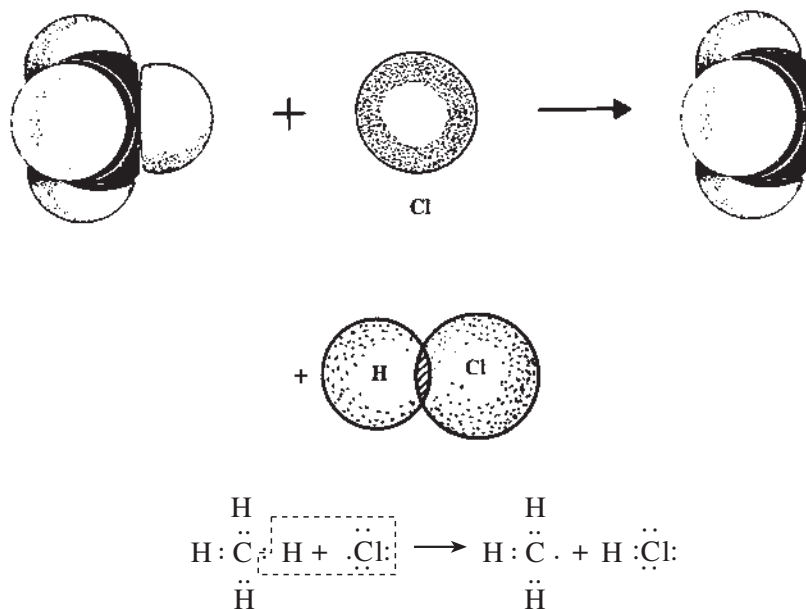
بنابراین، منطقی به نظر می‌رسد که تحت تأثیر پرتوهای فرابنفش (یا گرم کردن مخلوط دو گاز)، ابتدا پیوند Cl-Cl، مطابق شکل ۱۲-۲، به دو اتم کلر شکسته شود. این عمل به ۲۴۳ کیلوژول انرژی، برای شکستن یک مول از این پیوندها نیاز دارد.



شکل ۱۲-۲ - یک مولکول Cl_۲ به کمک انرژی به دو اتم Cl تفکیک می‌شود.

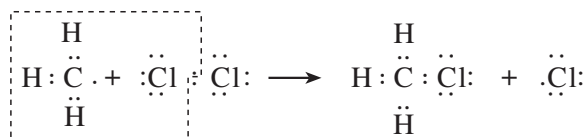
۱- گروه -CH_۳ را گروه متیلن می‌نامند.

هر اتم کلر، دارای ۷ الکترون در سطح ظرفیت است و یکی از آن‌ها به صورت فرد و (جفت نشده) است. انرژی این اتم زیاد است و این خود، عامل اصلی زیاد بودن فعالیت شیمیایی آن است. معمولاً یک اتم و یا گروهی متشکل از چند اتم را که دارای الکترون فرد باشند «رادیکال آزاد» می‌نامند. رادیکال آزاد کلر، هنگامی که به مولکول متان نزدیک شود، می‌تواند، مطابق شکل ۱۳-۲، یک اتم هیدروژن از آن بگیرد، و هیدروژن کلرید (HCl) همراه با رادیکال آزاد متیل (CH_3) ایجاد کند.



شکل ۱۳-۲- برخورد مناسب رادیکال آزاد کلر با مولکول متان و جانشین شدن یک اتم کلر به جای یک اتم هیدروژن

مولکول متان، بدین ترتیب به رادیکال آزاد متیل تبدیل می‌شود که خود دارای یک الکترون فرد است. این رادیکال، بسیار فعال است و به نوبه‌ی خود می‌تواند به یک مولکول کلر برخورد کند و با گرفتن یک اتم کلر از آن، یک رادیکال آزاد کلر برجای گذارد.



بدین وسیله، یک پیوند کووالانسی میان اتم کلر و رادیکال آزاد متیل برقرار می‌شود و مولکول متیل کلرید پدید می‌آید. اتم کلر آزاد شده به عنوان یک رادیکال آزاد، مجدداً و مانند شرح قبلی، با یک مولکول دیگر متان برخورد می‌کند این فرآیندها هم‌چنان زنجیروار تکرار می‌شوند. به همین دلیل، این‌گونه واکنش‌ها را واکنش‌های زنجیره‌ای می‌نامند. واکنش زنجیره‌ای^۲، واکنشی است که شامل زنجیره‌ای از تبدیل‌های متوالی می‌باشد. پیشرفت این تبدیل‌ها، از طریق تشکیل رادیکال آزاد است.

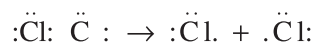
با پیشرفت واکنش زنجیره‌ای، به تدریج بر غلظت محصول (مانند CH_3Cl) افزوده شده، از غلظت متان کاسته می‌شود. از

طرفی، چون رادیکال‌های آزاد CH_3 و Cl بسیار فعال هستند، ممکن است به گونه‌های دیگری درواکنش شرکت کنند، مثلاً

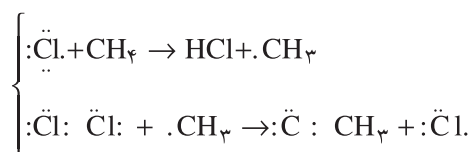


این واکنش‌ها، موجب از بین رفتن رادیکال‌های آزاد می‌شوند و در نتیجه، واکنش زنجیره‌ای متوقف می‌گردد. سایر واکنش‌های زنجیره‌ای نیز، مانند واکنش زنجیره‌ای فوق‌طی سه مرحله زیر انجام می‌شوند:

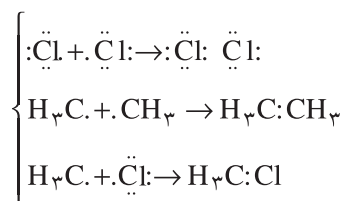
۱- مرحله‌ی آغازی^۱



۲- مرحله‌ی انتشار^۲



۳- مرحله پایانی^۳

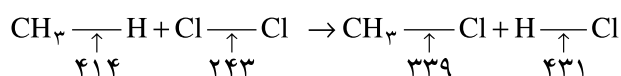


همان‌طور که گفته شد، مسیر جزء به جزء مراحل واکنش را اصطلاحاً «مکانیسم واکنش» می‌نامند.

در پایان، یادآور می‌شویم که واکنش‌های جانشینی (نظیر واکنش کلردار کردن متان) را که از طریق تشکیل رادیکال آزاد انجام می‌گیرند، واکنش جانشینی رادیکالی می‌نامند.

تمرین — با توجه به انرژی‌های پیوندی ذکر شده در معادله‌ی زیر با واحد کیلوژول برمول — که از ضمیمه‌های آخر کتاب گرفته

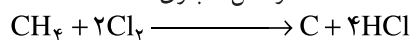
شده است — ΔH واکنش کلی کلردار کردن متان را محاسبه کنید و توضیح دهید که این واکنش گرماده یا گرماگیر است؟



ج — واکنش انفجاری گاز متان با کلر: مخلوط گاز متان با کلر، در مقابل نور مستقیم خورشید و یا پرتوهای فرابنفش پیرانرژی‌تر

از آنچه در مورد واکنش جانشینی رادیکالی به کار رفت، منفجر می‌شود. در این واکنش، دوده و هیدروژن کلرید تولید می‌شود.

واکنش انفجاری



چنین واکنشی به علت آن که کلیه پیوندهای ساختار چهاروجهی مولکول متان درهم می‌ریزد، اصطلاحاً واکنش تخریبی^۴

نامیده می‌شود. بنابراین، در عمل نمی‌توان این واکنش را یک واکنش جانشینی کلردار کردن متان به حساب آورد.

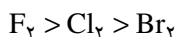
۱- INITIATION STEP

۲- PROPAGATION STEP

۳- CHAIN TERMINATION STEP

۴- DESTRUCTIVE REACTION

د- هالوژناسیون متان با سایر هالوژن‌ها: گاز فلوئور و بخار برم نیز می‌توانند از طریق مکانیسم تشکیل رادیکال آزاد، با متان ترکیب شوند و هالیدهای مربوط را پدید آورند. روند شدت واکنش هالوژن‌ها با متان، مانند روند فعالیت هالوژن‌ها از بالا به پایین در گروه هفتم جدول تناوبی کاهش می‌یابد، و به ترتیب زیر است:



بد با متان واکنش نمی‌دهد. واکنش فلوئور با متان، شدیداً گرماده است. بنابراین، کنترل واکنش دشوار است. انرژی زیاد حاصل، کافی برای درهم شکستن اغلب پیوندها و انجام واکنش انفجاری است. برای جلوگیری از انجام انفجار و تخریب مولکول متان، می‌توان مخلوط واکنش‌دهنده را با یک گاز بی‌اثر مناسب رقیق کرد. گرمای حاصل از «برم‌دار کردن» متان، کمتر از گرمای کلردار کردن است، و واکنش آن کندتر می‌باشد.

۹-۲- نامگذاری مشتقات هالوژن‌دار آلکان‌ها

هرگاه فرمول مولکولی ساده شده آلکان‌ها را R-H در نظر بگیریم، فرمول مولکولی هالوآلکان‌های یک استخلافی را با R-X نشان می‌دهیم. در این فرمول، X نماینده‌ی یک اتم هالوژن است. روش نامگذاری معمولی چند آلکیل هالید اولیه را قبلاً بررسی کرده‌ایم. در این نامگذاری، نام آلکیل هالید، تابع نام گروه آلکیل است. مانند متیل یدید (CH₃I)، n- پروپیل برومید (CH₃CH₂CH₂Br)، ایزوپروپیل فلوئورید (CH₃)₂CH-F و n- بوتیل کلرید (CH₃(CH₂)₃-Cl)

در روش نامگذاری آیوپاک، هالوژن را همچون یک گروه جانشینی (یک شاخه) وارد شده بر آلکان می‌دانیم. بنابراین، نامگذاری آن را مطابق اصول نامگذاری آلکان‌ها در نظر می‌گیریم، به طوری که:

۱- بلندترین زنجیر کربنی را انتخاب کرده، نام آن را به ذهن می‌سپاریم.

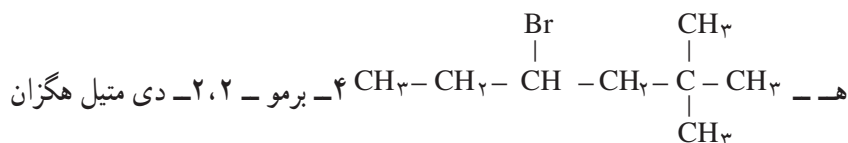
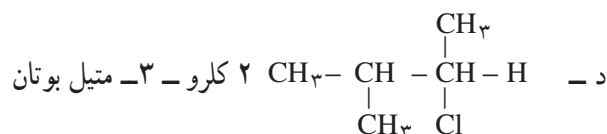
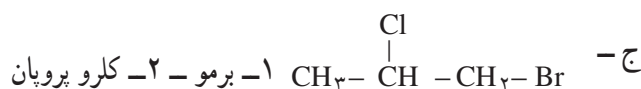
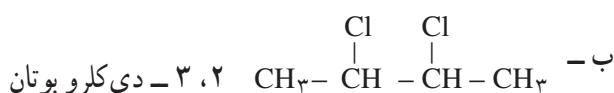
۲- نام شاخه‌ی هالوژنی را بر حسب نوع هالوژن، به صورت زیر در نظر می‌گیریم:

فلوئورو -F، کلرو -Cl، برم -Br و یدو -I

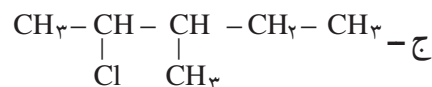
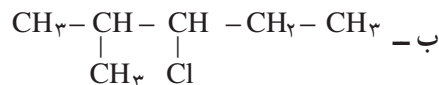
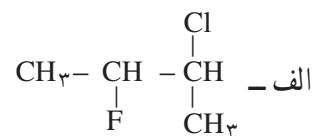
۳- شماره‌گذاری زنجیر اصلی، طبق معمول صورت می‌گیرد. اتم‌های کربن بلندترین زنجیر را از طرفی که به شاخه نزدیک‌تر باشد، شماره‌گذاری می‌کنیم، (این شاخه می‌تواند هالوژن یا گروه آلکیل باشد).

۴- حق تقدم در ذکر نام شاخه جانبی بر اساس حروف الفبای لاتین است. برای مثال،

الف - CH₃-Cl کلرو متان



تمرین ۱۸-۲ ترکیب‌های زیر را نامگذاری کنید.



۱۰-۲ برخی کاربردهای صنعتی مشتقات هالوژن‌دار آلکان‌ها

همه‌ی مشتقات هالوژن‌دار متان، کاربردهای فراوانی در صنعت و زندگی روزمره دارند. برای مثال،

نام هالومتان	مهم‌ترین کاربردها
کلرومتان CH_3Cl	این ماده، گازی است که به آسانی مایع می‌شود و هنگام تبخیر، گرمای زیادی جذب می‌کند، به همین دلیل، به عنوان سرمازا در دستگاه‌های خنک‌کننده به کار می‌رود. همچنین به عنوان حامل کاتالیزور در سنتز بسیاری از فرآورده‌های صنعتی مانند کائوچوی مصنوعی کاربرد دارد.
دی کلرومتان CH_2Cl_2	این ماده همراه با تری کلرومتان و تتراکلرومتان، به عنوان حلال در صنایع شیمیایی به کار می‌رود.
تری کلرومتان CHCl_3	نام متعارف آن کلروفرم است. این مایع، زمانی به عنوان هوشبر به کار می‌رفت. تنفس بیش از اندازه‌ی آن، مرگ‌آور است. فعلاً در فهرست مواد سرطان‌زا ^۱ قرار دارد، و کاربرد آن در صنایع دارویی، آرایشی و غیره ممنوع است.
تتراکلرومتان CCl_4	نام متعارف آن کربن تتراکلرید است. افزون بر کاربرد مهم آن به عنوان حلال صنعتی، در گذشته در آتش‌نشانی نیز به کار می‌رفت. بخارات سنگین این ماده، آتش‌گیر نیستند و با نشستن بر روی مواد سوختنی، هوا را از آن‌ها دور می‌سازند.

تمرین ۱۹-۲ چگالی بخار تتراکلرومتان را نسبت به هوا حساب کنید. وزن یک لیتر هوا در دما و فشار استاندارد

۱/۲۹۳ گرم است.

۱- CARCINOGEN یا سرطان‌زا (منظور آن است که برحسب پژوهش‌های آماری، افرادی که همیشه با این ماده سروکار دارند، به نسبت بیشتری در معرض ابتلا

به سرطان هستند).



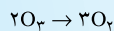
۱۱-۲- مشتق‌های هالوزن‌دار آلکان‌ها و محیط‌زیست

مشتقات هالوزن‌دار متان، یکی از حادث‌ترین مسایل زیست‌محیطی را برای کره زمین به وجود آورده است. این مواد پر مصرف، نسبت به عوامل طبیعی از قبیل اکسیژن هوا، نور خورشید و باکتری‌های تجزیه‌کننده‌ی مواد، مقاوم هستند. یکی از معروف‌ترین آن‌ها، حشره‌کش د.د.ت است. این ماده‌ی سمی در آب حل نمی‌شود ولی می‌تواند جذب چربی بدن پرندگان و سایر جانوران و انسان گردد. کاربرد مهم دیگر، برای مشتقات هالوزن‌دار متان، مصرف وسیع آن به عنوان «پیشران» در انواع افشانه‌هاست. ماده‌ی به کار رفته از نوع فرئونها^۱ ست (مانند CCl_2F_2 و CCl_3F) که به طور کلی آن‌ها را سی.اف.سی^۲ یا کلروفلوئورو کرین می‌نامند، که به عنوان حلال صنعتی، هم‌چنین به عنوان گاز سردکننده در دستگاه‌های تهویه و یخچال‌ها به کار می‌روند. مویبیت فعلی حاصل از کاربرد این مواد، رقیق شدن و سوراخ شدن روز افزون لایه‌ی اوزون است. این گازها در طبقات بالای جو، موجب از بین رفتن لایه‌ی اوزون می‌شوند که محافظ کره‌ی زمین از نفوذ بیش از اندازه‌ی پرتوهای فرابنفش است.^۳ یکی از عواقب بد این کار، افزایش نسبت ابتلا به سرطان پوست است. با همت جنبش‌های جهانی حفاظت محیط زیست و تصویب کنفرانس جهانی مربوط در سال ۱۹۹۰، مقرر گردید که کلیه تاسیسات و کارخانجات صنعتی جهان تا سال ۲۰۰۰، خود را آماده انصراف از کار برد این مواد بنمایند. در این راه، صدها میلیون دلار اعتبار برای پژوهش و کشف مواد جایگزین^۴ تأمین شده و می‌شود.

۱- FREONS

۲- CFC یا CHLORUFLUOROCARBON

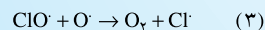
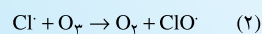
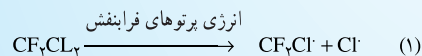
۳- کلروفلوئور و کرین‌ها مطابق مکانیسم خاص، گاز اوزون را به گاز اکسیژن تبدیل می‌کنند.



پژوهش‌های جدید مکانیسم مزبور را به احتمال زیاد به صورت زیر تشریح می‌کنند:

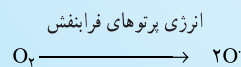
با برخورد پرتوهای فرابنفش پراترزی در بالای جو به کلروفلوئوروکرین مانند CF_2Cl_2 ، یک اتم کلر (به صورت رادیکال آزاد) از آن جدا

می‌شود، سپس رادیکال آزاد با مولکول اوزون واکنش می‌دهد.



رادیکال آزاد کلر که مطابق معادله‌ی (۲) مصرف می‌شود، مجدداً مطابق معادله‌ی (۳) تشکیل می‌گردد. این رادیکال، به نوبه‌ی خود ممکن

است به یک مولکول O_3 دیگر برخورد کند، و بدین‌سان واکنش زنجیری رادیکالی برای چندمین بار تکرار می‌شود. رادیکال آزاد اکسیژن O در این واکنش، از اثر پرتوهای پراترزی فرابنفش بر مولکول‌های O_3 پدید می‌آید.



۴- یک ماده‌ی جایگزین که تحت مطالعه و بررسی است، ۱، ۱، ۱-تترافلورواتان $F-C(F)(H)-C(F)(H)-F$ است که فاقد کلر می‌باشد.



پرسش و تمرین

۱- مفاهیم زیر را تعریف کنید.

الف - هیدروکربن، ب - پارافین، ج - هومولوگ، د - فرمول تجربی، ه - فرمول مولکولی، و - فرمول ساختاری، ز - ایزومری

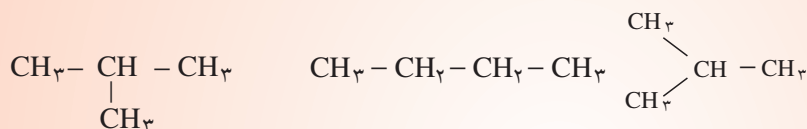
۲- در سری هیدروکربن‌های سیرشده، با افزایش تعداد اتم‌های کربن، چه تغییری در خواص فیزیکی پیش می‌آید؟

۳- تعداد اتم‌های کربن در نفت سفید، می‌تواند در حدود ۱۲، در گازوئیل، در حدود ۱۸، و در قیر در حدود ۳۰ باشد، فرمول مولکولی مناسب را برای هر یک از مواد مزبور پیشنهاد کنید.

۴- کدامیک از هیدروکربن‌های زیر سیرشده است؟

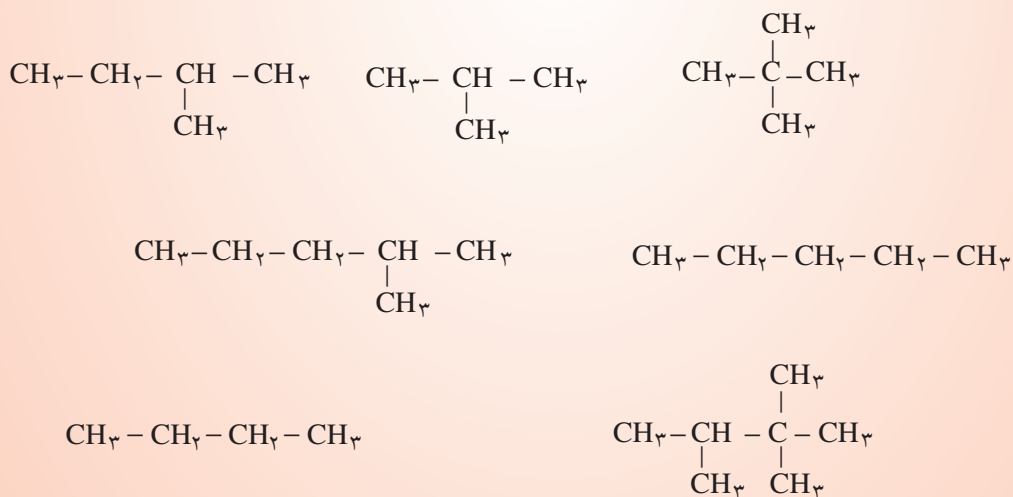


۵- چند ماده شیمیایی، به وسیله فرمول‌های زیر توصیف شده است؟



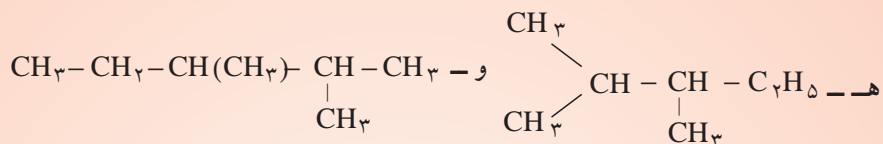
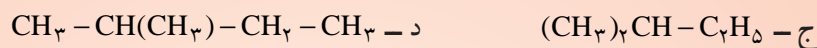
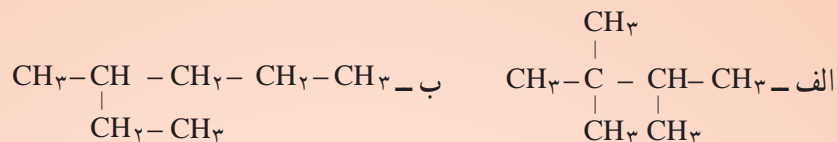
۶- فرمول ساختاری همه‌ی ایزومرهای هگزان را بنویسید و نامگذاری کنید.

۷- ایزومرها را در میان مواد زیر مشخص کنید.



۸- فرمول الکترون نقطه‌ای $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$ را رسم کنید.

۹- مواد زیر را مطابق دستور ایوپاک، نامگذاری کنید.



۱۰- فرمول ساختاری مواد زیر را رسم کنید.

الف - ۳- اتیل هپتان
ب - ۲، ۴- دی متیل هگزان

ج - ۳- اتیل - ۲- متیل هپتان

۱۱- فرمول مولکولی هیدروکربنی را بنویسید که شامل ترکیب درصد وزنی ۸۲/۸٪ کربن است. چگالی این ماده در شرایط استاندارد ۲/۵۹ گرم بر لیتر است.

۱۲- وزن نمونه‌ای از یک هیدروکربن ۸/۸ گرم است. پس از سوختن کامل به ۲۶/۴ گرم دی‌اکسید کربن تبدیل شده است. فرمول مولکولی هیدروکربن را مشخص کنید.

۱۳- با شکستن پیوند C-H و تشکیل رادیکال‌های آزاد، تعداد الکترون‌های لایه‌ی ظرفیت در اتم کربن به چه قدر می‌رسد؟ در هیدروژن چه طور؟

۱۴- اثر برم بر متان، مانند اثر کلر بر آن است. معادله‌ی واکنش‌های متوالی برم‌دار کردن متان را بنویسید.

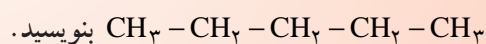
۱۵- چرا واکنش هالوژن‌دار کردن یک آلکان را یک واکنش زنجیری می‌نامند؟

۱۶- گاهی در پایان واکنش کلردار کردن متان، به پیدایش اندکی اتان پی می‌بریم، علت چیست؟

۱۷- چگونه گاز متان را از گاز هیدروژن تشخیص می‌دهید؟

۱۸- حجم هوای لازم برای سوختن کامل ۳ مول متان و ۲۰ لیتر اتان، چه قدر است؟

۱۹- فرمول ساختاری ۲ هومولوگ و دو ایزومر را برای ماده‌ای به فرمول



۲۰- دی‌کلرو دی‌فلوئورومتان (معروف به فرئون ۱۲)، به عنوان گاز سردکننده، در یخچال‌های خانگی کاربرد

دارد.

اولاً، فرمول ساختاری آن را بنویسید.

ثانیاً، فرمول الکترون نقطه‌ای آن را ترسیم کنید.

ثالثاً، دو مورد دیگر از کاربردهای آن را بنویسید.

۲۱- آیا معادله‌های سوختن کامل بوتان و ایزوبوتان با یکدیگر تفاوت دارند؟ چرا؟

۲۲- فرمول مولکولی یک هیدروکربن گازی شکل را تعیین کنید که ۵/۶ لیتر آن در شرایط دما و فشار

استاندارد، ۱۶/۸ لیتر گاز دی‌اکسید کربن و ۱۸ گرم آب پدید می‌آورد.

آلکن‌ها (هیدروکربن‌های اتیلنی)

هدف‌های رفتاری فصل (۳): دانش آموز، پس از آموختن مفاهیم و روش‌های این فصل، باید بتواند:

- ۱- روش مهم تهیه اتیلن و پروپیلن را در صنعت بیان کند.
- ۲- در نام‌گذاری آلکن‌ها و نوشتن فرمول آن‌ها در سطح مقدماتی، مهارت نشان دهد.
- ۳- ایزومرهای ممکن را برای یک آلکن اولیه بنویسد و نام‌گذاری کند.
- ۴- مهم‌ترین ویژگی‌های آلکن‌ها را با توجه به نقش پیوند پی، توضیح دهد.
- ۵- مفهوم ایزومری سیس-ترانس را با ذکر یک مثال، تشریح کند.
- ۶- با در اختیار داشتن یک هیدروکربن مجهول، راه و روشی برای تشخیص آلکان یا آلکن بودن آن، پیشنهاد کند.
- ۷- چگونگی واکنش افزایشی در آلکن‌ها را با ذکر یک مثال، توضیح دهد.
- ۸- نقش برخی آلکن‌ها را در زندگی روزمره و صنعت بیان کند.
- ۹- مفاهیم پلیمر، مونومر، پلاستیک گرمانرم و پلاستیک گرماسخت را با ذکر یک مثال تعریف کند.

۱-۳- پیشگفتار

آلکن‌ها، هیدروکربن‌هایی هستند که مولکول آن‌ها شامل یک یا تعدادی پیوند دوگانه $C=C$ است. این پیوند، همان‌طور که قبلاً گفته شد، نتیجه‌ی اشتراک دو اتم کربن در دو جفت الکترون پیوندیست. این هیدروکربن‌ها نیز مانند آلکان‌ها، برحسب افزایش تدریجی تعداد اتم‌های کربن در زنجیر، ممکن است به صورت گاز، مایع و یا جامد وجود داشته باشند. نخستین و ساده‌ترین آلکن گاز اتن یا اتیلن به فرمول C_2H_4 است. برای آشنایی با ویژگی‌های آلکن‌ها مقتضی است که در مرحله‌ی نخست، با گاز اتیلن و ساختار پیوند دوگانه‌ی کربن-کربن در آن آشنا شویم.

۲-۳- گاز اتیلن C_2H_4

اتیلن، گازی است با اندک بوی ملایم و مطبوع. در طبیعت به مقدار کم در گیاهان پدید می‌آید و در فرآیند رسیدن بسیاری از میوه‌ها و سبزیجات (مانند موز، گلابی، گوجه‌فرنگی، ...) نقش یک هورمون گیاهی را ایفا می‌کند. از این ویژگی در بازار فروش موز استفاده می‌شود. موز سبز نارس را در مناطق استوایی چیده، در جعبه‌هایی که دارای منافذ است حمل می‌کنند. بدین ترتیب،

موز کمتر تحت تأثیر اتیلن آزاد شده قرار می‌گیرد و هم‌چنان سبز باقی می‌ماند. با رسیدن جعبه‌ها به مقصد و قبل از فروش، موز را تحت تأثیر اندکی گاز اتیلن قرار می‌دهند تا به اندازه‌ی کافی برسد.

گاز اتیلن یکی از مهم‌ترین مواد اولیه در صنایع عظیم پتروشیمی به‌شمار می‌رود. در کشورهای برخوردار از این‌گونه صنایع، سالانه ده‌ها میلیون تن اتیلن تولید می‌شود. این گاز در سنتز انواع پلاستیک‌های ارزان قیمت مناسب برای ساختن ظروف آشپزخانه و غیره به کار می‌رود. هم‌چنین در سنتز لیاف مصنوعی پلی‌استر، الکل معمولی، ضدیخ و انواع فرآورده‌های دیگر کاربرد دارد.

۳-۳- ساختار مولکول اتیلن

برای رسیدن به فرمول مولکولی، هم‌چنین، فرمول ساختاری و کیفیت پیوندهای یک ماده آلی، باید مراحل متعددی از روش علم را طی کرد. مطابق این روش، داده‌ها و واقعیت‌های جمع‌آوری شده درباره‌ی خواص ماده مورد نظر را کنار یکدیگر می‌گذاریم، آن‌گاه از طریق مقایسه و استدلال و کشف روابط علت و معلولی، نوعی فرضیه برای توجیه مشاهده‌های خود ارائه می‌دهیم. برای انجام این‌گونه پژوهش‌ها، چه در آزمایشگاه و چه در زندگی، راه و روش‌های فراوانی وجود دارد. در این جا یک روش مناسب برای کشف فرمول و ساختار اتیلن را در این سطح تحصیلی، ارائه می‌دهیم تا هم علم بیاموزیم و هم روش علم را تجربه کنیم.

۳-۳-۱- پیشنهاد فرمول مولکولی برای اتیلن: آزمایش نشان می‌دهد که وزن یک لیتر گاز اتیلن در دما و فشار استاندارد (فشار ۱ atm و °C) برابر ۱/۲۵ گرم است. بنابراین، چگالی این گاز، $d = 1/25 \text{ g/l}$ است. وزن مولکولی این گاز نیز، برابر وزن ۲۲/۴ لیتر آن در شرایط مزبور است.

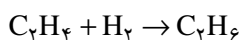
$$M = 22/4 \times 1/25 = 28 \text{ g}$$

حال از خود می‌پرسیم که این مولکول، چند اتم کربن و چند اتم هیدروژن دارد؟ پاسخ این پرسش برای این مولکول کوچک آسان است. با توجه به این که وزن اتمی کربن ۱۲ گرم است، این مولکول نمی‌تواند یک اتم کربن داشته باشد، چون در این صورت باید ۱۶ گرم و به عبارتی ۱۶ اتم هیدروژن داشته باشد، و این ناممکن است. در مرحله دوم، فرض می‌کنیم که این مولکول دو اتم کربن دارد، در نتیجه، ۴ اتم هیدروژن خواهد داشت. چرا؟ این فرض به ظاهر معقول را می‌پذیریم، زیرا نمی‌توان سه اتم کربن برای این مولکول در نظر گرفت. چرا؟ بنابراین، فرمول مولکولی اتیلن C_2H_4 است.

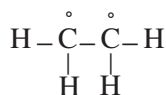
۳-۳-۲- پیشنهاد فرمول ساختاری برای اتیلن: ابتدا داده‌های در دسترس را مرور می‌کنیم.

الف - اتیلن در شرایط عادی پایدار است.

ب - آزمایش نشان می‌دهد که یک مول اتیلن در مجاورت کاتالیزگر مناسب، با یک مول گاز هیدروژن واکنش می‌دهد و سیر می‌شود و دقیقاً یک مول گاز اتان، که فرمول آن برای ما شناخته شده است، پدید می‌آورد.



در گام نخست، می‌توان تصور کرد که اتیلن مانند اتان، یک پیوند کربن-کربن داشته باشد. با رعایت اصل چهار ظرفیتی بودن کربن و یک ظرفیتی بودن هیدروژن، دو اتم هیدروژن به هر یک از اتم‌های کربن متصل می‌کنیم و به تصویر زیر می‌رسیم.

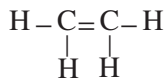


در این جا با یک اشکال روبرو می‌شویم :

«اصول ظرفیتی را به درستی رعایت نکرده‌ایم. اتم کربن، در یک ترکیب پایدار باید به وسیله ۴ جفت الکترون احاطه شود

(قاعده‌ی هشتایی^۱ یا اُکت).

پرسش: در این فرمول پیشنهادی، چند الکترون پیرامون هر اتم کربن در سطح ظرفیت آن وجود دارد؟ برای رفع اشکال مزبور، این فرضیه را پیشنهاد می‌کنیم که دو الکترون فرد موجود در دو اتم کربن مجاور، با یکدیگر یک جفت الکترون مشترک اضافی تشکیل می‌دهند.



بنابراین، مطابق فرضیه پیشنهادی، در فرمول ساختاری اتیلن باید دو جفت الکترون مشترک و به عبارتی یک «پیوند دوگانه» میان اتم‌های کربن وجود داشته باشد. یک فرضیه موقعی پذیرفته می‌شود که یارای توجیه خواص شناخته شده را داشته باشد و گاهی بتواند پیشگویی‌هایی درباره‌ی برخی خواص ناشناخته نیز ارائه دهد. در مبحث بعدی و هنگام مطالعه‌ی خواص شیمیایی اتیلن، خواهیم دید که فرضیه وجود این پیوند دوگانه، چنین توانایی‌های ارزشمندی را دارد.

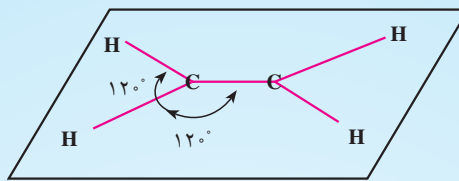
مطالعه‌ی آزاد



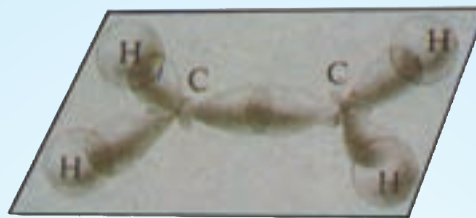
۳-۳-۳ - پیش‌بینی شکل هندسی مولکول اتیلن: در آموخته‌های قبلی خود در شیمی عمومی - که درباره‌ی شکل هندسی مولکول‌های BeF_2 ، BF_3 و CF_4 انجام گرفت - از نقش نیروهای دافعه‌ی الکتروستاتیک میان جفت الکترون‌های مشترک در پیوند میان این عنصرها آگاه شدید. برای مثال، بی بردید که شکل مولکول BeF_2 در راستای یک خط مستقیم (زاویه‌ی 180°)، و مولکول BF_3 به صورت یک مثلث متساوی‌الاضلاع (در یک سطح) با زاویه‌های مرکزی 120° ، و سرانجام شکل مولکول CF_4 و یا CH_4 به صورت چهاروجهی منتظم با زاویه‌ی مرکزی $109^\circ 28'$ است. آزمایش بادکنک‌های باددار (شکل ۷-۲) نیز مؤید این حقیقت است. در مبحث آلکان‌ها، و از جمله اتان، نیز بی بردید که هر اتم کربن در طول زنجیر کربنی، طی چهار پیوند یگانه به وسیله چهار اتم دیگر احاطه شده و زاویه میان پیوندها در هر مورد $109^\circ 28'$ است. حال، این سؤال مطرح می‌شود که برای فرمول ساختاری پیشنهاد شده برای اتیلن، چه نوع شکل هندسی می‌توان پیش‌بینی کرد، و زاویه‌های میان محور پیوندها چه قدر است؟ می‌دانیم که مطابق فرمول پیشنهادی هر اتم کربن با سه اتم دیگر پیوند یافته است؛ بنابراین، باید تفاوت مهمی با شکل مولکول اتان داشته باشد.

تحقیق نشان می‌دهد که سه الکترون از چهار الکترون سطح ظرفیت اتم کربن، با سه الکترون از اتم‌های محیط به آن، سه پیوند کووالانسی یگانه تشکیل می‌دهند که مطابق شکل ۱-۳ - الف، روی یک سطح دربرگیرنده هسته اتم‌ها، قرار می‌گیرند. بدیهی است که زاویه‌ی میان این پیوندها به حداکثر ممکن 120° می‌رسد. تا اینجا به این نتیجه رسیدیم که میان دو اتم کربن اتیلن، حداقل یک پیوند کووالانسی یگانه معمولی (پیوند سیگما σ) وجود دارد. شکل ۱-۳ - ب نیز، کم و بیش چگونگی تراکم ابر الکترونی مشترک را در پیوندهای سه‌گانه مزبور و در فضای میان هسته‌ها نشان می‌دهد.

۱- منظور از قاعده‌ی هشتایی یا اُکت، پرشدن اوربیتال‌های S و P سطح ظرفیت عنصر کربن و سایر نافلزها، هنگام تشکیل مولکول پایدار با عنصرهای دیگر است. این اوربیتال‌های چهارگانه جمعاً با ۸ الکترون پر می‌شوند. octa به معنی هشت است.



الف



ب

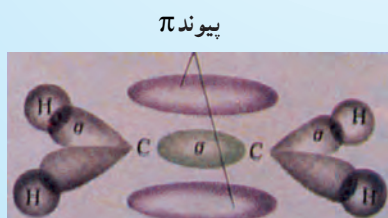
شکل ۱-۳- سه پیوند کووالانسی پیرامون هر اتم کربن روی صفحه دربرگیرنده‌ی هسته‌ها در مولکول اتیلن

حال، باید تکلیف یک الکترون باقیمانده‌ی کربن را که در تشکیل پیوندهای سه‌گانه‌ی سطح مولکول شرکت نکرده‌است، روشن کرد. این الکترون، که در سطح ظرفیتی اتم کربن وجود دارد، در اوربیتال P قرار دارد. بنابراین، همان‌طور که در شیمی عمومی آموخته‌اید، شکل این اوربیتال به صورت یک دمبل است، شکل ۲-۳- الف، دو اوربیتال P دمبلی شکل وابسته به دو اتم کربن اتیلن را در حال نزدیک شدن به یکدیگر، و سپس همپوشانی و تشکیل پیوند (شکل ۲-۳- ب) نشان می‌دهد. توجه کنید که این پیوند (پیوند پی π) از دو پاره ابر مشترک در بالا و پایین صفحه نام برده تشکیل یافته و حتی الامکان از ابر الکترونی پیوند قبلی C-C دوری می‌جویند. شکل ۳-۳- نیز،



شکل ۲-۳- چگونگی تشکیل پیوند کووالانسی میان دو اوربیتال P عمود بر صفحه‌ی اتیلن

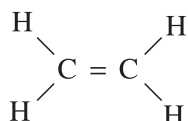
مجموعه‌ی کامل شکل مولکولی اتیلن را نشان می‌دهد که توصیف کاملی برای پیوند $C=C$ را دربر می‌گیرد. شواهد تجربی، این شکل مولکولی را تأیید می‌کند. ما نیز در مباحث آینده و از جمله، هنگام بررسی ایزومرهای ممکن برای مشتق‌های اتیلن، به صحت آن پی خواهیم برد.



شکل ۳-۳- شکل هندسی مولکول اتیلن

۴-۳-۳- مقایسه‌ی دو پیوند موجود در پیوند دوگانه $C=C$ اتیلن (پیوندهای سیگما و پی): یک پیوند دوگانه،

شامل دو جفت الکترون و به عبارتی ۴ الکترون مشترک میان دو اتم است. فرضیه پیشنهادی درباره‌ی شکل مولکول اتیلن که

به صورت  روی کاغذ ترسیم می‌شود، هریک از این دو پیوند را «به ظاهر هم ارز» نشان می‌دهد. ولی شکل

هندسی مولکول، می‌رساند که تفاوت زیادی میان آن‌ها وجود دارد. از آن جا که همیشه رابطه‌ی مستقیمی میان شکل و خواص وجود دارد، پیش‌بینی می‌شود که این دو پیوند، با یکدیگر هم ارز نیستند و باید در بسیاری از خواص با یکدیگر متفاوت باشند. حال، آیا واقعیت نیز همین طور است؟ اغلب خواص شیمیایی اتیلن که به زودی با آن‌ها آشنا خواهیم شد، هم چنین خواص سایر ترکیب‌هایی که چنین پیوندهایی را دارند، وجود تفاوت‌های مهمی را تأیید می‌کنند. به جاست که دو پیوند مزبور را که معروف به پیوندهای سیگما (σ) و پی (π) هستند، مقایسه کنیم:

الف - پیوند سیگما (σ): ابر الکترونی پیرامون محور پیوند کووالانسی سیگما که دو هسته‌ی اتم‌های کربن را در سطح مولکول به یکدیگر متصل می‌کند، توزیع متقارن دارد. این ابر الکترونی، مستقیماً میان دو هسته قرار گرفته است و باید از استقرار و استحکام قابل توجهی برخوردار باشد.

ب - پیوند پی (π): این گونه پیوند، به صورت دو پاره ابر در بالا و پایین سطح دربرگیرنده‌ی هسته‌ی اتم‌ها قرار گرفته است و توزیع متقارن ندارد. چون ابر مشترک آن، مستقیماً در امتداد محور بین دو هسته‌ی کربن قرار نگرفته و اندکی در بالا و پایین بوده و با آن فاصله گرفته است، پیش‌بینی می‌شود که چنین پیوندی ضعیف‌تر از پیوند سیگما باشد.

نتیجه آن که، بین دو اتم کربن در مولکول اتیلن، یک پیوند دوگانه به صورت ساده شده $C \equiv C$ وجود دارد که پیوند سیگما در آن قوی‌تر است و کمتر مورد حمله‌ی واکنش‌گرهای شیمیایی قرار می‌گیرد. ولی پیوند π ضعیف‌تر است و بهترین موقعیت را برای حمله واکنش‌گرها فراهم می‌سازد.

آزمایش نشان می‌دهد که انرژی پیوند یگانه سیگمای $C-C$ که به تنهایی در میان اتم‌های کربن در اتان H_3C-CH_3 و سایر آلکان‌ها وجود دارد، برابر ۳۴۷ کیلوژول بر مول است. در صورتی که انرژی پیوند دوگانه ($\sigma + \pi$) که در اتیلن $H_2C=CH_2$ وجود دارد، کلاً برابر ۶۱۰ کیلوژول بر مول است. بدیهی است که سهم بیشتر این انرژی پیوندی، مربوط به پیوند نسبتاً قوی σ ، و سهم کمتر آن مربوط به پیوند ضعیف π است. در آینده خواهیم دید که با شناخت شکل هندسی مولکول‌ها و نوع پیوند میان اتم‌های آن‌ها، می‌توان اغلب از خواص آن‌ها را پیش‌بینی کرد.

۴-۳-۳- هیدروکربن‌های هم خانواده اتیلن

چنان که دیدید، اتیلن ساده‌ترین عضو خانواده‌ی آلکن‌هاست. این خانواده، با نام قدیمی اولفین^۱ شناخته می‌شود، ولی نام آلکن را ترجیح می‌دهند.

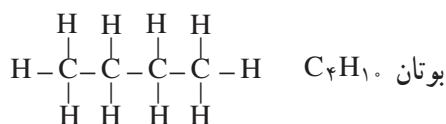
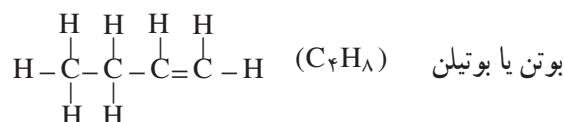
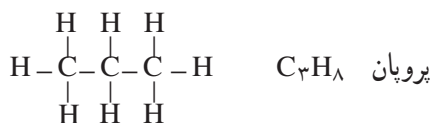
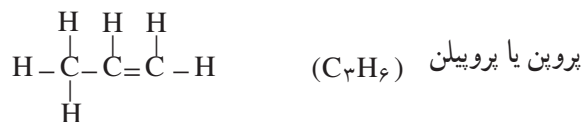
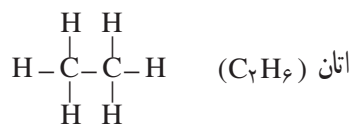
در مولکول هیدروکربن‌های خانواده‌ی اتیلن، بین دو اتم کربن در زنجیر هیدروکربنی، یک پیوند دوگانه وجود دارد. مانند آن چه که در مورد اتیلن (C_2H_4) دیده شد، در خانواده آلکن‌ها، در مولکول آلکن دو اتم هیدروژن کمتر از مولکول آلکان هم‌ردیف

۱- OLEFIN از GAS OLEFIANT گرفته شده است که در فرانسه معنی گاز روغن‌ساز را دارد. دلیل انتخاب این نام، تشکیل ماده روغنی شکل از واکنش

اتیلن با گاز کلر است.

دی کلرواتیلن $C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$

خود دارد و به همین دلیل، هیدروکربن سیر نشده به شمار می رود. به فرمول ساختاری و نام سه عضو اول این دو خانواده توجه کنید :



از آن جا که فرمول عمومی هیدروکربن های آلکانی $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ است، فرمول عمومی خانواده آلکن هایی که یک پیوند دوگانه دارند، به صورت C_nH_{2n} درمی آید. نام عمومی این خانواده ی معروف، هیدروکربن های اتیلنی است.

۳-۵- نام گذاری هیدروکربن های اتیلنی به روش آیوپاک

برای نام گذاری هیدروکربن های سیر نشده ی اتیلنی به روش آیوپاک، مانند هیدروکربن های سیر شده زنجیری (آلکان ها) عمل می کنند.

دستور شماره ۱: ابتدا بلندترین زنجیر کربنی موجود در مولکول را که شامل پیوند دوگانه نیز باشد، مشخص کنید. نام هیدروکربن زنجیر اصلی را مشابه نام آلکان مربوط بنویسید و پسوند «آن» را به پسوند «ان» تبدیل کنید.

دستور شماره ۲: موقعیت پیوند دوگانه را روی زنجیر اصلی، از طریق شماره گذاری مشخص کنید. این زنجیر را از جهتی شماره گذاری کنید که به اولین کربن پیوند دوگانه، کوچک ترین عدد ممکن تعلق بگیرد.



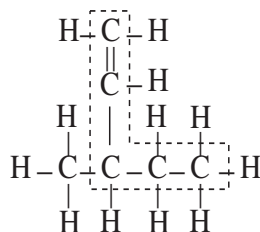
۱- بوتن ۲- بوتن

تمرین ۱-۳: فرمول های زیر را نام گذاری کنید.



در این جا نیز، یادآور می شویم که لازم نیست همیشه زنجیر اصلی بر روی یک خط افقی نوشته

شده باشد. به عنوان مثال، برای نام گذاری فرمول روبه رو

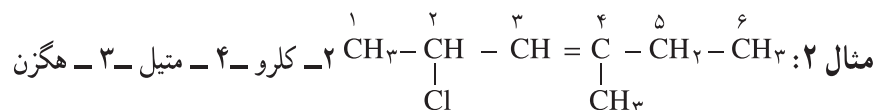


می‌بینیم که زنجیر اصلی باید، شامل پیوند دوگانه نیز باشد؛ در نتیجه نام این هیدروکربن را مطابق آموخته‌های قبلی، ۳-متیل-۱-پنتن در نظر می‌گیریم.

دستور شماره ۳: همان‌طور که در مورد هیدروکربن‌های سیرشده زنجیری ملاحظه کردید، باید نام شاخه یا شاخه‌ها و موقعیت آن‌ها را قبل از نام زنجیر اصلی بنویسید.



مطابق این مثال، اگر جهت شماره‌گذاری بر موقعیت پیوند دوگانه تأثیر نداشته باشد، شماره‌گذاری از جهتی انجام می‌شود که به شاخه نزدیک‌تر باشد.

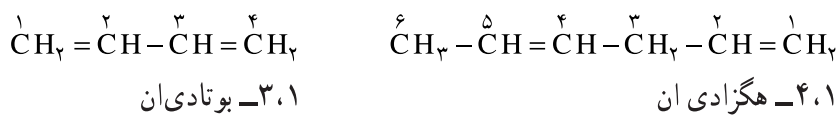


پرسش ۱: چرا شماره‌گذاری را از سمت چپ زنجیر اصلی آغاز کردیم؟

پرسش ۲: چرا نام شاخه‌ی کلرو، مقدم بر شاخه‌ی متیل است؟

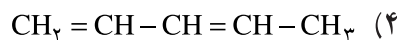
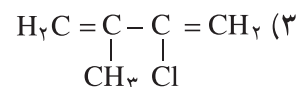
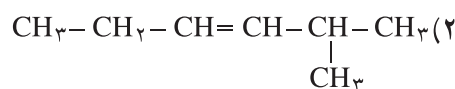
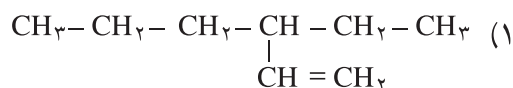
یادآوری: هرگاه زنجیر هیدروکربن سیرنشده، دو پیوند دوگانه داشته باشد، به جای پسوند ان (ene) از پسوند «دی ان (diene)» استفاده می‌شود.

شماره‌گذاری کربن‌های این زنجیر، از جهتی صورت می‌گیرد که به پیوندهای دوگانه، عددهای کوچک‌تری نسبت داده شود. برای مثال،



(۲، ۵-هگزادی ان نادرست است)

تمرین ۲-۳: ترکیب‌های زیر را نام‌گذاری کنید.



تمرین ۳-۳: فرمول‌های ساختاری مواد زیر را رسم کنید.

(۱) ۲، ۳-دی‌متیل-۲-بوتن

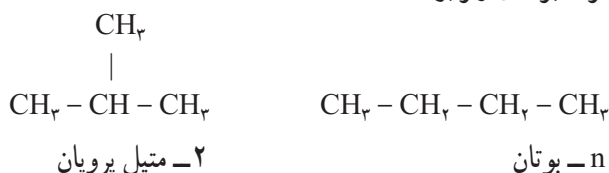
(۲) ۳-کلرو پروپن

(۳) ۳-برومو-۱-بوتن

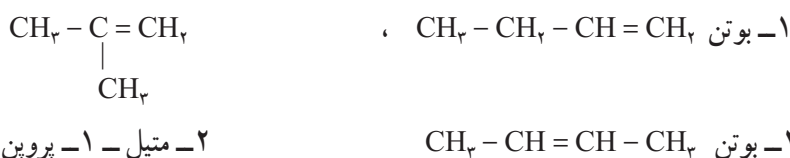
۶-۳- ایزومری در آلکن‌ها

در هیدروکربن‌های سیرشده، ملاحظه کردید که پیدایش شاخه‌ها و تغییر مکان آن‌ها موجب پیدایش ایزومری می‌شود. در مورد آلکن‌ها، هم باید به دو عامل پیدایش شاخه‌ها و تغییر مکان آن‌ها توجه کرد و هم به عامل تغییر مکان پیوند دوگانه.

بنابراین، تعداد ایزومرها برای یک هیدروکربن سیرنشده، بیشتر از تعداد آن‌ها برای هیدروکربن سیرشده‌ایست که همان تعداد کربن را دارد. به یاد دارید که بوتان (C_4H_{10})، دارای دو ایزومر نامبرده‌ی زیر بود:

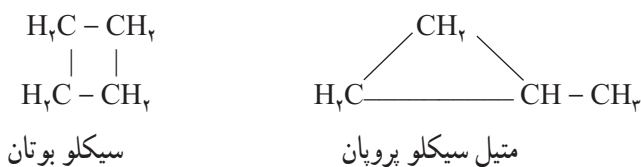


در صورتی که بوتن (C_4H_8) با داشتن همان تعداد کربن، سه ایزومر ساختاری به شرح زیر دارد؛



یادآوری ۱: در مورد ترکیبی مانند ۲- متیل پروپان و ۲- متیل - ۱- پروپن، می‌توان از ذکر شماره محل اتصال شاخه‌ها خودداری کرد، زیرا شاخه‌ی متیل به غیر از اتم کربن دوم، نمی‌تواند محل دیگری را اختیار کند. چون در آن صورت، جزء شاخه‌ی اصلی به شمار می‌آید. بدیهی است با تغییر مکان پیوند دوگانه، مبدأ شماره گذاری نیز تغییر خواهد کرد، به نحوی که مجدداً همان نام به دست می‌آید. بنابراین، برای نام گذاری دو ترکیب فوق، فقط به ذکر متیل پروپان یا متیل پروپن اکتفا می‌کنیم.

یادآوری ۲: برای موادی به فرمول عمومی C_nH_{2n} از پروپن (C_3H_6) به بعد، نوع دیگری از ایزومری ساختاری وجود دارد که به صورت هیدروکربن حلقوی سیرشده و فاقد پیوند دوگانه است. برای مثال، اضافه بر سه ایزومر ساختاری که برای بوتن ترسیم شد، می‌توان دو ایزومر حلقوی زیر را نیز در نظر گرفت:



این موضوع را با تفصیل بیشتر، در فصل پنجم (سیکلو آلکان‌ها) دنبال خواهیم کرد.

یادآوری ۳: آزمایش و تحقیق نشان می‌دهد که بوتن (C_4H_8) علاوه بر داشتن ۵ ایزومر ساختاری (به صورت ۳ ایزومر زنجیری و ۲ ایزومر سیکلو)، دارای نوع دیگری از ایزومری است که به ایزومری سیس - ترانس معروف است.

۷-۳- ایزومری سیس - ترانس (ایزومری هندسی) در ۲- بوتن

مطابق گفته‌های قبلی، چنین به نظر می‌رسد که بوتن (C_4H_8)، باید دارای ۲ ایزومر بدون شاخه زنجیری باشد (۱- بوتن و ۲- بوتن). آزمایش و تحقیق نشان می‌دهد که واقعیت چنین نیست و عملاً سه نوع ایزومر برای آن وجود دارد، زیرا ایزومر ساختاری

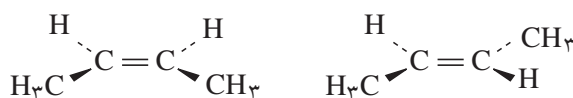
۲- بوتن ($\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$)، به تنهایی به صورت دو ماده‌ی مختلف دیده می‌شود که در برخی خواص فیزیکی و شیمیایی با یکدیگر متفاوتند. برای مثال، دمای جوش یکی 1°C و دیگری 4°C است.

به همین دلیل، می‌توان این دو ماده را در آزمایشگاه از یکدیگر جدا کرد.

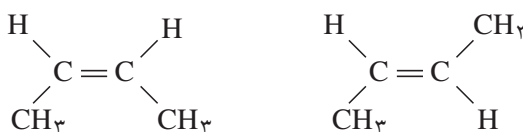
برای حل این معما، به شکل مولکول ۲- بوتن و چگونگی آرایش یافتن اتم‌ها و گروه‌های آن در فضا و پیرامون پیوند دوگانه توجه کنید (شکل ۳-۴).

شکل الف، نمای ساختاری دو نوع ایزومر ۲- بوتن را نشان می‌دهد که بیننده، آن‌را به طور افقی و از کنار صفحه پیوند اتیلنی مشاهده می‌کند.

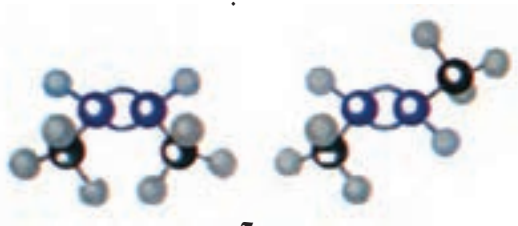
شکل ب، نمای ساختاری همان دو ایزومر ۲- بوتن را نشان می‌دهد که بیننده، آن‌را از بالای صفحه مشاهده می‌کند.



الف



ب



ج

سیس - ۲- بوتن

ترانس - ۲- بوتن

شکل ۳-۴- ایزومرهای هندسی (سیس و ترانس) در ۲- بوتن

سرانجام، شکل ج، الگوی گلوله و فنر ایزومرهای مزبور را به صورت مجسم‌تری نشان می‌دهد.

مطابق قرارداد، ایزومر اول را که در سمت چپ شکل‌های سه‌گانه مزبور است، و دو گروه جانشینی متیل در آن، در یک‌سوی پیوند دوگانه قرار دارند، سیس - ۲- بوتن، می‌نامند. ایزومر دیگر را که در سمت راست شکل‌های مزبور دیده می‌شود و دو گروه جانشینی متیل در آن، در دو سوی پیوند دوگانه قرار دارند، ایزومر ترانس - ۲- بوتن می‌نامند.

ایزومرهای سیس و ترانس^۱، آن‌گونه ایزومرهایی هستند که از نظر فرمول ساختاری یکسان، و از نظر چگونگی آرایش اتم‌ها و گروه‌های تشکیل دهنده‌ی آن‌ها در فضا، متفاوت هستند. به همین دلیل، این‌گونه ایزومرها را، ایزومرهای فضایی^۲ نیز می‌نامند. به‌طور کلی، ایزومرهای فضایی هنگامی پدید می‌آیند که گروه‌های جانشینی موجود بر روی هر اتم کربن تشکیل دهنده‌ی

۱- CIS و TRANS دو کلمه یونانی هستند که اولی به معنی «کنار»، و دومی به معنی «مقابل» می‌باشد.

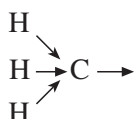
پیوند دوگانه، متفاوت باشند.

پرسش: آیا ۱- بوتن می تواند ایزومرهای هندسی (سیس و ترانس) داشته باشد؟ چرا؟

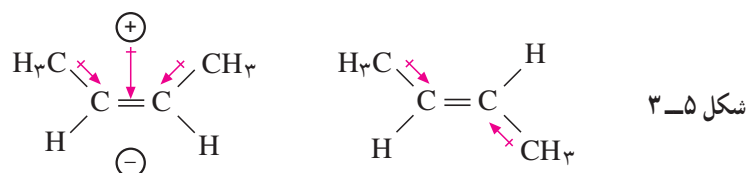
چرا دمای جوش ایزومرهای سیس و ترانس - ۲- بوتن متفاوت است؟

آزمایش نشان می دهد که مولکول سیس - ۲- بوتن که دو گروه متیل آن در یک سوی پیوند دوگانه قرار دارند، اندکی خواص قطبی دارد. در صورتی که مولکول ترانس - ۲- بوتن، که دو گروه متیل آن در دوسوی پیوند دوگانه هستند، کاملاً غیر قطبی می باشد. بدیهی است که جاذبه ی میان مولکول های قطبی، از جاذبه میان مولکول های غیر قطبی که فرمول یکسان دارند، بیشتر است. در نتیجه، جدا کردن مولکول های آن از یکدیگر مشکل تر و دمای جوش مایع آن بالاتر می باشد.

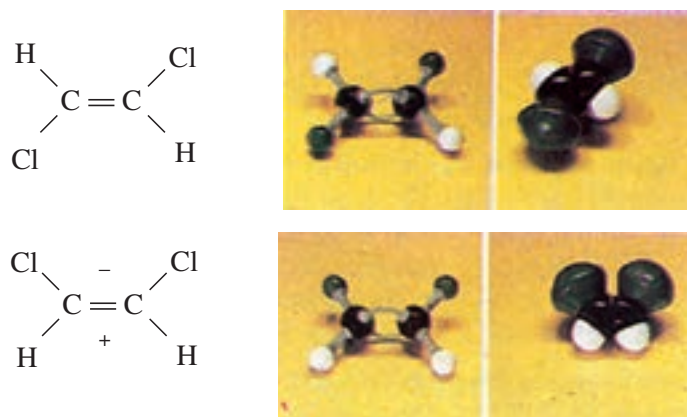
علت قطبی شدن سیس ۲- بوتن را می توان به این ترتیب توضیح داد که چون الکترونگاتیوی کربن از هیدروژن بیشتر است (الکترونگاتیوی کربن ۲/۵ و الکترونگاتیوی هیدروژن ۲/۱ است)، الکترون های پیوندهای C-H در گروه متیل بیشتر به سمت کربن کشیده می شوند و در نتیجه، اتم کربن برای حفظ تعادل الکترونی خود، الکترون ها را از سوی دیگر از خود دور می سازد. بدین جهت گروه متیل را یک گروه الکترون دهنده، به شمار می آورند.



از آنجا که ابر الکترونی پیوند π ، نسبتاً غیر مستقر و سست است، گروه الکترون دهنده ی متیل به نسبت بیشتری می تواند روی آن اثر کند ($\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}=\text{C}$) و توزیع چگالی الکترونی آن را به نفع یک سو و به زیان سوی دیگر تغییر دهد. در سیس - ۲- بوتن، اثر هر دو گروه متیل در جابجایی ابر الکترونی در یک سو می باشد، اما در ترانس - ۲- بوتن، برخلاف جهت یکدیگر است (شکل ۳-۵).



چون میزان قطبی شدن مولکول چندان زیاد نیست، در نتیجه، اختلاف دمای جوش دو ایزومر سیس و ترانس نیز کم است (در حدود ۳ درجه). اگر فرضیه فوق صحیح باشد، پیش بینی می شود که در مولکول های مشابه - در صورتی که میزان قطبی بودن بیشتر باشد - اختلاف دمای جوش نیز زیادتر گردد. برای امتحان فرضیه فوق، دو ایزومر ۲،۱- دی کلرواتیلن را بررسی می کنیم. به فرمول



شکل ۳-۶- فرمول های ساختاری و الگوهای گلوله - فتر و فشرده ۲،۱- دی کلرواتیلن

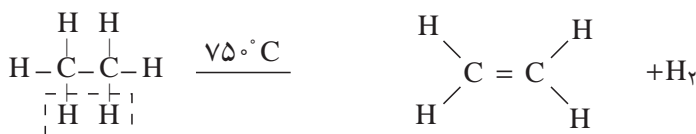
ساختاری و الگوهای گلوله - فنر و فشرده‌ی آن‌ها، مطابق شکل ۶-۳، توجه کنید.

در این مورد، چون الکترونگاتیوی کلر از کربن بیشتر است، بخشی از مولکول - که دو اتم کلر در آن قرار دارد - به نسبت بیشتری منفی و بخش دیگر مثبت خواهد شد. در این مورد، میزان قطبی بودن مولکول بیشتر است و انتظار می‌رود که اختلاف دمای جوش دو ایزومر، به اندازه‌ی قابل ملاحظه‌ای زیاد باشد. آزمایش، این پیشگویی را تأیید می‌کند؛ به طوری که دمای جوش سیس ۱-، ۲- دی‌کلرواتیلن، برابر 6°C ، و دمای جوش ترانس ۱-، ۲- دی‌کلرواتیلن، برابر 48°C است.

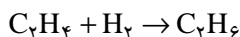
۸-۳- تهیه اتیلن و هیدروکربن‌های اتیلنی

به‌علت وجود پیوند دوگانه در اتیلن و هیدروکربن‌های اتیلنی، این ترکیب‌ها از نظر شیمیایی فعال هستند.

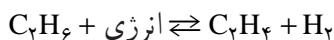
- تولید اتیلن در صنعت: بخش اعظم اتیلن، از گرما دادن به ترکیب‌های نفتی در پالایشگاه، و از زدودن تعدادی اتم هیدروژن از آلکان‌ها به دست می‌آید. اتان را تا 75°C گرما می‌دهند، یک مولکول هیدروژن از آن جدا می‌شود و گاز اتیلن پدید می‌آید.



در صنایع پتروشیمی، این گونه واکنش، که در طی آن یک مولکول بر اثر گرما به مولکول‌های کوچک‌تر شکسته می‌شود، «کراکینگ گرمایی» نام دارد. در عین حال، به‌علت گرفتن هیدروژن از ماده‌ی اولیه، این واکنش نوعی واکنش «هیدروژن زدایی»^۱ به‌شمار می‌رود، که طی آن یک مولکول H_2 از مولکول آلکان حذف می‌شود. عکس این واکنش شامل هیدروژن‌افزایی^۳ به اتیلن و تبدیل آن به اتان است.



شاید، این یک معماً به نظر برسد که چگونه یک واکنش و عکس آن، به دلخواه انجام پذیر است. واقعیت آن است که ما با یک واکنش برگشت پذیر، روبرو هستیم.



تمرین ۴-۳: عبارت زیر را با حذف کلمه‌های مناسب، کامل کنید.

واکنش هیدروژن‌زدایی از اتان گرما، و واکنش افزایش هیدروژن به اتیلن گرما، است. گرماگیر گرماگیر

تمرین ۵-۳: مطابق اصل لوشاتلیه - که در شیمی عمومی با آن آشنا شده‌اید - پیش‌بینی کنید که هرگاه:

الف - دما را افزایش دهیم، واکنش تعادلی مزبور به کدام سو جابجا می‌شود، و نسبت کدام ماده در مخلوط تعادلی، افزایش

۱- THERMAL CRACKING. واژه کراکینگ، به انگلیسی به معنی شکستن و خرد کردن است. اعمال کراکینگ در اصل به واکنش‌های خرد کردن اجزاء نسبتاً سنگین تر نفتی در پالایشگاه و تبدیل آن‌ها به اجزای سبک‌تر است که به صورت بنزین به بازار عرضه می‌شود. این واکنش‌ها، معمولاً با آزاد شدن مقدار زیادی گازهای هیدروکربنی همراه است که شامل مولکول‌های آلکن از قبیل اتیلن و پروپیلن است که کاربرد وسیعی در صنایع پتروشیمی دارند. اعمال کراکینگ معمولاً با کمک گرما (کراکینگ گرمایی) و یا به کمک کاتالیزگر (کراکینگ کاتالیزی معروف به کات کراکینگ یا CATCRACKING یا CATALYTIC CRACKING)، انجام می‌گیرند.

۲- DEHYDROGENATION به معنی گرفتن هیدروژن از یک ماده است.

۳- HYDROGENATION به معنی افزودن هیدروژن به یک ماده است.

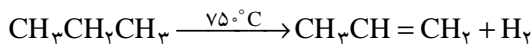
می‌یابد؟

ب- فشار را بر مخلوط تعادلی، افزایش دهیم، واکنش تعادلی به کدام سو جابجا می‌شود؟

در صنایع پتروشیمی، با استفاده از کاتالیزگر، دما و فشار مناسب، تعادل را به سوی محصول مورد نظر سوق می‌دهند.

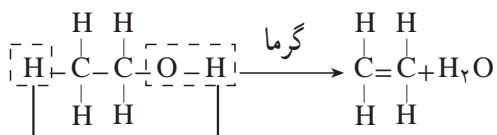
برای تهیه‌ی هیدروکربن‌های اتیلنی سنگین‌تر نیز، به‌روش کراکینگ عمل می‌کنند. برای مثال، از کراکینگ گرمایی گاز پروپان،

به پروپن (پروپیلن) می‌رسند که ماده‌ی اولیه‌ی مهمی در صنایع پتروشیمی و از جمله تولید پلاستیک‌های مورد مصرف در آشپزخانه است.



تهیه‌ی گاز اتیلن در آزمایشگاه: یک راه آسان برای تهیه‌ی گاز اتیلن در آزمایشگاه، مخلوط کردن الکل معمولی (اتیل الکل

($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) با سولفوریک اسید غلیظ و گرم کردن محتاطانه‌ی مخلوط است.



آب حاصل، جذب سولفوریک اسید می‌شود. عکس این روش، یعنی ترکیب آب با گاز اتیلن، از مهم‌ترین روش‌های تولید الکل در صنایع پتروشیمی است. بنابراین، در این جا نیز با یک واکنش برگشت پذیر روبرو هستیم، که با تغییر شرایط می‌توان آن را به سوی تولید الکل یا اتیلن بیشتر سوق داد.

۹-۳- خواص شیمیایی اتیلن (و برخی ترکیب‌های اتیلنی)

۹-۳-۱- سوختن: اتیلن مانند اتان در هوا می‌سوزد. قبلاً دانستیم که شعله‌ی اتان و متان که بخش اعظم گاز طبیعی را

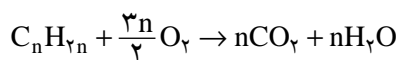
تشکیل می‌دهند، آبی کم‌رنگ است. شعله‌ی اتیلن، به علت بیشتر بودن نسبت کربن به هیدروژن، نورانی و درخشان است. ذره‌های

کربن نسوخته حاصل از تجزیه گرمایی اتیلن، درون شعله به التهاب در می‌آیند و شعله را درخشان می‌کنند. بدیهی است، هنگامی که

این ذره‌ها به سطح شعله برسند، کاملاً می‌سوزند.



آلکن‌های دیگر نیز در هوا می‌سوزند و فرمول عمومی سوختن آن‌ها، چنین است:

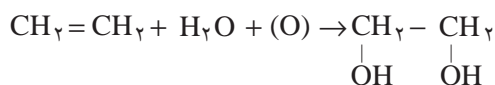


۹-۳-۲- اکسایش اتیلن:

الف- در آزمایشگاه: اتیلن و سایر آلکن‌هایی که دارای پیوند دوگانه هستند، برخلاف آلکان‌ها، محلول بنفش‌رنگ پتاسیم

پرمنگنات اسیدی را بی‌رنگ می‌کنند و خود اکسید می‌شوند. گاز اتیلن در محیط خنثی نیز به وسیله‌ی محلول رقیق پتاسیم پرمنگنات

اکسید می‌شود. معادله‌ی ساده شده‌ی واکنش، به‌قرار زیر است:

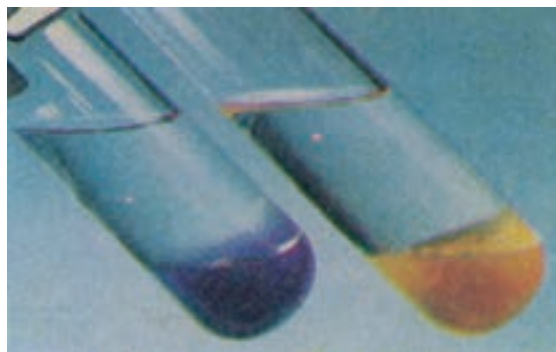


توجه شود که در نوشتن این معادله، برحسب قرارداد و به منظور آسانی، فرمول پتاسیم پرمنگنات را به وسیله‌ی اتم‌های اکسیژن

اکسیدکننده‌ای که از آن حاصل می‌شوند، جایگزین کرده‌ایم. ماده حاصل از این واکنش، الکی است دوعاملی، که نام تجاری آن

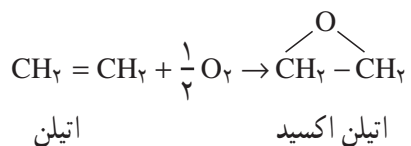
اتیلن گلیکول است و به عنوان ضد یخ^۱ مصرف دارد.

شکل ۳-۷ دو لوله‌ی آزمایش را نشان می‌دهد که یکی مایع n- هگزان و دیگری مایع ۱- هگزن دارد. بر روی هر دوی آن‌ها محلول رقیق پتاسیم پرمنگنات ریخته‌ایم. به نظر شما، کدام یک آلکن است؟

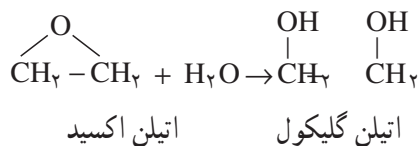


شکل ۳-۷- آزمایش تشخیص آلکن از آلکان

ب- اکسایش اتیلن در مقیاس صنعتی: گاز اتیلن را به وسیله‌ی هوا و با اکسیژن در مجاورت کاتالیزگر نقره تا حدود 25°C گرما می‌دهند، اتیلن اکسید به دست می‌آید.



در سطح جهانی، سالانه میلیون‌ها تن اتیلن اکسید مطابق این روش تهیه می‌شود که برای تولید برخی مواد شیمیایی و به ویژه اتیلن گلیکول مصرف دارد. اتیلن اکسید با آب واکنش می‌دهد و اتیلن گلیکول پدید می‌آورد.



اتیلن گلیکول، مایعی است دیرجوش (دمای جوش آن در حدود 197°C است)، دمای انجماد آن نیز پایین است ($-13/5^{\circ}\text{C}$). در آب به خوبی حل می‌شود. این ویژگی‌ها موجب می‌شود که از آن به عنوان ضد یخ استفاده شود.^۱

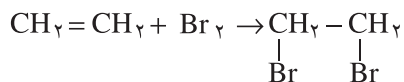
۳-۹-۳- اثر برم و کلر بر اتیلن:

الف- واکنش برم با اتیلن: هرگاه در حدود ۲ میلی لیتر آب برم را که قرمز قهوه‌ای رنگ است، در لوله‌ی آزمایش محتوی

۱- مقاومت محلول اتیلن گلیکول در آب در مقابل انجماد به قرار زیر است:

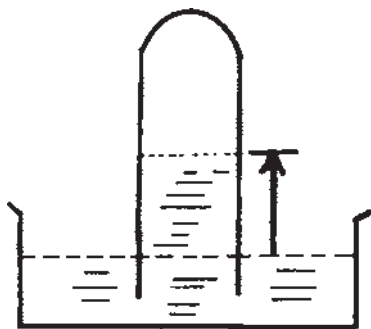
درجه‌ی انجماد محلول $^{\circ}\text{C}$	درصد آب	درصد ضد یخ
-۴	%۹۰	%۱۰
-۷	%۸۳	%۱۷
-۱۱	%۷۵	%۲۵
-۱۸	%۶۷	%۳۳
-۳۷	%۵۰	%۵۰

گاز اتیلن بریزیم، سپس دهانه آنرا ببندیم و تکان دهیم، آب برم بی‌رنگ می‌شود، که خود نشانه‌ای از انجام واکنش میان برم و اتیلن است. این واکنش، در تاریکی نیز انجام‌پذیر است؛ بنابراین از نوع واکنش‌های جانشینی رادیکالی نیست که در نور یا دمای بالا انجام می‌گیرد، و نمونه آنرا قبلاً در آلکان‌ها دیدیم. در این جا، پیوند سست π می‌شکند، هم‌چنین پیوند میان اتم‌های $\text{Br}-\text{Br}$ در مولکول Br_2 می‌شکند، تا در یک آرایش جدید، دو پیوند سیگما بین اتم‌های برم و کربن تشکیل شود.



ماده حاصل که ۱، ۲-دی‌برمو اتان نام دارد، مایع بی‌رنگی است که در صنعت تولید بنزین، کاربرد فراوان دارد. از محلول‌های پتاسیم پرمنگنات و آب برم، به‌علت تغییر رنگ آن‌ها در واکنش، برای تشخیص آلکان‌ها و سایر مواد سیر نشده، استفاده می‌شود.

ب- واکنش کلر با اتیلن: اگر گازهای کلر و اتیلن را در یک لوله‌ی آزمایش وارد کنیم، و بر روی تشتکی که از محلول سیر شده‌ی نمک طعام پر شده است، واژگون سازیم (شکل ۸-۳)، پس از مدتی، سطح آب نمک در لوله بالا می‌رود. بالا رفتن سطح آب نمک، نشانه آن است که واکنش بین گاز کلر و گاز اتیلن با کم‌شدن حجم همراه است.



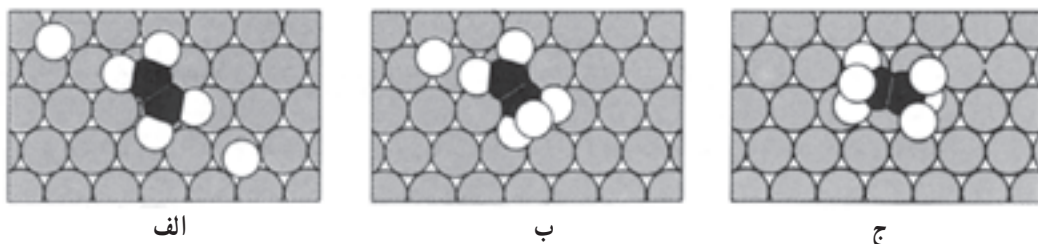
شکل ۸-۳- واکنش کلر با اتیلن روی سطح آب نمک

تمرین ۶-۳: معادله‌ی واکنش را بنویسید و محصول را نام‌گذاری کنید.

پس می‌توان نتیجه گرفت که بین اتیلن و کلر نوعی «واکنش افزایشی» صورت گرفته است. (مانند واکنش افزایشی قبلی برم با اتیلن)

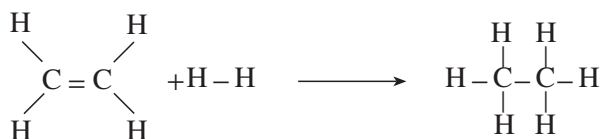
منظور از واکنش افزایشی، واکنشی است که در آن دو یا چند ماده با یکدیگر ترکیب می‌شوند و ماده‌ی واحدی به‌وجود می‌آورند.

۴-۹-۳- واکنش افزایشی هیدروژن با اتیلن: واکنش افزایشی گاز هیدروژن با گاز اتیلن، و به‌طور کلی گاز هیدروژن با هیدروکربن‌های سیر نشده، بدون حضور کاتالیزگر تقریباً ناممکن است. زیرا پیوند $\text{H}-\text{H}$ به‌طور قابل ملاحظه‌ای قوی است و به‌آسانی نمی‌شکند. ولی هرگاه از کاتالیزگرهایی مانند فلزهای پلاتین، پالادیم و یا نیکل، به‌صورت ذره‌های ریز استفاده کنیم، مولکول‌های هیدروژن، مطابق شکل ۹-۳، جذب سطح این ذره‌ها می‌شوند، و به‌ازای درهم‌شکستن هر یک پیوند $\text{H}-\text{H}$ ، دو اتم



شکل ۹-۳- واکنش افزایشی H_2 و C_2H_6 بر سطح کاتالیزگر

هیدروژن، مطابق شکل، دو پیوند ناپایدار و موقت با اتم‌های سطحی کاتالیزگر تشکیل می‌دهند. آن‌گاه از برخورد اتم‌های هیدروژن مزبور با مولکول اتیلن، پیوند π می‌شکند و پیوندهای جدید $C-H$ پدید می‌آیند. با انجام این واکنش افزایشی، مولکول اتان آزاد می‌شود و از سطح کاتالیزگر جدا می‌گردد.



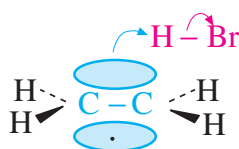
بدیهی است که نقش کاتالیزگر در این جا، تغییر مسیر واکنش و عبور دادن آن از یک قله‌ی انرژی کم ارتفاع تر است که نیازمند انرژی فعال‌سازی کمتر می‌باشد. در آینده، همواره با این گونه واکنش‌های افزایشی گاز هیدروژن که با مواد سیرنشده روی سطح کاتالیزگر انجام می‌گیرند، روبرو خواهیم شد. در همه‌ی این واکنش‌ها که «هیدروژن افزایشی» نام دارند، دو یا چند مولکول هیدروژن با یک مولکول هیدروکربن سیرنشده واکنش می‌دهد و یک مولکول محصول پدید می‌آورد.

یک مورد کاربرد مهم برای «هیدروژن افزایشی»، در صنعت روغن نباتی است. روغن‌ها و چربی‌های نباتی که معمولاً در دانه‌ها و میوه‌ها وجود دارند (مانند نارگیل، پنبه‌دانه، تخم آفتاب‌گردان)، به‌علت دربرداشتن تعدادی پیوند دوگانه در مولکول آن‌ها، مایع هستند و زودتر در محل پیوند دوگانه با اکسیژن هوا ترکیب می‌شوند و فاسد می‌گردند. با انجام واکنش هیدروژن‌افزایی در حضور کاتالیزگر، می‌توان تعدادی از این پیوندها را سیر کرد و روغن نباتی مایع را به روغن نباتی نسبتاً جامد و با دوام‌تر تبدیل نمود.

۵-۹-۳- واکنش افزایشی هیدروژن بر مید با اتیلن: هیدروکربن‌های سیرنشده از قبیل اتیلن، فقط با مولکول‌های

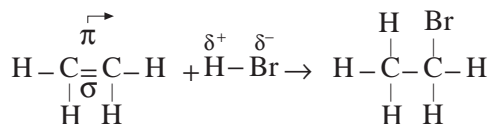
ساده‌ای هم چون Br_2 و H_2 واکنش افزایشی نمی‌دهند، بلکه با مولکول‌های مرگی مانند هیدروژن هالیدها از قبیل HCl ، HBr ، $I-H$ ، یا آب، نیز واکنش می‌دهند. در این جا، ابتدا واکنش افزایشی اتیلن را با HBr که یک مولکول قطبی است، بررسی می‌کنیم. می‌دانیم که به‌علت بیشتر بودن الکترونگاتیوی برم نسبت به هیدروژن (الکترونگاتیوی برم، $2/8$ و الکترونگاتیوی هیدروژن

$2/1$ است)، جفت الکترون مشترک در $H^{\delta+} : Br^{\delta-}$ اندکی به سوی برم کشیده می‌شود، به طوری که برم سر منفی و هیدروژن سر مثبت این مولکول را تشکیل می‌دهند. به محض این که سر مثبت هیدروژن این مولکول که «الکترون دوست» است، به مولکول اتیلن نزدیک می‌شود، مورد حمله‌ی ابر الکترونی پیوند سست π قرار می‌گیرد (شکل ۱-۳). به یاد دارید که ابر الکترونی این پیوند،



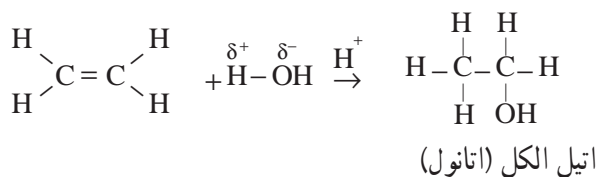
شکل ۱-۳- برخورد مؤثر مولکول HBr با مولکول اتیلن

اندکی خارج از سطح مولکول اتیلن است، و دسترسی به آن آسان تر می باشد. بدین ترتیب، این پیوند خیلی راحت تر می شکند. و طی مراحل، اتیل برمید (مونو برمواتان) پدید می آورد.



با شکسته شدن یک پیوند کووالانسی π در اتیلن و یک پیوند کووالانسی در $\text{H}-\text{Br}$ ، و طی شدن مراحل واکنش، دو پیوند کووالانسی جدید پدید می آید و مولکول آلکن به مولکول هالو آلکان تبدیل می شود.

۶-۹-۳- واکنش افزایشی آب با اتیلن: مولکول آب یک مولکول قطبی، $\overset{\delta^+}{\text{H}}-\overset{\delta^-}{\text{OH}}$ ، است. آب می تواند در مجاورت کاتالیزگرهای اسیدی با اتیلن واکنش افزایشی انجام دهد. این واکنش به صورت زیر نشان داده می شود. محصول واکنش، اتیل الکل (یا اتانول) است.

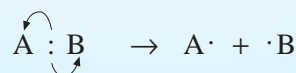


مطالعه‌ی آزاد

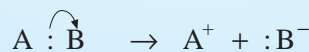
نگاهی عمیق تر به واکنش افزایشی HBr با اتیلن: پیش از این، با مکانیسم جانشینی رادیکالی آشنا شدید که از ویژگی های هیدروکربن های سیر شده است. حال به جاست با مکانیسم واکنش افزایشی نیز آشنا شوید که از ویژگی های مهم هیدروکربن های سیر نشده است. تفاوت مهم این دو واکنش، آن است که واکنش جانشینی رادیکالی، از طریق تشکیل رادیکال های آزاد انجام می گیرد و هر ذره آن یک الکترون فرد دارد. در صورتی که واکنش افزایشی، در بسیاری از موارد از طریق تشکیل یون های مثبت و منفی انجام می گیرد.

ابتدا دو روش شکسته شدن یک پیوند کووالانسی را که می توانند در یک مولکول $\text{Br}:\text{Br}$ یا $\text{H}:\text{Br}$ و یا به طور کلی $\text{A}:\text{B}$ وجود داشته باشند، مرور می کنیم. می دانیم که همه ی واکنش های شیمیایی شامل شکسته شدن پیوندها و تشکیل آن هاست. بنابراین، هرگاه مولکول $\text{A}:\text{B}$ در یک واکنش شرکت کند، پیوند آن به یکی از دو روش زیر می شکند.

شکستن رادیکالی پیوند: این شکستن، متقارن است. یک الکترون، روی هر ذره قرار می گیرد.



شکستن یونی پیوند: این شکستن، نامتقارن است. هر دو الکترون مشترک روی یک ذره قرار می گیرند.

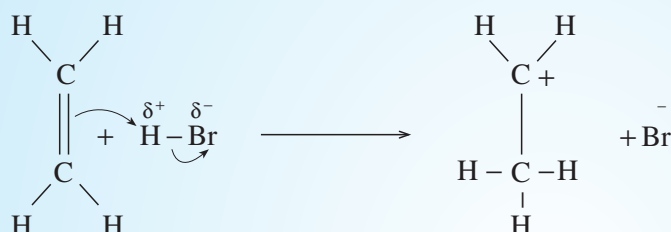


چون اتم B افزون بر الکترون خود، یک الکترون از اتم A می گیرد، به صورت یک یون منفی (آن یون)

درمی‌آید. و چون یک الکترون از اتم A کاسته می‌شود، پس این اتم به صورت یک یون مثبت (کاتیون) درمی‌آید. حال اگر اتم A کربن باشد، مانند سایر یون‌های مثبت، یون کربونیوم^۱ یا کربوکاتیون پدید می‌آید. با از دست رفتن یک جفت الکترون از اتم کربن، سه جفت الکترون برای کربوکاتیون باقی می‌ماند؛ به عبارت دیگر، یک اوربیتال از چهار اوربیتال سطح ظرفیت آن خالی می‌شود. پس از این مقدمه، با آسانی بیشتری، می‌توان به مکانیسم واکنش افزایشی و چگونگی شکستن و تشکیل پیوندهای جدید در آن پرداخت.

مرحله اول: برخورد مولکول HBr با پیوند π و تشکیل کربوکاتیون ناپایدار: در نخستین مرحله مولکول

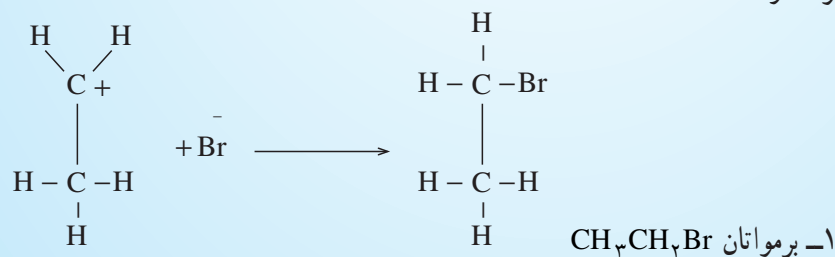
$\text{H}:\text{Br}^{\delta+}\delta^-$ در یک برخورد ممکن است از سر هیدروژنی خود، به جفت الکترون سست پیوند π نزدیک شود. چون سر هیدروژنی مثبت و الکترون دوست (الکتروفیل^۲) است، از این رو، از جزء منفی برم دور می‌شود و با استفاده از جفت الکترون پیوند π ، یک پیوند جدید C:H با یک اتم کربن (اتم بالایی در فرمول ساختاری ترسیم شده)، تشکیل می‌دهد.



اتم کربن دیگر (اتم پایینی) به علت جدا شدن جفت الکترون پیوندی از آن، یک اوربیتال خالی پیدا می‌کند؛ از آن جا که سهم این اتم کربن در جفت الکترون π از دست رفته، فقط یک الکترون بوده است، از این رو یک بار مثبت روی این اتم پدید می‌آید.

نتیجه آن که، مجموعه‌ی حاصل به صورت یون مثبت کربوکاتیون درمی‌آید که بسیار ناپایدار است، و پس از تشکیل فوراً مصرف می‌شود. به همین دلیل، این گونه کربوکاتیون‌ها نوعی ترکیب واسطه محسوب می‌شوند و در فرمول نویسی معمولاً آن‌ها را در میان براکت می‌نویسیم.

مرحله دوم: از آنجا که یون برمید Br^- دارای چهار جفت الکترون است و پس از جدا شدن پروتون (H^+) از آن، هم چنان در محیط واکنش وجود دارد، بنابراین، احتمال برخورد آن با اتم مثبت کربن و تشکیل پیوند C:Br در محل اوربیتال خالی وجود دارد.



۱ CARBONIUM ION OR CARBOCATION

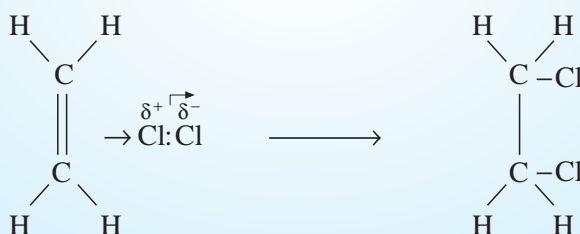
۲ ELECTROPHILE ذره الکتروفیل یا الکترون دوست، ذره‌ای است که پذیرای جفت الکترون است. یون‌های مثبت که کمبود الکترونی دارند، معمولاً

ذره الکتروفیل شمرده می‌شوند، که بهترین مثال آن‌ها پروتون (H^+) است.

یادآوری ۱: باید توجه داشت که در مرحله اول، جفت الکترون π به سوی سر مثبت δ^+ کشیده می‌شود و پروتون با یکی از اتم‌های کربن پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهد. در مرحله دوم، یون برمید، Br^- : که یک ذره هسته دوست است، با اتم کربن حامل بار مثبت، پیوند برقرار می‌کند.

ذره‌ی هسته دوست را ذره‌ی نوکلئوفیل^۱ می‌نامند. ذره‌ی نوکلئوفیل مانند یون Br^- : به یون مثبت (کربوکاتیون) حمله‌ی نوکلئوفیلی می‌کند و جفت الکترون خود را در اختیار آن می‌گذارد و با آن پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهد.

۶-۹-۳- واکنش افزایشی Cl_2 با اتیلن: واکنش افزایشی Cl_2 (یا Br_2) با اتیلن، مانند واکنش HBr با این آلکن است. هنگامی که مولکول Cl_2 به پیوند π مولکول اتیلن نزدیک می‌شود، می‌تواند ابر الکترونی سست گونه‌ی این پیوند را اندکی به سوی خود بکشد. همین جابجاشدن الکترون‌ها از مولکول اتیلن به سمت مولکول کلر، موجب می‌شود که پیوند $\text{Cl}-\text{Cl}$ که در حالت عادی غیرقطبی است، مطابق شکل اندکی قطبی می‌شود:

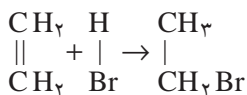


در نتیجه، اتم کلری که در نزدیکی پیوند π قرار گرفته است، دارای مقداری بار مثبت و اتم کلر دورتر، دارای مقداری بار منفی می‌گردد. پس از قطبی شدن مولکول کلر، مراحل واکنش افزایشی، مانند آن چه که در مورد مولکول قطبی HBr دیده شد، انجام می‌گیرد و مولکول ۱،۱-دی کلرواتان پدید می‌آید.

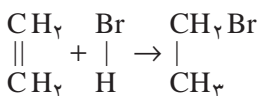
تمرین ۷-۳: معادله‌ی واکنش برم را با پروپیلن بنویسید، و محصول عمل را نام گذاری کنید.

۱-۳- چگونگی واکنش‌های افزایشی در هیدروکربن‌های مونواتیلنی

در واکنش افزایشی یک هیدروژن هالید مانند HBr با اتیلن، ملاحظه کردیم که هیدروژن بر یکی از اتم‌های کربن و هالوژن بر روی اتم کربن دیگر می‌نشیند، و در نتیجه برمواتان (اتیل برمید) تشکیل می‌گردد.



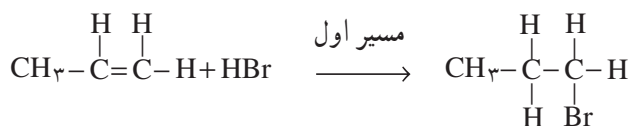
حال اگر در معادله فوق، جای هیدروژن و برم بر روی اتم‌های کربن عوض شود، چون دو اتم کربن در اتیلن از هر نظر یکسان هستند، باز هم نتیجه‌ی عمل، همان برمواتان خواهد شد.



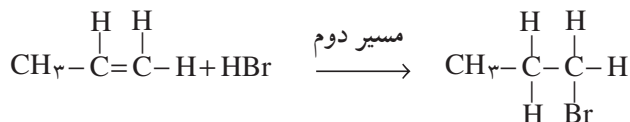
۱- NUCLEOPHILE ذره‌ی هسته دوست، از NUCLEUS به معنی هسته گرفته شده است. یک ذره‌ی هسته دوست دیگر که دارای جفت الکترون‌های آماده

برای تشکیل پیوند است، یون OH^- می‌باشد.

ولی اگر به جای اتیلن، در این واکنش، از هومولوگ بعدی، یعنی پروپن (پروپیلن) استفاده کنیم، اتم‌های کربن پیوند دوگانه، دیگر یکسان نیستند، زیرا مولکول پروپن مانند مولکول اتیلن متقارن نیست، و پیوند دوگانه‌ی آن در مرکز مولکول قرار نگرفته است. بنابراین، در وهله‌ی اول در این جا با نوعی بلاتکلیفی روبرو می‌شویم، زیرا به ظاهر دو مسیر مختلف فراروی ما وجود دارد:



۲- برم پروپان



۱- برم پروپان

آزمایش نشان می‌دهد که تقریباً همه‌ی محصول ۲- برم پروپان است. معنی این گفته آن است که واکنش افزایشی HBr به مولکول نامتقارن آلکن، از نوعی «موضع‌گزینی» برخوردار است. اتم هیدروژن به اتم کربنی از پیوند دوگانه متصل شده است، که دارای اتم H بیشتری است. این موضع‌گزینی در بسیاری موارد دیگر نیز، عملاً مشاهده می‌شود. مارکونیکف، شیمی‌دان روسی، پس از آزمایش‌ها و تحقیقات تجربی فراوان، به این قاعده‌ی تجربی که به نام وی معروف است، دست یافت.

ولادیمیر واسیلیف مارکونیکف (۱۹۰۴-۱۸۳۸): مارکونیکف (MARKOVNIKOV) استاد شیمی دانشگاه مُسکو بود. او تعدادی مواد شیمیایی را برمبنای پیش‌بینی ساختار شیمیایی، به‌طور مصنوعی (سنتز) تهیه کرد. او روی اثرات متقابل اتم‌ها بر یکدیگر در مولکول مطالعه کرد و به نظام‌هایی رسید. بخش بزرگی از تلاش وی صرف تحقیق در منابع طبیعی کشور (به‌ویژه نفت) و جستجوی راه‌های تأمین رفاه مردم کشورش شد. گرچه مارکونیکف قاعده‌ی خود را در مورد واکنش افزایشی در ۳۳ سالگی پیشنهاد کرد، ولی به‌علت امتناع از چاپ نتایج تحقیق خود به زبانی غیر از زبان مادری، این کشف، ۳۰ سال بعد مورد توجه شیمی‌دانان جهان واقع گردید.



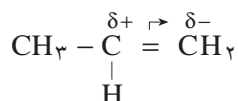
شکل ۱۱-۳- ولادیمیر مارکونیکف

قاعده‌ی مارکونیکف:

«وقتی یک هیدراسید (مانند HBr) به یک آلکن نامتقارن^۱ افزوده شود، در شرایط عادی، هیدروژن اسید، بیشتر به اتم کربنی در پیوند دوگانه متصل می‌گردد که، هیدروژن بیشتری داشته باشد.»

۱۱-۳- توجیه علمی قاعده‌ی مارکونیکف

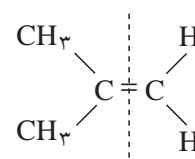
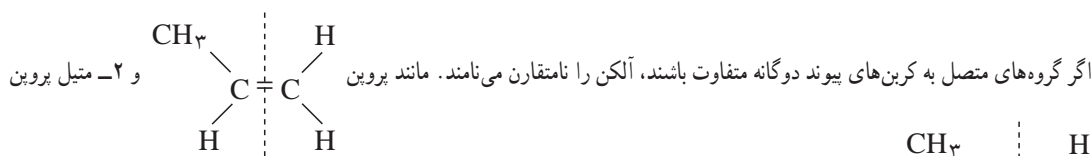
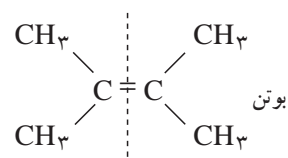
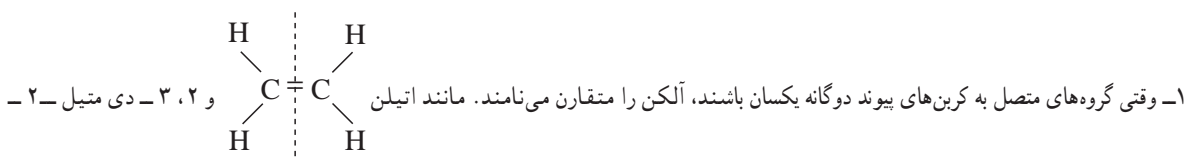
می‌دانید، گروه متیل (CH_3^-) می‌تواند الکترون‌های پیوندی را از خود دور سازد. با استفاده از این مفهوم، می‌توان قاعده‌ی مارکونیکف را به صورت زیر توجیه کرد:



همان‌طور که نشان داده شده است، وقتی در پروین، گروه متیل الکترون‌های پیوندی را به سمت کربن میانی براند، الکترون‌های π در پیوند دوگانه (که خیلی سست هستند)، به سمت کربن انتهایی (اتم کربن سمت راست در شکل) رانده می‌شوند، و در نتیجه، پیوند دوگانه به صورتی که نشان داده شده است، قطبی می‌شود. یعنی اتم کربن میانی، حامل مقدار کمی بار مثبت و اتم کربن انتهایی، حامل مقدار کمی بار منفی خواهد بود. می‌توان پذیرفت که در واکنش افزایشی HBr با پروین، هیدروژن (که حامل مقداری بار مثبت است)، بر روی کربنی که حامل مقداری بار منفی می‌باشد می‌نشیند، و برم (که حامل مقداری بار منفی است)، به کربنی که حامل مقداری بار مثبت است، افزوده می‌شود.

تمرین ۸-۳: معادله‌ی واکنش HBr را با ۲- متیل پروین بنویسید، و ماده‌ی حاصل را نام‌گذاری کنید.

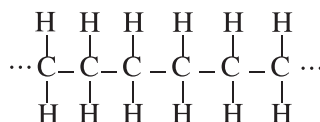
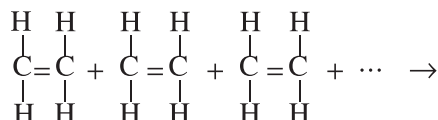
تمرین ۹-۳: می‌توان فرمول آب را به صورت $\overset{\delta+}{\text{H}} - \overset{\delta-}{\text{OH}}$ نوشت و قطبی بودن مولکول آن را نشان داد. معادله‌ی واکنش آب را با پروین بنویسید (نام ترکیب حاصل که نوعی الکل است، هیدروکسی پروپان می‌باشد).



نکته جالب توجه آن است که سالیان درازی از اعلام قاعده‌ی تجربی مارکونیکف گذشت، و کسی توجیهی برای آن ارائه نداد، تا آن که با پیشرفت دانش شیمی و کشف ساختار الکترونی اتم و چگونگی پیوندهای شیمیایی، این مسأله به آسانی و به شیوه‌ی گفته‌شده، تفسیر شد.

۱۲-۳- پلیمر شدن آلکن‌ها

آلکن‌ها، مانند اتیلن به علت داشتن پیوند دوگانه، می‌توانند نوعی واکنش افزایشی از خود نشان دهند که طی آن، پیوند دوگانه مولکول اتیلن باز می‌شود و با مولکول اتیلن مجاور که پیوند آن نیز باز شده است، متصل می‌شود. به همین ترتیب، مولکول‌های اتیلن دیگری به این مجموعه می‌پیوندند، و زنجیر هیدروکربنی بلندی تشکیل می‌شود.



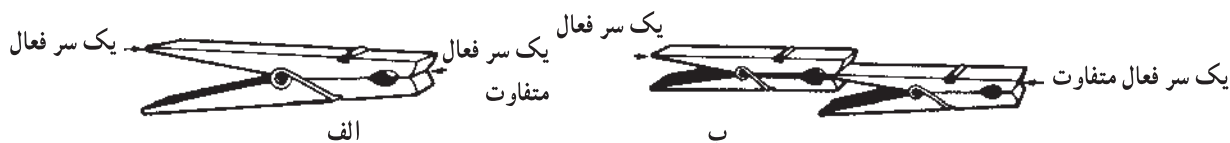
پلی اتیلن اتیلن

n را درجه پلیمر شدن می‌نامند که از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$n = \frac{\text{جرم مولکولی پلیمر } M_p}{\text{جرم مولکولی مونومر } M_m}$$

مولکول اصلی که واحد ساختمانی این زنجیر را تشکیل می‌دهد، مونومر^۱ نامیده می‌شود. محصول را که به صورت زنجیر بلند حاصل از تشکیل پیوندهای کووالانسی میان مونومرهاست، پلیمر^۲ (بسپار) می‌نامند. مهم‌ترین ویژگی مونومر که به آن امکان می‌دهد زنجیر بلند پلیمر را تشکیل دهد، دربرداشتن دو گروه با دو سر فعال است. یک مونومر، باید توان ایجاد دو پیوند را از هر دو سر خود با مولکول‌های مجاور داشته باشد.

شاید بتوان، مطابق شکل ۱۲-۳، هر گیره را به یک مونومر تشبیه کرد، که دارای دو سر است و می‌تواند با گیره‌های متعدد دیگر، زنجیر بسیار بلند پلیمر پدید آورد.



شکل ۱۲-۳- نمایشی برای مفاهیم مونومر و پلیمر

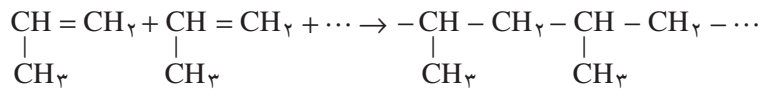
۱- MONOMER به یونانی به معنی «یک جزء».

۲- POLYMER به یونانی به معنی «اجزاء متعدد و فراوان».

محیط زندگی ما سرشار از مولکول‌های بسیار بزرگ پلیمری است که اصطلاحاً آن‌ها را ماکرومولکول^۱ و یا مولکول غول‌پیکر می‌نامند. مثال انواع طبیعی این ماکرومولکول‌ها، کائوچوی طبیعی، پنبه و پشم است و مثال انواع سنتزی آن‌ها پلاستیک‌ها، نایلن، الیاف پارچه‌ای پلی‌استر و غیره است.

پلاستیک‌های پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن: پلاستیک‌ها را ممکن است گونه‌ای مواد پلیمری دانست که می‌توان آن‌ها را بر اثر گرما در قالب ریخت و به شکل مورد نظر درآورد. پلاستیک‌ها برخلاف الیاف پلیمری پارچه‌های سنتزی که مولکول‌ها در آن‌ها به صورت رشته‌های نخ مانند درازی هستند، می‌توانند اشیای سه‌بعدی و یا ورقه‌های نازک و شفاف پدید آورند.

پلاستیک پلی‌پروپیلن: این نوع پلاستیک نیز از مونومر پروپیلن $CH_3 - CH = CH_2$ ، و به همان شیوه‌ی تشکیل پلاستیک پلی‌اتیلن به وجود می‌آید.



خواص و کاربردهای پلاستیک پلی‌اتیلن (پلی‌تن)

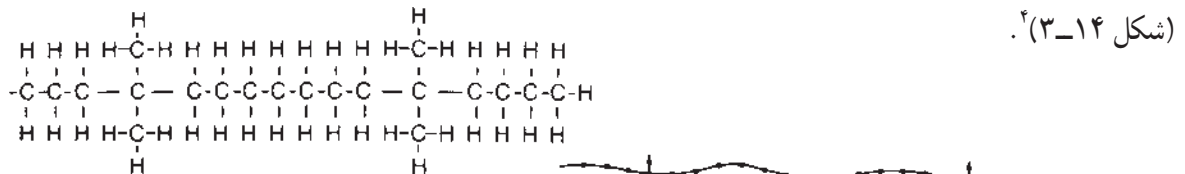
الف – پلی‌اتیلن سفت (پلی‌تن سخت)^۲: هرگاه شرایط واکنش، طوری کنترل شود که فقط زنجیرهای بلند بدون شاخه تشکیل شود، پلاستیک حاصل دارای چگالی بیشتر است و دمای نرم‌شوندگی آن بالاست؛ زیرا زنجیرهای ماکرومولکولی آن، مطابق شکل ۱۳-۳، به یکدیگر نزدیک می‌شوند و نیروهای جاذبه الکتروستاتیک بیشتری میان آن‌ها برقرار می‌گردد. از این نوع پلی‌اتیلن، برای ساختن اشیای نسبتاً سخت مانند اسباب بازی و ظروف آشپزخانه استفاده می‌شود.



شکل ۱۳-۳- نمایشی برای پلی‌اتیلن سخت

ب – پلی‌اتیلن نرم^۳: هرگاه هنگام تهیه پلاستیک پلی‌اتیلن، اندکی از آلکن‌های شاخه‌دار مانند متیل پروپین

($CH_3 - \overset{\substack{| \\ CH_3}}{C} = CH_2$)، قبل از پلیمرشدن به اتیلن افزوده شود، زنجیرهای اتیلن با تعدادی مونومرهای شاخه‌دار همراه خواهد بود



شکل ۱۴-۳- نمایشی برای پلی‌اتیلن نرم



۱ _MACROMOLECULES

۲ _HARD PLASTIC: POLYETHYLENE (POL YTHENE)

۳ _SOFT POLYTHENE

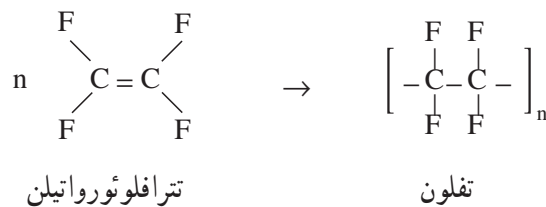
۴- درصدد به خاطر سپردن فرمول پیچیده بالای شکل نباشید.

بنیان‌های متیل، مانع نزدیک شدن زیاد زنجیرها به یکدیگر می‌شوند و پلاستیک حاصل دارای چگالی کمتر و دمای نرم‌شوندگی پایین‌تری خواهد بود. از چنین پلاستیک‌های نرمی برای ساختن شیلنگ آب، کیسه‌ی زباله و ورقه‌های نازک استفاده می‌شود. افزون بر این، پلی اتیلن کاربرد فراوانی در عایق‌بندی سیم و وسایل الکتریکی دارد. چون این نوع پلاستیک، نسبت به آب و گاز نفوذناپذیر است، برای بسته‌بندی مواد غذایی، ابزار و سایر وسایل به کار می‌رود. از ورقه‌های نازک و شفاف آن، برای پوشانیدن بوته‌های سبزیجات و میوه و جلوگیری از سرمازدگی آن‌ها استفاده می‌شود. و بالاخره به‌عنوان پایداری در مقابل مواد شیمیایی، برای ساختن بشکه‌های مواد شیمیایی و حمل و نقل آن‌ها کاربرد دارد. باید به‌خاطر سپرد که اغلب انواع پلی اتیلن، در دمای $13^{\circ}\text{C} - 11^{\circ}\text{C}$ نرم می‌شوند و شکل اولیه خود را از دست می‌دهند. شکل ۱۵-۳، دو نوع ظرف پلاستیکی از جنس پلی اتیلن را نشان می‌دهد که یکی بر اثر فشار دست فرورفته و دیگری تغییر شکل نداده است.



شکل ۱۵-۳ - دو نوع ظرف پلی اتیلن سفت و نرم

خواص و کاربردهای پلاستیک پلی پروپیلن: این نوع پلاستیک، سفید شیرین‌رنگ است که بر اثر گرما نرم می‌شود. از نظر شیمیایی پایدار است. دمای نرم‌شوندگی آن بالاتر از پلی اتیلن است ($170^{\circ}\text{C} - 160^{\circ}\text{C}$) و استحکام آن بیشتر است. برای ساختن عایق‌های الکتریکی محکم‌تر، کابل برق، لوله و وسایل آزمایشگاهی به کار می‌رود. **پلاستیک تفلون^۱:** تفلون از پلیمر شدن مولکول‌های اتیلنی فراهم می‌شود که هر چهار اتم هیدروژن آنها به وسیله‌ی چهار اتم فلوئور جایگزین شده باشند.



تفلون نمی‌سوزد، تا دماهای $+25^{\circ}\text{C}$ و -25°C مقاوم است. این پلیمر بسیار لغزنده است. در حلال‌های گوناگون حل نمی‌شود. از این رو، ظرف‌های آشپزخانه و هم چنین سینی‌های شیرینی‌پزی را با ورقه‌های نازکی از تفلون می‌پوشانند تا از چسبیدن

مواد غذایی به ته ظرف جلوگیری شود (ظرف نجسب) (شکل ۱۶-۳).



شکل ۱۶-۳- ماهی تابه تفلون

طبقه بندی پلیمرهای پلاستیکی از نظر رفتار آن‌ها در گرما و سرما: از این نظر پلاستیک‌ها را به دو دسته تقسیم می‌کنند:

الف - پلیمرهای ترموپلاستیک^۱ (پلیمرهای گرما نرم): مثال آن‌ها پلی اتیلن، پلاستیک معروف به P.V.C و نایلون که بر اثر گرما نرم می‌شوند. این نوع پلاستیک‌ها، شامل زنجیرهای بلند هستند که مطابق شکل ۱۷-۳ - الف اتصالات جانبی میان رشته‌ای ندارند. دمای ذوب این نوع پلاستیک‌ها، نسبتاً پایین است. بر اثر گرما، بدون این که تجزیه شوند، نرم و ذوب می‌شوند.



الف



ب

شکل ۱۷-۳- نمایش طرح ساختاری پلاستیک: الف - گرما نرم، ب - گرماسخت

ب - پلیمرهای ترموست^۲ (گرما سخت): مثال این پلیمرها، پلاستیک‌های معروف به باکلیت (مانند پلاستیک به کاررفته در کلید برق و دستگاه تلفن) و ملامین است که بر اثر گرما نرم نمی‌شوند. این پلاستیک‌ها شامل زنجیرهای بلند با اتصالات میان رشته‌ای هستند (شکل ۱۷-۳ - ب). معمولاً سخت و محکم‌اند. دمای ذوب آن‌ها نسبتاً بالاست و بر اثر گرمای ملایم تجزیه نمی‌شوند.

۱- PLASTIC به معنی نرم شدن است. THERMOPLASTIC به معنی نرم شدن به وسیله گرما است.

۲- THERMOSETTING PLASTIC به معنی پلاستیک سخت شونده بر اثر گرما است.

پرسش و تمرین



- ۱- مولکول اتن را با مولکول اتان، در موارد زیر مقایسه کنید.
الف) تعداد پیوندهای میان اتم‌ها
ب) تعداد جفت الکترون‌های پیرامون هر اتم
ج) ظرفیت کربن
 - ۲- چرا در آلکن‌ها، مولکولی به نام متن (از متان) وجود ندارد؟
 - ۳- پیوند کووالانسی را در $H:Br$ در نظر بگیرید. این پیوند را طوری بشکنید که یک بار به دو یون، و بار دیگر به دو رادیکال آزاد تبدیل شود. (پاسخ خود را با رسم فرمول همراه کنید.)
 - ۴- کدام یک از ترکیب‌های زیر، دارای ایزومرهای سیس و ترانس است؟
الف) ۱- بوتن (ب) ۲- پنتن (ج) ۲- متیل بوتن (د) ۲- متیل پروپن
- فرمول ساختاری ایزومرهای احتمالی را ترسیم کنید.
- ۵- چگونه می‌توان اتیلن را از متان جدا کرد؟
 - ۶- با عبور دادن اتیلن از آب برم، وزن محلول ۱۴ گرم افزایش یافت، حجم اتیلن جذب شده در شرایط دما و فشار استاندارد چه قدر بوده است؟
 - ۷- چگونه می‌توان عملاً ثابت کرد سوختی که در آزمایشگاه، منزل و یا کارخانه مصرف می‌شود، دارای هیدروکربن سیرنشده است؟
 - ۸- مخلوطی از دو گاز متان و پروپن با شعله درخشانده‌ای می‌سوزد، هرگاه این مخلوط را از آب برم عبور دهیم، از درخشندگی شعله سوختن آن، کاسته می‌شود. علت چیست؟
 - ۹- چه حجمی از هیدروژن در شرایط استاندارد،
الف) با ۱۰۰ mL پروپن واکنش کامل دارد؟
ب) با ۳/۵ گرم پنتن واکنش کامل دارد؟
 - ۱۰- چهار مورد تفاوت در خواص شیمیایی میان پروپان و پروپن را یادآور شوید و معادله‌ی واکنش مربوط را بنویسید.
 - ۱۱- تفاوت واکنش جانشینی یک هیدروکربن سیرشده با واکنش افزایشی یک هیدروکربن سیرنشده در چیست؟ مثال بیاورید.
 - ۱۲- معادله‌ی واکنش ۱- بوتن را با هیدروژن برمید بنویسید. محصول عمل را نام‌گذاری کنید.
 - ۱۳- معادله‌ی واکنش هیدروژن‌افزایی به پروپن و هیدروژن‌زدایی از پروپان را بنویسید. این دو فرآیند را در یک معادله‌ی تعادلی ادغام کنید. هرگاه بدانید که فرآیند هیدروژن‌افزایی گرماده است، توضیح دهید که با اعمال هریک از فرآیندهای زیر، چه تغییری در جابجایی واکنش تعادلی صورت می‌گیرد؟
الف) افزایش دما
ب) افزایش فشار

- ۱۴- به نظر شما چه راهی برای تهیه اتیل کلرید وجود دارد؟ معادله‌ی واکنش را بنویسید.
- ۱۵- فرمول‌های ساختاری ایزومرهای سیس - سیس - و ترانس - ۲ - پنتن را رسم کنید.
- ۱۶- وقتی نمونه‌ای از یک هیدروکربن را در تاریکی با محلول برم در کربن تتراکلرید مجاور کنیم، رنگ برم به سرعت از بین می‌رود، بی‌آن‌که HBr آزاد شود؛ این آزمایش چه واقعیتی را ثابت می‌کند؟
- ۱۷- تترا فلوئورواتیلن $CF_2 = CF_2$ برای ساختن پلیمری به کار می‌رود که از نظر شیمیایی بسیار پایدار است، به طوری که اسیدها و اکسیدکننده‌های معمولی در دماهای بالا روی آن اثر نمی‌کنند. طرح فرمولی مناسب برای تهیه این پلیمر را رسم کنید.
- ۱۸- برخی مشتقات هالوژن دار را که در موارد زیر کاربرد دارند، نام ببرید.
- الف) به عنوان حلال
ب) به عنوان سردکننده
ج) به عنوان آتش نشان
- ۱۹- نوعی پلی اتیلن با میانگین جرم مولکولی 5×10^4 گرم به صورت مایع چسبنده وجود دارد. درجه‌ی پلیمر شدن آن را مشخص کنید (عدد n را در فرمول پلیمر آن تعیین کنید).
- ۲۰- یک نوع ترموپلاستیک (پلاستیک گرما نرم) و یک نوع پلاستیک ترموستینگ (پلاستیک گرما سخت) را نام ببرید. تفاوت این دو نوع پلاستیک در چیست؟
- ۲۱- وارد شدن یک شاخه‌ی متیل در ساختار پلیمری یک پلاستیک، چه اثری روی خواص فیزیکی آن دارد؟
- ۲۲- فرمول مولکولی هیدروکربنی را تعیین کنید که ترکیب درصد وزنی کربن در آن $85/7\%$ است و چگالی بخار آن نسبت به هیدروژن ۲۸ است.
- ۲۳- فرمول یک هیدروکربن C_4H_8 است. آیا می‌توان قضاوت کرد که این فرمول حتماً مربوط به ماده‌ای از سری هومولوگ‌های اتیلن است؟
- ۲۴- فرمول ساختاری مواد زیر را رسم کنید.
- الف) ۲- کلرو-۳- متیل - ۱- بوتن
ب) ۲- برم - ۲- بوتن
ج) ۴- برم - ۱- بوتن
- ۲۵- نام‌های زیر نادرست‌اند. بگویید چرا نادرست‌اند؟ نام درست آن‌ها را بنویسید.
- الف) ۳- متیل - ۲- بوتن
ب) ۱، ۱، ۲، ۲- تترا متیل اتیلن
ج) سیس - ۳- پنتن
د) ۳- اتیل - ۱- بوتن
- ۲۶- $14/4$ گرم از آلکن C، $4/4$ گرم برم در محلول کربن تتراکلرید را بی‌رنگ می‌کند. فرمول ساختاری و نام آیوپاک ایزومرهای آن را بنویسید.
- ۲۷- کدام یک از آلکن‌های زیر دارای ایزومرهای هندسی (ایزومرهای سیس و ترانس) هستند؟ ایزومرهای سیس و ترانس ممکن را رسم کنید.
- الف) ۲- متیل - ۲- پنتن
ب) ۳- متیل - ۲- پنتن
ج) ۲، ۳- دی متیل - ۲- بوتن
د) ۳- اتیل - ۳- هگزن

آلکین‌ها

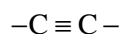
هیدروکربن‌های استیلنی

هدف‌های رفتاری فصل (۴): دانش‌آموز، پس از آموختن مفاهیم و روش‌های این فصل، باید بتواند:

- ۱- ساختار هیدروکربن‌هایی را که پیوند سه گانه کربن-کربن دارند، رسم کند و نام آن‌ها را به طور صحیح بنویسد.
- ۲- واکنش‌های مهم این هیدروکربن‌ها را که بیشتر از نوع افزایشی است، توضیح دهد.
- ۳- روش‌های صنعتی مهم تهیه استیلن را بیان کند.
- ۴- کاربردهای این هیدروکربن‌ها، به ویژه استیلن را در زندگی روزمره و به عنوان ماده اولیه در صنایع پلیمر بیان کند.
- ۵- با استفاده از خواص شیمیایی، این هیدروکربن‌ها را از سایر هیدروکربن‌ها تشخیص دهد.

۴-۱- پیشگفتار

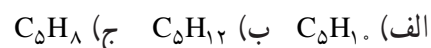
پیش از این، با دو نوع پیوند کربن-کربن آشنا شده‌اید: پیوند یگانه‌ی کربن-کربن (در آلکان‌ها) و پیوند دوگانه‌ی کربن-کربن (در آلکن‌ها). اکنون می‌خواهیم شما را با نوعی دیگر از پیوند کربن-کربن آشنا کنیم. در بعضی از هیدروکربن‌ها، دو اتم کربن با پیوند سه گانه به یکدیگر متصل شده‌اند. این هیدروکربن‌ها را آلکین^۱ می‌نامند.



پیوند سه گانه کربن-کربن در آلکین‌ها

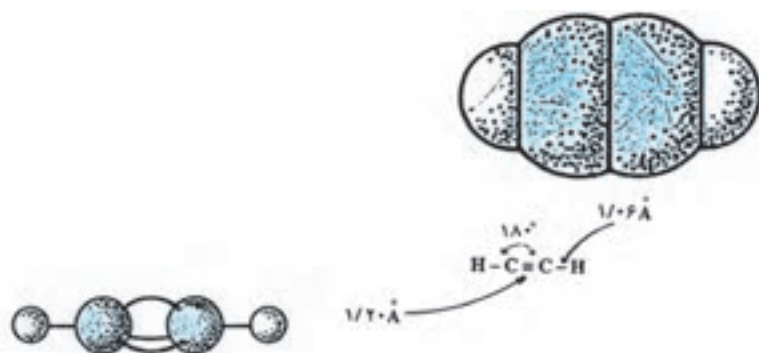
تعداد هیدروژن‌ها در این هیدروکربن‌ها، دو اتم کمتر از آلکن‌های هم‌ردیف، یعنی آلکن‌هایی است که همان تعداد کربن دارند. به یاد دارید که فرمول عمومی آلکن‌ها، به صورت C_nH_{2n} است. بنابراین، فرمول عمومی آلکین‌ها باید به صورت C_nH_{2n-2} نوشته شود.

تمرین ۱-۴: هیدروکربن‌های زیر را به عنوان آلکان، آلکن یا آلکین شناسایی کنید:



ساده‌ترین عضو خانواده‌ی آلکین‌ها، استیلن، C_2H_2 ، است که دو اتم هیدروژن و دو اتم کربن دارد. از این رو، آلکین‌ها را هیدروکربن‌های استیلنی نیز می‌نامند.

فرمول ساختاری استیلن، یعنی چگونگی پیوند اتم‌های کربن و هیدروژن به یکدیگر در شکل ۴-۱ نشان داده شده است.



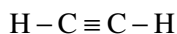
شکل ۴-۱- نمایش فرمول ساختاری مولکول خطی استیلن

همان‌طور که می‌بینید، استیلن یک مولکول خطی است. یعنی، دو اتم کربن و دو اتم هیدروژن، همگی در یک راستا قرار گرفته‌اند.

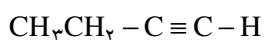
۴-۲- نام‌گذاری آلکین‌ها

آلکین‌ها نیز، مانند آلکان‌ها و آلکن‌ها، یک سری هومولوگ تشکیل می‌دهند. یعنی هر ترکیب با ترکیب قبلی یا بعد از خود، در یک گروه -CH₂- (گروه متیلن) تفاوت دارد.

آلکین‌ها را به دو روش نام‌گذاری می‌کنند: روش معمولی و روش آیوپاک. در روش معمولی، آلکین را به عنوان مشتق ساده‌ترین عضو این خانواده، یعنی استیلن، نام‌گذاری می‌کنند. در این مورد، فرض می‌شود که یک یا هر دو هیدروژن در مولکول استیلن به وسیله‌ی گروه‌های آلکیل جانشین (استخلاف) شده است. برای مثال، به نام‌گذاری آلکین‌های زیر توجه کنید:

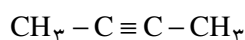


استیلن



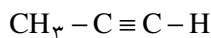
اتیل استیلن

(یک استیلن یک استخلافی)



دی‌متیل استیلن

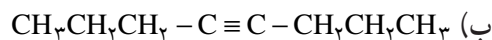
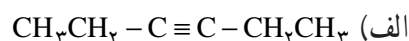
(یک استیلن دو استخلافی)



متیل استیلن

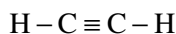
(یک استیلن یک استخلافی)

تمرین ۴-۲: نام معمولی هیدروکربن‌های استیلنی زیر را بنویسید:

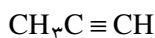


در مورد آلکین‌های پیچیده‌تر، از روش نام‌گذاری آیوپاک استفاده می‌شود. قواعد نام‌گذاری آلکین‌ها به روش آیوپاک، کاملاً شبیه قواعد نام‌گذاری آلکن‌هاست. با این تفاوت که به جای پسوند «-ان ene» از پسوند «-ین yne» استفاده می‌شود. به مثال‌های

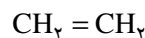
زیر توجه کنید :



اتین



پروپین



اتن



پروپن

قواعد نام گذاری آلکین ها را می توان به صورت زیر خلاصه کرد :

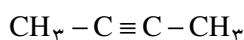
۱- طول ترین زنجیر کربنی را که شامل پیوند سه گانه باشد، مشخص کنید.

۲- این زنجیر کربنی را از جهتی که به پیوند سه گانه نزدیک تر باشد، شماره بگذارید.

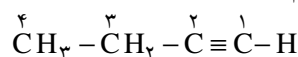
۳- موضع نخستین کربن پیوند سه گانه و موضع گروه های آلکیل را که به صورت شاخه بر روی زنجیر طولی قرار دارند، با

شماره های مناسب مشخص کنید.

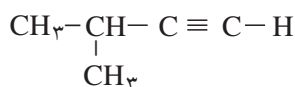
برای مثال، به نام گذاری هیدروکربن های استیلنی زیر و چگونگی نوشتن نام آیوپاک آن ها توجه کنید.



۲- بوتین

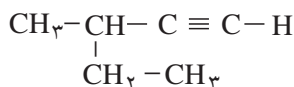


۱- بوتین



۳- متیل - ۱- بوتین

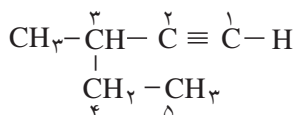
تمرین ۳-۴: نام آیوپاک هیدروکربن زیر را بنویسید :



حل: همان طور که می بینید، طولی ترین زنجیر کربنی در این هیدروکربن، پنج اتم کربن دارد. این زنجیر را از سمت راست

شماره می گذاریم، چون به نخستین کربن پیوند سه گانه نزدیک تر است. گروه متیل، به عنوان شاخه بر روی کربن شماره ۳ قرار دارد.

بنابراین، نام کامل این هیدروکربن، به روش آیوپاک، ۳- متیل - ۱- پنتین خواهد بود :



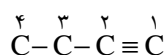
۳- متیل - ۱- پنتین

تمرین ۴-۴: چرا در نام گذاری آلکینی که سه اتم کربن دارد، به شماره گذاری نیازی نیست؟

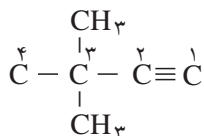
تمرین ۴-۵: فرمول ساختاری آلکینی را که نام آیوپاک آن ۳، ۳- دی متیل - ۱- بوتین است، بنویسید.

حل: ۱- بوتین، یعنی آلکینی که دارای چهار اتم کربن است و پیوند سه گانه در آن بین کربن های ۱ و ۲ قرار دارد. اگر موقتاً

از قرار دادن هیدروژن ها صرف نظر کنیم، خواهیم داشت :



افزون بر این، بر روی کربن شماره ۳، دو گروه متیل، به عنوان شاخه، وجود دارد.



بنابراین، بعد از قرار دادن هیدروژن‌های لازم، فرمول ساختاری کامل این آلکین، به صورت زیر نوشته می‌شود:



۳-۴- ایزومری در آلکین‌ها

عواملی که در آلکین‌ها موجب به وجود آمدن ایزومری می‌شوند، تقریباً همان عواملی هستند که در آلکن‌ها ایجاد ایزومری می‌کنند:

۱- تغییر موضع پیوند سه‌گانه (ایزومری موضعی)

۲- تغییر زنجیربندی اتم‌های کربن (ایزومری زنجیری)

برای مثال، به نمونه‌های زیر توجه کنید:

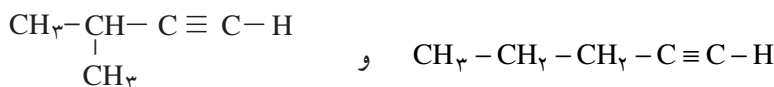
ایزومری موضعی:



۲- بوتین

۱- بوتین

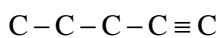
ایزومری زنجیری:



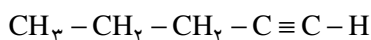
۳- متیل - ۱- بوتین

۱- پنتین

تمرین ۶-۴: با توجه به یک ظرفیتی بودن هیدروژن و چهار ظرفیتی بودن کربن، برای هیدروکربنی به فرمول C_5H_8 ، چند ایزومر ساختاری می‌توان رسم کرد که دارای پیوند سه‌گانه کربن-کربن باشند؟ نام هر یک را به روش آیوپاک بنویسید.
حل: نخست، پنج اتم کربن را پشت سرهم می‌نویسیم و پیوند سه‌گانه را بین کربن‌های اول و دوم قرار می‌دهیم.

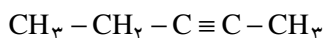


بعد، هیدروژن‌های لازم را اضافه می‌کنیم. ساختار زیر به دست می‌آید که به روش آیوپاک ۱- پنتین نامیده می‌شود.



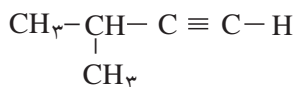
۱- پنتین

به همین ترتیب، برای به دست آوردن ساختار دوم، پیوند سه‌گانه را بین کربن‌های دوم و سوم قرار می‌دهیم. نام آیوپاک این ساختار ۲- پنتین است.



۲- پنتین

سرانجام، چهار اتم کربن را پشت سر هم در یک ردیف می‌نویسیم و پیوند سه‌گانه را بین کربن‌های اول و دوم قرار می‌دهیم. کربن پنجم را به عنوان شاخه، به کربن شماره ۳ متصل می‌کنیم. بعد از اضافه کردن هیدروژن‌های لازم، به ساختار زیر دست می‌یابیم که به روش آیوپاک، ۳- متیل- ۱- بوتین نامیده می‌شود:



۳- متیل - ۱- بوتین

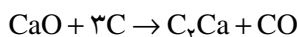
تمرین ۷-۴: آیا در پرسش بالا می‌توانیم پنج اتم کربن را پشت سر هم در یک ردیف بنویسیم و پیوند سه‌گانه را بین کربن‌های سوم و چهارم قرار بدهیم؟ نام آیوپاک این ترکیب چه خواهد بود؟

می‌دانید که بعضی از آلکن‌ها می‌توانند ایزومری هندسی (ایزومری سیس و ترانس) داشته باشند (کدام آلکن‌ها؟). در آلکن‌ها ایزومری هندسی مشاهده نمی‌شود.

تمرین ۸-۴: چرا در بعضی آلکن‌ها ایزومری هندسی مشاهده می‌شود، ولی در آلکن‌ها مشاهده نمی‌شود؟ توضیح دهید.
تمرین ۹-۴: ایزومرهای استیلنی هیدروکربنی به فرمول C_6H_{10} را رسم کنید و نام هر یک را به روش آیوپاک بنویسید.
تمرین ۱۰-۴: آیا در تمرین بالا، ایزومری داشته‌اید که نام آیوپاک آن ۳- اتیل- ۱- بوتین باشد؟ ساختار این ایزومر را رسم کنید. چه اشکالی در نام‌گذاری آن وجود دارد؟ توضیح دهید.

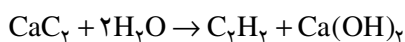
۴-۴- استیلن

همان‌طور که پیش از این اشاره کردیم، استیلن، ساده‌ترین عضو خانواده‌ی آلکن‌هاست. از نظر صنعتی اهمیت فراوان دارد. ساده‌ترین راه برای تهیه استیلن، افزودن آب به کلسیم کربید است. در آزمایشگاه، استیلن را به این روش تهیه می‌کنند. برای تهیه کلسیم کربید، زغال کُک را که یکی از فرآورده‌های به دست آمده از تقطیر زغال‌سنگ است، مخلوط با آهک، در کوره الکتریکی، تا حدود 2000°C گرم می‌کنند. واکنش زیر روی می‌دهد:



کربن مونوکسید کلسیم کربید کک آهک

سپس، از واکنش آب با کلسیم کربید استیلن به دست می‌آید:

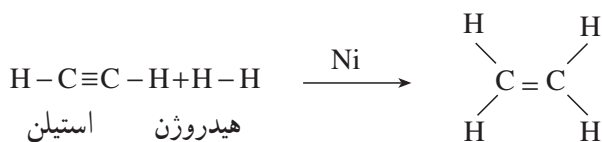


کلسیم کربید استیلن

در این فرآیند، از مواد اولیه‌ای استفاده می‌شود (زغال کک، آهک و آب) که فراوان و نسبتاً ارزان هستند. استیلنی که از هیدرولیز کلسیم کربید به دست می‌آید، بویی شبیه به بوی سیر دارد. این بو از ناخالصی‌های موجود در آن، مانند H_2S ، به ویژه PH_3 است.

امروزه، برای تهیه استیلن، از روش دیگری که ارزان‌تر است و بر ترکیب‌های نفتی تکیه دارد، استفاده می‌شود. در این روش، متان را در دمای بالا، در مجاورت مقدار کمی اکسیژن، تا 1500°C گرم می‌کنند:

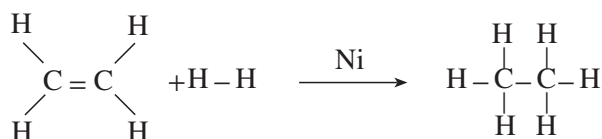
بین آن‌ها واکنشی روی دهد. ولی در مجاورت کاتالیزگرهای مناسب (مثلاً ذرات بسیار ریز نیکل، پلاتین یا پالادیم) بین آن‌ها یک واکنش افزایشی روی می‌دهد. این واکنش در دو مرحله صورت می‌گیرد. در مرحله‌ی نخست، یک مولکول هیدروژن به استیلن افزوده می‌شود و اتیلن به دست می‌آید.



استیلن هیدروژن

اتیلن

در مرحله‌ی بعد، با افزایش مولکول دوم هیدروژن به اتیلن، فرآورده‌ی نهایی واکنش، یعنی اتان، تشکیل می‌شود.



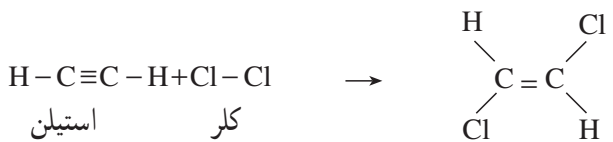
اتیلن هیدروژن

اتان

اگر در این واکنش، به جای کاتالیزگر نیکل از کاتالیزگر ویژه‌ای موسوم به کاتالیزگر لیندلار^۱ استفاده کنیم، فقط مرحله‌ی نخست هیدروژن‌دار شدن، یعنی تبدیل استیلن به اتیلن انجام می‌شود. کاتالیزگر لیندلار، پالادیم مسموم شده به وسیله‌ی ترکیب‌های گوگرددار است که فعالیت آن کاهش یافته است. از واکنش هیدروژن‌دار کردن در مجاورت کاتالیزگر لیندلار، اغلب برای تهیه آلکن‌ها از آلکین‌ها استفاده می‌شود.

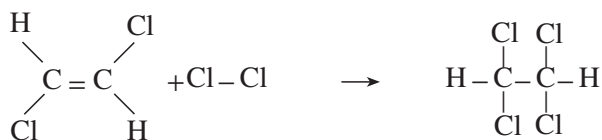
۲-۶-۴- افزایش هالوژن‌ها: واکنش کلر با استیلن بسیار شدید است. ولی، مانند افزایش هیدروژن به استیلن، در دو

مرحله انجام می‌شود. در مرحله‌ی نخست، ۱، ۲- دی کلرواتن و در پایان ۱، ۱، ۲، ۲- تراکلرواتان به دست می‌آید.



استیلن کلر

۲، ۱- دی کلرواتن



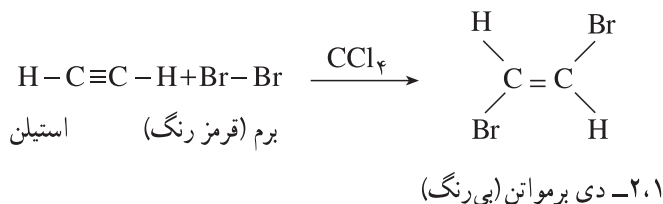
۲، ۱- دی کلرواتن کلر

۲، ۲، ۱، ۱- تراکلرواتان

واکنش برم با استیلن، مانند واکنش کلر با استیلن ولی ملایم‌تر است. با آب برم یا محلول برم در کربن تتراکلرید، واکنش فقط تا مرحله‌ی نخست پیشرفت می‌کند، ولی با برم مایع، مرحله‌ی دوم افزایش نیز انجام می‌شود و ۱، ۱، ۲، ۲- تراکلرواتان به دست می‌آید. از این واکنش، برای شناسایی ترکیب‌های سیر نشده، یعنی بی‌بردن به وجود پیوندهای دوگانه یا سه‌گانه‌ی کربن-کربن در یک

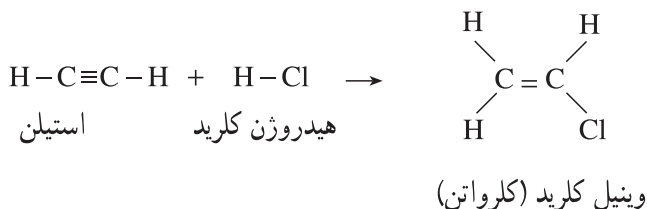
^۱ Lindlar

ترکیب، استفاده می‌شود. برای این منظور، کمی محلول برم در کربن تتراکلرید (CCl₄) را که قرمز رنگ است، به ترکیب مورد نظر می‌افزایند، با تکان دادن، رنگ قرمز برم به سرعت ناپدید می‌شود. زیرا فرآورده‌ای که در این واکنش به وجود می‌آید، بی‌رنگ است.

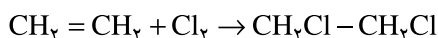


تمرین ۱۱-۴: در یک آزمایشگاه متروک، دو شیشه دارو، بدون برچسب، پیدا شده، ولی در نزدیکی‌های این شیشه‌ها، دو برچسب بر زمین افتاده است. بر روی یکی از برچسب‌ها ۱- هگزین و بر روی برچسب دیگر n- هگزان نوشته شده است. این شیشه‌ها دارای مایعاتی شفاف و بی‌رنگ‌اند. چگونه می‌توانید معلوم کنید که هر برچسب متعلق به کدام شیشه است؟ چه کار باید بکنید و چه می‌بینید؟ توضیح دهید.

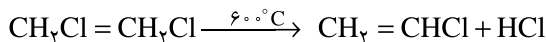
۳-۶-۴- افزایش هیدروژن هالیدها: واکنش هیدروژن هالیدها، مثلاً هیدروژن کلرید، HCl، با استیلن، مانند واکنش آن‌ها با اتیلن است. این واکنش خود به خود انجام می‌شود و نیازی به کاتالیزگر ندارد. ولی چون استیلن، دارای دو پیوند π است، می‌تواند با یک مولکول هیدروژن هالید یا با دو مولکول از آن واکنش بدهد. بر اثر افزایش یک مول هیدروژن کلرید به استیلن، ترکیبی موسوم به وینیل کلرید (یا کلرواتن) تشکیل می‌شود.



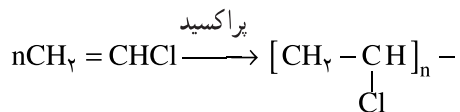
وینیل کلرید یکی از مواد اولیه بسیار مهم صنعتی است. زیرا از پلیمر کردن آن، پلی‌وینیل کلرید که به طور خلاصه پی.وی.سی^۱ (P.V.C) نامیده می‌شود، به دست می‌آید. پی.وی.سی یکی از پلاستیک‌های ارزنده است و کاربردهای فراوان دارد. امروزه در صنعت، وینیل کلرید را بیشتر از اثر گاز کلر بر اتیلن، در دمای بالا، تهیه می‌کنند. همان‌طور که پیش از این اشاره کردیم، اتیلن، به عنوان محصول فرعی، از کراکینگ مواد نفتی، آسان به دست می‌آید.



۲،۱- دی کلرواتان اتیلن

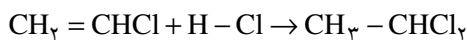


۲،۱- دی کلرواتان وینیل کلرید



پلی وینیل کلرید (P.V.C) وینیل کلرید

اگر مقدار هیدروژن کلرید زیاد باشد، دو مولکول از آن، به طور پیاپی، به پیوند سه‌گانه‌ی کربن - کربن افزوده می‌شوند. واکنش افزایشی در مرحله‌ی دوم - همان طور که می‌دانید - از قاعده‌ی مارکونیکف پیروی می‌کند. یعنی، پروتون هیدروژن کلرید به کربنی متصل می‌شود که هیدروژن بیشتری داشته باشد.



۱،۱-دی‌کلرواتان هیدروژن کلرید وینیل کلرید

افزایش هیدروژن کلرید به وینیل کلرید بر طبق قاعده‌ی مارکونیکف

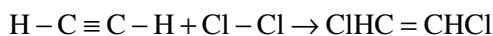
واکنش هیدروژن برمید و هیدروژن یدید (HI, HBr) نیز، مانند واکنش هیدروژن کلرید با استیلن و سایر آلکین‌هاست.

تمرین ۱۲-۴: چگونه می‌توانید از استیلن آغاز کنید و ترکیب‌های زیر را بسازید؟ از هر واکنش‌گری که لازم باشد، می‌توانید

استفاده کنید:

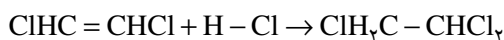
الف) ۲،۱-دی‌کلرواتان ب) ۲،۱،۱-تری‌کلرواتان

حل: الف) معادل یک مولکول کلر به یک مولکول استیلن بیفزایید.



۲،۱-دی‌کلرواتن کلر استیلن

ب) به فرآورده‌ی بند الف)، معادل یک مولکول هیدروژن کلرید اضافه کنید.



۲،۱،۱-تری‌کلرواتان ۲،۱-دی‌کلرواتن

تمرین ۱۳-۴: معادله‌ی شیمیایی مراحل افزایش دو مولکول هیدروژن برمید را به پروپین بنویسید. در هر مرحله چه ترکیبی

تشکیل می‌شود؟ نام هر یک را به روش آیوپاک بنویسید.

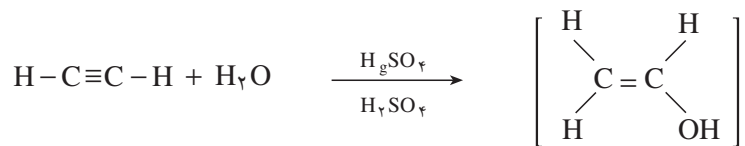
۴-۶-۴- افزایش آب به استیلن و سایر آلکین‌ها: در مقایسه با افزایش آب به پیوند دوگانه‌ی کربن - کربن در آلکن‌ها،

انتظار داریم که افزایش آب به پیوند سه‌گانه‌ی کربن - کربن نیز، یک الکل به وجود آورد. ولی، الکی که بر اثر افزایش آب به یک

آلکین تشکیل می‌شود، الکی است که در آن گروه هیدروکسیل (-OH) به کربن پیوند دوگانه متصل است. این نوع الکل را انول^۱

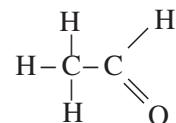
می‌نامند (ان برای پیوند دوگانه و ول برای الکل). یکی از ویژگی‌های مهم انول‌ها، ناپایداری آن‌هاست. یعنی با سرعت به الدهید یا

کتون^۲ مربوط تبدیل می‌شوند.

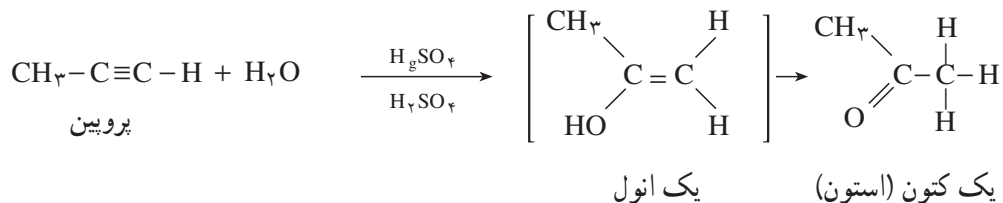


استیلن

یک انول (وینیل الکل)



یک الدهید (استالدهید)



پروپین

یک انول

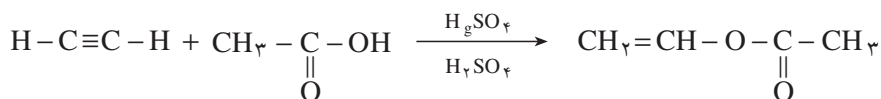
یک کتون (استون)

در این واکنش، به عنوان کاتالیزگر، از مخلوط جیوه (II) سولفات و سولفوریک اسید استفاده می‌شود. همان طور که در بالا نشان داده شده است، واکنش افزایشی آب به آلکین‌های نامتقارن (مانند پروپین) بر طبق قاعده‌ی مارکونیکف اجرا می‌شود. بنابراین، استیلن تنها آلکینی است که الدهید تولید می‌کند. سایر آلکین‌ها، کتون به وجود می‌آورند.

تمرین ۱۴-۴: فرمول ساختاری کتونی را که بر اثر افزایش آب به ۲- بوتین تشکیل می‌شود، بنویسید. ساختار انول واسطه چگونه است؟ آیا این واکنش بر طبق قاعده‌ی مارکونیکف اجرا شده است؟ توضیح دهید. در گذشته، استالدهید را در مقیاس گسترده، از افزایش آب به استیلن تهیه می‌کردند. در روش‌های پیشرفته‌ی امروزی، استالدهید را از اکسایش اتیلن که اقتصادی‌تر است، تهیه می‌کنند.

استیک اسید ($\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$) نیز در مجاورت جیوه (II) سولفات و سولفوریک اسید، به استیلن افزوده می‌شود. در

این واکنش، ترکیبی موسوم به وینیل استات به دست می‌آید که در صنایع پلیمر ارزش فراوان دارد.



استیلن

استیک اسید

وینیل استات

بر اثر پلیمر شدن وینیل استات، پلیمری موسوم به پلی وینیل استات به دست می‌آید. از این پلیمر در تهیه‌ی لیاف مصنوعی استفاده می‌شود.

۵-۶-۴- سوختن استیلن: استیلن نیز، مانند هر هیدروکربن دیگر، در برابر هوا یا اکسیژن خالص می‌سوزد و کربن دی‌اکسید

و آب تولید می کند.



اگر مقدار اکسیژن کافی نباشد، استیلن، به علت بالا بودن نسبت درصد کربن به هیدروژن در آن، با شعله دودزایی می سوزد. ولی اگر فشار و نسبت گاز استیلن و اکسیژن به دقت تنظیم شود، شعله ای پر نور و درخشنده خواهد داشت. از این رو، در گذشته، یعنی پیش از اختراع لامپ برق، برای ایجاد روشنایی، از چراغ های استیلنی استفاده می شد.

شکل ۲-۴- چراغ استیلنی روی کلاه کارگران معدن زغال سنگ

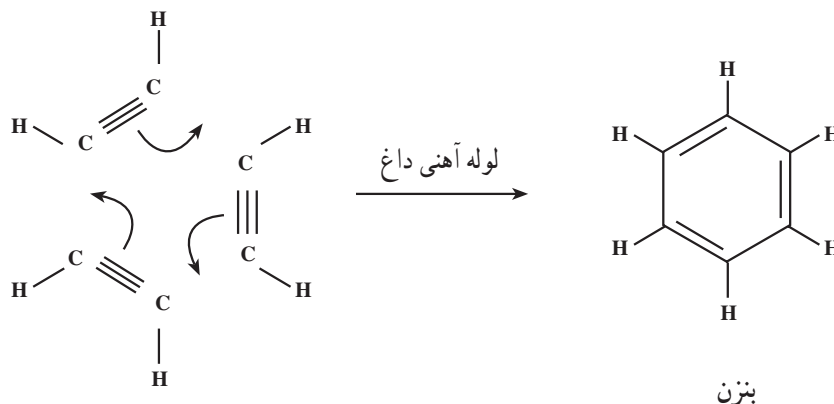
از سوختن استیلن، در مقایسه با سوختن اتان و اتیلن، گرمای کمتری تولید می شود.

تمرین ۱۵-۴: گرمای حاصل از سوختن یک مول استیلن ($\Delta H = -317\text{ k cal}$)، در اکسیژن خالص، کمتر از گرمای سوختن یک مول اتیلن ($\Delta H = -337\text{ k cal}$) و اتان ($\Delta H = -373\text{ k cal}$) است. معادله های سوختن این سه هیدروکربن را با اکسیژن بنویسید و بگویید چرا گرمای سوختن استیلن کمتر از گرمای سوختن دو هیدروکربن دیگر است؟ با وجود این، برای جوشکاری و بریدن قطعات فلزی، بیشتر از مشعل های اوکسی استیلن استفاده می شود. زیرا دمای شعله ای سوختن استیلن، در مقایسه با اتیلن و اتان، بالاتر است. علت را می توان در کمتر بودن تعداد مول های گازی، حاصل از سوختن یک مول استیلن، جستجو کرد. این گازها برای رسیدن به دمای شعله، گرمای کمتری جذب می کنند و در نتیجه، دما بالاتر می رود.

تمرین ۱۶-۴: دمای شعله ای سوختن یک حجم استیلن با بیست حجم هوا بالاتر است یا با پنج حجم اکسیژن خالص؟ معادله های واکنش را در هر دو حالت بنویسید و درباره ی پاسخ خود توضیح دهید (راهنمایی: یک پنجم حجم هوا، اکسیژن و چهار پنجم آن، نیتروژن است).

۶-۶-۴- پلیمر شدن استیلن: اگر گاز استیلن را از درون یک لوله ی آهنی داغ عبور دهند، مقداری از آن به بنزن تبدیل

می شود.



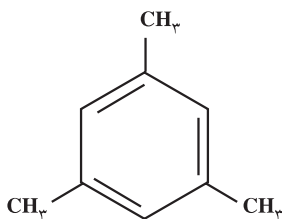
سه مولکول استیلن

بنزن را می‌توان تریمر استیلین (تشکیل شده از سه مولکول استیلین) به شمار آورد.

بعضی دیگر از هومولوگ‌های استیلین نیز به همین ترتیب عمل می‌کنند.

تمرین ۱۷-۴: هنگامی که متیل استیلین (پروپین) را از درون لوله‌ی آهنی داغ عبور می‌دهند، به ۱، ۳، ۵-تری‌متیل بنزن

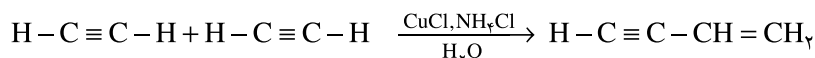
تبدیل می‌شود. فرمول واکنش را در مقایسه با تریمر شدن استیلین بنویسید.



۱، ۳، ۵-تری‌متیل بنزن

دو مولکول استیلین می‌توانند، در مجاورت مس (I) کلرید، در محلول آبی آمونیوم کلرید، با یکدیگر واکنش دهند و به دایمر

(تشکیل شده از دو مولکول استیلین) تبدیل شوند.



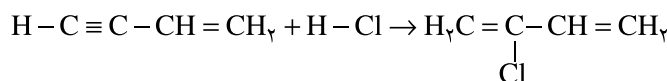
دو مولکول استیلین

وینیل استیلین

در واکنش‌های افزایشی، پیوند سه‌گانه‌ی کربن-کربن، فعالیت از پیوند دوگانه‌ی کربن-کربن است. از این رو، بر اثر افزایش

یک مول کلرید هیدروژن به وینیل استیلین، بر طبق قاعده‌ی مارکونیکف، ۲-کلرو-۱، ۳-بوتادی‌ان به دست می‌آید. نام تجاری این

ترکیب «کلروپرن» است.



۲-کلرو-۱، ۳-بوتادی‌ان (کلروپرن) هیدروژن کلرید وینیل استیلین

از پلیمر کردن کلروپرن، یک کائوچوی مصنوعی، موسوم به «نئوپرن»، به دست می‌آید. نئوپرن، برخلاف کائوچوی طبیعی،

در برابر روغن‌ها و چربی‌ها مقاوم است و در صنایع اتومبیل‌سازی کاربردهای فراوان دارد. به عنوان عایق سیم‌های برق و بسیاری

از قطعاتی که در تماس با چرب‌کننده‌ها قرار می‌گیرند، مصرف می‌شود.

۷-۴- خاصیت اسیدی استیلین و ۱-آلکین‌ها

همان‌طور که پیش از این دیدیم، خواص شیمیایی آلکین‌ها، به استثنای چند خاصیت، خیلی به خواص شیمیایی آلکن‌ها

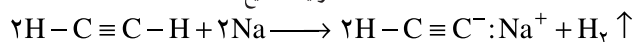
شبهت دارد. با وجود این، یک خاصیت ویژه وجود دارد که بعضی از آلکین‌ها را از آلکن‌ها متمایز می‌سازد:

هیدروژن متصل به کربن استیلنی (یعنی، اتم کربنی که با پیوند سه‌گانه به کربن دیگر متصل است) دارای خاصیت

اسیدی است. این هیدروژن را می‌توان به وسیله‌ی بعضی فلزها جانشین کرد و نمک به دست آورد. برای مثال، فلز سدیم در

آمونیاک مایع با استیلین واکنش می‌دهد. در این واکنش، سدیم هیدروژن استیلید و گاز هیدروژن تشکیل می‌شود.

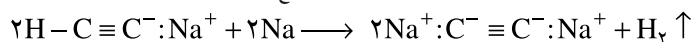
آمونیاک مایع



هیدروژن سدیم هیدروژن استیلید فلز سدیم استیلین

هیدروژن استیلنی دوم را نیز می توان، با تکرار فرآیند بالا، به وسیله ی سدیم جانشین کرد :

آمونیاک مایع



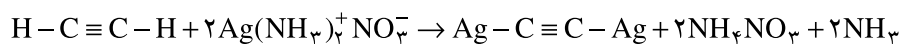
هیدروژن سدیم استیلید فلز سدیم سدیم هیدروژن استیلید

اگر استیلن را از درون محلول آمونیاکی مس (I) کلرید که فرمول آن به صورت: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}^-$ نوشته می شود، عبور دهند، رسوب قرمز رنگ مس (I) استیلید تشکیل می شود :



مس (I) استیلید محلول آمونیاکی مس (I) کلرید استیلن
(رسوب قرمز رنگ)

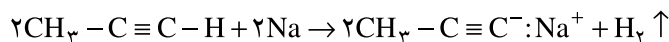
بین استیلن و محلول آمونیاکی نقره نیترات نیز، واکنش مشابهی روی می دهد. در این واکنش، رسوب سفید رنگ نقره استیلید تشکیل می شود.



نقره استیلید محلول آمونیاکی نقره نیترات استیلن
(رسوب سفید رنگ)

استیلیدهای مس (I) و نقره، وقتی خشک باشند، در برابر ضربه حساسند و با شدت منفجر می شوند.

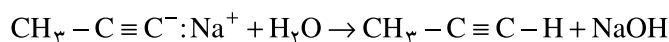
۱- آلکین ها (یعنی آلکین هایی که در آن ها پیوند سه گانه در ابتدای زنجیر هیدروکربنی قرار دارد) نیز، مانند استیلن، با فلزهای فعال مانند سدیم و پتاسیم، و با محلول آمونیاکی مس (I) کلرید و محلول آمونیاکی نقره نیترات، استیلید (آلکیلید) تشکیل می دهند.



هیدروژن سدیم پروپیلید فلز سدیم پروپین

تمرین ۱۸-۴: معادله ی شیمیایی واکنش ۱- بوتین را با محلول نقره نیترات آمونیاکی بنویسید.

در پایان یادآور می شویم که استیلیدهای فلزات قلیایی، بر اثر آب تجزیه می شوند. در این واکنش، هیدروکربن استیلنی اولیه، دوباره آزاد می شود.



سدیم پروپیلید پروپین

آلکین هایی که در آن ها پیوند سه گانه در ابتدای زنجیر قرار نگرفته است (آلکین های میانی)، هیدروژن متصل به کربن استیلنی ندارند؛ در نتیجه، از خود خاصیت اسیدی نشان نمی دهند و نمی توانند در این نوع واکنش ها شرکت کنند. از این خاصیت، می توان برای شناسایی و جداسازی ۱- آلکین ها از سایر هیدروکربن ها استفاده کرد.

تمرین ۱۹-۴: چگونه می توانید ۱- بوتین را از ۲- بوتین تشخیص دهید؟ واکنش های لازم را بنویسید.

۸-۴- شناسایی آلکین‌ها

همان طور که پیش از این ملاحظه کردید، بیشتر خواص آلکین‌ها شبیه خواص آلکن‌هاست: رنگ محلول برم در کربن تتراکلرید (قرمز) را با سرعت از بین می‌برند. محلول سرد و رقیق پتاسیم پرمنگنات را بی‌رنگ می‌کنند. با وجود این، آلکین‌ها سیرنشده‌تر از آلکن‌ها هستند (چرا؟).

تمرین ۲۰-۴: در هیدروژن‌دار کردن اتیلن و استیلن، در مجاورت کاتالیزگر نیکل، کدام یک هیدروژن بیشتری جذب می‌کنند؟

شناسایی ۱- آلکین‌ها، آسان‌تر است. همان طور که دیدیم، این هیدروکربن‌ها، در مجاورت محلول آمونیاکی مس (I) کلرید، یا محلول آمونیاکی نقره نترات، رسوب تشکیل می‌دهند. آلکن‌ها و آلکین‌های میانی، چنین خاصیتی از خود ظاهر نمی‌سازند.



پرسش و تمرین

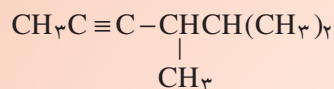
۱- نام آیوپاک هر یک از آلکین‌های زیر را بنویسید :



(الف)



(ب)



(ج)

۲- فرمول ساختاری هر یک از آلکین‌های زیر را بنویسید :

(الف) ۱- اکتین

(ب) ۲- اکتین

(ج) ۲، ۵- دی‌متیل-۳- هگزین

(د) ۴- اتیل-۱- هگزین

(ه) ۳- اتیل-۴- متیل-۱- بنتین

۳- کدام یک از آلکین‌های تمرین ۲، آلکین ابتدایی و کدام یک، آلکین میانی است؟ آن‌ها را مشخص کنید.

۴- ساختار فرآورده‌ی اصلی به دست آمده از واکنش ۱- هگزین را با واکنش‌گرهای زیر بنویسید :

(الف) هیدروژن (دو مول)، پلاتین

(ب) هیدروژن کلرید (یک مول)

(ج) هیدروژن کلرید (دو مول)

(د) محلول آبی سولفوریک اسید و جیوه (II) سولفات.

۵- ساختار فرآورده‌ی اصلی به دست آمده از واکنش ۳- هگزین را با واکنش‌گرهای زیر بنویسید :

(الف) هیدروژن (دو مول)، پلاتین

(ب) هیدروژن کلرید (دو مول)

۶- ترکیب A، دو مول برم جذب می‌کند و به $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$ تبدیل می‌شود. با محلول آمونیاکی AgNO_3 رسوب

سفید تشکیل می‌دهد. در مجاورت جیوه (II) سولفات و سولفوریک اسید، آب جذب می‌کند و یک کتون به وجود می‌آورد.

فرمول ساختاری و نام آیوپاک ترکیب A را بنویسید.

۷- فرمول ساختاری آلکین‌هایی را که وزن مولکولی آن‌ها ۵۴ است، بنویسید.

۸- چگونه می‌توان با یک آزمایش ساده، هیدروکربن‌های زیر را از یکدیگر تشخیص داد؟

(الف) ۲- بوتین و بوتان

(ب) ۱- بوتین و ۲- بوتین

(ج) ۱- بوتین و ۱- بوتن

(د) ۲- بوتن و بوتان

ه) ۲- بوتین و ۲- بوتن

و) ۱- هگزین و ۲- هگزین

ز) ۱- هگزن و ۱- هگزین

۹- از هیدروژن دار کردن هیدروکربن A، به فرمول C_6H_{10} ، در مجاورت فلز نیکل، ۲- متیل پنتان به دست می‌آید. هنگامی که هیدروکربن A را با محلول آبی سولفوریک اسید و جیوه (II) سولفات مجاور می‌کنند، به $C_6H_{12}O$ تبدیل می‌شود. هیدروکربن A با محلول آمونیاکی $CuCl$ یا فلز سدیم واکنش نمی‌دهد. فرمول ساختاری A را بنویسید.

۱۰- هنگامی که یک لیتر استیلن را در شرایط استاندارد، در مجاورت جیوه (II) سولفات و سولفوریک اسید، با آب ترکیب می‌کنند، $1/32$ گرم استالدهید، CH_3CHO ، به دست می‌آید. بازده واکنش چه قدر بوده است؟

۱۱- چند آلکین با فرمول مولکولی C_6H_{10} می‌شناسید که دارای یک شاخه متیل باشند؟

۱۲- $10/25$ گرم از آلکین A در مجاورت کاتالیزگر، در شرایط متعارفی $5/6$ لیتر هیدروژن جذب می‌کند.

فرمول مولکولی A را به دست آورید.

سیکلو آلکان‌ها

هدف‌های رفتاری: دانش آموز، پس از آموختن مفاهیم و روش‌های این فصل، باید بتواند:

۱- ساختار هیدروکربن‌های سیرشده‌ی حلقوی را رسم کند و روش نامگذاری و پیدایش ایزومری در آن‌ها را

توضیح دهد.

۲- چگونگی تبدیل صنعتی آن‌ها را به هیدروکربن‌های آروماتیک بیان کند.

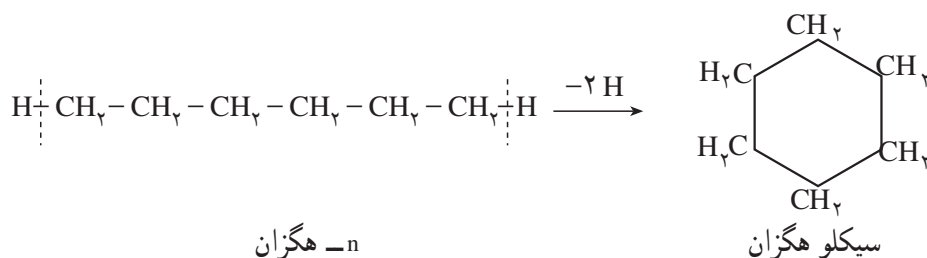
۳- علت پایداری برخی از صورت‌بندی‌ها را در سیکلو آلکان‌ها توضیح دهد.

۴- علت فعالیت شیمیایی غیرعادی حلقه‌های کوچک را توصیف کند.

۵- واکنش‌های جانشینی این هیدروکربن‌ها را با واکنش‌های جانشینی آلکان‌ها مقایسه کند.

۱-۵- پیشگفتار

در هیدروکربن‌هایی که تا اینجا مطالعه کردیم، اتم‌های کربن به گونه‌ای به یکدیگر متصل شده‌اند که زنجیر تشکیل می‌دهند. این هیدروکربن‌ها را هیدروکربن‌های زنجیری نامیدیم. اما، در بسیاری از هیدروکربن‌ها، اتم‌های کربن به گونه‌ای به یکدیگر متصل شده‌اند که حلقه تشکیل می‌دهند. این هیدروکربن‌ها را هیدروکربن‌های حلقوی می‌نامند. برای مثال، اگر در n -هگزان (هگزان نرمال)، از کربن‌های ابتدایی و انتهایی زنجیر، دو اتم هیدروژن جدا سازیم و کربن‌هایی را که در این حالت یک اتصال آزاد دارند، به یکدیگر متصل کنیم، یک هیدروکربن حلقوی که دارای شش اتم کربن و دوازده اتم هیدروژن است و ما آن را سیکلو هگزان می‌نامیم، به دست می‌آید:



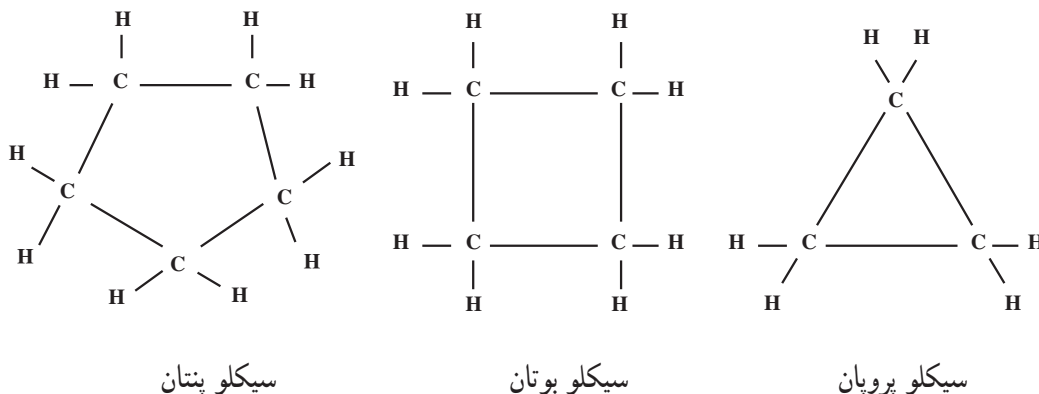
بنابراین، سیکلو آلکان‌ها، نسبت به هیدروکربن‌های زنجیری سیرشده با همان تعداد کربن، دو اتم هیدروژن کمتر دارند. به یاد دارید که آلکن‌ها نیز نسبت به هیدروکربن‌های سیر شده زنجیری هم ردیف خود (با همان تعداد اتم کربن) دو اتم هیدروژن کمتر دارند. از این رو، سیکلو آلکان‌ها و آلکن‌ها، هر دو دارای فرمول عمومی C_nH_{2n} می‌باشند. ولی باید توجه داشت که بین آلکن‌ها و سیکلو آلکان‌های هم کربن، یک تفاوت عمده وجود دارد: در آلکن‌ها، دست کم دو اتم کربن با پیوند دوگانه به یکدیگر متصل شده و بنابراین، سیر

نشده‌اند. در صورتی که در سیکلوآلکان‌ها، تمام اتم‌های کربن با پیوندهای یگانه به یکدیگر متصل‌اند و در نتیجه، سیر شده به شمار می‌آیند.

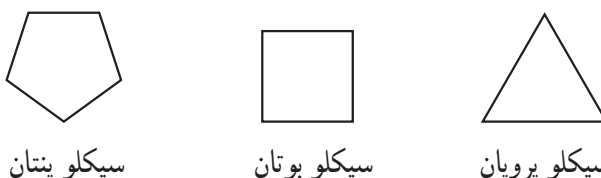
هیدروکربن‌های حلقوی در اندازه‌های مختلف، از سه کربن در حلقه تا حلقه‌های بیست ضلعی یا بزرگتر وجود دارند. به علاوه، بسیاری از آن‌ها بیش از یک حلقه دارند و به طور گسترده در طبیعت، به‌ویژه در گیاهان، یافت می‌شوند.

۲-۵- نامگذاری

برای نامگذاری هیدروکربن‌های سیرشده‌ی حلقوی به روش آیوپاک، پیشوند «سیکلو» (Cyclo) را که به معنی «حلقوی» است، به نام هیدروکربن سیر شده‌ی زنجیری با همان تعداد کربن، می‌افزایند. به مثال‌های زیر توجه کنید:



رسم فرمول سیکلوآلکان‌ها به این صورت، وقت‌گیر و خسته‌کننده است. برای آسان کردن کار، اغلب از نوشتن اتم‌های کربن و اتم‌های هیدروژن صرف‌نظر می‌شود. بنابراین، فرمول‌های ساختاری هیدروکربن‌های حلقوی بالا را می‌توان به صورت خلاصه شده‌ی زیر نمایش داد:

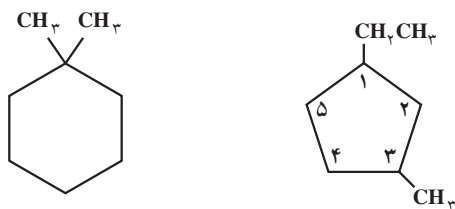


با وجود این، نباید فراموش کرد که در هر گوشه از این شکل‌های هندسی، یک اتم کربن و دو اتم هیدروژن متصل به آن وجود دارد.

هیدروکربن‌های حلقوی، ممکن است دارای یک یا چند شاخه‌ی جانبی نیز باشند. اگر تنها یک شاخه جانبی وجود داشته باشد، ابتدا نام شاخه و سپس نام هیدروکربن حلقوی را می‌نویسیم. در این مورد، برای مشخص کردن موضع شاخه‌ی جانبی بر روی حلقه، به شماره‌گذاری نیازی نیست، زیرا تمام مواضع حلقه یکسان هستند. به مثال‌های زیر توجه کنید:

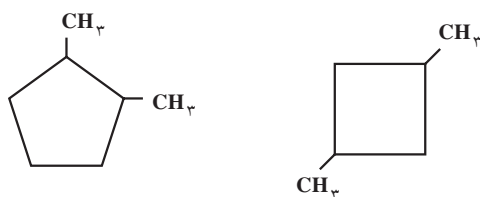


ولی اگر تعداد شاخه‌های جانبی، دو یا بیشتر باشد، باید موضع آن‌ها را بر روی حلقه با شماره‌های مناسب مشخص کنیم. شماره‌گذاری اتم‌های کربن تشکیل دهنده حلقه از جهتی انجام می‌شود که مجموع اعداد نسبت داده شده به آن‌ها کوچک‌ترین مقدار باشد. نام شاخه‌ها را به ترتیب حروف الفبای لاتین، ذکر می‌کنیم. برای مثال، به نامگذاری هیدروکربن‌های زیر توجه کنید:



۱-اتیل-۳-متیل سیکلو پنتان ۱،۱-دی متیل سیکلو هگزان
(۱-اتیل-۴-متیل سیکلو پنتان درست نیست.)

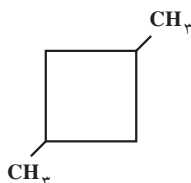
تمرین ۱-۵: هیدروکربن‌های زیر را به روش آیوپاک نامگذاری کنید:



(ب)

(الف)

حل: الف) در این هیدروکربن، چهار اتم کربن یک حلقه‌ی چهارضلعی تشکیل داده‌اند (سیکلو بوتان). در گوشه‌های ۱ و ۳ دو شاخه متیل وجود دارد. بنابراین، نام این هیدروکربن، به روش آیوپاک، به صورت زیر است:



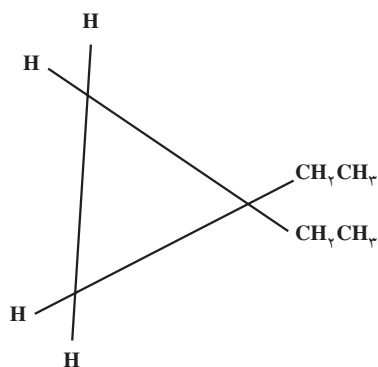
۱،۳-دی متیل سیکلو بوتان

(بند دیگر این تمرین را خودتان حل کنید.)

تمرین ۲-۵: فرمول‌های ساختاری هیدروکربن‌های زیر را بنویسید:

الف) ۱،۱-دی اتیل سیکلو پروپان (ب) n-پروپیل سیکلو پنتان

حل: الف) در این ترکیب، هیدروکربن اصلی سیکلو پروپان است که در یکی از گوشه‌های آن، دو گروه اتیل جای دو اتم هیدروژن را گرفته‌اند. بنابراین، فرمول ساختاری این هیدروکربن، به صورت روبه‌رو رسم می‌شود:



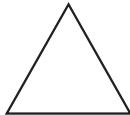


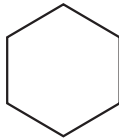
۱،۱-دی اتیل سیکلو پروپان

(بند دیگر این تمرین را خودتان حل کنید.)

۳-۵- خواص فیزیکی

دمای ذوب و جوش سیکلو آلکان‌ها، کمی بالاتر از دمای ذوب و جوش آلکان‌های زنجیری با همان تعداد اتم کربن است زیرا حرکات نوسانی اتم‌ها در مولکول سیکلو آلکان‌ها به علت تشکیل حلقه، تا حدودی محدود شده است و در نتیجه، مولکول‌های آن‌ها بیشتر می‌توانند به یکدیگر نزدیک شوند (نیروهای جاذبه بین آن‌ها بیشتر است) در نتیجه جدا کردن آن‌ها از یکدیگر به انرژی بیشتری نیاز دارد. به داده‌های جدول ۱-۵ توجه کنید.

جدول ۱-۵- مقایسه دمای ذوب و جوش n-آلکان‌ها و سیکلو آلکان‌ها

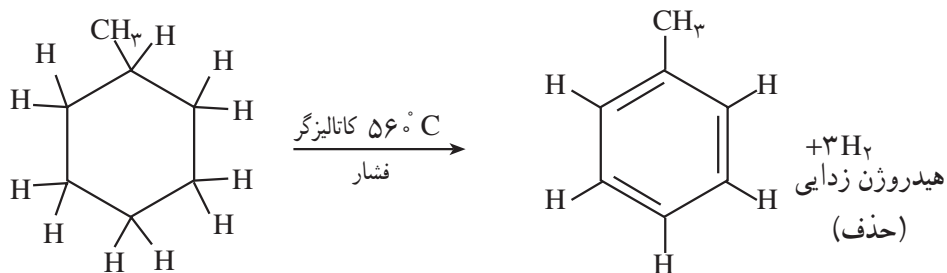
n-آلکان و سیکلو آلکان	فرمول	دمای ذوب، °C	دمای جوش، °C
پروپان	$CH_3CH_2CH_3$	-۱۸۷	-۴۲
سیکلو پروپان		-۱۲۷	-۳۳
n- بوتان	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	-۱۳۵	-۰/۵
سیکلو بوتان		-۹۰	۱۳
n-پنتان	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	-۱۳۰	۳۶
سیکلو پنتان		-۹۴	۴۹
n-هگزان	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	-۹۵	۶۹
سیکلو هگزان		۷	۸۱

تمرین ۳-۵: هیدروکربن‌های زیر را به ترتیب کاهش دمای جوش، از چپ به راست منظم کنید. (هیدروکربنی را که دارای دمای جوش بالاتر است، در سمت چپ بنویسید.) برای انتخاب خود، چه دلیلی ارائه می‌دهید؟
 الف) سیکلو پنتان ب) n-پنتان ج) ایزوبوتان

۴-۵- منبع صنعتی

نفت بعضی از مناطق جهان (به ویژه نفت کالیفرنیا در آمریکا)، غنی از سیکلو آلکان‌ها است. در صنعت نفت، این هیدروکربن‌ها را نفتن^۱ می‌نامند. سیکلو هگزان، متیل سیکلو هگزان، متیل سیکلو پنتان و ۱،۲-دی متیل سیکلو پنتان از این جمله‌اند. سیکلو آلکان‌ها را از طریق ریفرمینگ کاتالیزی^۲ به هیدروکربن‌های آروماتیک تبدیل می‌کنند.

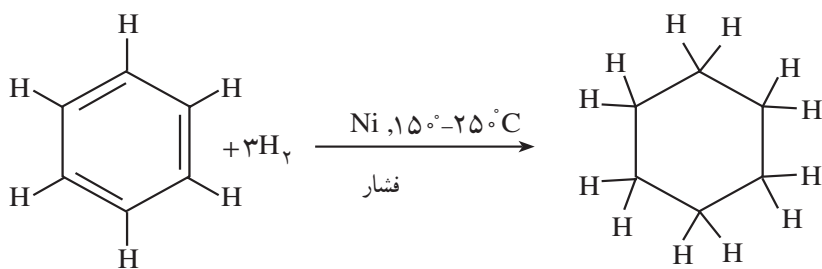
به این ترتیب، سیکلو آلکان‌ها، یکی از منابع اصلی این ترکیب‌های مهم به شمار می‌آیند. در این واکنش، از مولکول‌های سیکلو آلکان، هیدروژن حذف می‌شود. برای مثال :



متیل سیکلو هگزان

تولوئن (متیل بنزن)

درست همان‌گونه که حذف هیدروژن از هیدروکربن‌های سیر شده‌ی حلقوی، هیدروکربن‌های آروماتیک^۱ را به وجود می‌آورد، افزایش هیدروژن به هیدروکربن‌های آروماتیک، در مجاورت کاتالیگر، هیدروکربن‌های سیر شده‌ی حلقوی، به ویژه مشتق‌های سیکلو هگزان را به دست می‌دهد. یک مثال مهم از این نوع واکنش، هیدروژن‌دار کردن بنزن و تولید سیکلو هگزان خالص است.



بنزن

سیکلو هگزان

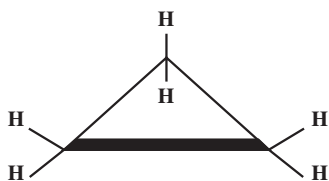
سیکلو هگزان، یک ماده‌ی مهم اولیه در ساخت نایلون است.

۵-۵- صورت‌بندی (یا کنفورماسیون^۲) سیکلو آلکان‌ها

در قرن نوزدهم، تصور می‌شد که اسکلت کربنی سیکلو آلکان‌ها، مسطح است. یعنی، تمام اتم‌های کربن حلقه بر روی یک صفحه قرار دارند. اکنون می‌دانیم که این تصور در مورد هیدروکربن‌های حلقوی با حلقه‌های کوچک تقریباً درست است. اما، در مورد هیدروکربن‌های حلقوی با حلقه‌های بزرگ چنین نیست.

الف) سیکلو پروپان، سیکلو بوتان و سیکلو پنتان : در سیکلو پروپان، تمام اتم‌های کربن، بر روی یک صفحه قرار دارند.

۱- در فصل آینده، با هیدروکربن‌های آروماتیک بیشتر آشنا خواهید شد.



سیکلو پروپان

(گازی که به عنوان هوش بر عمومی از راه تنفس کاربرد دارد.) دمای جوش 33°C -

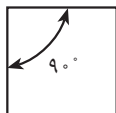
همان طور که در ساختار مولکولی سیکلو پروپان نشان داده شده است، سه اتم هیدروژن در بالای صفحه حلقه سه ضلعی و سه اتم هیدروژن در پایین آن قرار می گیرند. پیش از این، دیدید که وقتی کربن با چهار اتم دیگر پیوند داشته باشد (مثلاً در متان)، زوایای پیوندی آن باید $109^{\circ}28'$ ، 109° درجه و 28 دقیقه باشند. این زاویه را، همان طور که می دانید، زاویه چهار وجهی می نامند. اما، زوایای پیوندی اتم های کربن در سیکلو پروپان ظاهراً تا 6° کوچک شده اند. در واقع، ساختار سیکلو پروپان به یک مثلث متساوی الاضلاع شباهت دارد.

انحراف زوایای پیوندی در سیکلو پروپان، نسبتاً زیاد است (فشار زاویه ای) که موجب می شود این هیدروکربن، ناپایدارتر از هیدروکربن های زنجیری و سیکلو آلکان های بزرگ تر باشد.

انحراف زوایای پیوندی در سیکلو بوتان کمتر از سیکلو پروپان است، زیرا اتم های کربن، در آن یک چهار ضلعی تقریباً منتظم تشکیل می دهند. بنابراین، سیکلو بوتان نیز به طور نسبی ناپایدارتر از هیدروکربن های زنجیری و سیکلو آلکان های بزرگتر است. انحراف زوایای پیوندی در سیکلو پنتان، تقریباً به صفر می رسد. زیرا زوایای یک پنج ضلعی منتظم برابر 108° و در نتیجه، خیلی نزدیک به زاویه چهار وجهی است. از این رو، سیکلو پنتان را می توان یکی از پایدارترین هیدروکربن های حلقوی، به شمار آورد.



سیکلو پنتان



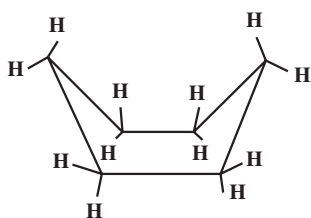
سیکلو بوتان



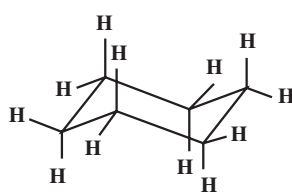
سیکلو پروپان

ب) سیکلو هگزان: در ترکیب های آلی موجود در طبیعت، حلقه های شش ضلعی بیش از سایر حلقه ها مشاهده می شوند. در نتیجه، حلقه ی سیکلو هگزان و صورت بندی های (کنفورماسیون های) آن بیشتر مورد بررسی قرار گرفته اند.

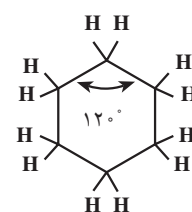
همان طور که از بحث پیشین در مورد سیکلو پروپان، سیکلو بوتان و سیکلو پنتان انتظار می رود، حلقه ی سیکلو هگزان نمی تواند مسطح باشد، زیرا هر یک از زوایای یک شش ضلعی منتظم، برابر 120° است (در این مورد، زوایای پیوندی از زاویه ی چهار وجهی بزرگ تر شده اند). در واقع، حلقه ی سیکلو هگزان مسطح نیست، بلکه مولکول آن از بعضی از نقاط خمیدگی پیدا می کند و شکل غیر مسطح به خود می گیرد. در این حالت، هر یک از زوایای پیوندی آن، برابر زاویه ی چهار وجهی است. برای سیکلو هگزان، می توان دو صورت بندی زیر را در نظر گرفت: صورت بندی صندلی^۱ که پایدارترین صورت بندی است و صورت بندی قایقی^۲ که ناپایدارتر می باشد.



سیکلو هگزان در صورت بندی قایقی (ناپایدارتر)

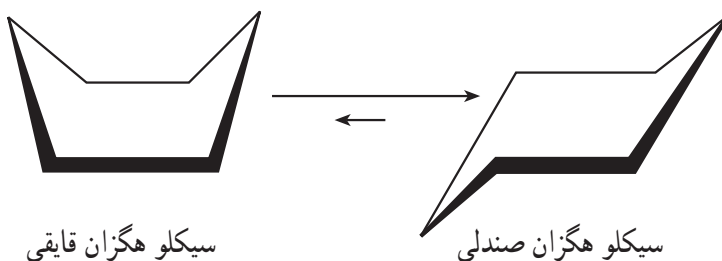


سیکلو هگزان در صورت بندی صندلی (پایدارتر)



سیکلو هگزان مسطح بسیار ناپایدار

این دو صورت بندی سیکلو هگزان می توانند با سرعت به یکدیگر تبدیل شوند. ولی، همان طور که اشاره کردیم، صورت بندی صندلی خیلی پایدارتر از صورت بندی قایقی است؛ به طوری که در یک نمونه از سیکلو هگزان، تقریباً تمام مولکول های آن با صورت بندی صندلی وجود دارند.



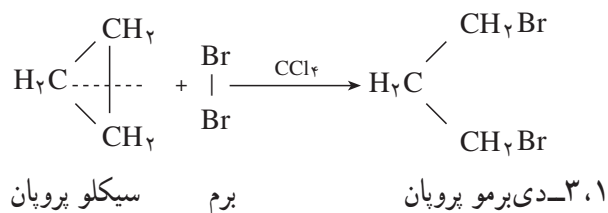
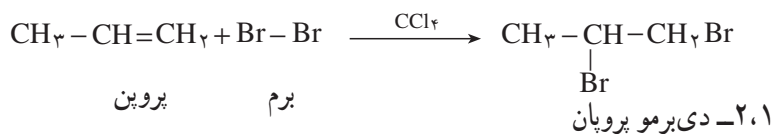
سیکلو هگزان قایقی

سیکلو هگزان صندلی

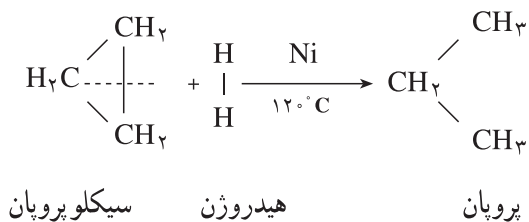
تبدیل متقابل صورت بندیهای صندلی و قایقی سیکلو هگزان

۵-۶- خواص شیمیایی سیکلو آلکان ها

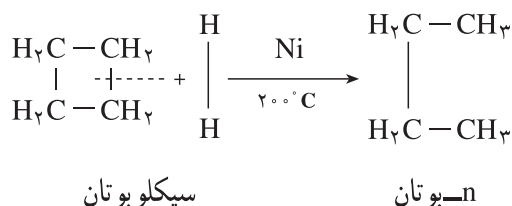
پیش از این اشاره کردیم که انحراف زاویه از $109^{\circ}28'$ در حلقه های کوچک، موجب ناپایداری آن ها می شود. بنابراین، به طور منطقی می توان انتظار داشت که خواص شیمیایی سیکلو آلکان ها، تحت تأثیر بزرگی و کوچکی حلقه ی آن ها باشد. سیکلو پروپان و سیکلو بوتان، واکنش پذیرتر از هیدروکربن های سیر شده ی زنجیری هم ردیف خود (با همان تعداد کربن) می باشند. به طور کلی، خواص شیمیایی سیکلو آلکان های کوچک، شبیه خواص شیمیایی هیدروکربن هایی است که دارای پیوند دوگانه ی کربن-کربن می باشند. برای مثال، اثر برم در کربن تراکلرید را در برابر پروپن، $CH_3-CH=CH_2$ ، و سیکلو پروپان مقایسه می کنیم:



همان طور که می بینید، در این واکنش افزایشی، حلقه‌ی سیکلو پروپان باز می‌شود و ۱، ۳-دی برموپروپان به دست می‌آید. سیکلو پروپان با هیدروژن، در مجاورت کاتالیزگر، در 120°C ، واکنش می‌دهد.

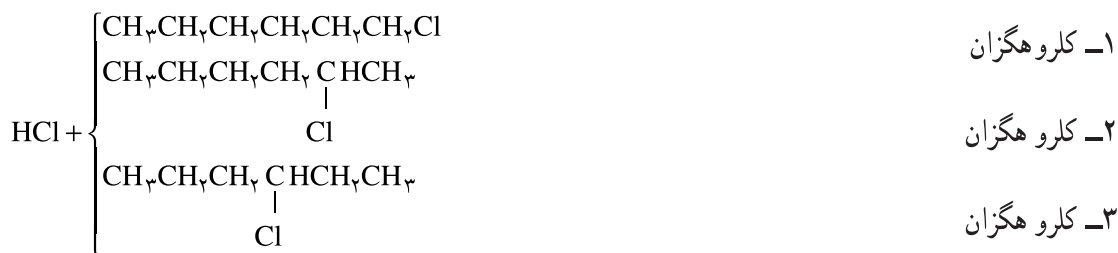
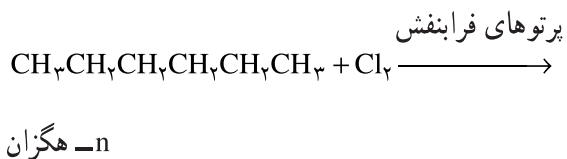
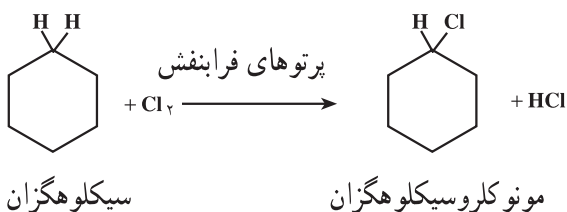


در حالی که افزایش هیدروژن به سیکلو بوتان، تنها در 200°C امکان پذیر است:



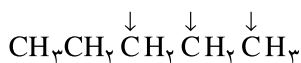
تمرین ۴-۵: معادله‌ی واکنش افزایشی هیدروژن برمید، $\text{H}-\text{Br}$ ، را با سیکلو پروپان بنویسید.

سیکلو پنتان و سیکلو آلکان‌های بالاتر با کلر در برابر نور فرابنفش، در واکنش جانشینی رادیکالی شرکت می‌کنند. این واکنش‌ها، پیچیدگی واکنش‌های جانشینی رادیکالی هیدروکربن‌های سیرشده‌ی زنجیری را ندارند، زیرا امکان تشکیل فرآورده‌های ایزومر کمتر است. برای مثال، از کلردار کردن رادیکالی سیکلو هگزان در برابر پرتوهای فرابنفش، تنها یک مشتق مونو کلروسیکلو هگزان به دست می‌آید، زیرا تمام هیدروژن‌های سیکلو هگزان یکسان هستند. در حالی که با n- هگزان، در همین شرایط، سه مشتق مونو کلرو هگزان تشکیل می‌شود:

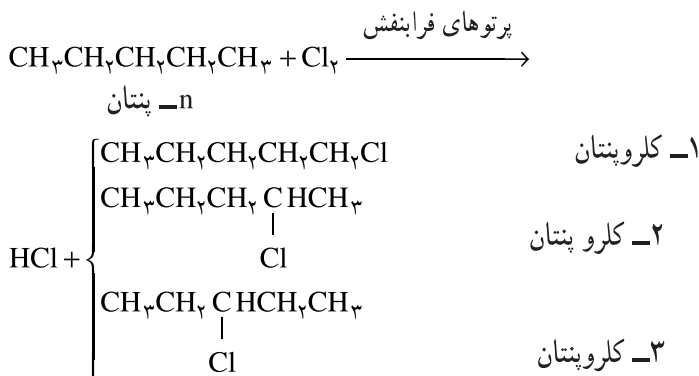


می‌دانید که از دیدگاه عملی، جدا کردن ایزومرهای مختلف، وقت گیر و پرهزینه است.

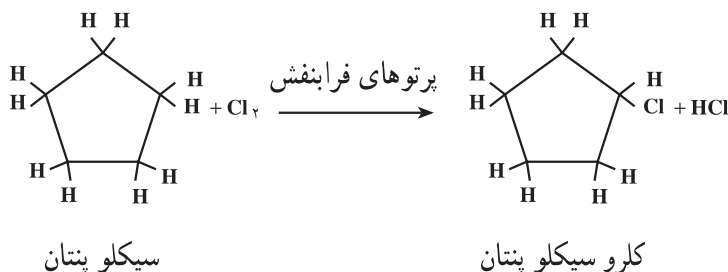
تمرین ۵-۵: از کلردار کردن n-پنتان و سیکلوپنتان، در برابر پرتوهای فرابنفش، به طوری که تنها یک اتم کلر جانشین یک اتم هیدروژن شود، در هر مورد چند ایزومر مونوکلرو به دست می‌آید؟
 حل: n-پنتان دارای ساختار زیر است:



همان‌طور که نشان داده شده است، در مولکول این هیدروکربن، سه موضع متفاوت وجود دارد و کلر می‌تواند جای یکی از هیدروژن‌ها را در این مواضع بگیرد. بنابراین، از کلردار کردن آن، سه ایزومر مونو کلرو به شرح زیر به دست می‌آید:

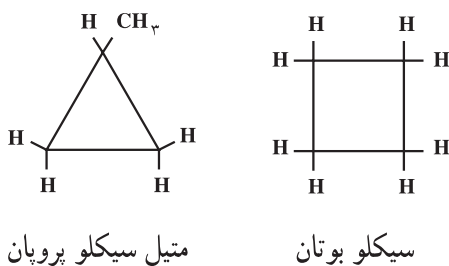


ولی در سیکلوپنتان، تمام مواضع یکسان هستند و هر کدام از هیدروژن‌ها که به وسیله‌ی کلر جانشین شود، تنها یک مشتق مونو کلرو سیکلوپنتان به دست می‌آید.



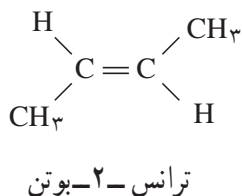
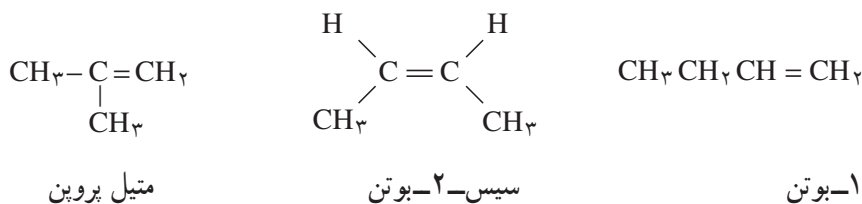
۵-۷- ایزومری ساختاری در سیکلو آلکان‌ها

سیکلو آلکان‌ها نیز، مانند آلکان‌ها می‌توانند ایزومری ساختاری داشته باشند. برای مثال، سیکلو بوتان و متیل سیکلو پروپان، هر دو دارای فرمول مولکولی C_4H_8 می‌باشند و بنابراین، ایزومر ساختاری یکدیگر به شمار می‌آیند.



همان‌طور که پیش از این اشاره کردیم، فرمول عمومی هیدروکربن‌های حلقوی سیر شده (سیکلو آلکان‌ها) و هیدروکربن‌های

اتیلنی (آلکن‌ها) هر دو به صورت C_nH_{2n} نوشته می‌شود و بنابراین، اعضای این دو خانواده از هیدروکربن‌ها می‌توانند ایزومر یکدیگر باشند. در مثال بالا، علاوه بر سیکلوبوتان و متیل سیکلو پروپان، برای هیدروکربنی با فرمول مولکولی C_4H_8 ، ایزومرهای زیر را نیز می‌توان در نظر گرفت:



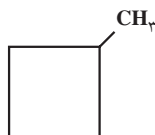
در واقع، هیدروکربنی با فرمول C_4H_8 ، دارای دو ایزومر حلقوی، دو ایزومر زنجیری و دو ایزومر هندسی (یا سیس و ترانس) است.

تمرین ۵-۶: ساختار ایزومرهای حلقوی هیدروکربنی با فرمول مولکولی C_5H_{10} و نام هر یک را به روش آیوپاک بنویسید. حل: برای پیدا کردن ایزومرهای حلقوی هیدروکربنی با فرمول C_5H_{10} ، ابتدا فرض می‌کنیم که پنج اتم کربن موجود در این هیدروکربن، می‌توانند یک حلقه‌ی پنج ضلعی (سیکلو پنتان) تشکیل دهند.



سیکلو پنتان

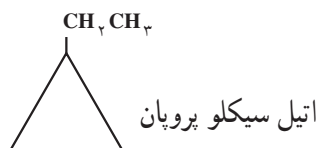
سیس، با چهار اتم کربن یک حلقه‌ی چهار ضلعی (سیکلو بوتان) تشکیل می‌دهیم و کربن پنجم را، به عنوان شاخه به این حلقه‌ی چهار ضلعی متصل می‌کنیم. در این صورت، متیل سیکلوبوتان به دست می‌آید.



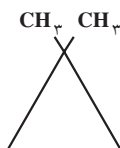
متیل سیکلو بوتان

به همین ترتیب، با سه کربن یک حلقه سه ضلعی (سیکلو پروپان) بنا می‌کنیم و دو کربن باقیمانده را به عنوان شاخه در نظر می‌گیریم که با چند حالت روبرو می‌شویم:

۱- دو کربن باقیمانده را به صورت یک شاخه اتیل، CH_3CH_2- ، به حلقه سیکلو پروپان متصل می‌کنیم. در این حالت، اتیل سیکلو پروپان خواهیم داشت:

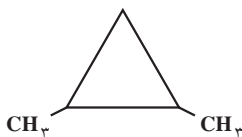


۲- دو کربن باقیمانده را به صورت دو شاخه‌ی متیل، CH_3 ، به جای دو اتم هیدروژن در یکی از گوشه‌های حلقه سیکلو پروپان قرار می‌دهیم. در این حالت، ۱، ۱-دی متیل سیکلو پروپان به دست می‌آورد.



۱، ۱-دی متیل سیکلو پروپان

۳- دو شاخه متیل را در دو گوشه‌ی مختلف، جانشین هیدروژن‌های حلقه سیکلو پروپان می‌کنیم. در این حالت، به ۱، ۲-دی متیل سیکلو پروپان دست می‌یابیم:

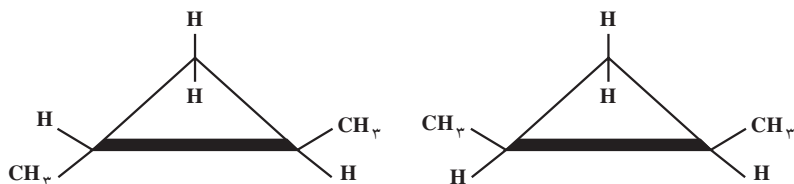


۱، ۲-دی متیل سیکلو پروپان

۸-۵- ایزومری هندسی (سیس-ترانس) در سیکلو آلکان‌ها

علاوه بر هیدروکربن‌هایی که در تمرین بالا نام بردیم، برای هیدروکربنی با فرمول مولکولی C_5H_{10} ، ایزومرهای دیگری نیز می‌شناسیم. این ایزومرها، در واقع، مشتق ۱، ۲-دی متیل سیکلو پروپان به شمار می‌آیند.

برای روشن شدن مطلب، اگر حلقه سیکلو پروپان را که مسطح است، بر روی سطح افق نمایش بدهیم، در یک ایزومر گروه‌های متیل، متصل به مواضع ۱ و ۲، هر دو می‌توانند در بالای (یا هر دو در پایین) سطح حلقه قرار داشته باشند. این ایزومر را سیس-۱، ۲-دی متیل سیکلو پروپان می‌نامند. در ایزومر دیگر، یکی از گروه‌های متیل در بالا و دیگری در پایین سطح حلقه قرار می‌گیرد. این ایزومر، ترانس-۱، ۲-دی متیل سیکلو پروپان نامیده می‌شود.



ترانس-۱، ۲-دی متیل سیکلو پروپان

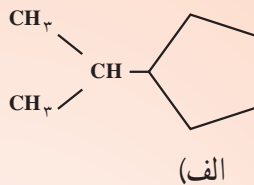
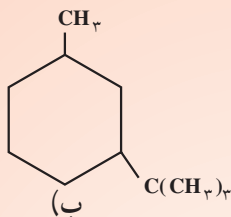
سیس-۱، ۲-دی متیل سیکلو پروپان

تمرین ۷-۵: فرمول‌های ساختاری دی متیل سیکلو بوتان‌ها را رسم کنید و نام آیوپاک هر یک را بنویسید؛ به طوری که موضع گروه‌های متیل با شماره‌های مناسب مشخص باشد. کدام ایزومرهای دی متیل سیکلو بوتان می‌توانند ایزومرهای هندسی (سیس-ترانس) داشته باشند؟ ساختار هر یک را نشان دهید و آرایش فضایی آن‌ها را با استفاده از پیشوندهای سیس یا ترانس مشخص کنید.

تمرین ۸-۵: ساختار ایزومرهای زنجیری C_5H_{10} را رسم کنید و نام هر یک را به روش آیوپاک بنویسید. کدام ساختارها می‌توانند ایزومری هندسی نشان دهند؟ آرایش فضایی هر یک را با استفاده از پیشوندهای سیس یا ترانس مشخص کنید.



- ۱- فرمول ساختاری متیل سیکلو پروپان را بنویسید. کربن‌های این هیدروکربن را به عنوان کربن نوع اول، کربن نوع دوم و کربن نوع سوم مشخص کنید.
- ۲- نام آیوپاک هیدروکربن‌های زیر را به روش آیوپاک بنویسید:



۳- فرمول‌های ساختاری هر یک از هیدروکربن‌های زیر را بنویسید:

- (الف) ۱- اتیل - ۲- متیل سیکلو هگزان
 (ب) ۱- اتیل - ۱- متیل سیکلو پروپان
- ۴- فرمول‌های ساختاری هیدروکربن‌های زیر را رسم کنید. اگر هیدروکربن موردنظر، دارای ایزومرهای هندسی است، ساختار آن‌ها را با استفاده از پیشوندهای سیس یا ترانس مشخص کنید.

- (الف) سیکلو پنتان
 (ب) ۱- اتیل - ۲- متیل سیکلو پنتان
 (ج) ۱، ۱- دی متیل سیکلو بوتان
 (د) ۱- اتیل - ۳- متیل سیکلو بوتان
 (ه) ۴- کلرو - ۱، ۱- دی متیل سیکلو پنتان
 (و) دی کلرو سیکلو پروپان
- ۵- ایزومرهای یک ترکیب را اغلب می‌توان با تکیه بر تعداد مشتق‌های مونوبرمویی که تشکیل می‌دهند، شناسایی کرد. ترکیب A یک مشتق مونوبرمو تشکیل می‌دهد. سیکلو پنتان است یا متیل سیکلو بوتان؟

۶- آرایش فضایی ترکیب‌های زیر را به روشنی نشان دهید:

- (الف) سیس - ۱، ۲- دی کلرو سیکلو پروپان
 (ب) ترانس - ۱- اتیل - ۲- ایزوپروپیل سیکلو بوتان
 (ج) سیس - ۱، ۳- دی اتیل سیکلو بوتان
 (د) ترانس - ۱- برم - ۳- کلرو سیکلو پنتان
- ۷- معادله‌ی واکنش سوختن یک مول سیکلو پنتان را در هوا بنویسید. به نظر شما، از سوختن یک مول سیکلو پنتان بیشتر گرما تولید می‌شود یا یک مول n -پنتان؟ توضیح دهید.

۸- فرمول‌های ساختاری تمام ایزومرهای هیدروکربنی با فرمول مولکولی C_5H_{10} را بنویسید و آن‌ها را به روش آیوپاک نامگذاری کنید.

۹- کدام هیدروکربن‌های زیر محلول برم در کربن تتراکلرید را در تاریکی بی‌رنگ می‌کنند؟

- (الف) ۲- بوتن
 (ب) ۲- بوتین
 (ج) ۳- متیل پنتان
 (د) متیل سیکلو بوتان
 (ه) ۲، ۳- دی متیل - ۲- بوتن

۱۰- کدام یک از ایزومرهای فرمول مولکولی C_4H_8 تنها یک مشتق مونوبرمو تولید می‌کند؟ کدام یک دو ایزومر مونوبرمو تولید می‌کند؟ نام آیوپاک آن‌ها را بنویسید. (ایزومرهای نوری مورد نظر نیستند.)

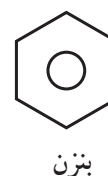
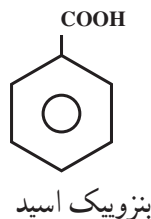
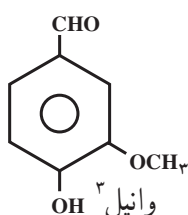
هیدروکربن‌های آروماتیک

هدف‌های رفتاری فصل (۶): دانش آموز، پس از آموختن مفاهیم و روش‌های این فصل، باید بتواند:

- ۱- ترکیب‌های آروماتیک را تعریف کند.
- ۲- ساختار ویژه بنزن و علت ثابت نبودن موضع پیوندهای π را در آن توضیح دهد.
- ۳- برخی مشتق‌های ساده‌ی بنزن را نام‌گذاری کند.
- ۴- عدم تمایل بنزن و سایر هیدروکربن‌های آروماتیک را برای شرکت در واکنش‌های افزایشی، علی‌رغم سیر نشده بودن آن‌ها، توضیح دهد.
- ۵- تمایل بیشتر بنزن را برای شرکت در واکنش‌های جانشینی الکترون‌دوستی و اهمیت این واکنش‌ها را در سنتز مواد آلی مهم دیگر، بیان کند.
- ۶- در مورد اهمیت هیدروکربن‌های آروماتیک در زندگی روزمره و در صنعت توضیح دهد.
- ۷- چند نمونه از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه را بشناسد و از خطر سرطان‌زا بودن آن‌ها آگاه باشد.

۱-۶- پیشگفتار

در گذشته، گروهی از مردم تصور می‌کردند که شست و شوی زیاد بدن برای سلامتی زیان‌آور است. از این رو ثروتمندان برای پوشاندن بوی نامطبوع بدن خود از روغن‌ها و اسانس‌های «معطر» که بیشتر از منابع گیاهی استخراج می‌شدند، استفاده می‌کردند. این مواد را، به خاطر بوی مطبوع و پایداری که داشتند، «آروماتیک» نامیدند^۱. برای مثال، یکی از این اسانس‌های معطر، از دانه‌های خرد شده‌ی وانیل به‌دست می‌آمد. ساختار وانیل را می‌توان به کمک چند واکنش شیمیایی به ساختار ترکیبی دیگر، موسوم به بنزویک اسید ربط داد. ساختار این ترکیب به نوبه‌خود با ساختار ترکیب ساده‌تری به نام بنزن در ارتباط است. از این رو، بنزن و مشتق‌های آن را ترکیب‌های آروماتیک نام‌گذاری کردند.



۱- Aromatic

۲- کلمه آروماتیک از واژه یونانی آروما (aroma) به معنی «معطر» گرفته شده است.

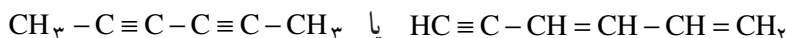
۳- این فرمول برای مقایسه آورده شده است. حفظ کردن آن ضرورت ندارد.

امروزه، واژه آروماتیک کاربرد گسترده‌تری پیدا کرده است. به‌طور کلی، ترکیب‌هایی را که از نظر خواص مانند بنزن رفتار می‌کنند، حتی اگر بوی نامطبوعی داشته باشند، ترکیب آروماتیک به‌شمار می‌آورند.

۲-۶- ساختار بنزن

هیدروکربنی را که امروزه با نام بنزن می‌شناسیم، برای نخستین بار، در سال ۱۸۵۲ به‌وسیله‌ی مایکل فاراده^۱، دانشمند انگلیسی، از مایع روغنی شکل باقی‌مانده در استوانه‌های فولادی، پرشده با گاز روشنایی، به‌دست آمد. فاراده، نشان داد که این ترکیب فقط از کربن و هیدروژن تشکیل شده و شمار اتم‌های کربن در آن با شمار اتم‌های هیدروژن برابر است. در سال ۱۸۳۴، میچرلیخ^۲ با اندازه‌گیری چگالی بخار بنزن، برای آن، فرمول مولکولی C_6H_6 را پیشنهاد کرد. در سال‌های بعد، معلوم شد که بنزن سنگ‌زیرین بنای بسیاری از ترکیب‌های آلی است.

یک آلکان شش کربنی (هگزان)، دارای فرمول مولکولی C_6H_{14} است. بنابراین، بنزن با فرمول مولکولی C_6H_6 ، یک هیدروکربن سیرنشده به‌شمار می‌آید و باید در مولکول خود چند پیوند دوگانه یا سه‌گانه داشته باشد. از طرف دیگر، همان‌طور که پیش از این دیدید، ترکیب‌هایی که دارای پیوندهای دوگانه یا سه‌گانه‌اند، در برابر بسیاری از واکنش‌گرها، فعالیت شدیدی از خود نشان می‌دهند. برای مثال، آلکن‌ها (هیدروکربن‌های اتیلنی) و آلکین‌ها (هیدروکربن‌های استیلنی)، محلول قرمز رنگ برم در کربن تتراکلرید را در تاریکی بی‌رنگ می‌کنند و رنگ محلول پتاسیم پرمنگنات را از بین می‌برند. اما بنزن چنین خواصی از خود ظاهر نمی‌سازد. حتی سولفوریک اسید غلیظ در سرما بر آن تأثیر نمی‌گذارد. این ویژگی‌ها نمی‌تواند با ساختارهایی مانند I یا II سازگار باشد.



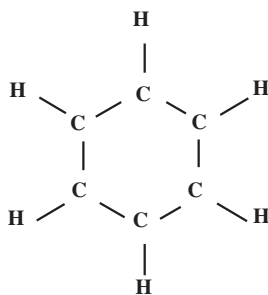
II

I

همان‌طور که در بالا اشاره شد، بنزن دارای فرمول مولکولی C_6H_6 است. یعنی در مولکول خود، شش اتم کربن و شش اتم هیدروژن دارد. پرسشی که مطرح می‌شود این است: این اتم‌ها چگونه به‌یکدیگر متصل شده‌اند؟ شیمی‌دان‌های قرن نوزدهم، برای تعیین ساختار مولکولی بنزن، کوشش‌های فراوانی به‌عمل آوردند، ولی معمأی ساختار بنزن به مدت ۴۰ سال هم‌چنان حل نشده باقی بود تا این‌که در سال ۱۸۵۶، ککوله^۳ یک ساختار شش ضلعی منتظم برای آن پیشنهاد کرد.

در ساختار پیشنهادی ککوله، شش اتم کربن در گوشه‌های یک شش ضلعی منتظم قرار می‌گیرند و هر کربن با یک هیدروژن پیوند

دارد.



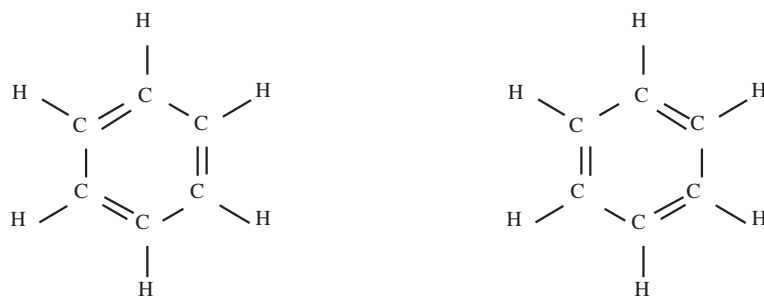
ساختار شش ضلعی منتظم پیشنهادی ککوله برای بنزن

^۱ Michael Faraday

^۲ Mitscherlich

^۳ Fredreich Kekulé

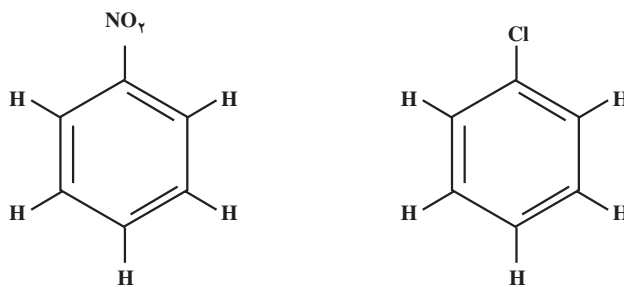
اما، این ساختار شش ضلعی، اصل چهار ظرفیتی بودن کربن را که به وسیله خود ککوله عنوان شده بود، زیر پا می گذاشت. برای تأمین ظرفیت چهارم اتم‌های کربن، ککوله آن‌ها را به طور یک در میان با پیوندهای ساده و دوگانه به یکدیگر متصل کرد. به این ترتیب، ساختارهای زیر به دست آمدند که ما آن‌ها را فرمول‌های ککوله می‌نامیم.



ساختار بنزن با توجه به چهار ظرفیتی بودن کربن (فرمول‌های ککوله)

ساختار پیشنهادی ککوله برای بنزن، به وسیله سایر دانشمندان به طور گسترده پذیرفته شد و هنوز هم از آن استفاده می‌شود. با وجود این، برخی از واقعیت‌های تجربی با این ساختار سازگاری نشان نمی‌دهند. ما این واقعیت‌ها را در زیر، مورد توجه قرار می‌دهیم.

مشتق یک استخلافی بنزن تنها یک ایزومر دارد: وقتی در مولکول بنزن، یکی از اتم‌های هیدروژن را با یک اتم برم جانشین می‌کنیم، فقط یک نوع مونوبرموبنزن، C_6H_5Br ، به دست می‌آید. به همین ترتیب، فقط یک نوع مونوکلروبنزن، C_6H_5Cl ، یا یک نوع مونونیتروبنزن، $C_6H_5NO_2$ ، می‌شناسیم:

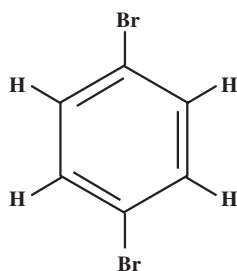


مونونیترو بنزن

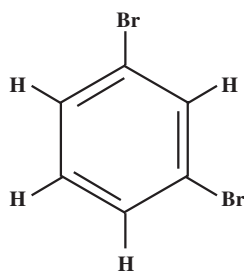
مونوکلرو بنزن

بنابراین، همه‌ی هیدروژن‌ها باید هم ارز باشند. زیرا جایگزین کردن هریک از آن‌ها فرآورده‌ی یکسانی به وجود می‌آورد. این واقعیت تجربی با فرمول پیشنهادی ککوله سازگار است.

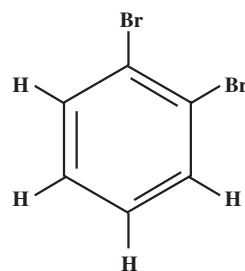
مشتق دو استخلافی بنزن تنها سه ایزومر دارد: تاکنون فقط سه نوع دی‌برمو بنزن ایزومر، $C_6H_4Br_2$ ، سه نوع کلرونیتروبنزن، $C_6H_4ClNO_2$ و غیره به دست آمده است. این واقعیت تجربی باز هم محدودیت بیشتری برای ساختار بنزن ایجاد می‌کند. در نظر اول، این واقعیت تجربی را نیز با ساختار پیشنهادی ککوله سازگار می‌بینیم؛ یعنی می‌توانیم سه مشتق دی‌برموبنزن، با ساختارهای نشان داده شده در زیر رسم کنیم (در صفحه‌های آینده با قواعد نام‌گذاری این ترکیب‌ها آشنا خواهید شد).



۱، ۴-دی‌بروموبنزن

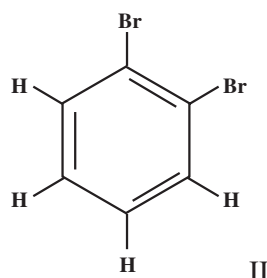
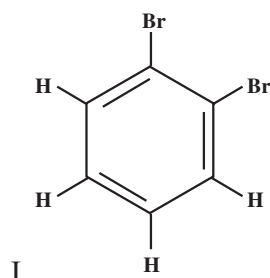


۱، ۳-دی‌بروموبنزن



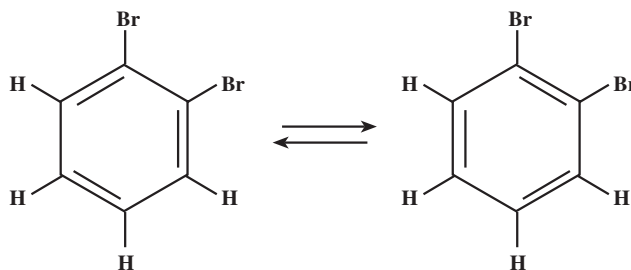
۱، ۲-دی‌بروموبنزن

اما، وقتی بیشتر دقت می‌کنیم، در می‌یابیم که برای ۱، ۲-دی‌بروموبنزن باید دو ایزومر زیر با ساختارهای کمی متفاوت وجود داشته باشند :



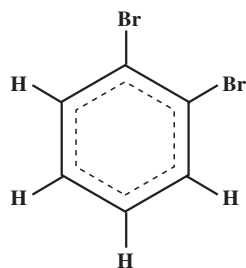
این دو ساختار، در موضع اتصال اتم‌های برم به اتم‌های کربن حلقه تفاوت دارند. در ایزومر I، اتم‌های برم بر روی کربن‌هایی جایگزین شده‌اند که با پیوند یگانه با یکدیگر اتصال دارند. در ایزومر II، اتم‌های برم بر روی کربن‌هایی مستقر شده‌اند که با پیوند دوگانه به یکدیگر متصل‌اند.

برای برطرف کردن این مشکل، ککوله مولکول بنزن را مجموعه‌ای از دو ساختار زیر توصیف کرد که با سرعت به یکدیگر تبدیل می‌شوند. به عبارت دیگر، پیوندهای دوگانه، بیوسسته جای خود را عوض می‌کنند و مکان ثابتی ندارند.

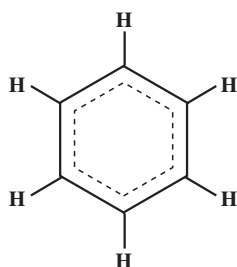


با این فرض، ایزومرهای I و II دی‌بروموبنزن، خواهند توانست با سرعت به یکدیگر تبدیل شوند و عملاً، تنها یک نوع ۱، ۲-دی‌بروموبنزن وجود خواهد داشت.

به عبارت دیگر، پیوندهای کربن-کربن، در مولکول بنزن را می‌توانیم میانگین دو نوع پیوند یگانه و دوگانه، یعنی یک و نیم پیوند به شمار آوریم و آن‌ها را در مولکول ۱، ۲-دی‌بروموبنزن به صورت زیر نمایش دهیم :

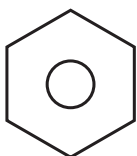


به این ترتیب، برای ۱، ۲-دی‌برومبنزن، تنها یک ایزومر امکان‌پذیر است که با واقعیت مطابقت دارد. امروزه، پیوند چهارم اتم‌های کربن را که برای شیمی‌دان‌های قرن نوزدهم آن همه گرفتاری فراهم کرده بود، نوعی پیوند π در نظر می‌گیرند که چگالی ابر الکترونی آن به‌طور یکسان بین همه‌ی اتم‌های کربن توزیع شده است. به این ترتیب، ساختار مولکولی بنزن را می‌توانیم به‌صورت زیر نمایش دهیم:

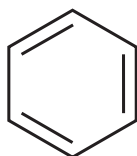


در واقع، به جای آن‌که پیوندهای موجود بین اتم‌های کربن را در مولکول بنزن به‌طور یک در میان، یگانه و دوگانه فرض کنیم، تمام پیوندهای کربن-کربن را هم‌ارز و حدّ واسط بین یک پیوند یگانه و یک پیوند دوگانه (یک و نیم پیوند) در نظر می‌گیریم. این فرض، با واقعیت‌های تجربی سازگار است. بررسی بلورهای بنزن به وسیله‌ی پرتوهای ایکس، نشان می‌دهد که بنزن دارای ساختاریک شش ضلعی منتظم است. طول تمام پیوندهای کربن-کربن در آن، برابر 1.4 \AA ، یعنی حدّ واسط بین طول پیوندهای یگانه کربن-کربن (1.54 \AA) و طول پیوندهای دوگانه کربن-کربن (1.34 \AA) است. افزون‌بر این، زوایای پیوندی $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ و $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ برابر 120° اندازه‌گیری شده‌اند.

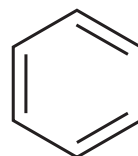
امروزه، برای ساده‌نویسی، توزیع یکنواخت الکترون‌های π را بین اتم‌های کربن در حلقه بنزن با یک دایره در داخل حلقه شش ضلعی منتظم نشان می‌دهند و اغلب از نوشتن اتم‌های کربن و اتم‌های هیدروژن صرف‌نظر می‌کنند.



فرمول دایره‌ای



یا

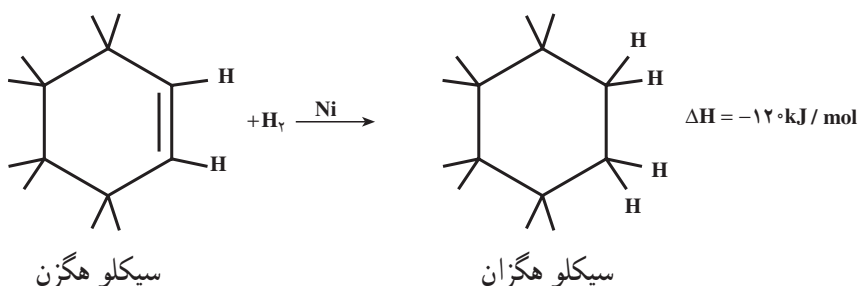


فرمول‌های ککوله

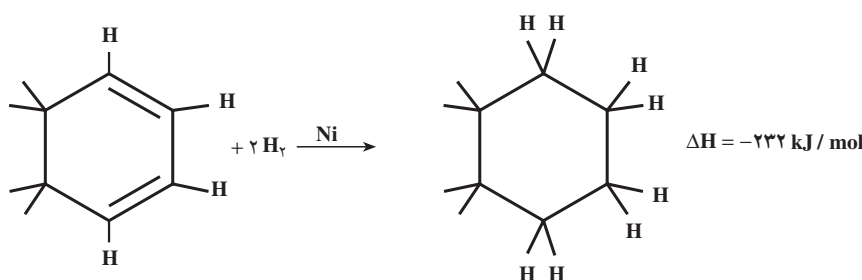
هریک از این فرمول‌ها، امتیازهایی مخصوص به‌خود دارند. ما در این فصل، بیشتر از فرمول‌های ککوله استفاده می‌کنیم.

۳-۶- گرمای هیدروژن دار شدن (هیدروژناسیون) بنزن

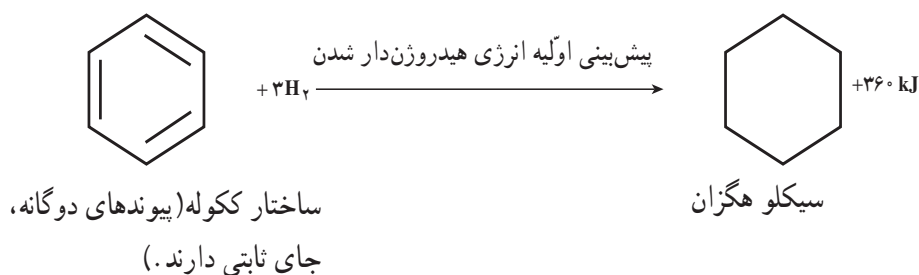
همان طور که دیدید، وقتی هیدروکربن های سیر نشده را در دمای معمولی، در حضور کاتالیزگر نیکل، با هیدروژن مجاور می کنیم، یک واکنش افزایشی صورت می گیرد و هیدروکربن های سیر شده به دست می آیند. این واکنش با آزاد شدن مقداری گرما همراه است. گرمای آزاد شده را گرمای هیدروژن دار شدن می نامند. گرمای هیدروژن دار شدن یک پیوند دوگانه تنها، مقداری تقریباً ثابت و در حدود 120° تا 125° کیلوژول است. برای مثال، در هیدروژن دار شدن سیکلو هگزن، 120° kJ/mol گرما آزاد می شود.

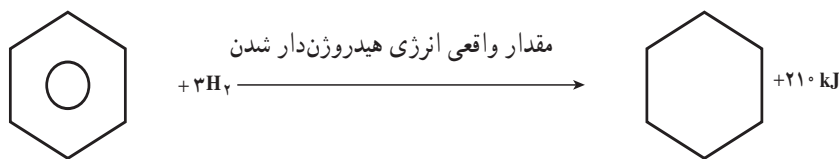


گرمای هیدروژن دار شدن، یک کمیت جمع پذیر است، یعنی گرمای هیدروژن دار شدن ترکیبی که دارای دو پیوند دوگانه است، دو برابر گرمای هیدروژن دار شدن ترکیبی است که تنها یک پیوند دوگانه دارد. به این ترتیب، پیش بینی می کنیم که گرمای هیدروژن دار شدن سیکلو هگزادی آن دو برابر گرمای هیدروژن دار شدن سیکلو هگزن، یعنی $\Delta H = 2 \times -120 = -240^{\circ}$ kJ/mol باشد. گرمای هیدروژن دار شدن سیکلو هگزادی آن، اندازه گیری شده از راه تجربی 232° kJ/mol است که به گرمای هیدروژن دار شدن پیش بینی شده نزدیک است.



به طور منطقی، انتظار داریم که گرمای هیدروژن دار شدن بنزن (که مطابق با فرمول ککوله، دارای سه پیوند دوگانه است) سه برابر گرمای هیدروژن دار شدن سیکلو هگزن، یعنی در حدود $3 \times -120 = -360^{\circ}$ kJ/mol باشد. ولی در عمل می بینیم که گرمای هیدروژن دار شدن اندازه گیری شده در مورد بنزن 210° kJ/mol، یعنی به اندازه 150° kJ/mol کمتر از حد انتظار است.





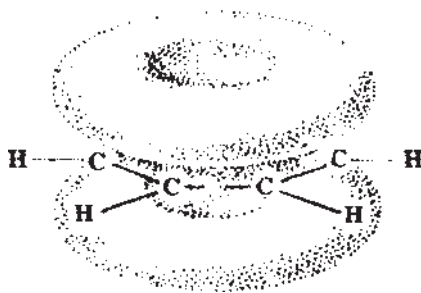
ساختار واقعی (پیوندهای دوگانه، جای ثابتی ندارند.)

سیکلو هگزان

چرا این تفاوت وجود دارد؟ می دانید که انرژی آزاد شده در یک واکنش شیمیایی را می توان تفاوت میان انرژی مواد اولیه و انرژی مواد حاصل به شمار آورد و چون انرژی تولید شده در حالت دوم، از مقدار انرژی پیش بینی شده کمتر است، پس باید قبول

کرد که سطح انرژی بنزن با فرمول در حدود 150 kJ از مقدار مورد انتظار در فرمول ککوله کمتر است.

به عبارت دیگر، هنگام تشکیل مولکول بنزن و رسیدن به فرمول واقعی آن، این مقدار انرژی نیز از دست رفته است و مولکول بنزن به سطح انرژی پایین تر و پایدارتر می رسد. از پیش می دانید که هرچه محتوای انرژی یک ترکیب کمتر باشد، پایدارتر است. همان طور که پیش از این اشاره کردیم، در مولکول واقعی بنزن، پیوندهای دوگانه، جای ثابت و معینی ندارند. پیوندهای دوگانه، متقابلاً بر یکدیگر تأثیر می گذارند و مجموعاً یک ابر الکترونی دایره ای شکل π تشکیل می دهند که در بالا و پایین سطح حلقه گسترده می شود و هر شش اتم کربن را در برمی گیرد (شکل ۶-۱).

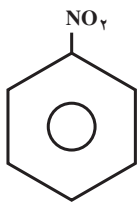


شکل ۶-۱- نمایش ابر الکترونی دایره ای شکل π در بالا و پایین سطح حلقه بنزن

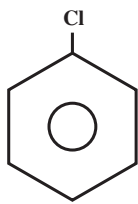
این آرایش الکترونی، فوق العاده پایدار است. به همین علت، بنزن برای شرکت در واکنش های افزایشی، که موجب از بین رفتن این آرایش الکترونی می شوند، تمایل چندانی از خود نشان نمی دهد. هیدروژن دار کردن بنزن، تنها در دماهای بالا و فشار زیاد امکان پذیر است.

۶-۴- نام گذاری مشتق های بنزن

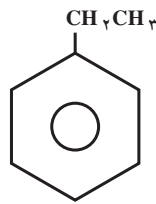
برای مطالعه ی واکنش های شیمیایی حلقه بنزن، باید با روش نام گذاری برخی از مشتق های آن آشنا باشیم. اگر یک یا چند اتم هیدروژن بنزن به وسیله ی اتم ها یا گروه های دیگر جانشین شده باشد، در روش نام گذاری آیوپاک، ترکیب مورد نظر را به عنوان مشتق بنزن نام گذاری می کنند. یعنی، ابتدا نام گروه استخلافی را می نویسند و سپس کلمه «بنزن» را به آن می افزایند. به مثال های زیر توجه کنید:



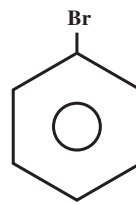
نیتروبنزن



کلروبنزن



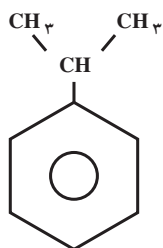
اتیل بنزن



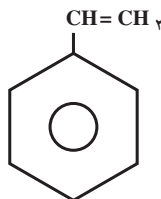
برموبنزن

همان طور که پیش از این دیدید، تمام هیدروژن‌های حلقه‌ی بنزن، هم‌ارز هستند. بنابراین، نیازی نیست که موضع گروه استخلافی را بر روی حلقه‌ی بنزن با شماره مشخص کنیم.

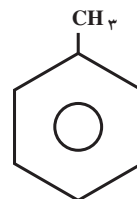
بعضی از مشتق‌های بنزن، نام‌های قدیمی خود را حفظ کرده‌اند. این نام‌ها هیچ‌گونه اطلاعی در مورد نوع گروه استخلافی و ساختار آن در اختیار نمی‌گذارند. اما، چون در کتاب‌های شیمی، اغلب از این نام‌ها استفاده می‌شود، باید با آن‌ها آشنا باشیم. برای مثال، نام آیوپاک و نام قدیمی چند مشتق بنزن در زیر آورده شده است:



ایزوپروپیل بنزن
کیومن^۲

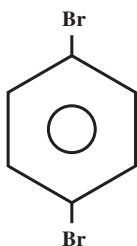


وینیل بنزن
استایرن^۱

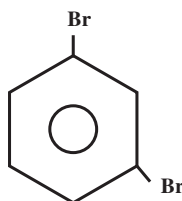


نام آیوپاک: متیل بنزن
نام قدیمی: تولوئن

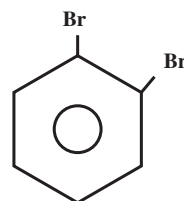
اگر دو اتم یا دو گروه استخلافی، جانشین دو هیدروژن حلقه بنزن شده باشند، افزون بر نام گروه‌ها، باید موضع نسبی هریک را نیز بر روی حلقه بنزن مشخص کنیم. پیش از این، با نام‌گذاری سه‌ایزومر دی‌برموبنزن آشنا شدید.



۱، ۴ - دی برموبنزن
(پارا-دی‌برموبنزن)



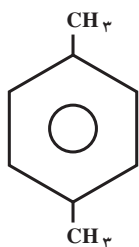
۱، ۳ - دی برموبنزن
(متا-دی‌برموبنزن)



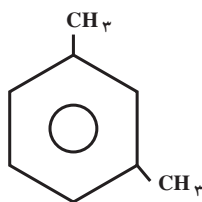
۱، ۲ - دی برموبنزن
(ارتو - دی برموبنزن)

همان طور که در بالا در داخل پرانتز نشان داده شده است، برای تعیین مواضع نسبی اتم‌های برم، می‌توان از پیشوندهای ارتو- (به‌جای شماره‌های ۱، ۲-)، متا- (به‌جای شماره‌های ۱، ۳-) و پارا- (به‌جای شماره‌های ۱، ۴-) استفاده کرد. به

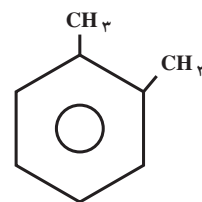
مثال‌های زیر توجه کنید :



۱، ۴-دی‌متیل‌بنزن
(پارا - زایلن)

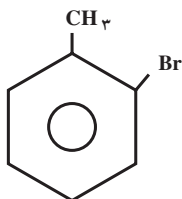


۱، ۳-دی‌متیل‌بنزن
(متا - زایلن)

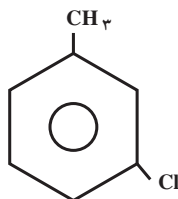


۱، ۲-دی‌متیل‌بنزن
نام قدیمی: (ارتو - زایلن)

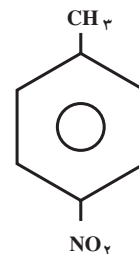
اگر یکی از دو گروه استخلافی گروهی باشد که وقتی بر روی حلقه بنزن قرار می‌گیرد، دارای نام قدیمی است، در این صورت، ترکیب مورد نظر را به عنوان مشتقی از این نام قدیمی نام‌گذاری می‌کنند. برای مثال، ترکیب‌های زیر به عنوان مشتق تولوئن (متیل‌بنزن) نام‌گذاری شده‌اند :



ارتو - برموتولوئن

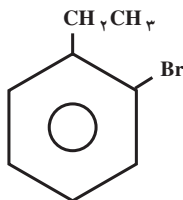


متا - کلروتولوئن

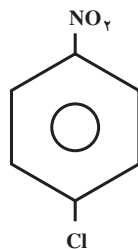


پارا - نیتروتولوئن

وقتی دو گروه متفاوت بر روی حلقه استخلاف شده باشند، شماره‌گذاری اتم‌های کربن حلقه از گروهی آغاز می‌شود که به ترتیب حروف الفبای لاتین دارای تقدم باشد. نام گروه‌های استخلافی را نیز به ترتیب حروف الفبای لاتین می‌نویسیم. به مثال‌های زیر توجه کنید :



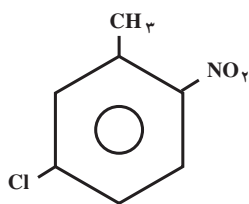
۱-برمو-۲-اتیل‌بنزن
(ارتو - برمواتیل‌بنزن)



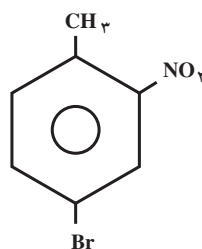
۱-کلرو-۴-نیتروبنزن
(پارا - کلرونیتروبنزن)

اگر بر روی حلقه بنزن، بیش از دو گروه استخلافی وجود داشته باشد، برای مشخص کردن مواضع نسبی آن‌ها، اتم‌های کربن حلقه را به گونه‌ای شماره می‌گذاریم که مجموع شماره‌های نسبت داده شده به گروه‌های استخلافی کوچک‌ترین مقدار باشد (البته

ترتیب حروف الفبای لاتین را نیز رعایت می‌کنیم):



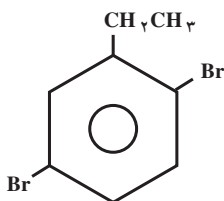
۵- کلرو-۲- نیترو تولوئن



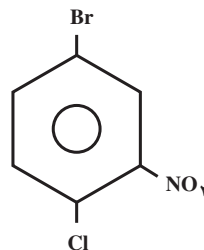
۴- برم-۲- نیتروتولوئن

(این دو ترکیب، به عنوان مشتق تولوئن نام‌گذاری شده‌اند.)

تمرین ۱-۶: نام ترکیب‌های زیر را به روش آیوپاک بنویسید.



(ب)



(الف)

تمرین ۲-۶: فرمول‌های ساختاری ترکیب‌های زیر را بنویسید:

الف) ۵- برم-۲- نیتروتولوئن

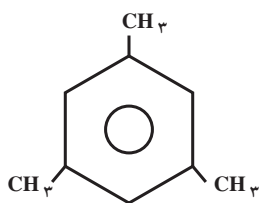
ب) ۱- برم-۴- کلرو-۲- نیترو بنزن

۵-۶- ایزومری موضعی

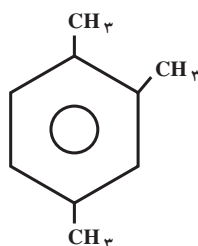
همان‌طور که پیش از این اشاره کردیم، مشتق یک استخلافی بنزن، تنها یک ایزومر دارد، زیرا در مولکول بنزن تمام هیدروژن‌ها مواضع یکسانی را اشغال کرده‌اند. برای مثال، فقط یک نوع متیل بنزن، یک نوع برم بنزن، یک نوع نیترو بنزن و غیره وجود دارد.

مشتق دو استخلافی بنزن، دارای سه ایزومر است. همان‌طور که دیدید، این ایزومرها با پیشوندهای ارتو-، متا- و پارا- مشخص می‌شوند. برای مثال، سه نوع دی‌متیل بنزن (سه‌نوع زایلین) و یا سه نوع دی‌برمو بنزن، سه نوع نیترو تولوئن و غیره وجود دارد.

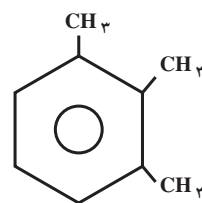
اگر سه گروه استخلافی یکسان، مثلاً سه گروه متیل، بر روی حلقه‌ی بنزن جانشین هیدروژن‌های آن شده باشند، به صورت سه ایزومر موضعی «پیایی»، «نامتقارن» و «متقارن» ظاهر می‌شوند.



۱، ۳، ۵-تری‌متیل‌بنزن
«متقارن»



۱، ۲، ۴-تری‌متیل‌بنزن
«نامتقارن»



۱، ۲، ۳-تری‌متیل‌بنزن
«پیایی»

تمرین ۳-۶: چند ایزومر با فرمول مولکولی C_8H_{10} می‌شناسید که دارای حلقه بنزنی باشند؟ نام هر یک را بنویسید.
تمرین ۴-۶: برای هیدروکربنی با فرمول مولکولی C_9H_{12} ، در مجموع چند ایزومر می‌توانید رسم کنید که از بنزن مشتق شده باشند؟ نام هر یک را بنویسید.

تمرین ۵-۶: ارتو-، متا- و پارا- دی‌متیل‌بنزن را می‌توان با وارد کردن یک استخلاف سوم (مثلاً یک اتم برم) بر روی حلقه‌ی بنزن و شمارش تعداد ایزومرهای سه استخلافی به دست آمده در هر مورد، از یکدیگر تشخیص داد (روش کورنر). در هر مورد چند ایزومر سه استخلافی تشکیل می‌شود؟ نام هر یک را به روش آیوپاک بنویسید.

خواص فیزیکی بنزن: خواص فیزیکی بنزن، بیشتر شبیه خواص فیزیکی هیدروکربن‌های زنجیری با همان تعداد کربن است. برای مثال، بنزن مایعی بی‌رنگ و غیر قطبی است. بنابراین، در حلال‌های غیر قطبی حل می‌شود اما، در آب انحلال ناپذیر است. بنزن فوق‌العاده سمی است.
سمیت بنزن: تنفس بخارهای بنزن، موجب گیجی و سردرد می‌شود. مقدار زیاد آن بی‌هوشی می‌آورد. بخار بنزن، چشم‌ها و اعضای مخاطی را تحریک می‌کند. بنزن مایع از راه پوست جذب می‌شود و ممکن است ایجاد مسمومیت کند. خوردن آن فوق‌العاده خطرناک است. تنفس بخارهای بنزن با غلظت کم ولی برای مدت طولانی، اثرهای نامطلوب از جمله بیماری‌های خونی و حتی مرگ به همراه دارد. ظرف‌های محتوی بنزن و تمام مواد شیمیایی سمی دیگر، باید دارای برچسب هشداردهنده‌ی جمجمه و دو استخوان متقاطع باشند (شکل ۲-۶).



TOXIC

شکل ۲-۶- بنزن فوق‌العاده سمی است.

تمرین ۶-۶: شش نوع دی‌برمونیتروبنزن وجود دارد. ساختار و نام هریک را به روش آیوپاک بنویسید.

۶-۶- واکنش‌های بنزن

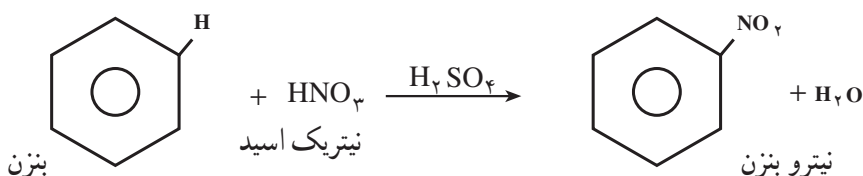
همان‌طور که پیش از این اشاره کردیم، بنزن، C_6H_6 ، یک مولکول سیرنشده است. با وجود این، برخلاف هیدروکربن‌های سیرنشده‌ی معمولی، مانند آلکن‌ها و آلکین‌ها، در برابر بسیاری از واکنش‌گرها، برای شرکت در واکنش‌های افزایشی تمایل چندانی از خود نشان نمی‌دهد. اما، با بیشتر این واکنش‌گرها، در دماهای بالاتر و در مجاورت کاتالیزگرهای مناسب، در واکنش‌های جانشینی شرکت می‌کند.

۶-۷- واکنش‌های جانشینی الکترون‌دوستی آروماتیک

حلقه‌ی بنزن با الکترون‌های π دایره شکل آن، که در بالا و پایین سطح حلقه گسترده شده‌اند، یک مرکز غنی از الکترون به‌شمار می‌آید. بنابراین، حلقه‌ی بنزن بیشتر تمایل دارد با واکنش‌گرهایی که الکترون کم دارند، در واکنش جانشینی شرکت کند. این واکنش‌گرها را الکترون‌دوست یا الکتروفیل^۱ می‌نامند. در واکنش‌های جانشینی بنزن با الکترون‌دوست‌ها، آرایش الکترونی ویژه‌ی حلقه بنزن محفوظ می‌ماند. در زیر چند واکنش جانشینی الکترون‌دوستی بنزن را مورد توجه قرار می‌دهیم.

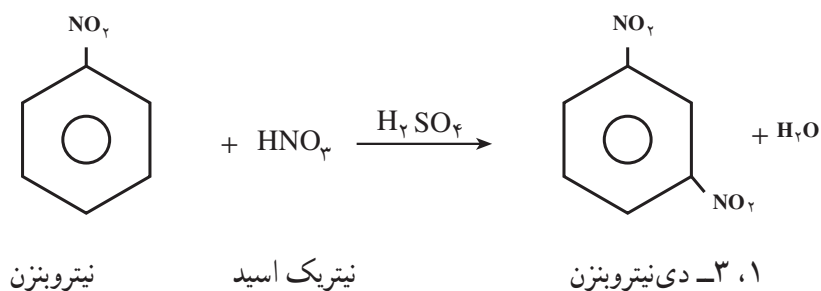
۶-۸- نیترودار کردن (نیتراسیون) بنزن

نیترودار کردن بنزن، واکنش بسیار مهمی است و ترکیب‌های سودمندی تولید می‌کند که دسترسی به آن‌ها از راه‌های دیگر به‌آسانی امکان‌پذیر نیست. برای نیترودار کردن بنزن، معمولاً از مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ استفاده می‌شود. مخلوط این دو اسید را «مخلوط سولفونیتریک» می‌نامند. اگر بنزن را قطره قطره به مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ بیفزاییم، مایعی روغنی شکل، به رنگ زرد روشن با بوی بادام تلخ، موسوم به نیتروبنزن به‌وجود می‌آید. در این واکنش، یکی از هیدروژن‌های حلقه بنزن به وسیله گروه نیترو، $-NO_2$ ، جانشین می‌شود.



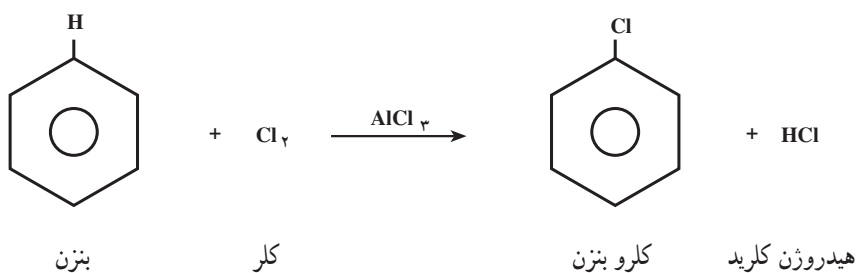
سولفوریک اسید به‌عنوان کاتالیزگر عمل می‌کند.

از نیتروبنزن، برای معطر کردن صابون‌های ارزان‌قیمت و ساخت مواد آلی مهم دیگر مانند رنگ‌ها و داروها استفاده می‌شود. با ادامه‌ی عمل نیترودار کردن و جانشین شدن یکی دیگر از هیدروژن‌های حلقه بنزن به وسیله گروه نیترو، بلورهای ۱،۳-دی‌نیتروبنزن (متا-دی‌نیتروبنزن) به‌وجود می‌آیند. برای اجرای این مرحله از واکنش، باید از شرایط سخت‌تر، یعنی اسیدهای غلیظ‌تر و دماهای بالاتر استفاده کنیم.



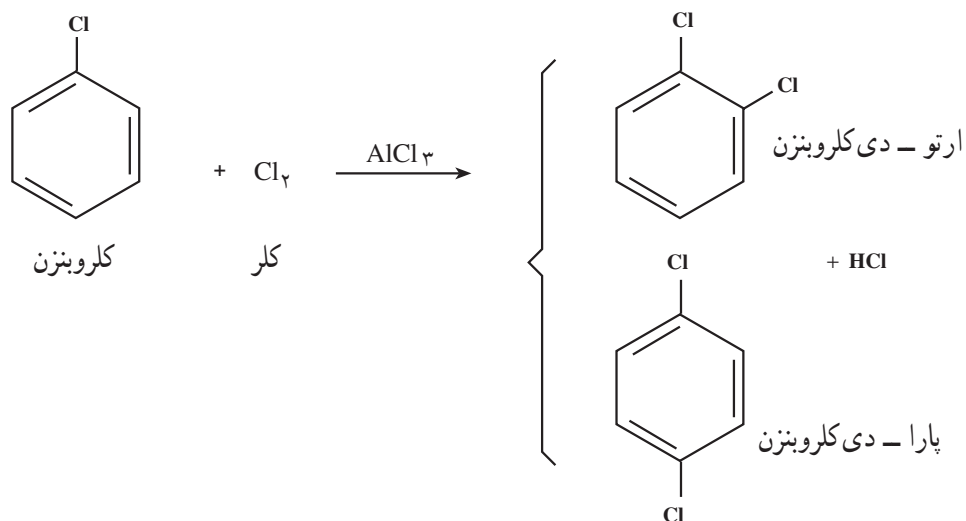
۹-۶ هالوژن دار کردن (هالوژناسیون) بنزن

هنگامی که بنزن را در تاریکی و در دمای معمولی با کلر مخلوط می‌کنیم، واکنشی صورت نمی‌گیرد اما در مجاورت یک کاتالیزگر مناسب، واکنش جانشینی الکترون دوستی انجام می‌شود. در این واکنش، افزون بر کلروبنزن، هیدروژن کلرید نیز به وجود می‌آید:



همان‌طور که نشان داده شده است، به‌عنوان کاتالیزگر از آلومینیم کلرید، $AlCl_3$ ، استفاده شده است. نقش آلومینیم کلرید، قطبی کردن مولکول کلر است.

با ادامه‌ی واکنش کلردار کردن، می‌توان سایر مشتق‌های کلردار بنزن مانند دی کلروبنزن، تری کلروبنزن و غیره را نیز به دست آورد.



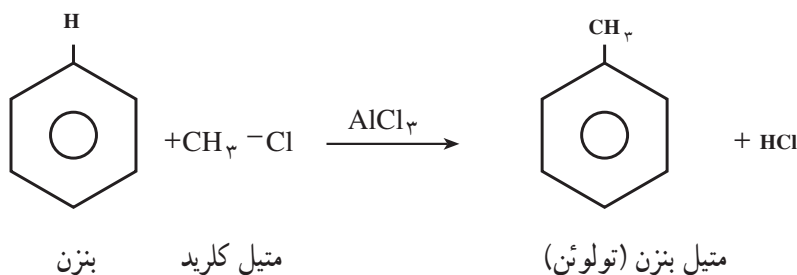
همان‌طور که نشان داده شده است، در کلردار کردن کلروبنزن، بیشتر مخلوطی از ارتو - و پارا - دی کلروبنزن به دست می‌آید.

در برم دار کردن بنزن، به عنوان کاتالیزگر می توان از براده ی آهن استفاده کرد. در واقع، در این واکنش نخست برم با براده آهن واکنش می دهد و آهن (III) تری برمید، $FeBr_3$ ، به وجود می آید. آهن (III) برمید، مانند آلومینیم کلرید، با مولکول برم کمپلکس تشکیل می دهد و موجب قطبی شدن آن می شود.

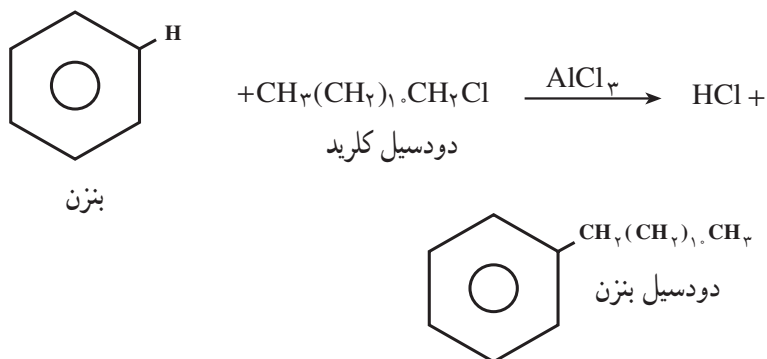
تمرین ۷-۶: واکنش برم دار کردن بنزن را در مجاورت براده ی آهن با فرمول نشان دهید.

۱-۶- آلکیل دار کردن (آلکیلاسیون) بنزن

همان طور که پیش از این اشاره کردیم، متیل بنزن (تولوئن) و دی متیل بنزن ها (زایلن ها) را می توان از تقطیر نفت خام به دست آورد. با وجود این، هر وقت لازم باشد، می توان یک گروه متیل (یا هر گروه آلکیل دیگر) را جانشین یکی از هیدروژن های حلقه بنزن کرد. برای این کار، از واکنش آلکیل دار کردن فریدل-کرافتس^۱ استفاده می شود. برای مثال، چنان چه متیل کلرید (کلرومتان، CH_3Cl) را در مجاورت کاتالیزگر آلومینیم کلرید بی آب، $(AlCl_3)$ ، با بنزن گرم کنند، متیل بنزن و هیدروژن کلرید تشکیل می شود.



واکنش آلکیل دار کردن فریدل-کرافتس، از دیدگاه صنعتی، اهمیت فراوان دارد. همان طور که اشاره شد، به جای متیل کلرید، از سایر آلکیل کلریدها نیز می توان استفاده کرد. برای مثال، از واکنش دودسیل کلرید^۲ (لوریل کلرید) با بنزن، در مجاورت آلومینیم کلرید بی آب، دودسیل بنزن به دست می آید که در تهیه پاک کننده های غیر صابونی (دترجنت^۳) یک ماده اولیه مهم به شمار می آید.



تمرین ۸-۶: واکنش ایزوپروپیل کلرید $(CH_3)_2CH - Cl$ را در مجاورت آلومینیم کلرید بی آب، با بنزن بنویسید.

۱- Friedel - Crafts

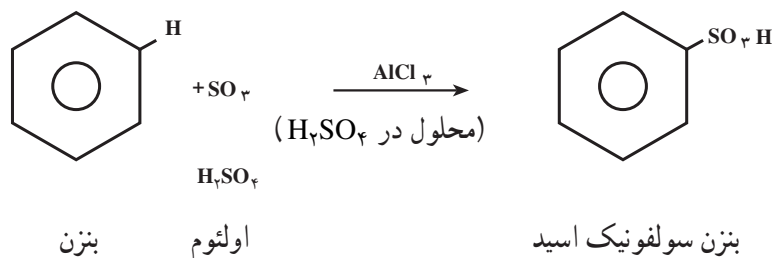
۲- دودسیل Dodecyl به معنی ۱۲ است.

۳- Detergent

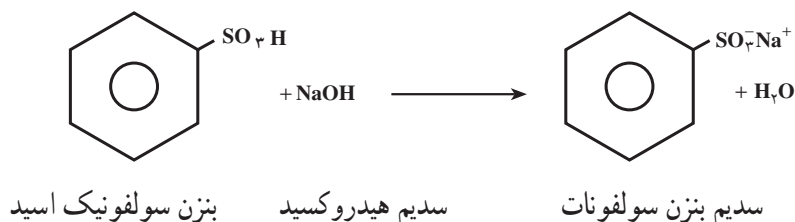
۱۱-۶- سولفون دار کردن (سولفوناسیون) بنزن

چنانچه بنزن را با سولفوریک اسید غلیظ یا سولفوریک اسید دودکننده (اولتوم^۱) گرم کنند، بنزن سولفونیک اسید تشکیل

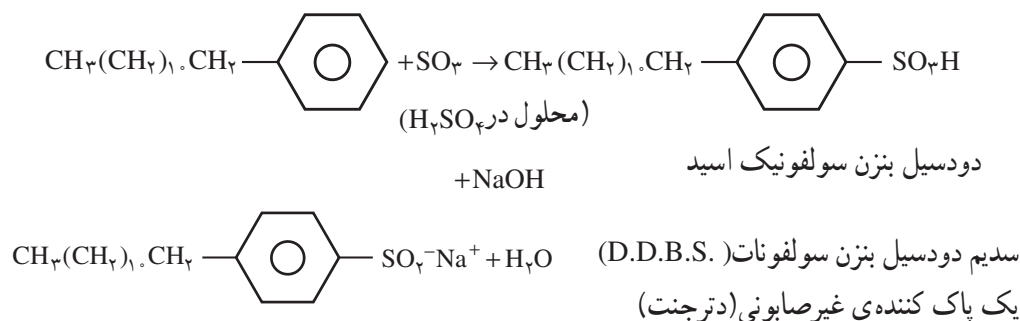
می شود.



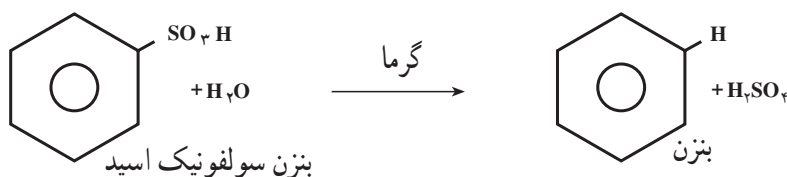
واکنش سولفون دار کردن بنزن و سایر ترکیب های آروماتیک، واکنش بسیار مهمی است و به ویژه در صنایع رنگ، کاربرد فراوان دارد. سولفون دار کردن ترکیب های آروماتیک، روشی برای انحلال پذیر کردن آنها در آب است. زیرا بسیاری از نمک های سولفونیک اسیدها در آب حل می شوند.



پیش از این اشاره کردیم که برای تهیه یک نوع پاک کننده ی غیرصابونی (دترجنت) از دودسیل بنزن استفاده می شود. واکنش های زیر چگونگی تبدیل دودسیل بنزن را به نمک سدیم دودسیل بنزن سولفونات (DDBS) نشان می دهند.



واکنش سولفون دار شدن ترکیب های آروماتیک، یک واکنش برگشت پذیر است. یعنی، چنانچه بنزن سولفونیک اسید به دست آمده را با بخار آب داغ مجاور سازند، به بنزن و سولفوریک اسید اولیه تجزیه می شود:



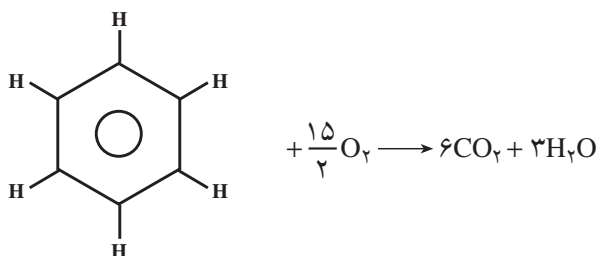
۱- اولتوم Oleum، سولفوریک اسیدی است که مقداری گاز SO₃ اضافی در آن حل شده است.

از این رو، در صنعت نفت، برای جدا کردن هیدروکربن‌های آروماتیک از نفت، آن را با سولفوریک اسید غلیظ به هم می‌زنند. هیدروکربن‌های آروماتیک، سولفون‌دار می‌شوند و چون در آب انحلال پذیرند، بر اثر شست و شو با آب از بقیه‌ی هیدروکربن‌های نفتی جدا می‌شوند و همان‌طور که دیدید هیدروکربن‌های سولفون‌دار شده را می‌توان با بخار آب داغ به هیدروکربن‌های آروماتیک اولیه تجزیه کرد. هیدروکربن‌های آروماتیک به بهسوزی بنزین کمک می‌کنند. بنابراین، از دیدگاه صنعتی، اهمیت فراوان دارند.

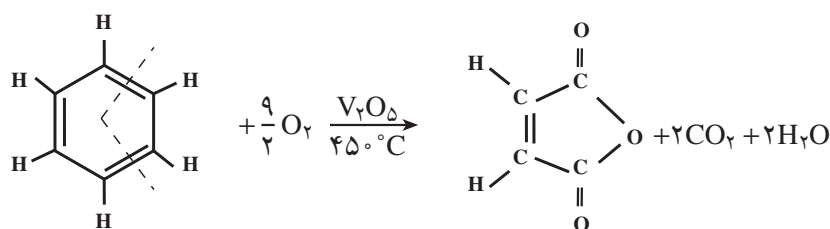
۱۲-۶- اکسایش بنزن

حلقه‌ی بنزن، در برابر عوامل اکسید کننده‌ی قوی، مانند پتاسیم پرمنگنات، $KMnO_4$ در محیط اسیدی یا بازی، مقاومت می‌کند. با وجود این، بنزن و سایر هیدروکربن‌های آروماتیک در برابر هوا یا اکسیژن، با شعله‌ای دود کننده، که از ویژگی‌های هیدروکربن‌های پرکربن^۱ است، می‌سوزند.

معادله‌ی شیمیایی سوختن کامل بنزن در اکسیژن کافی، به صورت زیر است:



حلقه بنزن، در دماهای بالا، در مجاورت وانادیم پنتوکسید، V_2O_5 ، در اکسیژن گسسته می‌شود و مالتیک انیدرید که یک ماده‌ی اولیه مهم در صنایع پلیمر است، به دست می‌آید.

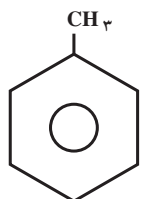


بنزن

مالتیک انیدرید

۱۳-۶- هیدروکربن‌های هم خانواده بنزن

پیش از این، با یکی از هیدروکربن‌های هم خانواده بنزن، به نام متیل بنزن (تولوئن) آشنا شدید.



متیل بنزن (تولوئن)

۱- همان‌طور که پیش از این اشاره کردیم، نسبت درصد کربن به هیدروژن در هیدروکربن‌های آروماتیک، بالاست. فرمول‌های مولکولی هگزان (C_6H_{12})، سیکلو هگزان (C_6H_{12}) و بنزن (C_6H_6) را با یکدیگر مقایسه کنید.

۱۴-۶- خواص فیزیکی

خواص فیزیکی متیل بنزن، مانند خواص فیزیکی بنزن است. مایعی بی‌رنگ و انحلال‌ناپذیر در آب است. اما در حلال‌های آلی حل می‌شود. مانند بنزن، حلال خوبی برای مواد آلی است. به‌عنوان حلال، خیلی بیشتر از بنزن کاربرد دارد، زیرا سمیت آن خیلی کمتر از بنزن است.

۱۵-۶- خواص شیمیایی

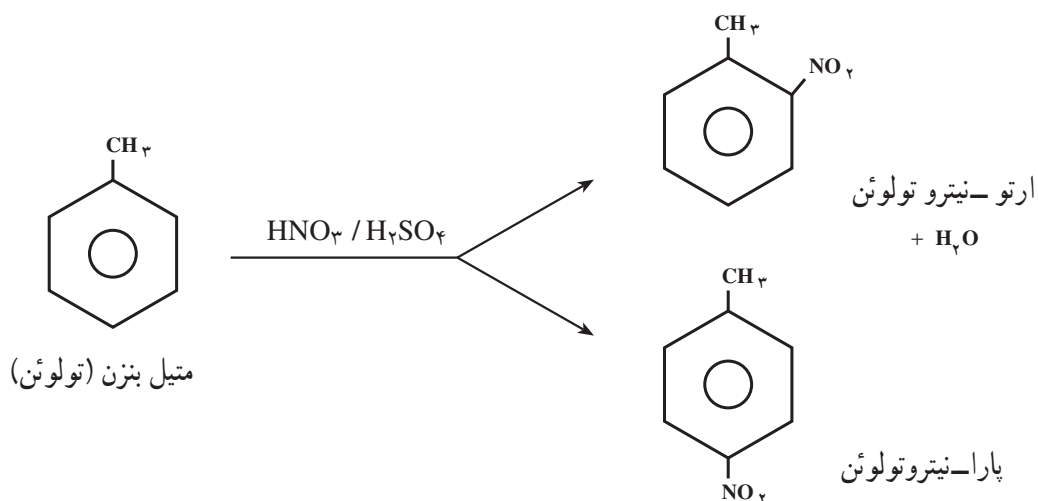
واکنش‌های شیمیایی متیل بنزن را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد:

(الف) واکنش‌هایی که بر روی حلقه‌ی بنزن اجرا می‌شوند.

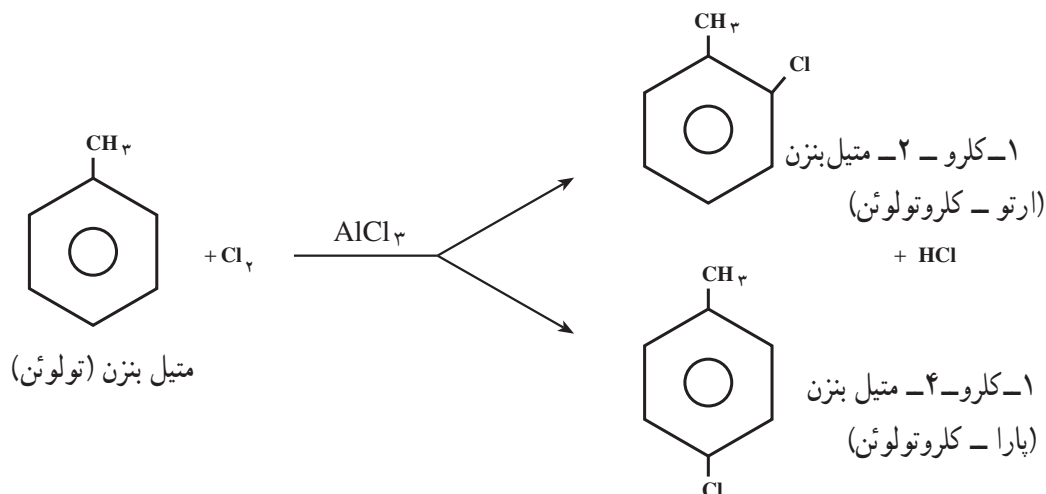
(ب) واکنش‌هایی که بر روی گروه متیل صورت می‌گیرند.

واکنش‌های حلقه‌ی بنزن: متیل بنزن، در تمام واکنش‌های جانشینی الکترون‌دوستی – که بیش از این در مورد بنزن توصیف کردیم – شرکت می‌کند. برای مثال، متیل بنزن می‌تواند بر روی حلقه نیترودار، هالوژن‌دار، سولفون‌دار و هم‌چنین آلکیل‌دار شود. در تمام این واکنش‌ها، متیل بنزن فعال‌تر از بنزن عمل می‌کند و واکنش‌های آن سریع‌تر اجرا می‌شوند.

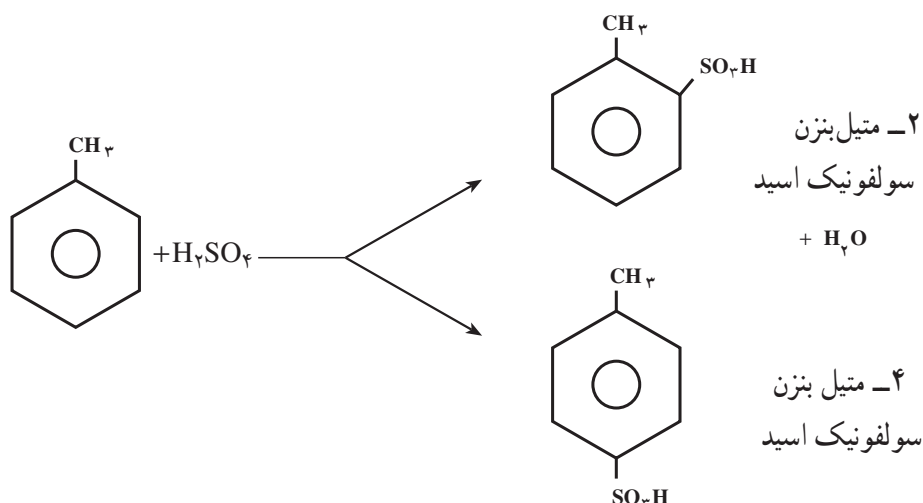
(الف) نیترودار کردن متیل بنزن: متیل بنزن را می‌توان به همان روشی که در مورد بنزن توصیف کردیم، با مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ، نیترودار کرد. محصول این واکنش مخلوطی از دو ایزومر متیل نیتروبنزن (ارتو- و پارا-نیتروتولوئن) است.



(ب) کلردار کردن متیل بنزن: حلقه بنزن در متیل بنزن را می‌توان با عبور دادن گاز کلر از درون مایع آن، در مجاورت آلومینیم کلرید، AlCl_3 ، در تاریکی کلردار کرد. به‌عنوان کاتالیزگر عمل می‌کند. در این مورد نیز مخلوطی از دو ایزومر کلرومتیل بنزن (ارتو- و پارا- کلروتولوئن) به‌دست می‌آید.

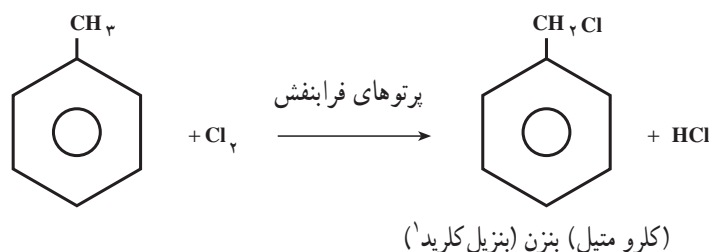


ج) سولفون دار کردن متیل بنزن: سولفون دار کردن متیل بنزن با سولفوریک اسید غلیظ نیز به مخلوطی از دو ایزومر (ارتو- و پارا- متیل بنزن سولفونیک اسیدها) منجر می شود:

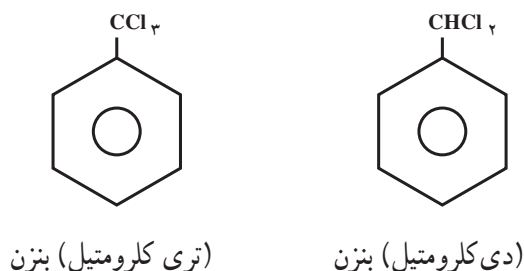


واکنش های شاخه‌ی متیل: گروه متیل در متیل بنزن، در بعضی از واکنش های اختصاصی آلکان ها، شرکت می کند. این گروه، هم چنین در واکنش هایی شرکت می کند که با آلکان ها مشاهده نمی کنیم. ما در این جا، از هر نوع واکنش یک نمونه را مورد بررسی قرار می دهیم.

گروه متیل در متیل بنزن را می توان مانند آلکان ها از طریق رادیکالی، هالوژن دار کرد. برای اجرای این واکنش، گاز کلر را در برابر نور مستقیم خورشید یا در برابر پرتوهای فرابنفش، از درون متیل بنزن جوشان عبور می دهند. توجه داشته باشید که هالوژن دار کردن حلقه‌ی بنزن در متیل بنزن به شرایط تجربی کاملاً متفاوتی نیاز دارد. کلردار کردن گروه متیل در متیل بنزن را می توان به صورت زیر نشان داد:



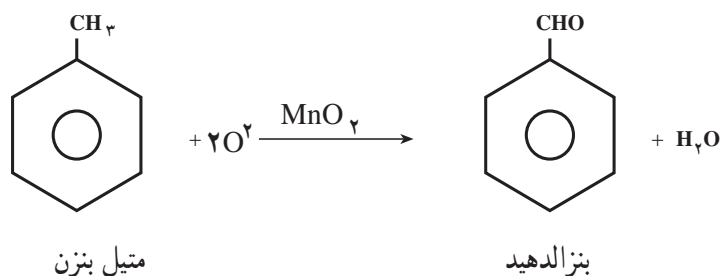
همان‌طور که می‌بینید، در این شرایط، گاز کلر روی حلقه اثر ندارد. واکنش آن با گروه متیل، مانند واکنش کلر با متان، یعنی از نوع جانشینی رادیکالی است. با ادامه‌ی واکنش هالوژن‌دار کردن، ترکیب‌های زیر نیز تشکیل می‌شوند:



برم‌دار کردن متیل بنزن نیز، در شرایط مشابه انجام می‌شود و ترکیب‌های برم‌دار مربوط به دست می‌آیند.

تمرین ۹-۶: معادله‌ی شیمیایی برم‌دار کردن متیل بنزن را، در برابر پرتوهای فرابنفش، با فرمول نشان دهید و نام ترکیب‌های به دست آمده را بنویسید.

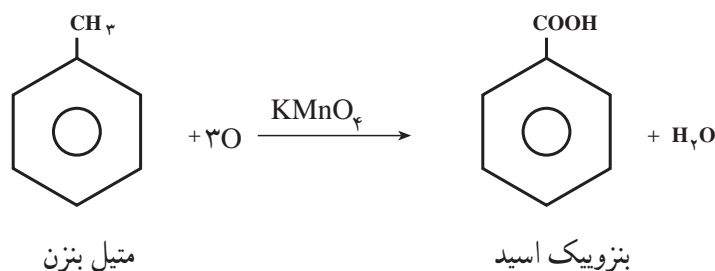
پیش از این دیدید که آلکان‌ها در برابر عوامل اکسید کننده، حتی اکسید کننده‌های قوی مانند پتاسیم پرمنگنات، مقاومت می‌کنند. اما، شاخه‌ی متیل در متیل بنزن، حتی در برابر عوامل اکسید کننده نسبتاً ملایم، مانند منگنز دی‌اکسید (MnO_2) اکسید می‌شود.



در این واکنش، اگر از یک اکسید کننده‌ی قوی‌تر، مانند پتاسیم پرمنگنات، استفاده کنیم، عمل اکسایش پیشتر می‌رود و بنزویک اسید به دست می‌آید:

۱- گروه $-\text{CH}_2-$ را گروه بنزیل می‌نامند.

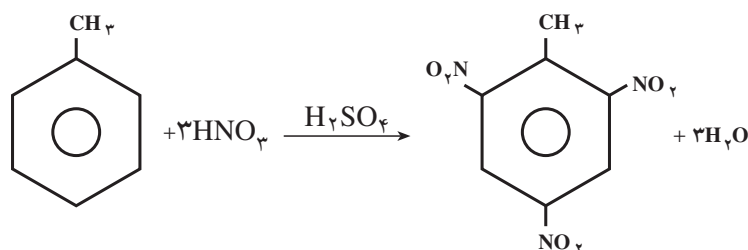
۲- علامت O نشانه اتم اکسیژنی است که به وسیله محلول MnO_2 (اکسید کننده) در اختیار متیل بنزن (اکسیدشونده) قرار می‌گیرد.



۱۶-۶- جهت گیری بر روی حلقه بنزن

پیش از این دیدید که در واکنش های جانشینی الکترون دوستی با متیل بنزن، مخلوطی از ایزومرهای استخلاف شده در مواضع ۲- (ارتو-) و ۴- (پارا-) به دست می آید. از این رو، گروه متیل را هدایت کننده ی ارتو- پارا می نامند. تعدادی گروه استخلافی دیگر نیز وجود دارد که وقتی بر روی حلقه ی بنزن استخلاف شده باشند، گروه الکترون دوست تازه وارد را به مواضع ۲- و ۴- هدایت می کنند.

برای مثال، گروه متیل، در نیترودار کردن متیل بنزن، گروه الکترون دوست تازه وارد (NO₂-) را به مواضع ۲-، ۴- و هم چنین ۶- هدایت می کند. (توجه داشته باشید که مواضع ۶- نیز یک موضع ارتو به شمار می آید.)



۶،۴،۲-تری نیتروتولوئن (TNT)

سرعت واکنش جانشینی الکترون دوستی در مواضع ۲- و ۴- تولوئن معمولاً بیشتر از سرعت واکنش جانشینی الکترون دوستی با بنزن است.

تمرین ۱۰-۶: در نیترودار کردن تولوئن، نخست مونونیتروتولوئن (ایزومرهای ارتو- و پارا-)، سپس دی نیترو تولوئن ها (کدام ایزومرها؟) و سرانجام ماده منفجره معروف تری نیتروتولوئن (TNT)، تشکیل می شود. معادله ی شیمیایی این واکنش ها را بنویسید و فرآورده های آن ها را نام گذاری کنید.

تمرین ۱۱-۶: نیترودار شدن تولوئن نسبت به نیترودار شدن بنزن، به نیتریک اسید و سولفوریک اسید خیلی غلیظ نیاز ندارد. این نتیجه را چگونه توجیه می کنید؟

حل: همان طور که می دانید، گروه متیل، یک گروه الکترون دهنده است. یعنی، الکترون ها را از خود دور می کند. وقتی بر روی حلقه بنزن قرار گرفته باشد، به حلقه الکترون می دهد و چگالی الکترونی آن را زیاد می کند. در نتیجه، حلقه بنزن در متیل بنزن آسان تر الکترون در اختیار جزء الکترون دوست قرار می دهد و واکنش نیترودار شدن با سرعت بیشتری انجام می شود. گروه های استخلافی که دارای پیوندهای سیر نشده اند، هدایت کننده ی متا به شمار می آیند.

سرعت واکنش جانشینی الکترون دوستی در مواضع ۳- و ۵- آهسته‌تر از سرعت واکنش جانشینی الکترون دوستی با بنزن است. (توجه داشته باشید که موضع ۵- نیز یک موضع متا- به‌شمار می‌آید)

هدایت‌کنندگی گروه‌های استخلافی تابع الکترون‌دهی به حلقه یا الکترون‌گیری از آن است. گروه‌های هدایت‌کننده به مواضع ۲- و ۴- (هدایت‌کننده‌های ارتو- پارا) به حلقه‌ی بنزن الکترون می‌دهند و به این ترتیب، آن را در برابر الکترون‌دوست‌ها فعال می‌کنند. از این‌رو، گروه‌های هدایت‌کننده ارتو- پارا را گروه‌های فعال‌کننده نیز می‌نامند. گروه‌های هدایت‌کننده به مواضع ۳- و ۵- (هدایت‌کننده‌های متا) از حلقه بنزن، الکترون می‌گیرند و از فعالیت آن در برابر الکترون‌دوست‌ها، می‌کاهند. از این‌رو، گروه‌های هدایت‌کننده متا را گروه‌های فعالیت‌زدا نیز می‌نامند.

تمرین ۱۲-۶: نیترودار کردن نیتروبنزن، مشکل‌تر از نیترودار کردن بنزن انجام می‌شود. این نتیجه را چگونه توجیه می‌کنید؟ حل: گروه نیترو، $-NO_2$ ، یک گروه الکترون‌گیرنده است. زیرا از سه اتم الکترون‌گاتیو قوی (یک اتم نیتروژن و دو اتم اکسیژن) تشکیل شده است. این گروه، وقتی بر روی حلقه بنزن قرار گرفته باشد، الکترون‌های π حلقه بنزن را به سوی خود می‌کشد و چگالی الکترونی آن را کاهش می‌دهد و چون نقش حلقه بنزن در واکنش‌های جانشینی الکترون دوستی، الکترون دادن به جزء الکترون دوست و تشکیل پیوند با آن است، وقتی چگالی الکترونی حلقه بر اثر الکترون‌گیری گروه نیترو کاهش یافته باشد، کمتر تمایل دارد الکترون بدهد و با جزء الکترون دوست پیوند برقرار کند، از این‌رو، واکنش آهسته‌تر اجرا می‌شود.

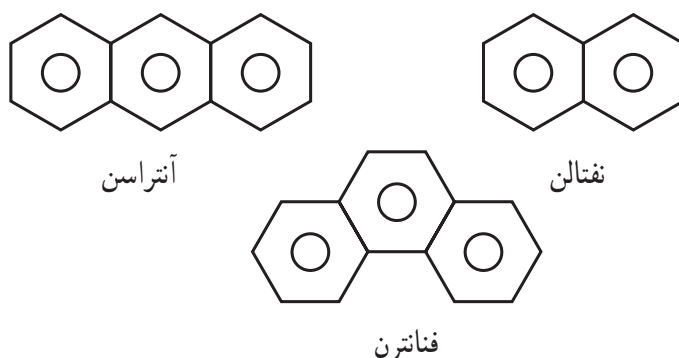
تمرین ۱۳-۶: به نظر شما، برای تهیه متا- برمونیتروبنزن، کدام یک از دو واکنش زیر مناسب‌تر است؟ چرا؟

۱- نیترودار کردن برموبنزن در مجاورت سولفوریک اسید غلیظ؟

۲- برم‌دار کردن نیتروبنزن در مجاورت براده آهن؟

۱۷-۶- هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه

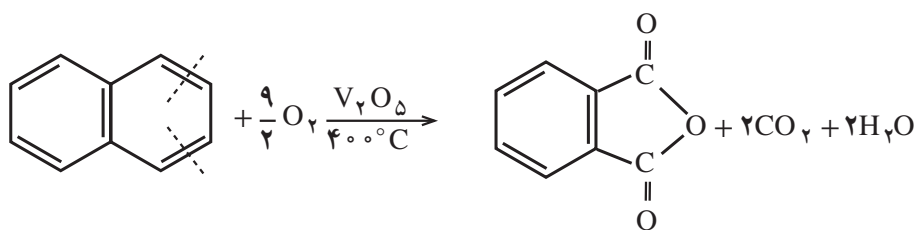
در بسیاری از هیدروکربن‌های آروماتیک، دو یا چند حلقه بنزنی به یکدیگر جوش خورده‌اند. به عبارت دیگر، بین دو حلقه، دو اتم کربن مشترک وجود دارد. در زیر چند نمونه از ساده‌ترین و مهم‌ترین هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه را نام می‌بریم.



این سه هیدروکربن، از قطران زغال‌سنگ به دست می‌آیند. نفتالن، فراوان‌ترین (۵٪) جزء موجود در قطران زغال‌سنگ است.

همان‌طور که می‌دانید، برای جلوگیری از بیدزدگی منسوجات پشمی، اغلب از نفتالن به عنوان ضد پید استفاده می‌شود. خواص نفتالن، از بسیاری جهات شبیه خواص بنزن است. برای مثال، در برابر عوامل اکسیدکننده معمولی مانند پتاسیم پرمنگنات، مقاومت می‌کند. اما، در دماهای بالا و در مجاورت وانادیم پنتوکسید، بر اثر اکسیژن اکسید می‌شود. در این واکنش، یکی

از حلقه‌های بنزنی در هم می‌ریزد و حلقه‌ی دیگر دست نخورده، باقی می‌ماند.



نفتالن

فتالیک انیدرید

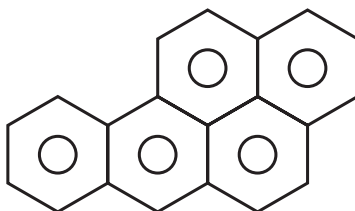
همان‌طور که نشان داده شده است، محصول این واکنش ترکیبی موسوم به فتالیک انیدرید است که در صنایع پلیمر به‌ویژه در تهیه پلی‌استرها، کاربرد دارد.

۱۸-۶- هیدروکربن‌های سرطان‌زا

شمار ترکیب‌هایی که در سال‌های اخیر به عنوان سرطان‌زا^۱، یعنی مولد سرطان شناخته شده‌اند، به سرعت رو به افزایش است. در واقع، معلوم شده است که سرطان، یک بیماری محیطی است، یعنی از محیطی که انسان در آن زندگی می‌کند، نشأت می‌گیرد. همان‌طور که با خشک کردن باتلاق‌ها و از میان بردن پشه‌ها، می‌توان بیماری مالاریا و یا تب زرد را کنترل کرد، با دور کردن مواد سرطان‌زا از محیط زندگی نیز خواهیم توانست احتمال مبتلا شدن به سرطان را کاهش دهیم.

بعضی از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه از سرطان‌زاهای بسیار مؤثر به شمار می‌آیند. برای مثال، بنزوپیرن را نام

می‌بریم.



بنزوپیرن

این هیدروکربن، فرآورده سوخت ناقص مواد آلی مانند زغال سنگ، نفت، توتون و غیره است. از این‌رو، در محیط زندگی بسیار پراکنده است و می‌تواند یکی از علت‌های مهم مبتلا شدن انسان به سرطان باشد.

بیشتر پژوهش‌های انجام شده در زمینه‌ی چگونگی اثر مواد سرطان‌زا، روی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه متمرکز شده

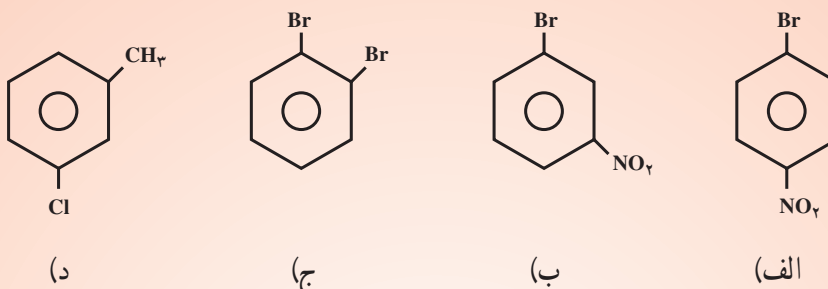
است.

هنگامی که یک جسم خارجی وارد بدن می‌شود، بدن سعی دارد آن را بیرون براند. اگر حلالیت جسم در آب کم باشد، بدن ابتدا آن را به موادی که حلالیت آن‌ها در آب زیاد است، تبدیل می‌کند و سپس به دفع آن می‌پردازد. گمان می‌رود که ترکیب‌های واسطه‌ی به‌وجود آمده از متابولیسم هیدروکربن‌های چند حلقه آروماتیک سرطان‌زای واقعی باشند.



پرسش و تمرین

۱- نام ترکیب‌های زیر را بنویسید:

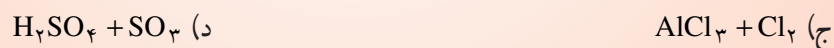


۲- فرمول‌های ساختاری ترکیب‌های زیر را رسم کنید:

- (الف) ۲، ۴، ۶-تری‌نیترو تولوئن
(ج) پارا - کلرونیترобенزن
(ه) ۴-ایزوپروپیل تولوئن
۳- ایزومرهای ممکن برای ترکیب‌های زیر را رسم کنید و نام هر یک را بنویسید:
(الف) تری‌نیترو بنزن
(ب) برمونیترобенزن

۴- نام تمام ترکیب‌های آروماتیکی (مشتق شده از بنزن) را که دارای فرمول مولکولی C_8H_9Br و C_7H_7Br هستند، بنویسید.

۵- فرآورده‌های حاصل از واکنش هریک از واکنش‌گرهای زیر را با بنزن بنویسید.



۶- ساختار و نام فرآورده‌های اصلی مونوبرم‌دار کردن ترکیب‌های زیر را بنویسید.

(الف) تولوئن (ب) کلروبنزن (ج) متا - برموتولوئن (د) نیتروبنزن

۷- ساختار و نام فرآورده‌های مورد انتظار از مونونیترودار کردن ترکیب‌های زیر را بنویسید. در هر مورد

بگویید که نیترودار کردن سریع‌تر یا آهسته‌تر از نیترودار کردن بنزن انجام می‌شود.

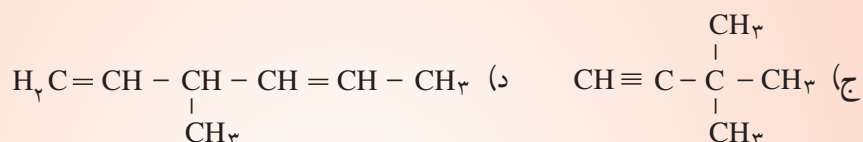
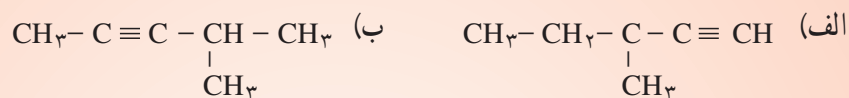
(الف) اتیل بنزن (ب) متا - دی‌نیتروبنزن

تمرین‌های عمومی

۱- آیا هیدروکربن شاخه‌داری با چهار اتم کربن می‌شناسید که دارای پیوند سه‌گانه کربن-کربن باشد؟ توضیح دهید.

۲- فرمول ساختاری هیدروکربنی را بنویسید که ایزومر بوتین باشد ولی در خانواده‌ی دیگری از هیدروکربن‌ها طبقه‌بندی شده باشد.

۳- نام هیدروکربن‌های زیر را به روش آیوپاک بنویسید:



۴- آیا هیدروکربن‌های استیلنی می‌توانند ایزومری سیس و ترانس داشته باشند؟

۵- معادله‌ی شیمیایی واکنش افزایشی هیدروژن برمید را به پروپین بنویسید. از قاعده‌ی مارکونیکف استفاده کنید. در مورد پاسخ خود توضیح دهید. نام فرآورده واکنش را بنویسید.

۶- معادله‌ی شیمیایی سوختن کامل استیلن را بنویسید و حجم اکسیژن لازم برای سوزاندن ۱۳ گرم استیلن را در شرایط استاندارد حساب کنید.

۷- حداکثر چند گرم برم می‌تواند با ۱۱/۲ گرم استیلن واکنش دهد؟

۸- چگونه می‌توان ۱، ۲- دی‌کلرواتان را از استیلن به‌دست آورد؟ واکنش‌های لازم را بنویسید.

۹- از یک کیلوگرم کلسیم کربید تجارتي (که دارای ۳۰ درصد ناخالصی است) چه حجمی از استیلن در شرایط استاندارد به‌دست می‌آید؟

۱۰- بین فرمول ککوله و خواص بنزن چه تضادهایی وجود دارد؟

۱۱- گاهی فرمول ساختاری بنزن را با یک شش ضلعی منتظم که دایره‌ای در داخل آن رسم شده است، نشان می‌دهند. به‌نظر شما، این دایره گویای چه مطلبی است؟

۱۲- چگونه می‌توان بنزن، C_6H_6 ؛ هگزان، C_6H_{14} و هگزن، C_6H_{12} ، را از روی خواص شیمیایی آن‌ها تشخیص داد؟

۱۳- مثال‌هایی بیاورید که تشابه بنزن را با هیدروکربن‌های سیرشده و سیرنشده نشان دهند. تفاوت خواص آن‌ها در چیست؟

۱۴- فرمول عمومی هومولوگ‌های بنزن را بنویسید.

۱۵- هیدروکربنی دارای فرمول C_7H_8 است. آب برم را بی‌رنگ نمی‌کند. ولی بر اثر هیدروژن‌دار شدن، به متیل سیکلوهگزان تبدیل می‌شود. فرمول ساختاری این هیدروکربن را بنویسید.

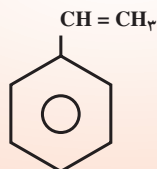
۱۶- فرمول‌های ساختاری هیدروکربن‌های آروماتیک مشتق شده از بنزن را که با پروپیل بنزن ایزومر باشند، رسم کنید و نام هریک را بنویسید.

۱۷- بسته به شرایط، تولوئن با برم بر روی حلقه یا بر روی گروه متیل واکنش می‌دهد. جهت‌گیری واکنش را الف) در مجاورت کاتالیزگر ب) در برابر نور بنویسید. در مورد پاسخ خود توضیح دهید.

۱۸- در تبدیل 300°C گرم هپتان به تولوئن، چند حجم هیدروژن در شرایط استاندارد تولید می‌شود؟

۱۹- استایرن را می‌توان، مانند اتیلن، به پلیمر تبدیل کرد. معادله‌ی شیمیایی واکنش پلیمر شدن استایرن را

بنویسید.



استایرن

ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار

هدف‌های رفتاری: دانش‌آموز، پس از آموختن مفاهیم و روش‌های این فصل، باید بتواند:

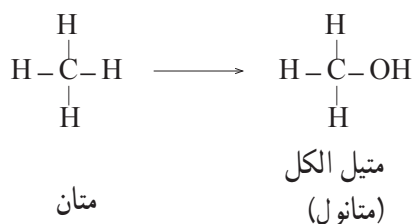
- ۱- عوامل اکسیژن‌دار مهم مانند عوامل الکلی، اتری، فنولی، آلدیدی، کتونی، گروه کربوکسیل و عامل استری را بشناسد و تعریف کند.
- ۲- روش تهیه‌ی دو الکل مهم یعنی اتیل الکل (تخمیر) و متیل الکل (الکل چوب)، همچنین استیک اسید (جوهر سرکه) را بیان نماید.
- ۳- نقش بعضی الکل‌ها، آلدیدها و کتون‌ها، استیک اسید و استرها را در زندگی روزمره و در صنعت برشمارد.
- ۴- الکل‌های چند عاملی مانند اتیلن گلیکول و گلیسرول (گلیسرین) و فنول معمولی را بشناسد.
- ۵- ساختار چربی‌ها و روغن‌ها را تحت عنوان استراسیدهای چرب با گلیسرول شرح دهد.
- ۶- روش تهیه‌ی صابون را توضیح دهد.

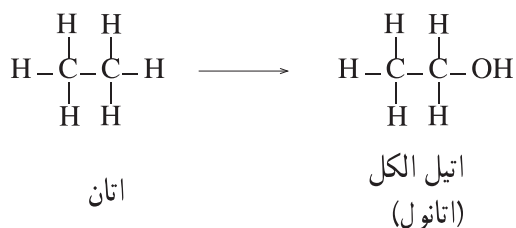
۷-۱- پیشگفتار

تعداد ترکیب‌های آلی بسیار زیاد است؛ از این رو، مطالعه‌ی یکایک آن‌ها ناممکن و بسیار دشوار است. برای سادگی مطالعه‌ی ترکیب‌های آلی، آن‌ها را به خانواده‌های گوناگون طبقه‌بندی می‌کنند. اعضای هر خانواده دارای یک گروه ساختاری مشترک هستند. این گروه ساختاری را «گروه عاملی» می‌نامند. هر گروه عاملی، اتم یا مجموعه‌ای از اتم‌هاست که خواص معینی به مولکول می‌بخشد. ترکیب‌هایی که دارای یک نوع گروه عاملی هستند، در واکنش‌های شیمیایی به یک شکل رفتار می‌کنند. در این جا چند خانواده‌ی مهم از ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار را به‌طور خلاصه بررسی می‌کنیم.

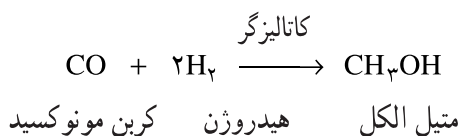
۷-۲- الکل‌ها

اگر یکی از هیدروژن‌های هیدروکربن سیرشده، برای مثال متان، CH_4 ، یا اتان، C_2H_6 ، را به وسیله‌ی یک گروه هیدروکسیل ($-\text{OH}$) جانشین کنیم، الکل به‌دست می‌آید. گروه $-\text{OH}$ را که در تمام الکل‌ها وجود دارد، «عاملی الکلی» می‌نامند.

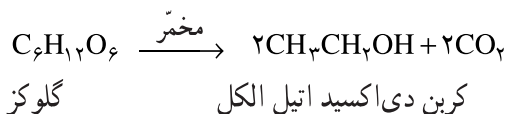




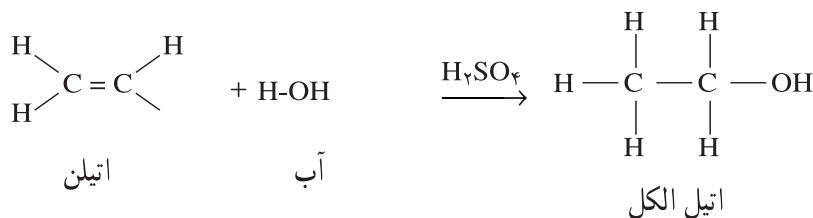
متیل الکل، $\text{CH}_3 - \text{OH}$ و اتیل الکل $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{OH}$ هر دو دارای گروه عاملی $-\text{OH}$ هستند. همین گروه عاملی را می‌توان در الکل‌های دیگر نیز مشاهده کرد؛ بنابراین، وجه تشابه تمام الکل‌ها گروه عاملی $-\text{OH}$ است. تفاوت الکل‌های گوناگون با یک‌دیگر در بنیان هیدروکربنی آن‌ها است. بنیان هیدروکربنی در متیل الکل گروه متیل، $-\text{CH}_3$ ، و در اتیل الکل گروه اتیل، $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ است. اگر الکل به‌خصوصی مورد نظر نباشد، می‌توانیم گروه هیدروکربنی را با R نشان دهیم که در این صورت، آن را «گروه آلکیل» می‌نامیم؛ بر این اساس، فرمول عمومی الکل‌ها به صورت $\text{R}-\text{OH}$ نوشته می‌شود که از دو بخش «گروه عاملی $-\text{OH}$ » و «بنیان هیدروکربنی R » تشکیل شده است. متیل الکل ساده‌ترین الکل‌هاست که آن را «الکل چوب» نیز می‌نامند، زیرا در گذشته متیل الکل را از گرمادادن چوب، در ظرف‌های سرپسته، تا دمای 30°C به دست می‌آوردند. امروزه متیل الکل را از واکنش کربن مونوکسید، CO ، با هیدروژن، H_2 ، در مجاورت کاتالیزگرهای مناسب تهیه می‌کنند.



این الکل بسیار سمی است. اگر خورده شود، موجب کوری و حتی مرگ می‌شود. اتیل الکل همان الکل موجود در نوشابه‌های الکلی است. چند هزارسال است که این الکل را از تخمیر مواد قندی (مانند آب‌انگور، نشاسته و ...) تهیه می‌کنند. هم‌اکنون نیز بخش بزرگی از اتیل الکل مورد نیاز از این راه تهیه می‌شود. در این روش، گلوکز حاصل از مواد قندی به کمک مخمر به اتیل الکل و کربن دی‌اکسید، CO_2 ، تجزیه می‌شود:

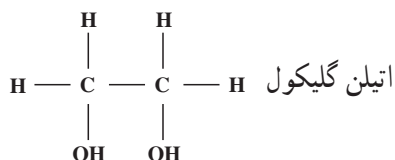


همان‌طور که دیدید، امروزه اتیل الکل را از افزایش آب به اتیلن در مجاورت کاتالیزگرهای اسیدی، مانند سولفوریک اسید، H_2SO_4 ، تهیه می‌کنند:

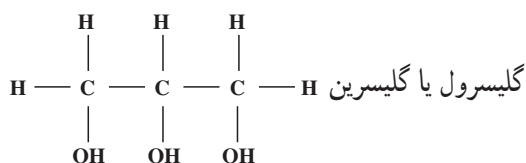


از این الکل تنها برای کارهای صنعتی استفاده می‌شود.

الکل طبّی در حدود ۵٪ آب دارد. این الکل در کارهای پزشکی و در سنتزهای آزمایشگاهی کاربرد دارد. برای کارهای صنعتی در حدود ۵٪ متیل الکل (سمّی)، ۵٪ پیریدین (یک مادّه‌ی سمّی و بدبو) و یک مادّه‌ی رنگی، مانند بنفش متیل، به اتیل الکل می‌افزایند تا با الکل طبّی تفاوت داشته باشد و به آسانی تشخیص داده شود. الکل صنعتی بسیار ارزان‌تر از الکل طبّی است. همان‌گونه که اشاره شد، متیل الکل و پیریدین بسیار سمّی هستند و با تقطیر ساده نمی‌توان آن‌ها را از اتیل الکل جدا کرد. بعضی از الکل‌ها دارای دو یا چند عامل الکی هستند. «گلیکول» یک الکل دوعاملی است و در رادیاتور اتومبیل به‌عنوان ضدیخ مصرف می‌شود. محلول ۵۰٪ آن در آب در 34°C - منجمد می‌شود.



گلیسرول یا گلیسرین دارای سه عامل الکی است و از هیدرولیز چربی‌ها به‌دست می‌آید. این الکل در مواد آرایشی، در تهیه‌ی مادّه‌ی منفجره «نیتروگلیسرین» و در تهیه‌ی مواد پلاستیک کاربرد دارد.



مطالعه‌ی آزاد

رازی، ابوبکر محمدبن زکریا



رازی، شیمی‌دان، داروساز، داروشناس، پزشک، فیزیک‌دان و فیلسوف ایرانی در ری زاده شد. وی پدرش را در جوانی از دست داد پس به شغل زرگری روی آورد و پس از زمان کوتاهی توانست شیمیدان، داروساز و داروشناس ماهری شود.

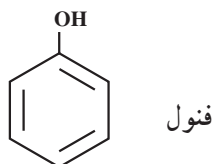
رازی علم کیمیا را پیش از تحصیل در پزشکی فرا گرفت. او یکی از کیمیاگرانی است که به بحث‌های نظری و عملی پرداخته است. رساله‌های شیمیایی او در واقع، نخستین کتاب‌های علمی شیمی به‌شمار می‌روند. طبقه‌بندی مواد توسط وی کار پرازشی بوده است، که از دیدگاه علم شیمی، نه از دیدگاه کیمیا، انجام شده است.

کتاب سرالاسرار از مهم‌ترین کتاب‌های رازی است. در واقع، رازی در این کتاب شیمی را به زبان کیمیاگران بیان کرده است. به‌طورکلی، سرالاسرار کتابی در شیمی و شناخت داروهاست که به چندین زبان خارجی ترجمه شده است.

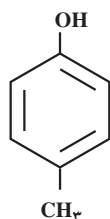
رازی برای نخستین بار هیدروکلریک اسید را از حرارت دادن نشادر (آمونیم کلرید) به‌دست آورد و آن را جوهرنمک نامید. هم‌چنین برای نخستین بار الکل (اتانول) را از تقطیر شراب به‌دست آورد و آن را الکُهل نامید.

۳-۷- فنول‌ها

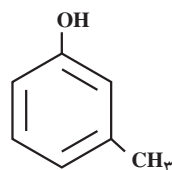
اگر یکی از هیدروژن‌های حلقه‌ی بنزن را با گروه هیدروکسیل ($-OH$) جانشین سازیم، «فنول» به دست می‌آید. فنول معمولی یک جامد بلوری و ضد عفونی کننده و میکروب کش است، اما به پوست آسیب می‌رساند و سوختگی‌های شدید ایجاد می‌کند.



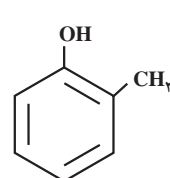
در صنایع شیمیایی به عنوان ماده‌ی اولیه برای تهیه‌ی رنگ، دارو و مواد پلاستیک کاربرد دارد. از جمله فنول‌های دیگر کرزول‌ها^۱ (متیل فنول‌ها) هستند که به عنوان ضد عفونی کننده و ماده‌ی اولیه در صنایع شیمیایی مصرف می‌شوند:



پارا - کرزول



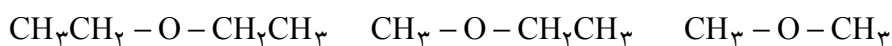
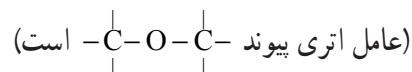
متا - کرزول



ارتو- کرزول

۴-۷- اترها

اگر در مولکول آب هر دو اتم هیدروژن را با بنیان‌های هیدروکربنی (مثلاً گروه متیل - CH_3 ، یا گروه اتیل - CH_3CH_2) جانشین سازیم، «اتر» به دست می‌آید. در اترها یک اتم اکسیژن، دو اتم کربن را به یکدیگر پیوند می‌دهد. به مثال‌های زیر توجه کنید:



دی اتیل اتر

اتیل متیل اتر

دی متیل اتر

دی اتیل اتر یا اتر معمولی متداول‌ترین اترهاست. در گذشته از آن به عنوان ماده‌ی هوش بر (بیهوش کننده) استفاده می‌شد، اما چون با اکسیژن هوا، مخلوط‌های منفجر شونده، در برابر جرقه یا شعله، تشکیل می‌دهد. امروزه به جای آن از اترهای دیگر مانند اتران^۲ و ایزوفلوران^۳ و ترکیب‌های دیگر استفاده می‌شود.

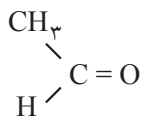
۵-۷- آلدئیدها و کتون‌ها

گروه عاملی در آلدئیدها و کتون‌ها گروه کربونیل،، است. گروه کربونیل >C=O در آلدئیدها به اتم هیدروژن و یک بنیان هیدروکربنی (مثلاً گروه متیل - CH_3) متصل است (در فرمالدهید، دو اتم هیدروژن با گروه کربونیل پیوند دارند).

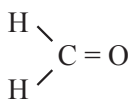
۱- Cresols

۲- $CH_3CH_2CF_2 - O - CHF_2$ اتران

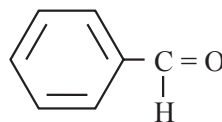
۳- $CF_3CHCl - O - CHF_2$ فلوران



استالدهید
(اتانال)

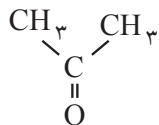


فرمالدهید
(متانال)

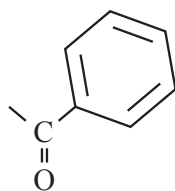


بنزالدهید

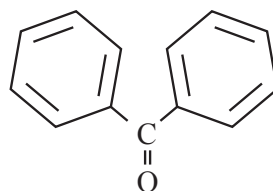
فرمالدهید یکی از متداولترین آلدئیدهاست که بویی تند و نافذ دارد. محلول ۴٪ فرمالدهید در آب را «فرمالین» می‌نامند. از این محلول برای نگه‌داری اعضای بدن در آزمایشگاه و یا نگه‌داری جانوران کوچک در موزه‌ها استفاده می‌شود. زیرا از رشد باکتری‌ها جلوگیری می‌کند. در تهیه‌ی مواد پلاستیک و چسب نیز کاربرد دارد. در کتون‌ها، گروه کربونیل به دو بنیان هیدروکربنی (مانند دو گروه متیل) متصل است. به این مثال‌ها توجه کنید:



استون
(دی‌متیل کتون)



استوفنون
(متیل فنیل کتون)



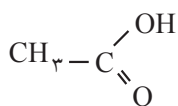
بنزوفنون
(دی‌فنیل کتون)

استون یا دی‌متیل کتون یکی از متداولترین کتون‌هاست که حلال چربی‌ها، بعضی از مواد پلاستیک و بسیاری از مواد آلی دیگر نیز هست.

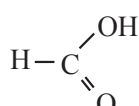
۶-۷- اسیدهای آلی

گروه عاملی در اسیدهای آلی گروه کربوکسیل است که به صورت $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ یا COOH - نشان داده می‌شود. مزه‌ی ترش

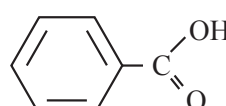
بسیاری از میوه‌ها به علت وجود کربوکسیلیک اسید در آن‌ها است؛ برای مثال، پرتقال، لیموترش و نارنگی دارای سیتریک اسید (جوهر لیمو) است. به این مثال‌ها توجه کنید:



استیک اسید

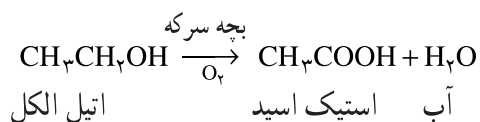


فورمیک اسید

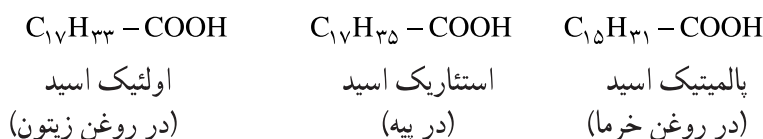


بنزویک اسید

استیک اسید متداول‌ترین اسیدهای آلی است. ترشی سرکه به‌علت وجود استیک اسید در آن است. از این رو استیک اسید را «جوهر سرکه» می‌نامند. سرکه را از اکسایش محلول‌های رقیق الکلی در مجاورت نوعی باکتری موسوم به «بچه سرکه» تهیه می‌کنند. در این عمل اتیل الکل به استیک اسید اکسید می‌شود:



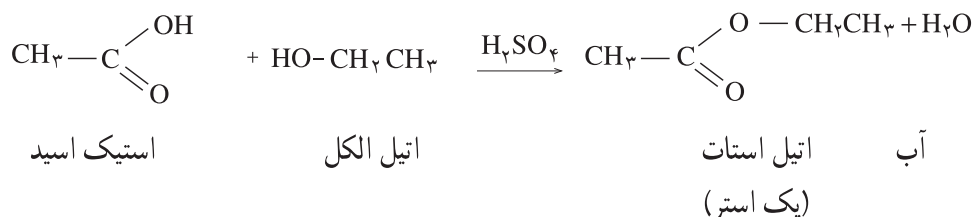
بعضی از اسیدهای آلی در زنجیره هیدروکربنی خود ۱۶ یا ۱۸ اتم کربن دارند. این اسیدها را «اسید چرب» می‌نامند، زیرا در ساختار روغن‌ها و چربی‌های نباتی و جانوری وجود دارند.



۷-۷- استرها

عامل شیمیایی در استرها به‌صورت $\text{C} \begin{matrix} \text{OR}^- \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$ نشان داده می‌شود. برای تهیه‌ی استرها می‌توان از واکنش یک اسید آلی

(مانند استیک اسید) با یک الکل (اتیل الکل) در مجاورت کاتالیزگرهای اسیدی (سولفوریک اسید) استفاده کرد:



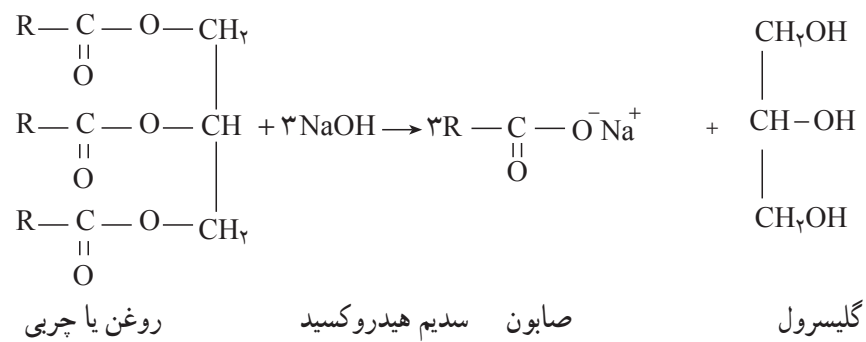
این واکنش را «استری شدن» می‌نامند.

بوی خوشایند بسیاری از میوه‌ها و گل‌ها به‌علت وجود نوعی استر در آن‌ها است.

روغن‌ها و چربی‌های نباتی و جانوری نیز استر هستند. این استرها از واکنش اسیدهای چرب (اسیدهایی که در مولکول خود ۱۶ یا ۱۸ اتم کربن دارند) با گلیسرول یا گلیسرین (الکل سه‌عاملی) به‌وجود آمده‌اند. اسیدهای چرب ممکن است سیر شده (مانند پالمیتیک اسید و استئاریک اسید) یا سیر نشده (مانند اولئیک اسید) باشند (اولئیک اسید در مولکول خود دارای ۱۸ اتم کربن و یک پیوند دوگانه در میانه زنجیر است). اگر اسید چرب موجود در مولکول استر سیر نشده باشد، استر موردنظر را «روغن» می‌نامند. روغن‌ها (استرهای سیر نشده) زودتر از چربی‌ها (استرهای سیر شده) در برابر هوا فاسد می‌شوند؛ از این رو، روغن‌ها را در برابر کاتالیزگر نیکل با هیدروژن واکنش می‌دهند (هیدروژن‌دار می‌کنند) تا دوام بیشتری داشته باشند.

اگر روغن‌ها و چربی‌ها را با محلول سدیم هیدروکسید گرم کنند، به صابون (نمک سدیم اسیدهای چرب) و گلیسرول تبدیل

می‌شوند. این عمل را «صابونی شدن» می‌نامند:



پرسش و تمرین



۱- متیل الکل را متانول و اتیل الکل را اتانول نیز می‌نامند. از پروپان چه الکی مشتق می‌شود؟ آیا از این هیدروکربن تنها یک الکل مشتق می‌شود؟ نام الکل یا الکل‌های مشتق‌شده از پروپان را بنویسید.

۲- متیل الکل را الکل چوب و اتیل الکل را «الکل غلات» نیز می‌نامند. چرا چنین نام‌هایی به این دو الکل داده شده است؟

۳- استیک اسید یک اسید ضعیف است. با وجود این، در بسیاری از واکنش‌های خود مانند اسیدهای معمولی عمل می‌کند. معادله‌ی واکنش استیک اسید را با سدیم کربنات و سدیم هیدروکسید بنویسید.

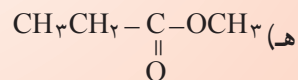
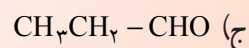
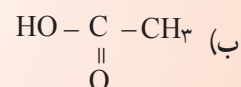
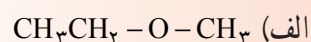
۴- چرا روغن‌ها مایع و چربی‌ها جامدند؟

۵- چرا روغن‌ها را باید در ظرف‌های دربسته نگه‌داشت تا فاسد نشوند؟

۶- چرا گاهی روغن‌های گیاهی (نباتی) را در مجاورت کاتالیزگر هیدروژن‌دار می‌کنند؟

۷- چرا بعضی از کربوکسیلیک اسیدها را اسید چرب می‌نامند؟

۸- کدام یک از فرمول‌های ساختاری زیر فرمول یک الکل، یک کربوکسیلیک اسید و یک آلدهید است؟



۹- استتاریک اسید یک اسید سیرشده زنجیری با ۱۸ اتم کربن است، که در شمع‌سازی (شمع بی‌اشک) از آن استفاده می‌شود. ساختار استتاریک اسید را رسم کنید.

۱۰- برای خنثی کردن کامل ۱/۴۲ گرم استتاریک اسید، به چند میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید نرمال نیاز

داریم؟

پیوست: جدول میانگین انرژی‌های پیوندی (ΔH° در 25°)

	مولکول‌های دو اتمی		مولکول‌های چند اتمی		
	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	
H-H	۱۰۴/۲	۴۳۶	C-H	۹۹	۴۱۴
F-F	۳۷/۵	۱۵۷	C-C	۸۳	۳۴۷
Cl-Cl	۵۸/۰	۲۴۳	C=C	۱۴۶	۶۱۰
Br-Br	۴۶/۳	۱۹۴	C≡C	۲۰۰	۸۳۶
I-I	۳۶/۵	۱۵۳	C-O	۸۶	۳۵۹
H-F	۱۳۵/۹	۵۶۸	C=O ^۱	۱۹۲	۸۰۳
H-Cl	۱۰۳/۱	۴۳۱	C=O ^۲	۱۶۶	۶۹۴
H-Br	۸۷/۴	۳۶۵	C=O ^۳	۱۷۶	۷۳۶
H-I	۷۱/۴	۲۹۹	C=O ^۴	۱۷۹	۷۴۸
O=O	۱۱۹/۱	۴۹۸	C-N	۷۳	۳۰۵
N≡N	۲۲۵/۹	۹۴۵	C=N	۱۴۷	۶۱۵
			C≡N	۲۱۳	۸۹۰
			C-F	۱۱۶	۴۸۵
			C-Cl	۸۱	۳۳۹
			C-Br	۶۸	۲۸۴
			C-I	۵۱	۲۱۳
			O-H	۱۱۱	۴۶۴
			O-O	۳۵	۱۴۶
			O-Cl	۵۲	۲۱۷
			O-Br	۴۸	۲۰۱
			N-H	۹۳	۳۸۹
			N-N	۳۹	۱۶۳
			N-O	۵۳	۲۲۱
			N=N	۱۰۰	۴۱۸
			N=O	۱۴۵	۶۰۶
			S-H	۸۳	۳۳۹
			S-S	۵۴	۲۲۶

۱- carbon dioxide; ۲- formaldehyde; ۳- aldehydes; ۴- ketones.

منابع و مأخذ

- 1- ORGANIC CHEMISTRY, Loudon, Addison Wesley, 1984
- 2- ORGANIC CHEMISTRY, Vollhardt. Freeman, 1987
- 3- ORGANIC CHEMISTRY, Linstromberg, D.C. Heath, 1979
- 4 - ORGANIC CHEMISTRY, Morrison and Boyd, 6 th Edition, Allyn and Bacon, 1983
- 5- ORGANIC CHEMISTRY, Roberts and Caserio, Benjamin, 1981
- 6 - ORGANIC CHEMISTRY, Pine, Mc Graw - Hill 1987
- 7- ORGANIC CHEMISTRY, Textbook for Schools, Tsvetkov, Mir Publishing, 1985
- 8 - CONTEMPORARY ORGANIC CHEMISTRY Mc Graw-Hill, 1976
- 9- CHEMISTRY, Heinemann, Salter,s Approach, 1990
- 10- ORGANIC CHEMISTRY, McMurry, Brooks, Cole, 1988
- 11- CHEMISTRY, Atkins, Scientific American, 1989
- 12- CHEMISTRY, Masterton, Saunders, 1990
- 13- ORGANIC CHEMISTRY, A Short Course, Carey and Atkins, Mc Graw - Hill, 1987
- 14- CHEMISTRY IN THE COMMUNITY, Chem Com Project for 0 Schools, Kendall, Hunt, 1993
- 15- CHEMISTRY IN ACTION, Freemantel, Macmillan, 1986
- 16- CHEMISTRY, Whitten, Sunders, 1988
- 17- FOUNDATIONS OF CHEMISTRY Toon, Holt Rinehart, 1973
- 18- GENERAL CHEMISTRY, Petruccie, Collier Macmillan, 1982
- 19- CHEMISTRY, Oxtoby, Saunders, 1989
- 20- OUT LINE OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Bryden, EWP, 1973
- 21- CHEMICALS FROM PETROLEUM, Waddams, Gulf, Publishing, 1978
- 22- ACTION CHEMISTRY, Bolton, Holt Rinehart, 1973
- 23- CHEMICAL PROCESSES INDUSTRIES, Shreve, Mc Graw Hill, 1977
- 24- CHEMISTRY, AN ECOLOGICAL APPROACH, Gymer. Harper and Row, 1973

