

آلکن‌ها

(هیدروکربن‌های اتیلنی)

هدف‌های رفتاری فصل(۳)؛ دانش‌آموز، 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 نوشتمن 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 بی، توضیح دهد.
- ۵- مفهوم ایزومری سیس-ترانس را با ذکر یک مثال، تشریح کند.
- ۶- با در اختیار داشتن یک هیدروکربن مجھول، 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 گرمافزار 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 قبل از آنکه اشترانک دو اتم کربن در دو جفت الکترون پیوندیست. این هیدروکربن‌ها نیز مانند آلکان‌ها، بر حسب 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 منفذ 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 اوّلیه در صنایع عظیم پتروشیمی به‌شمار می‌رود. در کشورهای برخوردار از این گونه صنایع، سالانه ده‌ها میلیون تن اتیلن تولید می‌شود. این گاز در سنتز انواع پلاستیک‌های ارزان قیمت مناسب برای ساختن ظروف آسپرخانه و غیره به کار می‌رود. هم‌چنین در سنتز الیاف مصنوعی پُلی‌استر، الكل معمولی، ضدیغ 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 این گونه پژوهش‌ها، چه در آزمایشگاه و چه در زندگی، راه و روش‌های فراوانی وجود دارد. در اینجا 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.

۳-۱- پیشنهاد فرمول مولکولی برای اتیلن: آزمایش نشان می‌دهد که وزن یک لیتر گاز اتیلن در دما و فشار استاندارد (فشار 1 atm و 0°C) برابر $1/25$ گرم است. بنابراین، چگالی این گاز، $1/25 \text{ g} = d$ است. وزن مولکولی این گاز نیز، برابر وزن $22/4$ لیتر آن در شرایط مزبور است.

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

حال از خود می‌رسیم 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 12 گرم است، این مولکول نمی‌تواند یک اتم کربن داشته باشد، چون در این صورت باید 16 گرم و به عبارتی 16 اتم هیدروژن داشته باشد، و این ناممکن است. در مرحله دوم، فرض می‌کنیم که این مولکول دو اتم کربن دارد، درنتیجه، 4 اتم هیدروژن خواهد داشت. چرا؟ این فرض به ظاهر معقول را می‌پذیریم، زیرا نمی‌توان سه اتم کربن برای این مولکول درنظر گرفت. چرا؟ بنابراین، فرمول مولکولی اتیلن C_2H_4 است.

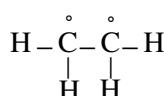
۳-۲- پیشنهاد فرمول ساختاری برای اتیلن: ابتدا داده‌های در دسترس را مرور می‌کنیم.

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 هریک از اتم‌های کربن متصل می‌کنیم و به تصویر زیر می‌رسیم.

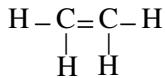


در اینجا با یک اشکال رویرو می‌شویم :

«اصول ظرفیت را به درستی رعایت نکرده‌ایم. اتم کربن، در یک ترکیب پایدار باید به وسیله 4 جفت الکترون احاطه شود

(قاعده‌ی هشتایی^۱ یا ^۲آکت).

پرسش: در این فرمول پیشنهادی، چند الکترون پرامون 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 بارای توجیه خواص شناخته شده را داشته باشد و گاهی تواند 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

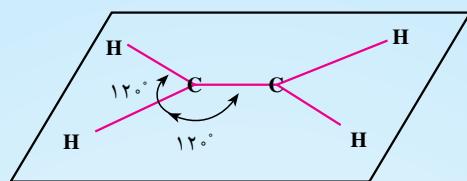


۳-۳-۳ - پیش‌بینی شکل هندسی مولکول اتیلن: در آموخته‌های قبلی خود در شیمی عمومی - که درباره‌ی شکل هندسی مولکول‌های BeF_2 ، BF_3 و CF_4 انجام گرفت - از نقش نیروهای دافعه‌ی الکتروستاتیک میان جفت الکترون‌های مشترک در پیوند میان این عنصرها آگاه شدید. برای مثال، بی بردید که شکل مولکول BeF_2 در راستای یک خط 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 با CH_4 به صورت چهاروجهی منتظم با زاویه‌ی مرکزی $109^\circ 28'$ است. آزمایش بادکنک‌های باددار (شکل ۲-۷) نیز مؤید این حقیقت است. در مبحث آگاه، و از جمله ا atan، 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 ا atan داشته باشد.

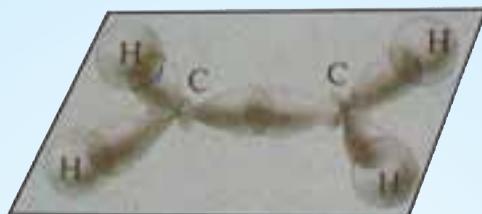
تحقیق نشان می‌دهد که سه الکترون از چهار الکترون سطح ظرفیت اتم کربن، با سه الکترون از اتم‌های محیط به آن، سه پیوند کووالانسی یگانه تشکیل می‌دهند که مطابق شکل ۳-۱ - الف، روی یک سطح در برگیرنده هسته اتم‌ها، قرار می‌گیرند. بدیهی است که زاویه‌ی میان این پیوندها به حداقل ممکن 120° می‌رسد.

تا اینجا به‌این نتیجه رسیدیم که میان دو اتم کربن اتیلن، حداقل یک پیوند کووالانسی یگانه معمولی (پیوند سیگما^۵) وجود دارد. شکل ۳-۱ - 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 ^۲آکت، پرشدن اوریتال‌های S و P سطح ظرفیت عنصر کربن و سایر نافلزها، هنگام تشکیل مولکول پایدار با عنصرهای دیگر است. این اوریتال‌های چهارگانه جمعاً با ۸ الکترون برمی‌شوند. octa به معنی هشت است.



الف



ب

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

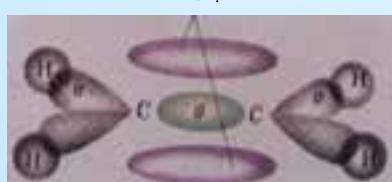
حال، باید تکلیف یک الکترون باقیمانده‌ی کربن را که در تشکیل پیوندهای سه‌گانه‌ی سطح مولکول شرکت نکرده است، روشن کرد. این الکtron، که در سطح ظرفیتی اتم کربن وجود دارد، در اوربیتال P قرار دارد. بنابراین، همان طور که در شیمی عمومی آموخته‌اید، شکل این اوربیتال به صورت یک دمبل است، شکل ۱-۲-الف، دو اوربیتال P دمبلی‌شکل وابسته به دو اتم کربن اتیلن را در حال نزدیک‌شدن به یکدیگر، و سپس همپوشانی و تشکیل پیوند (شکل ۱-۲-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 ۱-۳-نیز،



شکل ۱-۳- 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 در بر 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 صحّت آن پی خواهیم برد.

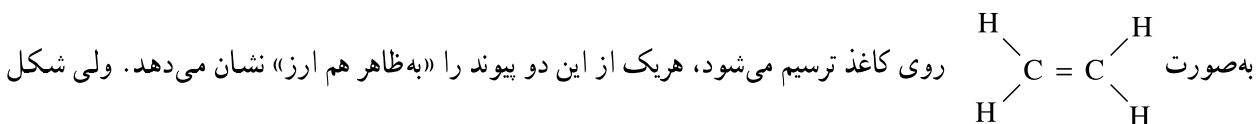
پیوند π



شکل ۱-۳- شکل هندسی مولکول اتیلن

۴-۳-۲- 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



هندسی مولکول، می‌رساند که تفاوت زیادی میان آن‌ها وجود دارد. از آن‌جا 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، هم‌چنین 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 کوالانسی 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 دوپاره ابر در بالا و پایین سطح در برگیرنده‌ی 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 ساده‌شده $C=C$ 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 حمله‌ی واکنش‌گرهای فراهم می‌سازد.

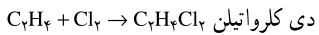
آزمایش نشان می‌دهد که انرژی پیوند یگانه سیگماتی $C-C$ که به تنهایی در میان اتم‌های کربن در اتان CH_3 و سایر آلکان‌ها وجود دارد، برابر ۳۴۷ کیلوژول بر مول است. در صورتی که انرژی پیوند دوگانه $(\sigma + \pi)$ که در اتیلن $CH_2=C=CH_2$ وجود دارد، کلاً برابر ۶۱ کیلوژول بر مول است. بدیهی است که سهم بیشتر این 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

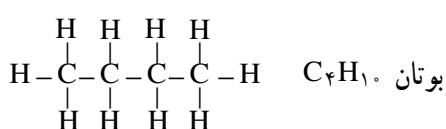
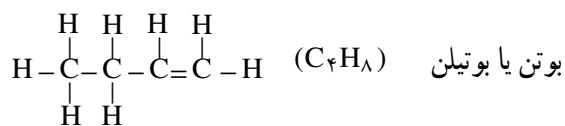
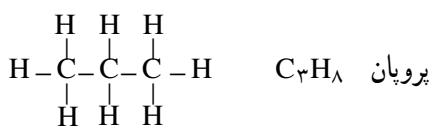
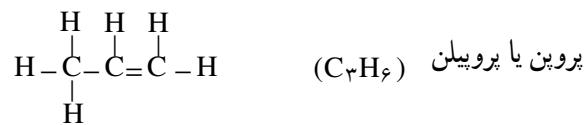
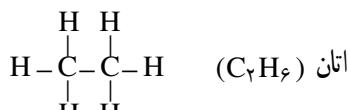
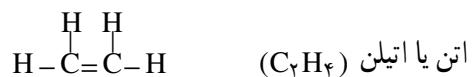
چنان‌که دیدید، اتیلن ساده‌ترین عضو خانواده‌ی آلکن‌هاست. این خانواده، با نام قدیمی اولفین^۱ شناخته می‌شود، ولی نام آلکن را ترجیح می‌دهند.

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

۱- 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.



خود دارد و به همین دلیل، هیدروکربن سیرنشده به شمار می‌رود. به فرمول ساختاری و نام سه عضو اول این دو خانواده توجه کنید:



از آنجا که فرمول عمومی هیدروکربن‌های آلکانی $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ است، فرمول عمومی خانواده آلکن‌های که یک پیوند دوگانه دارند، به صورت C_nH_{2n} درمی‌آید. نام عمومی این خانواده معروف، هیدروکربن‌های اتیلنی است.

۵-۳- نام‌گذاری هیدروکربن‌های اتیلنی به روش آیوپاک

برای نام‌گذاری هیدروکربن‌های سیرنشده اتیلنی به روش آیوپاک، مانند هیدروکربن‌های سیرنشده زنجری (آلکان‌ها) عمل می‌کنند.

دستور شماره ۱: ابتدا بلندترین زنجری کربنی موجود در مولکول را که شامل پیوند دوگانه نیز باشد، مشخص کنید. نام

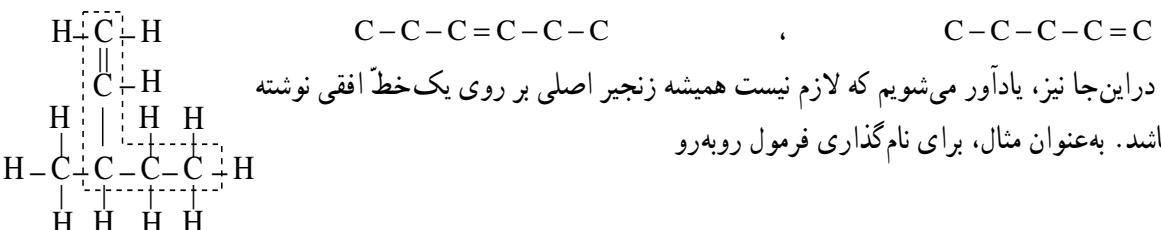
هیدروکربن زنجری اصلی را مشابه نام آلکان مربوط بنویسید و پسوند «آن» را به پسوند «ان» تبدیل کنید.

دستور شماره ۲: موقعیت پیوند دوگانه را روی زنجری اصلی، از طریق شماره‌گذاری مشخص کنید. این زنجری را از جهتی شماره‌گذاری کنید که به اویلین کربن پیوند دوگانه، کوچک‌ترین عدد ممکن تعلق بگیرد.



۱- بوتن ۲- بوتن

تمرین ۱-۳: فرمول‌های زیر را نام‌گذاری کنید.

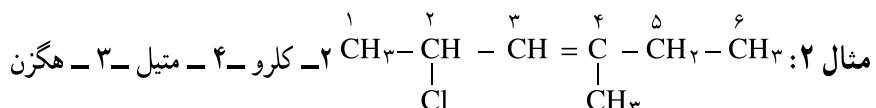


می‌بینیم که زنجیر اصلی باید، شامل پیوند دوگانه نیز باشد؛ درنتیجه نام این هیدروکربن را مطابق آموخته‌های قبلی، ۳-متیل-۱-پتن درنظر می‌گیریم.

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 تزدیک‌تر باشد.



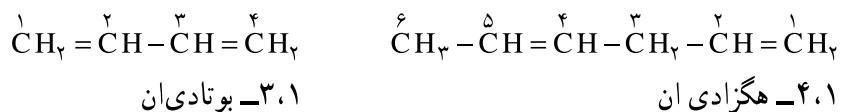
پرسش ۱: چرا شماره‌گذاری را از سمت چپ زنجیر اصلی آغاز کردیم؟

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

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

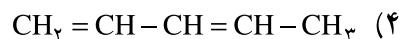
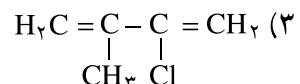
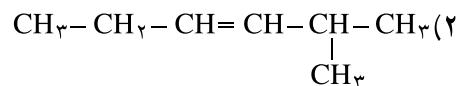
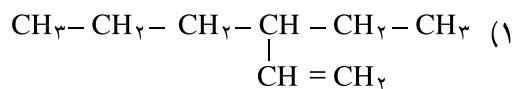
شماره‌گذاری کربن‌های این زنجیر، از جهتی صورت می‌گیرد که به پیوندهای دوگانه، عده‌های کوچک‌تری نسبت داده شود.

برای مثال،



(۵،۲) هگزادی‌ان نادرست است

تمرین ۲-۳: ترکیب‌های زیر را نام‌گذاری کنید.



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

(۱) ۳،۲-دی‌متیل-۲-بوت

(۲) ۳-کلرو پروپن

(۳) ۳-برومو-۱-بوت

۶-۳- ایزومری در آلکن‌ها

در هیدروکربین‌های سیرشده، ملاحظه کردید که پیدا شدن شاخه‌ها و تغییر مکان آن‌ها موجب پیدا شدن ایزومری می‌شود. در مورد آلکن‌ها، هم باید به دو عامل پیدا شدن شاخه‌ها و تغییر مکان آن‌ها توجه کرد و هم به عامل تغییر مکان پیوند دوگانه. بنابراین، تعداد ایزومرها برای یک هیدروکربن سیرشده، 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 :



۲- متیل پروپان



– بوتان n

در صورتی که بوتان (C_4H_{10}) با داشتن همان تعداد کربن، سه ایزومر ساختاری به شرح زیر دارد :



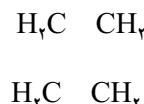
۲- متیل - ۱- پروپن



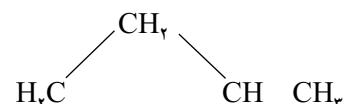
۲- بوتان - ۱- پروپن

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 شماره‌گذاری نیز تغییر خواهد کرد، به نحوی که مجدداً همان نام به دست می‌آید. بنابراین، برای نام‌گذاری 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 بوتان ترسیم شد، می‌توان دو ایزومر حلقوی زیر را نیز در نظر گرفت :



سیکلو بوتان



متیل سیکلو پروپان

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

یادآوری ۳ : آزمایش و تحقیق نشان می‌دهد که بوتان (C_4H_{10}) علاوه بر داشتن ۵ ایزومر ساختاری (به صورت ۳ ایزومرزنجیری و ۲ ایزومرسیکلو)، دارای نوع دیگری از ایزومری است که به ایزومری سیس - ترانس^۱ معروف است.

۷-۳- ایزومری سیس - ترانس (ایزومری هندسی^۲) در ۲- بوتان

مطابق گفته‌های قبلی، چنین به نظر می‌رسد که بوتان (C_4H_{10})، باید دارای ۲ ایزومر بدون شاخه زنجیری باشد (۱- بوتان و ۲- بوتان). آزمایش و تحقیق نشان می‌دهد که واقعیت چنین نیست و عملای سه نوع ایزومر برای آن وجود دارد، زیرا ایزومر ساختاری

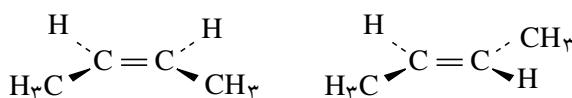
۲- بوتن ($\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$)، به تنهایی به صورت دو ماده‌ی مختلف دیده می‌شود که در برخی خواص فیزیکی و شیمیایی با یکدیگر متفاوتند. برای مثال، دمای جوش یکی 1°C و دیگری 4°C است.

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

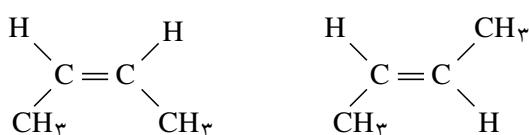
برای حل این معما، به شکل مولکول ۲- بوتن و چگونگی آرایش یافتن اتم‌ها و گروه‌های آن در فضا و پیرامون پیوند دوگانه توجه کنید (شکل ۳-۴).

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

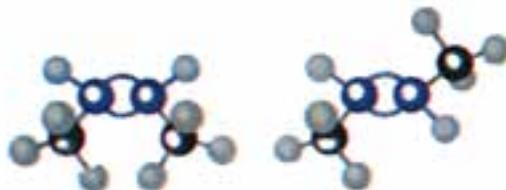
شکل ب، نمای ساختاری همان دو ایزومر ۲- بوتن را نشان می‌دهد که بیننده، آنرا از بالای صفحه مشاهده می‌کند.



الف



ب



سیس-۲- بوتن ترانس-۲- بوتن

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

سرانجام، شکل ج، الگوی گله 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 مตیل 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. به طور کلی، ایزومرهای فضایی هنگامی پدید می‌آیند که گروه‌های جانشینی موجود بر روی هر اتم کریں تشکیل دهنده

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 می‌تواند ایزومرهاي هندسي (سيس و ترانس) داشته باشد؟ چرا؟

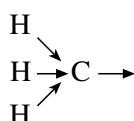
چرا دمای جوش ایزومرهاي سيس و ترانس - ۲- بوتن متفاوت است؟

آزمایش نشان می‌دهد که مولکول سيس - 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 غیرقطبی می‌باشد.

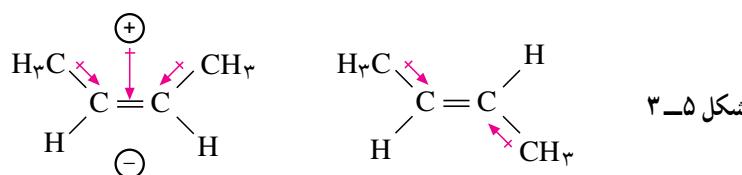
بدینهی است که جاذبه‌ی میان مولکول‌های قطبی، از جاذبه‌ی میان مولکول‌های غیرقطبی که فرمول یکسان دارند، بیشتر است.

در نتیجه، جدا کردن مولکول‌های آن از یکدیگر مشکل‌تر و دمای جوش مایع آن بالاتر می‌باشد.

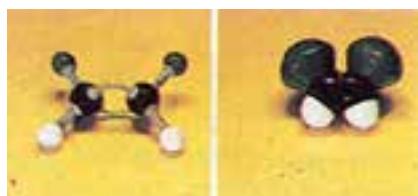
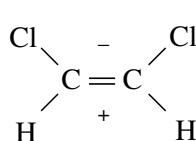
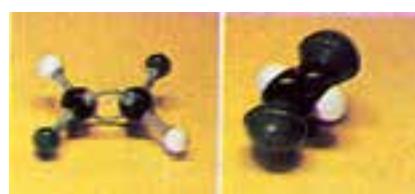
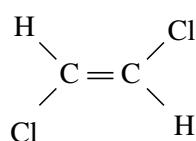
علت قطبی شدن سيس - ۲- بوتن را می‌توان به این ترتیب توضیح داد که چون الکترونگاتیوی کربن از هیدروژن بیشتر است (الکترونگاتیوی کربن $2/5$ و الکترونگاتیوی هیدروژن $2/1$ است)، الکترون‌های پیوندهای C-H در گروه متیل بیشتر به سمت کربن کشیده می‌شوند و درنتیجه، اتم کربن برای حفظ تعادل الکترونی خود، الکترون‌های را از سوی دیگر از خود دور می‌سازد. بدینجهت گروه متیل را یک گروه الکترون‌دهنده، بهشمار می‌آورند.



از آنجا که ابر الکترونی پیوند π ، نسبتاً غیرمستقر و سست است، گروه الکترون‌دهنده‌ی متیل به نسبت بیشتری می‌تواند روی آن اثر کند ($\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}=\text{CH}_3$) و توزیع چگالی الکترونی آن را به نفع یکسو و به زیان سوی دیگر تغییر دهد. در سيس - ۲- بوتن، اثر هر دو گروه متیل در جابجایی ابر الکترونی در یکسو می‌باشد، اما در ترانس - ۲- بوتن، برخلاف جهت یکدیگر است (شکل ۳-۵).



چون میزان قطبی شدن مولکول چندان زیاد نیست، درنتیجه، اختلاف دمای جوش دو ایزومر سيس و ترانس نیز کم است (در حدود ۳ درجه). اگر فرضیه فوق صحیح باشد، پیش‌بینی می‌شود که در مولکول‌های مشابه - در صورتی که میزان قطبی بودن بیشتر باشد - اختلاف دمای جوش نیز زیادتر گردد. برای امتحان فرضیه فوق، دو ایزومر ۱، ۲- دی‌کلرواتیلن را بررسی می‌کنیم. به فرمول



شکل ۶-۳- فرمول‌های ساختاری و الگوهای گلوله - فتر و فشرده ۱، ۲- دی‌کلرو اتیلن

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

در این مورد، چون الکترونگاتیوی کل از کربن بیشتر است، بخشی از مولکول – که دو اتم کل 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 60°C ، و دمای جوش ترانس ۱، ۲ – دی‌کلرواتیلن، برابر 48°C است.

۸-۳- تهیه اتیلن و هیدروکربن‌های اتیلنی

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

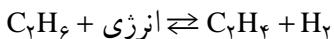
– **تولید اتیلن در صنعت** : بخش اعظم اتیلن، از گرما دادن به ترکیب‌های نفتی در پالایشگاه، و از زدودن تعدادی اتم هیدروژن از آلکان‌ها به دست می‌آید. اتان را تا 75°C گرما می‌دهند، یک مولکول هیدروژن از آن جدا می‌شود و گاز اتیلن پدید می‌آید.



در صنایع پتروشیمی، این گونه واکنش، که در طی آن یک مولکول برادر گرما به مولکول‌های کوچک‌تر شکسته می‌شود، «کراکینگ گرمایی» نام دارد. در عین حال، به علت گرفتن هیدروژن از ماده‌ی اولیه، این واکنش نوعی واکنش «هیدروژن زدایی» به شمار می‌رود، که طی آن یک مولکول H_2 از مولکول آلکان حذف می‌شود. عکس این واکنش شامل هیدروژن افزایی^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 برگشت‌پذیر، رو برو هستیم.



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

واکنش هیدروژن زدایی از اتان گرماده، و واکنش افزایش هیدروژن به اتیلن گرماده، است.
گرمائیر گرمائیگر

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

الف – دمای 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 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 آزادشدن مقدار زیادی گازهای هیدروکربنی همراه است که شامل مولکول‌های آلان از قبیل اتیلن و بروپیلن است که کاربرد وسیعی در صنایع پتروشیمی دارند. اعمال کراکینگ معمولاً یا به کمک گرمای (کراکینگ گرمایی) و یا به کمک کاتالیزگر (کراکینگ کاتالیزی) معروف به کات کراکینگ (CATCRACKING یا CATALYTIC CRACKING)، انجام می‌گیرند.

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

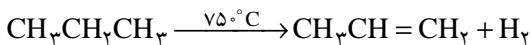
۳- HYDROGENATION به معنی افزودن هیدروژن به یک ماده است.

می‌باید؟

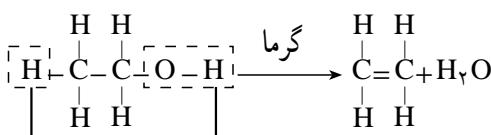
ب - فشار را بر مخلوط تعادلی، افزایش دهیم، واکنش تعادلی به کدام سو جابجا می‌شود؟

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 پروین (پروپیلن) می‌رسند که ماده‌ای مهمی در صنایع پتروشیمی و از جمله تولید پلاستیک‌های مورد مصرف در آشپزخانه است.



تهیه‌ی گاز اتیلن در آزمایشگاه: یک راه آسان برای تهیه گاز اتیلن در آزمایشگاه، مخلوط کردن الكل معمولی (اتیل الكل $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) با سولفوریک اسید غلیظ و گرم کردن محتاطانه‌ی مخلوط است.



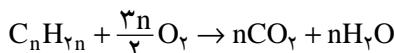
آب حاصل، جذب سولفوریک اسید می‌شود. عکس این روش، یعنی ترکیب آب با گاز اتیلن، از مهم‌ترین روش‌های تولید الكل در صنایع پتروشیمی است. بنابراین، در اینجا نیز با یک واکنش برگشت پذیر رو برو هستیم، که با تغییر شرایط می‌توان آن را به سوی تولید الكل یا اتیلن بیشتر سوق داد.

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

۱-۳- سوختن: اتیلن مانند اتان در هوا می‌سوزد. قبل‌دانستیم 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 درخشش‌ده است. ذره‌های کربن نسوخته حاصل از تجزیه گرمایی اتیلن، درون شعله به التهاب در می‌آیند و شعله را درخشش‌ده می‌کنند. بدیهی است، هنگامی که این ذره‌ها به سطح شعله برسند، کاملاً می‌سوزند.

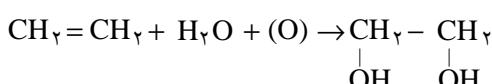


آلکن‌های دیگر نیز در هوا می‌سوزند و فرمول عمومی سوختن آن‌ها، چنین است :



۹-۳-۲- اکسایش اتیلن:

الف - در آزمایشگاه: اتیلن و سایر آلکن‌هایی که دارای پیوند دوگانه هستند، برخلاف آلکان‌ها، محلول بنفس‌رنگ پتانسیم پرمنگنات اسیدی را بی‌رنگ می‌کنند و خود اکسید می‌شوند. گاز اتیلن در محیط خنثی نیز به وسیله‌ی محلول رقیق پتانسیم پرمنگنات اکسید می‌شود. معادله‌ی ساده شده‌ی واکنش، به قرار زیر است :



توجه شود که در نوشتمن این معادله، بر حسب قرارداد و به منظور آسانی، فرمول پتانسیم پرمنگنات را به وسیله‌ی اتم‌های اکسیژن اکسید کننده‌ای که از آن حاصل می‌شوند، جایگزین کرده‌ایم. ماده‌ی حاصل از این واکنش، الكلی است دو عاملی، که نام تجارتی آن

اتیلن گلیکول است و به عنوان ضدیخ^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 هردوی آن‌ها

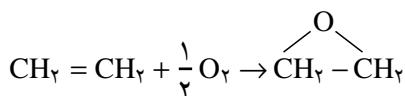
محلول رقیق پتاسیم پرمنگنات ریخته‌ایم. به نظر شما، کدام یک آلكن است؟



شکل ۳-۷- آزمایش تشخیص آلكن از آلکان

ب - اکسایش اتیلن در مقیاس صنعتی: گاز اتیلن را به وسیله‌ی هوا و با اکسیژن در مجاورت کاتالیزگر نقره تا حدود

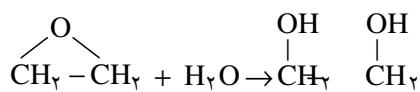
۲۵°C گرمایش دهد، اتیلن اکسید به دست می‌آید.



اتیلن اکسید

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 اکسید اتیلن گلیکول

اتیلن گلیکول، مایعی است دیرجوش (دمای جوش آن در حدود ۱۹۷°C است)، دمای انجماد آن نیز پایین است (-۱۳/۵°C).

در آب به خوبی حل می‌شود. این ویژگی‌ها موجب می‌شود که از آن به عنوان ضدیخ استفاده شود.^۱

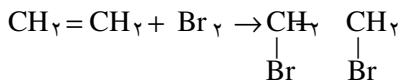
۳-۹-۳- اثر برم و کل بر اتیلن:

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

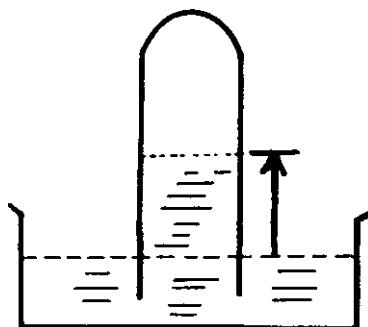
۱- مقاومت محلول اتیلن گلیکول در آب در مقابل انجماد به قرار زیر است:

درصد ضدیخ	درصد آب	درجة انجماد محلول °C
%۱۰	-۴	
%۱۷	-۷	
%۲۵	-۱۱	
%۳۳	-۱۸	
%۵۰	-۳۷	

گاز اتیلن بریزیم، سپس دهانه آن را بیندیم و تکان دهیم، آب برم بی رنگ می شود، که خود نشانه‌ای از انجام واکنش میان برم و اتیلن است. این واکنش، در تاریکی نیز انجام پذیر است؛ بنابراین از نوع واکنش‌های جاشنینی رادیکالی نیست که در نور یا دمای بالا انجام می‌گیرد، و نمونه آن را قبلاً در آلکان‌ها دیدیم. در اینجا، پیوند سیستم π می‌شکند، همچنان 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 $1,2\text{-دیبرمو اتان}$ نام دارد، مایع بی‌رنگی است که در صنعت تولید بتزین، کاربرد فراوان دارد. از محلول‌های پاتاسیم پرمنگنات و آب برم، به علت تغییر رنگ آن‌ها در واکنش، برای تشخیص آنکه 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 تشکی که از محلول سیر شده‌ی نمک طعام برشده است، واژگون سازیم (شکل ۳-۸)، پس از مدتی، سطح آب نمک در لوله بالا می‌رود. بالارفتن سطح آب نمک، نشانه آن است که واکنش بین گاز کلر و گاز اتیلن با کم شدن حجم همراه است.



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

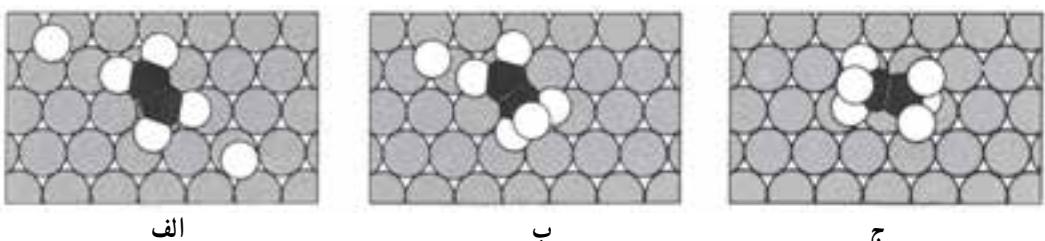
تمرین ۶-۳: معادله‌ی واکنش را بنویسید و محصول را نام‌گذاری کنید.
پس می‌توان نتیجه گرفت که بین اتیلن و کلر نوعی «واکنش افزایشی^۱» صورت گرفته است. (مانند واکنش افزایشی قبلی برم با اتیلن)

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

۳-۹-۴- واکنش افزایشی هیدروژن با اتیلن: واکنش افزایشی گاز هیدروژن با گاز اتیلن، و به طور کلی گاز هیدروژن با هیدروکربن‌های سیر شده، بدون حضور کاتالیزگر تقریباً ناممکن است. زیرا پیوند $\text{H}-\text{H}$ به طور قابل ملاحظه‌ای قوی است و به آسانی نمی‌شکند^۲. ولی هرگاه از کاتالیزگرهایی مانند فلزهای پلاتین، پالادیم و یا نیکل، به صورت ذره‌های ریز استفاده کنیم، مولکول‌های هیدروژن، مطابق شکل ۳-۹، جذب سطح این ذره‌ها می‌شوند، و به ازای درهم‌شکستن هر یک پیوند $\text{H}-\text{H}$ ، دو اتم

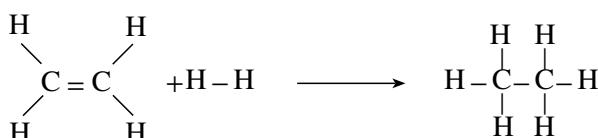
۱- ADDITION REACTION

۲- انرژی پیوند $\text{H}-\text{H}$ برابر ۴۳۶ کیلوژول بر مول است.



شکل ۹-۳- واکنش افزایشی H_2 و C_7H_4 بر سطح کاتالیزگر

هیدروژن، مطابق شکل، دو پیوند ناپایدار و موقت با اتم‌های سطحی کاتالیزگر تشکیل می‌دهند. آن گاه 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.

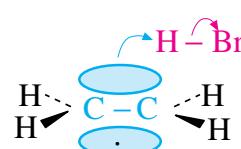


بدیهی است که نقش کاتالیزگر در اینجا، تغییر مسیر واکنش و عبور دادن آن از یک قله‌ی انرژی کم ارتفاع تراست که نیازمند انرژی فعال‌سازی کمتر می‌باشد. در آینده، همواره با این گونه واکنش‌های افزایشی گاز هیدروژن که با مواد سیرنشده روی سطح کاتالیزگر انجام می‌گیرند، روبرو خواهیم شد. در همه‌ی این واکنش‌ها که «هیدروژن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

یک مورد کاربرد مهم برای «هیدروژن افزایی»، در صنعت روغن نباتی است. روغن‌ها و چربی‌های نباتی که معمولاً در دانه‌ها و میوه‌ها وجود دارند (مانند نارگیل، پنبه‌دانه، تخم آفتاب‌گردان)، به علت در برداشتن 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 هیدروژن افزایی در حضور کاتالیزگر، می‌توان تعدادی از این پیوندها را سیر کرد و روغن نباتی مایع را به روغن نباتی نسبتاً جامد و با دوام تر تبدیل نمود.

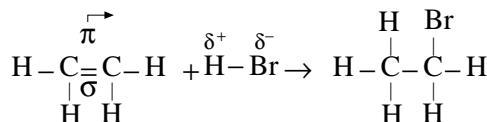
۹-۴- واکنش افزایشی هیدروژن برمید با اتیلن: هیدروکربن‌های سیرنشده از قبیل اتیلن، فقط با مولکول‌های

ساده‌ای همچون Br_2 و H_2 واکنش افزایشی نمی‌دهند، بلکه با مولکول‌های مرکبی مانند هیدروژن هالیدها از قبیل HBr ، HCl ، $I-A$ ، یا آب، نیز واکنش می‌دهند. در اینجا، ابتدا واکنش افزایشی اتیلن را با HBr که یک مولکول قطبی است، بررسی می‌کنیم. می‌دانیم که به علت بیشتر بودن الکترونگاتیوی برم نسبت به هیدروژن (الکترونگاتیوی برم، $2/8$ و الکترونگاتیوی هیدروژن $1/2$ است)، جفت الکترون مشترک در $Br^{\delta-} : H^{\delta+}$ اندکی به سوی برم کشیده می‌شود، به طوری که برم سرمنفی 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 سُست π قرار می‌گیرد (شکل ۱۰-۳). بهادارید که ابر الکترونی این پیوند،



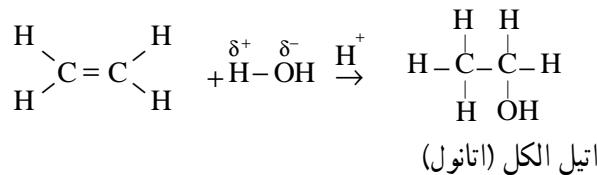
شکل ۱۰-۳- برخورد مؤثر مولکول HBr با مولکول اتیلن

اندکی خارج از سطح مولکول اتیلن است، و دسترسی به آن آسان‌تر می‌باشد. بدین ترتیب، این پیوند خیلی راحت‌تر می‌شکند. و طی مراحلی، اتیل برمید (مونو برمواتان) پدید می‌آورد.



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 می‌آید و مولکول آلكن به مولکول هالو آلكان تبدیل می‌شود.

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



مطالعه‌ی آزاد

نگاهی عمیق‌تر به واکنش افزایشی HBr با اتیلن: پیش از این، با مکانیسم جانشینی رادیکالی آشنا شدید که از ویژگی‌های هیدروکربن‌های سیرشده است. حال به جاست با مکانیسم واکنش افزایشی نیز آشنا شوید که از ویژگی‌های مهم هیدروکربن‌های سیرشده است. تفاوت مهم این دو واکنش، آن است که واکنش جانشینی رادیکالی، از طریق تشکیل رادیکال‌های آزاد انجام می‌گیرد و هر ذره آن یک الکترون فرد دارد. در صورتی که واکنش افزایشی، در بسیاری از موارد از طریق تشکیل یون‌های مشت و منفی انجام می‌گیرد.

ابتدا دو روش شکسته شدن یک پیوند کووالانسی را که می‌توانند در یک مولکول Br:Br یا H:Br و یا به‌طور کلی A:B وجود داشته باشند، مرور می‌کنیم. می‌دانیم که همه‌ی واکنش‌های شیمیایی شامل شکسته شدن پیوندها و تشکیل آن‌هاست. بنابراین، هرگاه مولکول A:B در یک واکنش شرکت کند، پیوند آن به یکی از دو روش زیر می‌شکند.

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



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

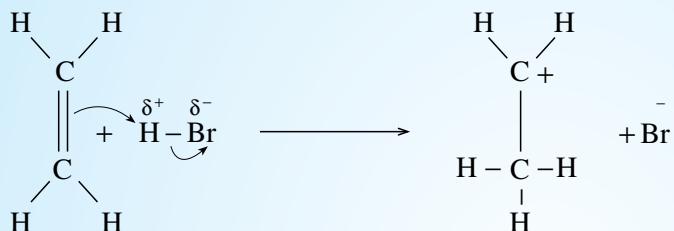


چون اتم B افزون بر الکترون خود، یک الکترون از اتم A می‌گیرد، به صورت یک یون منفی (آنیون)

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⁺ 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

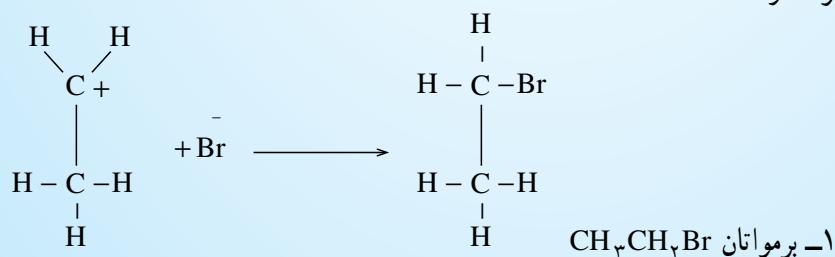
$\delta^+ \text{H}:\text{Br}^-$ در یک برخورد ممکن است از سر هیدروژنی خود، به جفت الکترون سیستم پیوند π تزدیک شود. چون سر هیدروژنی مثبت و الکترون دوست (الکتروفیل)^۱ است، از این‌رو، از جزء منفی برم دور می‌شود و با استفاده از جفت الکترون پیوند π ، یک اتم کربن (اتم بالایی در فرمول ساختاری ترسیم شده)، تشکیل می‌دهد.



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

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

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

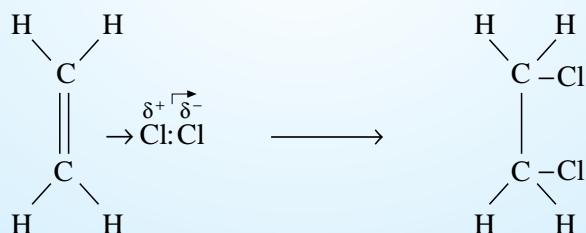


۱ - CARBONIUM ION OR CARBOCATION

۲ - ELECTROPHILE ذره 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 $\text{Br}^- - \text{H}$ 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.

ذره هسته دوست را ذره نوکلئوفیل^۱ می‌نامند. ذره 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.
۶-۳- واکنش افزایشی Cl_2 با اتیلن: واکنش افزایشی Cl_2 (یا Br_2) با اتیلن، مانند واکنش HBr با این آلسن است. هنگامی که مولکول Cl_2 به یون π مولکول اتیلن تزدیک می‌شود، می‌تواند ابر الکترونی سست‌گونه‌ی 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:

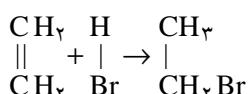


در نتیجه، اتم کلری که در نزدیکی پیوند π قرار گرفته است، دارای مقداری بار مثبت و اتم کلر دورتر، دارای مقداری بار منفی می‌گردد. پس از قطبی شدن مولکول کلر، مراحل واکنش افزایشی، مانند آنچه که در مورد مولکول قطبی HBr دیده شد، انجام می‌گیرد و مولکول ۱، ۱-دیکلرواتان پدید می‌آید.

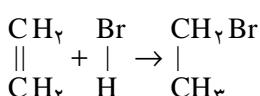
تمرین ۷-۳: معادله‌ی واکنش برم را با پروپیلن بنویسید، و محصول عمل را نام‌گذاری کنید.

۱۰-۳- چگونگی واکنش‌های افزایشی در هیدروکربن‌های مونو اتیلنی

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.

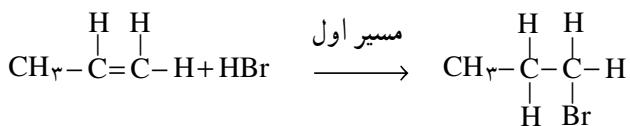


حال اگر در معادله فوق، جای هیدروژن و برم بر روی اتم‌های کربن عوض شود، چون دو اتم کربن در اتیلن از هرنظر یکسان هستند، باز هم نتیجه‌ی عمل، همان برمواتان خواهد شد.

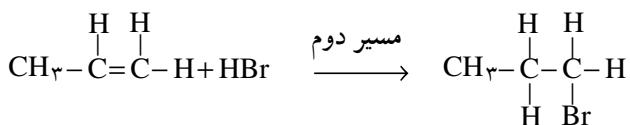


۱- NUCLEOPHILE ذره هسته دوست، از NUCLEUS به معنی هسته گرفته شده است. یک ذره هسته دوست دیگر که دارای جفت الکترون‌های آماده برای تشکیل پیوند است، یون OH^- می‌باشد.

ولی اگر بهجای اتیلن، در این واکنش، از هومولوگ بعدی، یعنی پروپین (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 اوّل در اینجا با نوعی بلا تکلیفی رو برو می‌شویم، زیرا به‌ظاهر دو مسیر مختلف فراروی ما وجود دارد:



۲- برمو پروپان



۱- برمو پروپان

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

ولادیمیر واسیلیف مارکونیکوف (۱۹۰-۱۸۳۸): مارکونیکوف (MARKOVNIKOV) استاد شیمی دانشگاه مسکو بود. او تعدادی مواد شیمیابی را بر مبنای پیش‌بینی ساختار شیمیابی، به‌طور مصنوعی (سترنز) تهیه کرد. او روی اثرات متقابل اتم‌ها بر یکدیگر در مولکول مطالعه کرد و به نظام‌های رسید. بخش بزرگی از تلاش وی صرف تحقیق در منابع طبیعی کشور (به‌ویژه نفت) و جستجوی راه‌های تأمین رفاه مردم کشورش شد. گرچه مارکونیکوف 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.



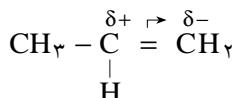
شکل ۱۱-۳-ولادیمیر مارکونیکوف

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

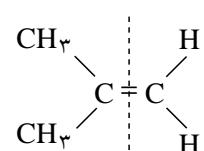
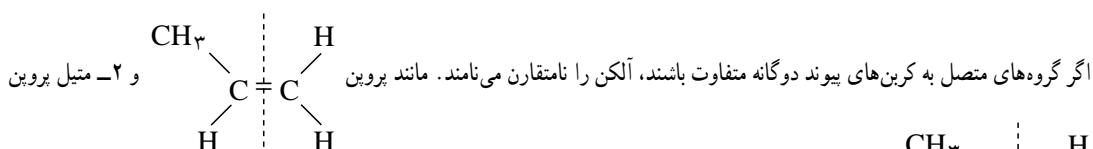
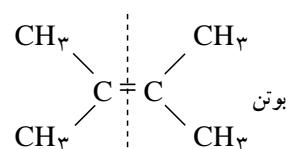
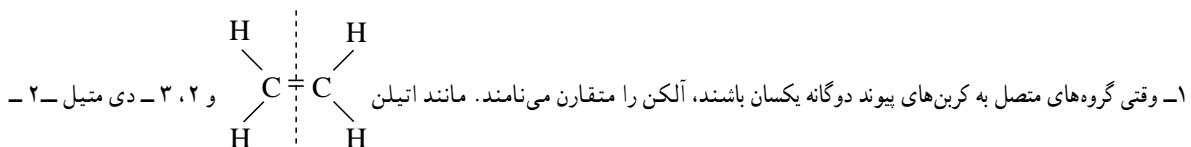
می‌دانید، گروه متیل (CH₃) می‌تواند الکترون‌های پیوندی را از خود دور سازد. با استفاده از این مفهوم، می‌توان قاعده‌ی مارکونیکف را به صورت زیر توجیه کرد:



همان‌طور که شناس داده شده است، وقتی در پروپن، 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 شناس 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 پروپن، 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 پروپن بنویسید، و ماده‌ی حاصل را نام‌گذاری کنید.

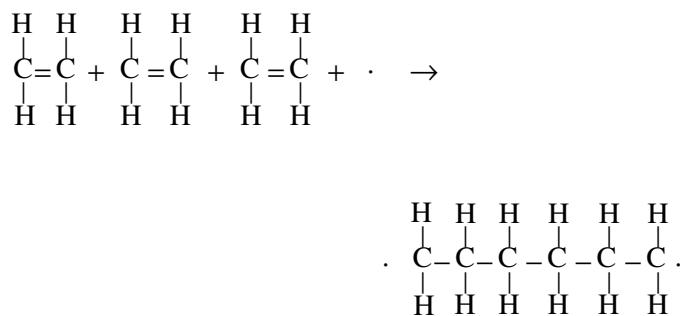
تمرین ۹-۳: می‌توان فرمول آب را به صورت $\overset{\delta^+}{\text{H}}-\overset{\delta^-}{\text{OH}}$ نوشت و قطبی بودن مولکول آن را نشان داد. معادله‌ی واکنش آب را با پروپن بنویسید (نام ترکیب حاصل که نوعی الکل است، هیدروکسی پروپان می‌باشد).



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

۱۲-۳- پلیمر شدن آلکن‌ها

آلکن‌ها، مانند اتیلن به علت داشتن پیوند دوگانه، می‌توانند نوعی واکنش افزایشی از خود تشان 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 می‌پیونددند، و زنجیر هیدروکربنی بلندی تشکیل می‌شود.



$$nC_rH_r \rightarrow [-CH_r - CH_r -]_n$$

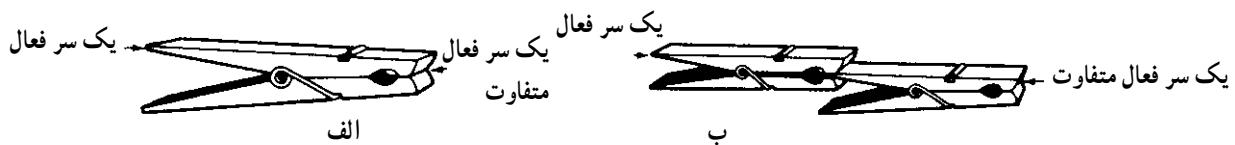
اتیلن بلی اتیلن

n را درجه پلیمرشدن می نامند که از رابطه زیر به دست می آید:

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

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، در برداشتن 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 پسپار بلند پلیمر پدید آورد.



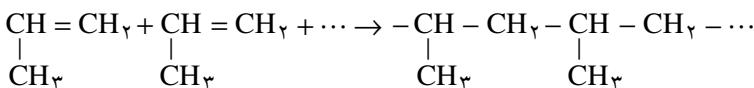
شکل ۱۲-۳- نمایشی برای مفاهیم مونومر و پلیمر

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

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

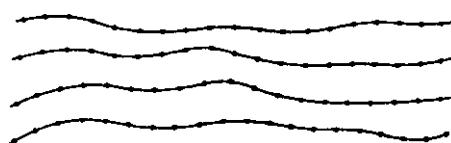
محیط زندگی ما سرشار از مولکول‌های بسیار بزرگ پلیمری است که اصطلاحاً آن‌ها را ماکرومولکول^۱ و یا مولکول غول‌پیکر می‌نامند. مثال انواع طبیعی این ماکرومولکول‌ها، کائوچوی طبیعی، پنبه و پشم است و مثال انواع سنتزی آن‌ها پلاستیک‌ها، نایلن، الیاف پارچه‌ای پلی‌استر وغیره است.

پلاستیک‌های پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن: پلاستیک‌ها را ممکن است گونه‌ای مواد پلیمری دانست که می‌توان آن‌ها را بر اثر گرمای در قالب ریخت و به شکل موردنظر 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 $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ، و به همان شیوه تشكیل پلاستیک پلی‌اتیلن به وجود می‌آید.



خواص و کاربردهای پلاستیک پلی‌اتیلن (پلی‌تن)

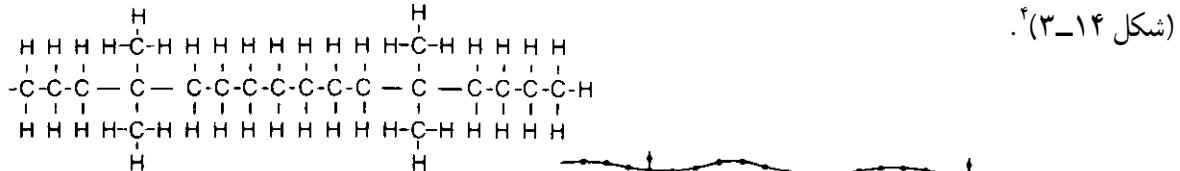
الف – پلی‌اتیلن سفت (پلی‌تن سخت^۲): هرگاه شرایط واکنش، طوری کنترل شود که فقط زنجیرهای بلند بدون شاخه تشكیل شود، پلاستیک حاصل دارای چگالی بیشتر است و دمای نرم‌شوندگی آن بالاست؛ زیرا زنجیرهای ماکرومولکولی آن، مطابق شکل ۱۳-۳، به یکدیگر نزدیک می‌شوند و نیروهای جاذبه الکتروستاتیک بیشتری میان آن‌ها برقرار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



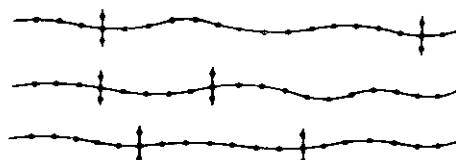
شکل ۱۳-۳ – نمایشی برای پلی‌اتیلن سخت

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

CH_3
($\text{CH}_3 - \overset{|}{\text{C}} = \text{CH}_2$)، قبل از پلیمرشدن به اتیلن افزوده شود، زنجیرهای اتیلن با تعدادی مونومرهای شاخه‌دار همراه خواهد بود.



شکل ۱۴-۳ – نمایشی برای پلی‌اتیلن نرم



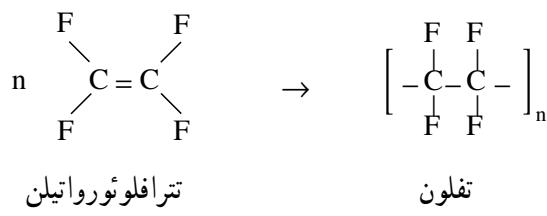
بنیان‌های متیل، مانع نزدیک شدن زیاد زنجیرها به یکدیگر می‌شوند و پلاستیک حاصل دارای چگالی کمتر و دمای نرم شوندگی پایین‌تری خواهد بود. از چنین پلاستیک‌های نرمی برای ساختن شیلنگ آب، کیسه‌ی زباله و ورقه‌های نازک استفاده می‌شود. افرون براین، پلی اتیلن کاربرد فراوانی در عایق‌بندی سیم و وسایل الکتریکی دارد. چون این نوع پلاستیک، نسبت به آب و گاز نفوذ ناپذیر 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 سرمادگی آن‌ها استفاده می‌شود. و بالاخره به علت پایداری در مقابل مواد شیمیایی، برای ساختن بشکه‌های مواد شیمیایی و حمل و نقل آن‌ها کاربرد دارد. باید به خاطر سپرد که اغلب انواع پلی‌اتیلن، در دمای $C^{130} - 110$ نرم می‌شوند و شکل اولیه خود را از دست می‌دهند. شکل ۳-۱۵، دو نوع ظرف پلاستیکی از جنس پلی‌اتیلن را نشان می‌دهد که یکی برای فشار دست فروخته و دیگری تغییر شکل نداده است.



شکل ۳-۱۵ – دو نوع ظرف پلی‌اتیلن سفت و نرم

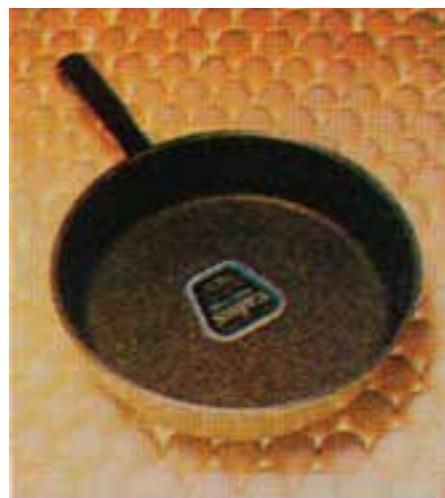
خواص و کاربردهای پلاستیک پلی‌پروپیلن: این نوع پلاستیک، سفید شیری رنگ است که برای گرمایش نرم می‌شود. از نظر شیمیایی پایدار است. دمای نرم شوندگی آن بالاتر از پلی‌اتیلن است ($C^{170} - 160$) و استحکام آن بیشتر است. برای ساختن عایق‌های الکتریکی محکم‌تر، کابل برق، لوله و وسایل آزمایشگاهی به کار می‌رود.

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 C^{+250} و C^{250} مقاوم است. این پلیمر بسیار لغزنده است. در حلال‌های گوناگون حل نمی‌شود. از این‌رو، ظرف‌های آشپزخانه و هم‌چنین سینی‌های شیرینی‌بزی را با ورقه‌های نازکی از تفلون می‌پوشانند تا از چسبیدن

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



شکل ۱۶-۳- ماهیتابه تلفون

طبقه‌بندی پلیمرهای پلاستیکی از نظر رفتار آن‌ها در گرمای سرما: از این نظر پلاستیک‌ها را به دو دسته تقسیم می‌کنند:

الف - پلیمرهای ترمومولاستیک^۱ (پلیمرهای گرمای نرم): مثال آن‌ها پلی‌اتیلن، پلاستیک معروف به P.V.C و نایلون که براثر گرمای نرم نمی‌شوند. 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. براثر گرمای، بدون این که تجزیه شوند، نرم و ذوب می‌شوند.



الف



ب

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

ب - پلیمرهای ترمومولاستیک^۲ (گرمای سخت): مثال این پلیمرها، پلاستیک‌های معروف به باکلیت (مانند پلاستیک به کاررفته در کلید برق و دستگاه تلفن) و ملامین است که براثر گرمای 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 براثر گرمای ملامین تجزیه نمی‌شوند.

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

۲- THERMOSETTING PLASTIC به معنی پلاستیک سخت شونده براثر گرمای 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 متَن (از متان) وجود ندارد؟

۳- پیوند کواوالنسی را در Br_2H در نظر بگیرید. این پیوند را طوری بشکنید که یک بار به دو بون، و بار دیگر به دو رادیکال آزاد تبدیل شود. (پاسخ خود را با رسم فرمول همراه کنید.)

۴- کدام یک از ترکیب‌های زیر، دارای ایزومرهاست سیس و ترانس است؟

الف) ۱- بوتن ب) ۲- پتن ج) ۲- متیل بوتن د) ۲- متیل پروپن

فرمول ساختاری ایزومرهاست احتمالی را ترسیم کنید.

۵- چگونه می‌توان اتیلن را از متان جدا کرد؟

۶- با عبوردادن 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 عملًا 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 درخشندگی 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 10°mL پروپن واکنش کامل دارد؟

ب) با $3/5$ گرم پتن 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 جاشینی یک هیدروکربن سیرنشده 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 هیدروژن افزایی به پروپن و هیدروژن زدایی از پروپان را بنویسید. این دو فرآیند را در یک معادله‌ی تعادلی ادغام کنید. هرگاه بدانید که فرآیند هیدروژن افزایی گرماده است، توضیح دهید که با اعمال هریک از فرآیندهای زیر، چه تغییری در جابجائی واکنش تعادلی صورت می‌گیرد؟

الف) افزایش دما

ب) افزایش فشار

