

## 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 الیاف 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.

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

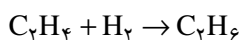
حال از خود می‌پرسیم که این مولکول، چند اتم کربن و چند اتم هیدروژن دارد؟

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.

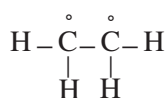
**۳-۳-۲- پیشنهاد فرمول ساختاری برای اتیلن:** ابتدا داده‌های در دسترس را مرور می‌کنیم.

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.

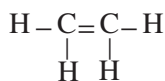


در این جا با یک اشکال روبرو می‌شویم :

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

(قاعده‌ی هشتایی<sup>۱</sup> 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.

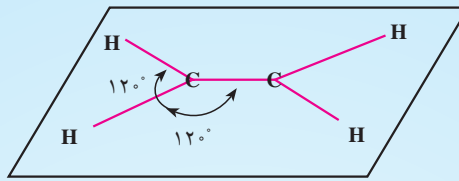
## مطالعه‌ی آزاد



۳-۳-۳ - پیش‌بینی شکل هندسی مولکول اتیلن: در آموخته‌های قبلی خود در شیمی عمومی - که درباره‌ی شکل هندسی مولکول‌های  $\text{BeF}_2$ ،  $\text{BF}_3$  و  $\text{CF}_4$  انجام گرفت - از نقش نیروهای دافعه‌ی الکتروستاتیک میان جفت الکترون‌های مشترک در پیوند میان این عناصر آگاه شدید. برای مثال، پی بردید که شکل مولکول  $\text{BeF}_2$  در راستای یک خط مستقیم (زاویه‌ی  $180^\circ$ )، و مولکول  $\text{BF}_3$  به صورت یک مثلث متساوی‌الاضلاع (در یک سطح) با زاویه‌های مرکزی  $120^\circ$ ، و سرانجام شکل مولکول  $\text{CF}_4$  و یا  $\text{CH}_4$  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 پی 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  $120^\circ$  می‌رسد. تا اینجا به این نتیجه رسیدیم که میان دو اتم کربن اتیلن، حداقل یک پیوند کووالانسی یگانه معمولی (پیوند سیگما  $\sigma$ ) 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 پرمی‌شوند. octa به معنی هشت است.



الف



ب

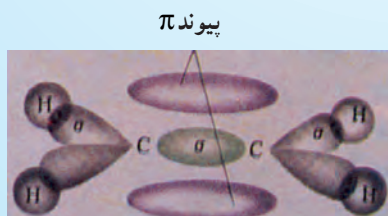
شکل ۱-۳- سه پیوند کووالانسی پیرامون هر اتم کربن روی صفحه دربرگیرنده‌ی هسته‌ها در مولکول اتیلن

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  $\pi$ ) 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

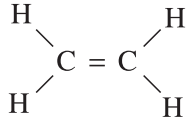
مجموعه‌ی کامل شکل مولکولی اتیلن را نشان می‌دهد که توصیف کاملی برای پیوند  $C=C$  را دربر می‌گیرد. شواهد تجربی، این شکل مولکولی را تأیید می‌کند. ما نیز در مباحث آینده و از جمله، هنگام بررسی ایزومرهای ممکن برای مشتق‌های اتیلن، به صحت آن پی خواهیم برد.



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 ( $\sigma$ ) و پی ( $\pi$ ) هستند، مقایسه کنیم:

**الف - پیوند سیگما ( $\sigma$ ):** 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 ( $\pi$ ):** 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  $\pi$  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  $\sigma$ ، و سهم کمتر آن مربوط به پیوند ضعیف  $\pi$  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<sup>۱</sup> 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  $C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$

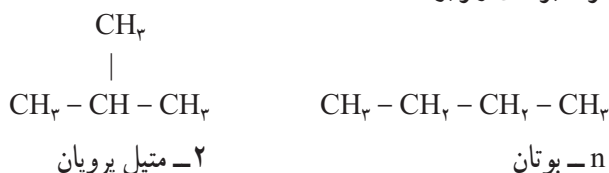




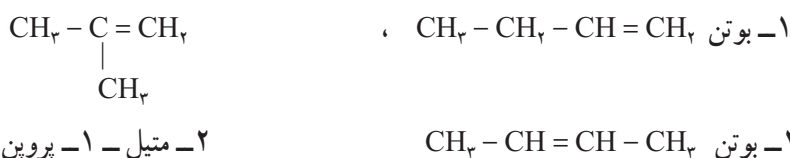
## ۶-۳- ایزومری در آلکن‌ها

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:

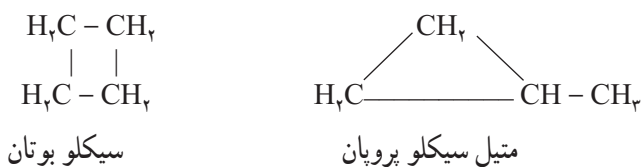


در صورتی که بوتن ( $C_4H_8$ ) با داشتن همان تعداد کربن، سه ایزومر ساختاری به شرح زیر دارد؛



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



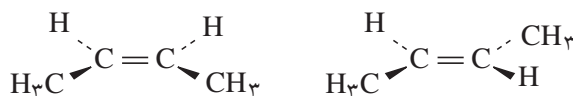
۲- بوتن ( $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ )، به تنهایی به صورت دو ماده‌ی مختلف دیده می‌شود که در برخی خواص فیزیکی و شیمیایی با یکدیگر متفاوتند. برای مثال، دمای جوش یکی  $1^\circ\text{C}$  و دیگری  $4^\circ\text{C}$  است.

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.

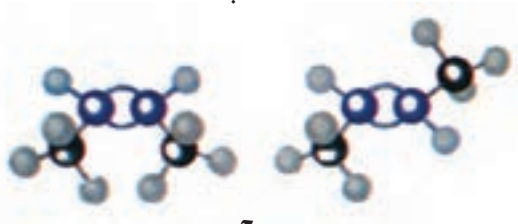
شکل ب، نمای ساختاری همان دو ایزومر ۲- بوتن را نشان می‌دهد که بیننده، آن‌را از بالای صفحه مشاهده می‌کند.



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 سه گانه مزبور است، و دو گروه جانشینی متیل در آن، در یک سوی

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<sup>۱</sup>، 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<sup>۲</sup> نیز می‌نامند.

به طور 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.

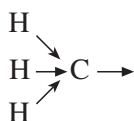
پیوند دوگانه، متفاوت باشند.

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

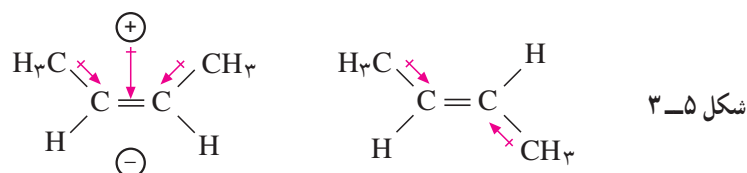
چرا دمای جوش ایزومرهای سیس و ترانس - ۲- بوتن متفاوت است؟

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.

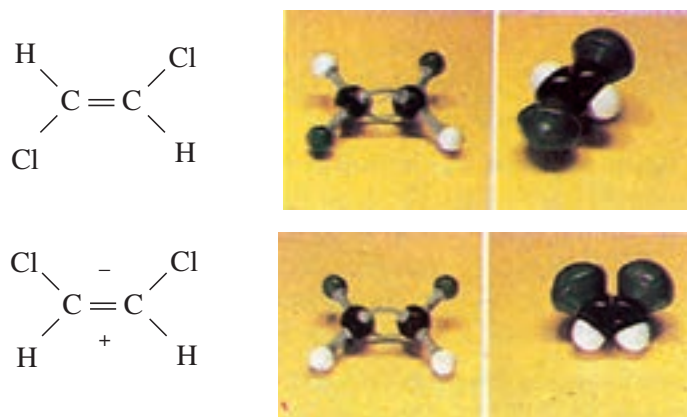
علت قطبی شدن سیس - ۲- بوتن را می توان به این ترتیب توضیح داد که چون الکترونگاتیوی کربن از هیدروژن بیشتر است (الکترونگاتیوی کربن ۲/۵ و الکترونگاتیوی هیدروژن ۲/۱ است)، الکترون های پیوندهای C-H در گروه متیل بیشتر به سمت کربن کشیده می شوند و در نتیجه، اتم کربن برای حفظ تعادل الکترونی خود، الکترون ها را از 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  $\pi$ ، 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 کلرو اتیلن

ساختاری و الگوهای گلوله - فتر 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  $6^{\circ}\text{C}$ ، و دمای جوش ترانس ۱-، ۲- دی‌کلرواتیلن، برابر  $48^{\circ}\text{C}$  است.

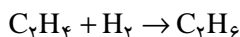
### ۸-۳- تهیه اتیلن و هیدروکربن‌های اتیلنی

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

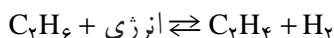
- تولید اتیلن در صنعت: بخش اعظم اتیلن، از گرما دادن به ترکیب‌های نفتی در پالایشگاه، و از زدودن تعدادی اتم هیدروژن از آلکان‌ها به دست می‌آید. اتان را تا  $75^{\circ}\text{C}$  گرما می‌دهند، یک مولکول هیدروژن از آن جدا می‌شود و گاز اتیلن پدید می‌آید.



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»<sup>۱</sup> به‌شمار می‌رود، که طی آن یک مولکول  $\text{H}_2$  از مولکول آلکان حذف می‌شود. عکس این واکنش شامل هیدروژن‌افزایی<sup>۲</sup> 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 هیدروژن زدایی از اتان گرماده، و واکنش افزایش هیدروژن به اتیلن گرماده، است. 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.

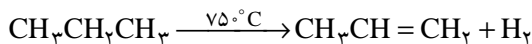
می‌یابد؟

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.

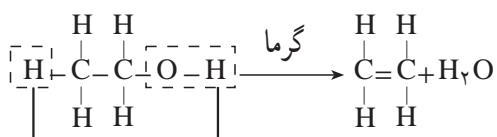
برای تهیه‌ی هیدروکربن‌های اتیلنی سنگین‌تر نیز، به‌روش کراکینگ عمل می‌کنند. برای مثال، از کراکینگ گرمایی گاز پروپان،

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

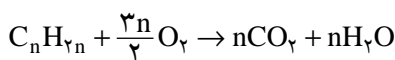
تشکیل می‌دهند، آبی کم‌رنگ است. شعله‌ی اتیلن، به علت بیشتر بودن نسبت کربن به هیدروژن، نورانی و درخشان است. ذره‌های

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:

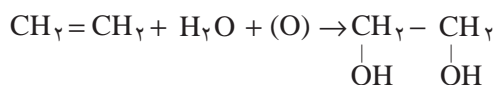


### ۹-۳-۲- اکسایش اتیلن:

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:

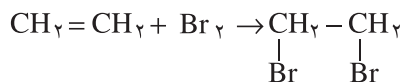


توجه شود که در نوشتن این معادله، برحسب قرارداد و به منظور آسانی، فرمول پتاسیم پرمنگنات را به وسیله‌ی اتم‌های اکسیژن

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

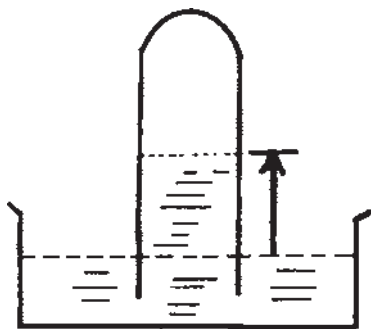


گاز اتیلن بریزیم، سپس دهانه آنرا ببندیم و تکان دهیم، آب برم بی‌رنگ می‌شود، که خود نشانه‌ای از انجام واکنش میان برم و اتیلن است. این واکنش، در تاریکی نیز انجام‌پذیر است؛ بنابراین از نوع واکنش‌های جانشینی رادیکالی نیست که در نور یا دمای بالا انجام می‌گیرد، و نمونه آنرا قبلاً در آلکان‌ها دیدیم. در این جا، پیوند سست  $\pi$  می‌شکند، هم‌چنین پیوند میان اتم‌های  $\text{Br}-\text{Br}$  در مولکول  $\text{Br}_2$  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 سیرشده‌ی 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.



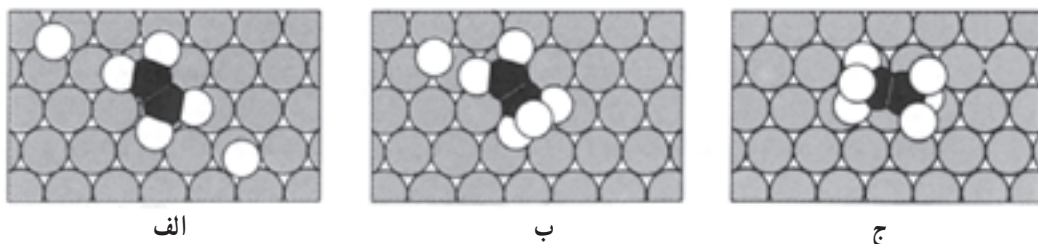
شکل ۸-۳- واکنش کلر با اتیلن روی سطح آب نمک

**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)

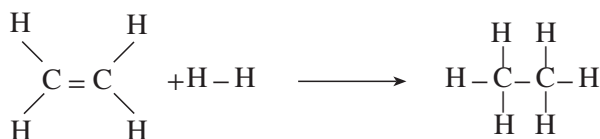
منظور از واکنش افزایشی، واکنشی است که در آن دو یا چند ماده با یکدیگر ترکیب می‌شوند و ماده‌ی واحدی به‌وجود می‌آورند.

**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  $C_2H_4$  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  $\pi$  می‌شکند و پیوندهای جدید  $C-H$  پدید می‌آیند. با انجام این واکنش افزایشی، مولکول اتان آزاد می‌شود و از سطح کاتالیزگر جدا می‌گردد.



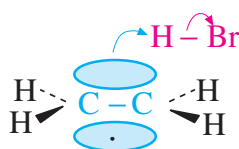
بدیهی است که نقش کاتالیزگر در این جا، تغییر مسیر واکنش و عبور دادن آن از یک قله‌ی انرژی کم ارتفاع تر است که نیازمند انرژی فعال‌سازی کمتر می‌باشد. در آینده، همواره با این گونه واکنش‌های افزایشی گاز هیدروژن که با مواد سیرنشده روی سطح کاتالیزگر انجام می‌گیرند، روبرو خواهیم شد. در همه‌ی این واکنش‌ها که «هیدروژن 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 برمید با اتیلن: هیدروکربن‌های سیرنشده از قبیل اتیلن، فقط با مولکول‌های

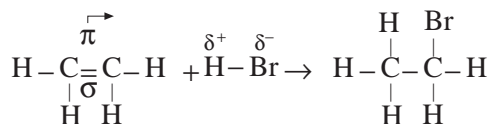
ساده‌ای هم چون  $Br_2$  و  $H_2$  واکنش افزایشی نمی‌دهند، بلکه با مولکول‌های مرگی مانند هیدروژن هالیدها از قبیل  $HCl$ ،  $HBr$ ،  $I-H$ ، یا آب، نیز واکنش می‌دهند. در این جا، ابتدا واکنش افزایشی اتیلن را با  $HBr$  که یک مولکول قطبی است، بررسی می‌کنیم. می‌دانیم که به‌علت بیشتر بودن الکترونگاتیوی برم 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  $\pi$  قرار می‌گیرد (شکل ۱-۳). به یاد دارید که ابر الکترونی این پیوند،



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

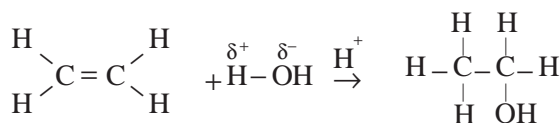
اندکی خارج از سطح مولکول اتیلن است، و دسترسی به آن آسان تر می باشد. بدین ترتیب، این پیوند خیلی راحت تر می شکند. و طی مراحل، اتیل برمید (مونو برمواتان) پدید می آورد.



با شکسته شدن یک پیوند کووالانسی  $\pi$  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.



اتیل الکل (اتانول)

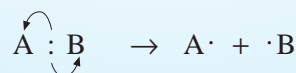


## مطالعه ای آزاد

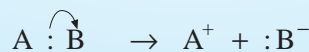
نگاهی عمیق تر به واکنش افزایشی  $\text{HBr}$  با اتیلن: پیش از این، با مکانیسم جانشینی رادیکالی آشنا شدید که از ویژگی های هیدروکربن های سیر شده است. حال به جاست با مکانیسم واکنش افزایشی نیز آشنا شوید که از ویژگی های مهم هیدروکربن های سیر نشده است. تفاوت مهم این دو واکنش، آن است که واکنش جانشینی رادیکالی، 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.



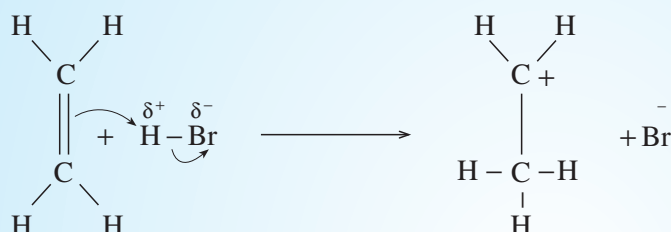
چون اتم  $\text{B}$  افزون بر الکترون خود، یک الکترون از اتم  $\text{A}$  می گیرد، به صورت یک یون منفی (آن یون)



درمی آید. و چون یک الکترون از اتم A کاسته می شود، پس این اتم به صورت یک یون مثبت (کاتیون) درمی آید. حال اگر اتم A کربن باشد، مانند سایر یون های مثبت، یون کربونیوم<sup>۱</sup> یا کربوکاتیون پدید می آید. با از دست رفتن یک جفت الکترون از اتم کربن، سه جفت الکترون برای کربوکاتیون باقی می ماند؛ به عبارت دیگر، یک اوربیتال از چهار اوربیتال سطح ظرفیت آن خالی می شود. پس از این مقدمه، با آسانی بیشتری، می توان به مکانیسم واکنش افزایشی و چگونگی شکستن و تشکیل پیوندهای جدید در آن پرداخت.

**مرحله اول:** برخورد مولکول HBr با پیوند  $\pi$  و تشکیل کربوکاتیون ناپایدار: در نخستین مرحله مولکول

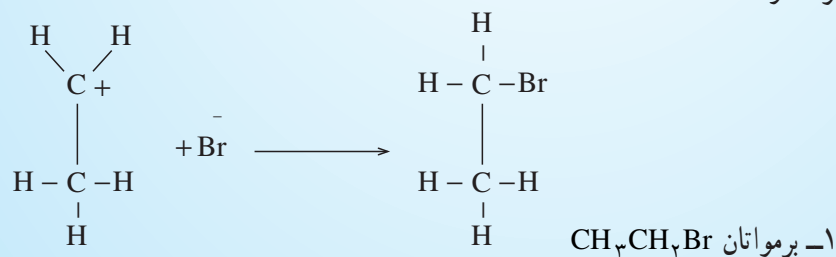
$\text{H}^{\delta+}:\text{Br}^{\delta-}$  در یک برخورد ممکن است از سر هیدروژنی خود، به جفت الکترون سست پیوند  $\pi$  نزدیک شود. چون سر هیدروژنی مثبت و الکترون دوست (الکتروفیل<sup>۲</sup>) است، از این رو، از جزء منفی برم دور می شود و با استفاده از جفت الکترون پیوند  $\pi$ ، یک پیوند جدید C:H با یک اتم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



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

نتیجه آن که، مجموعه ای حاصل به صورت یون مثبت کربوکاتیون درمی آید که بسیار ناپایدار است، و پس از تشکیل فوراً مصرف می شود. به همین دلیل، این گونه کربوکاتیون ها نوعی ترکیب واسطه محسوب می شوند و در فرمول نویسی معمولاً آن ها را در میان براکت می نویسیم.

**مرحله دوم:** از آنجا که یون برمید  $\text{Br}^-$  دارای چهار جفت الکترون است و پس از جدا شدن پروتون ( $\text{H}^+$ ) 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

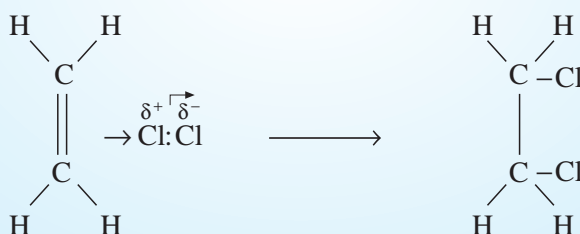
۲ ELECTROPHILE ذره الکتروفیل یا الکترون دوست، ذره ای است که پذیرای جفت الکترون است. یون های مثبت که کمبود الکترونی دارند، معمولاً

ذره الکتروفیل شمرده می شوند، که بهترین مثال آن ها پروتون ( $\text{H}^+$ ) است.

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

ذره‌ی هسته دوست را ذره‌ی نوکلئوفیل<sup>۱</sup> می‌نامند. ذره‌ی نوکلئوفیل مانند یون  $\text{Br}^-$ : 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  $\text{Cl}_2$  با اتیلن: واکنش افزایشی  $\text{Cl}_2$  (یا  $\text{Br}_2$ ) با اتیلن، مانند واکنش  $\text{HBr}$  با این آلکن است. هنگامی که مولکول  $\text{Cl}_2$  به پیوند  $\pi$  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:

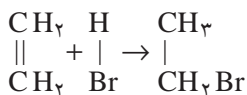


در نتیجه، اتم کلری که در نزدیکی پیوند  $\pi$  قرار گرفته است، دارای مقداری بار مثبت و اتم کلر دورتر، دارای مقداری بار منفی می‌گردد. پس از قطبی شدن مولکول کلر، مراحل واکنش افزایشی، مانند آن چه که در مورد مولکول قطبی  $\text{HBr}$  دیده شد، انجام می‌گیرد و مولکول ۱،۱-دی‌کلرواتان پدید می‌آید.

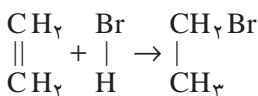
تمرین ۷-۳: معادله‌ی واکنش برم را با پروپیلن بنویسید، و محصول عمل را نام گذاری کنید.

### ۱-۳- چگونگی واکنش‌های افزایشی در هیدروکربن‌های مونواتیلنی

در واکنش افزایشی یک هیدروژن هالید مانند  $\text{HBr}$  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.



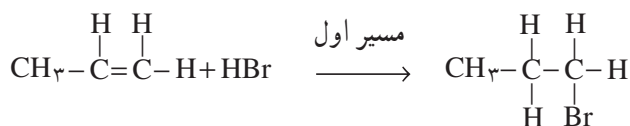
حال اگر در معادله فوق، جای هیدروژن و برم بر روی اتم‌های کربن عوض شود، چون دو اتم کربن در اتیلن از هر نظر یکسان هستند، باز هم نتیجه‌ی عمل، همان برمواتان خواهد شد.



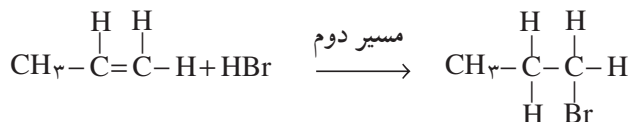
۱- NUCLEOPHILE ذره‌ی هسته دوست، از NUCLEUS به معنی هسته گرفته شده است. یک ذره‌ی هسته دوست دیگر که دارای جفت الکترون‌های آماده

برای تشکیل پیوند است، یون  $\text{OH}^-$  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 (۱۸۳۸-۱۹۰۴): 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.



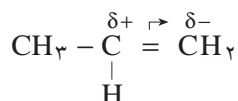
شکل ۱۱-۳- ولادیمیر مارکونیکف

## قاعده‌ی مارکونیکف:

«وقتی یک هیدراسید (مانند HBr) به یک آلکن نامتقارن<sup>۱</sup> 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

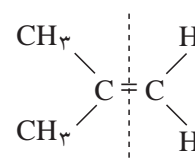
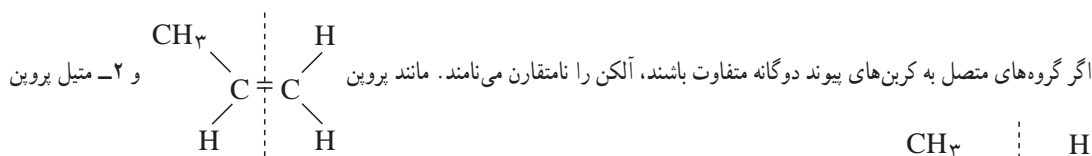
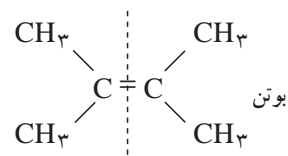
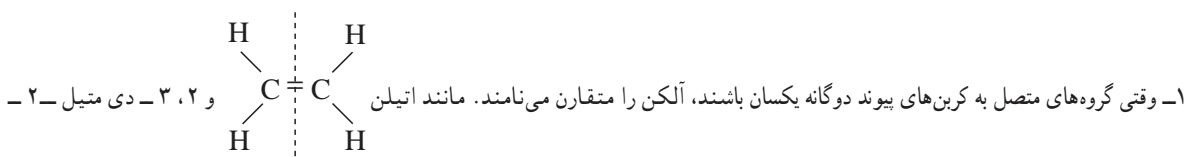
می‌دانید، گروه متیل ( $\text{CH}_3^-$ ) می‌تواند الکترون‌های پیوندی را از خود دور سازد. با استفاده از این مفهوم، می‌توان قاعده‌ی مارکونیکف را به صورت زیر توجیه کرد:



همان‌طور که نشان داده شده است، وقتی در پروین، گروه متیل الکترون‌های پیوندی را به سمت کربن میانی براند، الکترون‌های  $\pi$  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.

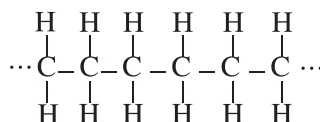
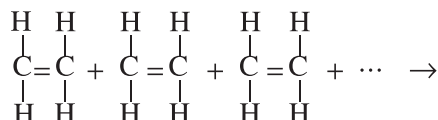
**تمرین ۹-۳:** می‌توان فرمول آب را به صورت  $\overset{\delta+}{\text{H}} - \overset{\delta-}{\text{OH}}$  نوشت و قطبی بودن مولکول آن را نشان داد. معادله‌ی واکنش آب را با پروین بنویسید (نام ترکیب حاصل که نوعی الکل است، هیدروکسی پروپان می‌باشد).



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 گفته شده، 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.



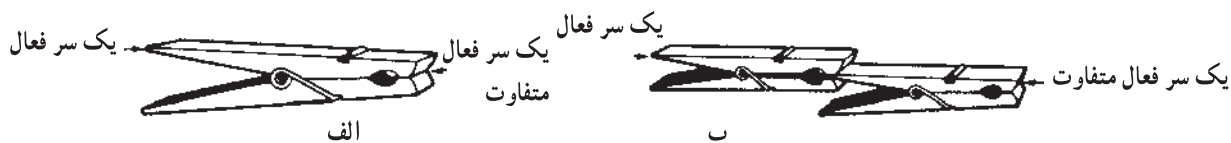
پلی اتیلن          اتیلن

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<sup>۱</sup> نامیده می‌شود. محصول را که به صورت زنجیر بلند حاصل از تشکیل پیوندهای کووالانسی میان مونومرهاست، پلیمر<sup>۲</sup> (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

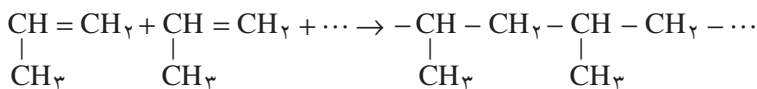
۱- MONOMER به یونانی به معنی «یک جزء».

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<sup>۱</sup> 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  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ، و به همان شیوه‌ی تشکیل پلاستیک پلی‌اتیلن به وجود می‌آید.



خواص و کاربردهای پلاستیک پلی‌اتیلن (پلی‌تن)

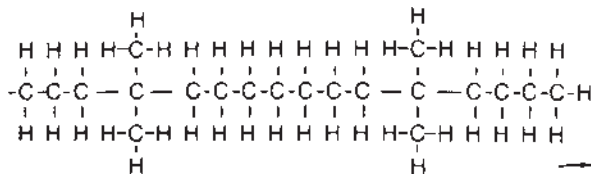
الف - پلی‌اتیلن سفت (پلی‌تن سخت<sup>۲</sup>): هرگاه شرایط واکنش، طوری کنترل شود که فقط زنجیرهای بلند بدون شاخه تشکیل شود، پلاستیک حاصل دارای چگالی بیشتر است و دمای نرم‌شوندگی آن بالاست؛ زیرا زنجیرهای ماکرومولکولی آن، مطابق شکل ۱۳-۳، به یکدیگر نزدیک می‌شوند و نیروهای جاذبه الکتروستاتیک بیشتری میان آن‌ها 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<sup>۳</sup>: هرگاه هنگام تهیه پلاستیک پلی‌اتیلن، اندکی از آلکن‌های شاخه‌دار مانند متیل پروپین

( $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH}_2$ )، قبل از پلیمر شدن به اتیلن افزوده شود، زنجیرهای اتیلن با تعدادی مونومرهای شاخه‌دار همراه خواهد بود (شکل ۱۴-۳).



شکل ۱۴-۳- نمایشی برای پلی‌اتیلن نرم

۱ - MACROMOLECULES  
۲ - SOFT POLYTHENE

۲ - HARD PLASTIC: POLYETHYLENE (POL YTHENE)

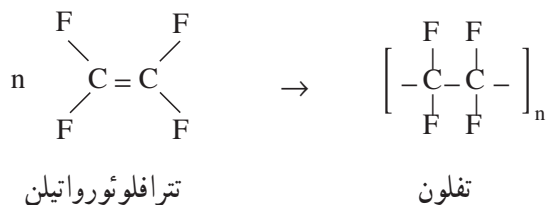
۴- درصدد به خاطر سپردن فرمول پیچیده بالای شکل نباشید.

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 پوشاندن بوته‌های سبزیجات و میوه و جلوگیری از سرمازدگی آن‌ها استفاده می‌شود. و بالاخره به‌علت 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  $11^{\circ}\text{C}$  –  $13^{\circ}\text{C}$  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 شیرین رنگ 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<sup>۱</sup>:** 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  $25^{\circ}\text{C}$  – 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<sup>۱</sup> (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<sup>۲</sup> (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 درخشنده‌ای 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 فلورو اتیلن  $CF_2 = CF_2$  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  $5 \times 10^4$  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