فصل ۴

آلکین‌ها

هیدروکربن‌های استیلنی

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

۱ــ ساختار هیدروکربن‌هایی را که پیوند سه گانه کربن ــ کربن دارند، رسم کند و نام آن‌ها را به طور صحیح بنویسد.

۲ــ واکنش‌های مهم این هیدروکربن‌ها را که بیشتر از نوع افزایشی است، توضیح دهد.

۳ ــ روش‌های صنعتی مهّم تهیّه استیلن را بیان کند.

۴ــ کاربردهای این هیدروکربن‌ها، به‌ویژه استیلن را در زندگی روزمره و به عنوان مادّه اوّلیه در صنایع پلیمر بیان کند.

۵ــ با استفاده از خواصّ شیمیایی، این هیدروکربن‌ها را از سایر هیدروکربن‌ها تشخیص دهد.

۱ــ۴ــ پیشگفتار

پیش از این، با دو نوع پیوند کربن ــ کربن آشنا شده‌اید : پیوند یگانه‌ی کربن ــ کربن (در آلکان‌ها) و پیوند دوگانه‌ی کربن ــ کربن (در آلکن‌ها). اکنون می‌خواهیم شما را با نوعی دیگر از پیوند کربن ــ کربن آشنا کنیم.

در بعضی از هیدروکربن‌ها، دو اتم کربن با پیوند سه گانه به یکدیگر متّصل شده‌اند. این هیدروکربن‌ها را **آلکین**[۱] می‌نامند.

$$-C \equiv C-$$

پیوند سه گانه کربن ــ کربن در آلکین‌ها

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

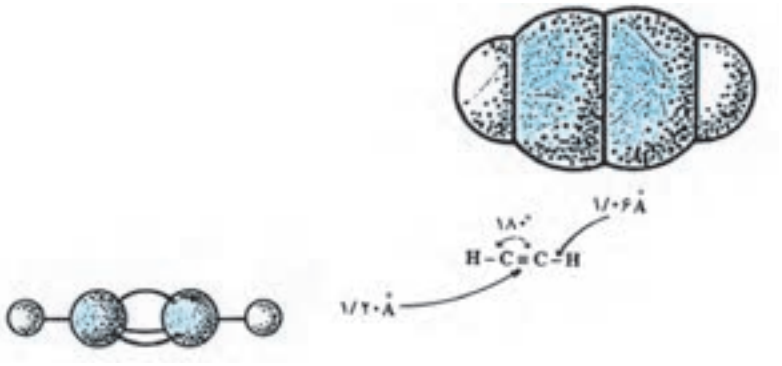
تمرین ۱ــ ۴: هیدروکربن‌های زیر را به عنوان آلکان، آلکن یا آلکین شناسایی کنید :

الف) C_5H_{10} ب) C_5H_{12} ج) C_5H_8

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

۱ــ Alkyne

فرمول ساختاری استیلن، یعنی چگونگی پیوند اتم‌های کربن و هیدروژن به یکدیگر در شکل ۱ــ۴ نشان داده شده است.



شکل ۱ــ ۴ــ نمایش فرمول ساختاری مولکول خطّی استیلن

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

۲ــ۴ــ نام‌گذاری آلکین‌ها

آلکین‌ها نیز، مانند آلکان‌ها و آلکن‌ها، یک سری هومولوگ تشکیل می‌دهند. یعنی هر ترکیب با ترکیب قبلی یا بعد از خود، در یک گروه $-CH_2-$ (گروه متیلن) تفاوت دارد.

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

$$H-C\equiv C-H$$

استیلن

$CH_3-C\equiv C-CH_3$

دی‌متیل استیلن

(یک استیلن دو استخلافی)

$CH_3CH_2-C\equiv C-H$

اتیل استیلن

(یک استیلن یک استخلافی)

$CH_3-C\equiv C-H$

متیل استیلن

(یک استیلن یک استخلافی)

تمرین ۲ــ۴: نام معمولی هیدروکربن‌های استیلنی زیر را بنویسید:

الف) $CH_3CH_2-C\equiv C-CH_2CH_3$

ب) $CH_3CH_2CH_2-C\equiv C-CH_2CH_2CH_3$

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

زیر توجّه کنید :

$CH_2 = CH_2$

اتن

$CH_3CH = CH_2$

پروپن

$H - C \equiv C - H$

اتین

$CH_3C \equiv CH$

پروپین

قواعد نام‌گذاری آلکین‌ها را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد :

۱ــ طویل‌ترین زنجیر کربنی را که شامل پیوند سه‌گانه باشد، مشخّص کنید.

۲ــ این زنجیر کربنی را از جهتی که به پیوند سه‌گانه نزدیک‌تر باشد، شماره بگذارید.

۳ــ موضع نخستین کربن پیوند سه‌گانه و موضع گروه‌های آلکیل را که به صورت شاخه بر روی زنجیر طویل قرار دارند، با شماره‌های مناسب مشخص کنید.

برای مثال، به نام‌گذاری هیدروکربن‌های استیلنی زیر و چگونگی نوشتن نام آیوپاک آن‌ها توجّه کنید.

$\overset{4}{C}H_3 - \overset{3}{C}H_2 - \overset{2}{C} \equiv \overset{1}{C} - H$

۱ــ بوتین

$CH_3 - C \equiv C - CH_3$

۲ــ بوتین

$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - C \equiv C - H$

۳ــ متیل ــ ۱ــ بوتین

تمرین ۳ــ۴: نام آیوپاک هیدروکربن زیر را بنویسید :

$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_2 - CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - C \equiv C - H$

حل: همان‌طور که می‌بینید، طویل‌ترین زنجیر کربنی در این هیدروکربن، پنج اتم کربن دارد. این زنجیر را از سمت راست شماره می‌گذاریم، چون به نخستین کربن پیوند سه‌گانه نزدیک‌تر است. گروه متیل، به عنوان شاخه بر روی کربن شماره‌ی ۳ قرار دارد. بنابراین، نام کامل این هیدروکربن، به روش آیوپاک، ۳ــ متیل ــ ۱ــ پنتین خواهد بود :

$CH_3 - \underset{\displaystyle \overset{4}{C}H_2 - \overset{5}{C}H_3}{\overset{\displaystyle 3}{\overset{\displaystyle |}{C}H}} - \overset{2}{C} \equiv \overset{1}{C} - H$

۳ــ متیل ــ ۱ــ پنتین

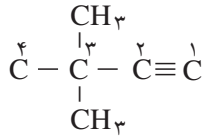
تمرین ۴ــ۴: چرا در نام‌گذاری آلکینی که سه اتم کربن دارد، به شماره گذاری نیازی نیست؟

تمرین ۵ــ۴: فرمول ساختاری آلکینی را که نام آیوپاک آن ۳،۳ــ دی متیل ــ ۱ــ بوتین است، بنویسید.

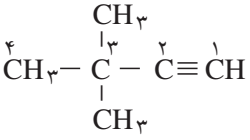
حل: ۱ــ بوتین، یعنی آلکینی که دارای چهار اتم کربن است و پیوند سه گانه در آن بین کربن‌های ۱ و ۲ قرار دارد. اگر موقتاً از قرار دادن هیدروژن‌ها صرف نظر کنیم، خواهیم داشت :

$\overset{4}{C} - \overset{3}{C} - \overset{2}{C} \equiv \overset{1}{C}$

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



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



۳، ۳ــ دی‌متیل ــ ۱ــ بوتین

۳ــ۴ــ ایزومری در آلکین‌ها

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

۱ــ تغییر موضع پیوند سه‌گانه (ایزومری موضعی)

۲ــ تغییر زنجیربندی اتم‌های کربن (ایزومری زنجیری)

برای مثال، به نمونه‌های زیر توجّه کنید :

ایزومری موضعی:

$CH_3-CH_2-C\equiv C-H$ و $CH_3-C\equiv C-CH_3$

۱ــ بوتین ۲ــ بوتین

ایزومری زنجیری:

$CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv C-H$ و $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv C-H$

۱ــ پنتین ۳ــ متیل ــ۱ــ بوتین

تمرین ۶ــ۴: با توجّه به یک ظرفیتی بودن هیدروژن و چهار ظرفیّتی بودن کربن، برای هیدروکربنی به فرمول C_5H_8، چند ایزومر ساختاری می‌توان رسم کرد که دارای پیوند سه گانه کربن ــ کربن باشند؟ نام هر یک را به روش آیوپاک بنویسید.

حل: نخست، پنج اتم کربن را پشت سرهم می‌نویسیم و پیوند سه‌گانه را بین کربن‌های اوّل و دوم قرار می‌دهیم.

$C-C-C-C\equiv C$

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

$CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv C-H$

۱ــ پنتین

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

$$CH_3 - CH_2 - C \equiv C - CH_3$$

۲ــ پنتین

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

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}- C \equiv C - H$$

۳ــ متیل ــ ۱ــ بوتین

تمرین ۷ــ۴: آیا در پرسش بالا می‌توانیم پنج اتم کربن را پشت سر هم در یک ردیف بنویسیم و پیوند سه‌گانه را بین کربن‌های سوم و چهارم قرار بدهیم؟ نام آیوپاک این ترکیب چه خواهد بود؟

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

تمرین ۸ــ۴: چرا در بعضی آلکن‌ها ایزومری هندسی مشاهده می‌شود، ولی در آلکین‌ها مشاهده نمی‌شود؟ توضیح دهید.

تمرین ۹ــ۴: ایزومرهای استیلنی هیدروکربنی به فرمول C_6H_{10} را رسم کنید و نام هر یک را به روش آیوپاک بنویسید.

تمرین ۱۰ــ ۴: آیا در تمرین بالا، ایزومری داشته‌اید که نام آیوپاک آن ۳ــ اتیل ــ ۱ــ بوتین باشد؟ ساختار این ایزومر را رسم کنید. چه اشکالی در نام‌گذاری آن وجود دارد؟ توضیح دهید.

۴ــ ۴ــ استیلن

همان‌طور که پیش از این اشاره کردیم، استیلن، ساده‌ترین عضو خانواده‌ی آلکین‌هاست. از نظر صنعتی اهمیّت فراوان دارد. ساده‌ترین راه برای تهیّه استیلن، افزودن آب به **کلسیم کربید** است. در آزمایشگاه، استیلن را به این روش تهیّه می‌کنند.

برای تهیّه کلسیم کربید، زغال کُک را که یکی از فرآورده‌های به دست آمده از تقطیر زغال‌سنگ است، مخلوط با آهک، در کوره الکتریکی، تا حدود $2000^\circ C$ گرم می‌کنند. واکنش زیر روی می‌دهد :

$$CaO + 3C \rightarrow C_2Ca + CO$$

کربن مونوکسید کلسیم کربید کک آهک

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

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

کلسیم کربید استیلن

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

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

$$۶CH_۴ + O_۲ \xrightarrow{۱۵۰۰^\circ C} ۲HC \equiv CH + ۲CO + ۱۰H_۲$$

فرآیند صنعتی دیگر برای تهیّه استیلن، کراکینگ گرمایی اتیلن در دماهای بالاتر از $۱۲۰۰^\circ C$ است. در این فرآیند، استیلن و هیدروژن تشکیل می‌شود.

$$CH_۲ = CH_۲ \xrightarrow{۱۲۰۰^\circ C} HC \equiv CH + H_۲$$

اتیلن　　استیلن　　هیدروژن

انتخاب یکی از این فرآیندها، برای تهیّه استیلن، به نوسان بهای انرژی (فرآیند کلسیم کربید به الکتریسیته بیشتری نیاز دارد)، در دسترس بودن موادّ اوّلیه (اتیلن و زغال) و میزان سرمایه‌گذاری برای ایجاد تأسیسات مناسب، بستگی دارد. استیلن، به طور نسبی، گران‌تر از اتیلن تهیّه می‌شود. ازاین‌رو، بیشتر موادّی را که در گذشته از استیلن تهیّه می‌کردند، امروزه از اتیلن تهیّه می‌کنند. اتیلن از کراکینگ[۱] مواد نفتی به دست می‌آید.

برای تهیّه بعضی از ترکیب‌هایی که در ساخت پلیمر کاربرد دارند، هنوز از استیلن استفاده می‌شود.

۵ــ۴ــ خواصّ فیزیکی استیلن

استیلن خالص، گازی است بی‌رنگ و دارای بویی شبیه به بوی اتر. در دمای صفر درجه و فشار ۲۶ اتمسفر به مایع تبدیل می‌شود. استیلن را نمی‌توان بدون رعایت مسایل ایمنی، به مایع تبدیل کرد. استیلن مایع، به طور انفجاری به عنصرهای سازنده‌ی آن (کربن و هیدروژن) تجزیه می‌شود.

$$H - C \equiv C - H(\text{مایع}) \rightarrow ۲C\ (\text{جامد}) + H_۲\ (\text{گاز})$$

استیلن　　کربن　　هیدروژن

$$\Delta H = -۵۴k.cal$$

استیلن کمی در آب و الکل حل می‌شود، ولی در استون بسیار انحلال‌پذیر است. در دمای $۱۵^\circ C$ و در فشار معمولی، ۲۵ برابر و در ۱۲ اتمسفر تا ۴۰۰ برابر حجم خود در استون حل می‌شود. برای حمل و نقل استیلن از مخزن‌های فولادی استفاده می‌کنند. در این مخزن‌ها، ورقه‌هایی از پنبه‌ی نسوز که به استون مرطوب آغشته شده‌اند، قرار می‌دهند. استیلن را با فشار نسبتاً کم، حدود ۱۲ آتمسفر، در این مخزن‌ها ذخیره می‌کنند. وقتی شیر مخزن را باز کنند، گاز استیلن، همراه با کمی استون، بیرون می‌آید. با استفاده از این تکنیک، از حوادث ناشی از انفجار استیلن که زمانی بسیار متداول بود، جلوگیری می‌شود.

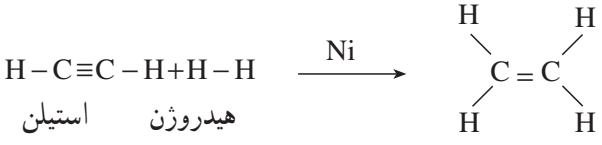
۶ــ۴ــ خواصّ شیمیایی استیلن و سایر آلکین‌ها

پیوند سه‌گانه‌ی کربن‌ــکربن در استیلن و سایر آلکین‌ها از یک پیوند نسبتاً محکم سیگما (σ) و دو پیوند ضعیف‌تر پی (π) تشکیل شده است. بنابراین، آلکین‌ها سیر نشده هستند و می‌توانند، مانند اتیلن، در **واکنش‌های افزایشی** شرکت کنند. در این واکنش‌ها، پیوندهای ضعیف π می‌شکنند و به جای آن پیوندهای نسبتاً محکم σ تشکیل می‌شوند.

۱ــ ۶ــ۴ــ افزایش هیدروژن: دو گاز هیدروژن و استیلن را می‌توان در دمای معمولی با یکدیگر مخلوط کرد، بدون آن که

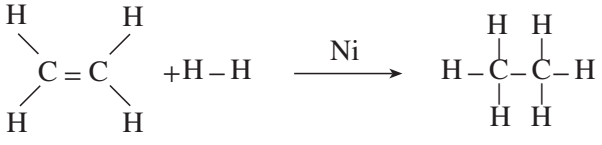
۱ــ برش‌های سنگین نفتی (مانند مازوت یا نفت کوره) را که از مولکول‌های بزرگ تشکیل شده و مصرف چندانی ندارند، در مجاورت کاتالیزگر یا بدون کاتالیزگر، به‌شدت گرم می‌کنند تا مولکول‌های بزرگ شکسته شوند و به مولکول‌های کوچک‌تر که مصرف فراوان دارند، تبدیل شوند. این عمل را کراکینگ Cracking می‌نامند.

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



استیلن هیدروژن اتیلن

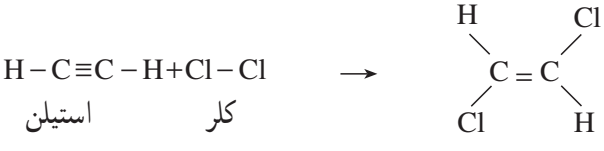
در مرحله‌ی بعد، با افزایش مولکول دوم هیدروژن به اتیلن، فرآورده‌ی نهایی واکنش، یعنی اتان، تشکیل می‌شود.



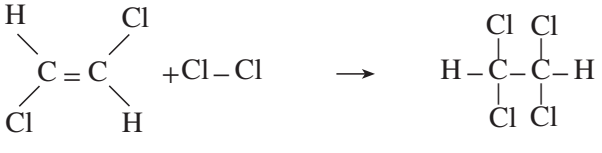
اتیلن هیدروژن اتان

اگر در این واکنش، به جای کاتالیزگر نیکل از کاتالیزگر ویژه‌ای موسوم به **کاتالیزگر لیندلار**[1] استفاده کنیم، فقط مرحله‌ی نخست هیدروژن‌دار شدن، یعنی تبدیل استیلن به اتیلن انجام می‌شود. کاتالیزگر لیندلار، پالادیم مسموم شده به وسیله‌ی ترکیب‌های گوگرددار است که فعّالیت آن کاهش یافته است. از واکنش هیدروژن‌دار کردن در مجاورت کاتالیزگر لیندلار، اغلب برای تهیّه آلکن‌ها از آلکین‌ها استفاده می شود.

۲ــ۶ــ۴ــ افزایش هالوژن‌ها: واکنش کلر با استیلن بسیار شدید است. ولی، مانند افزایش هیدروژن به استیلن، در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله‌ی نخست، ۱، ۲ــ دی‌کلرو اتن و در پایان ۱،۱، ۲، ۲ ــ تتراکلرواتان به دست می‌آید.



استیلن کلر ۱،۲ــ دی‌کلرواتن

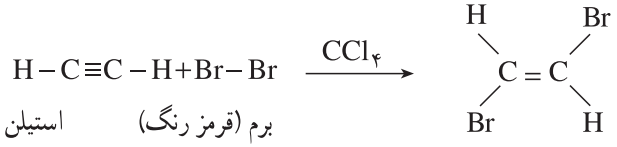


کلر ۱،۲ــ دی کلرواتن ۱،۱، ۲،۲ــ تتراکلرواتان

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

۱ــ Lindlar

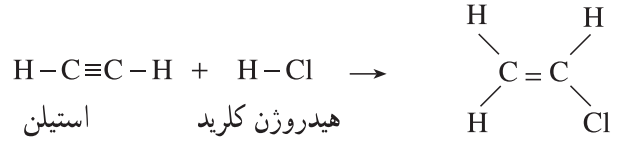
ترکیب، استفاده می‌شود. برای این منظور، کمی محلول برم در کربن تتراکلرید (CCl_4) را که قرمز رنگ است، به ترکیب مورد نظر می‌افزایند، با تکان دادن، رنگ قرمز برم به سرعت ناپدید می‌شود. زیرا فرآورده‌ای که در این واکنش به وجود می‌آید، بی‌رنگ است.



۱،۲ــ دی برمواتن (بی‌رنگ)

تمرین ۱۱ــ۴ : در یک آزمایشگاه متروک، دو شیشه دارو، بدون برچسب، پیدا شده، ولی در نزدیکی‌های این شیشه‌ها، دو برچسب بر زمین افتاده است. بر روی یکی از برچسب‌ها ۱ــ هگزین و بر روی برچسب دیگر n ــ هگزان نوشته شده است. این شیشه‌ها دارای مایعاتی شفّاف و بی‌رنگ‌اند. چگونه می‌توانید معلوم کنید که هر برچسب متعلّق به کدام شیشه است؟ چه کار باید بکنید و چه می‌بینید؟ توضیح دهید.

۳ــ۶ــ۴ــ افزایش هیدروژن هالیدها : واکنش هیدروژن هالیدها، مثلاً هیدروژن کلرید، HCl ، با استیلن، مانند واکنش آن‌ها با اتیلن است. این واکنش خود به‌خود انجام می‌شود و نیازی به کاتالیزگر ندارد. ولی چون استیلن، دارای دو پیوند π است، می‌تواند با یک مولکول هیدروژن هالید یا با دو مولکول از آن واکنش بدهد. بر اثر افزایش یک مول هیدروژن کلرید به استیلن، ترکیبی موسوم به **وینیل کلرید** (یا کلرواتن) تشکیل می‌شود.



وینیل کلرید (کلرواتن)

وینیل کلرید یکی از موادّ اوّلیه‌ی بسیار مهّم صنعتی است. زیرا از پلیمر کردن آن، **پلی‌وینیل کلرید** که به طور خلاصه **پی.وی.سی**[1] (P.V.C) نامیده می شود، به دست می‌آید. پی.وی.سی یکی از پلاستیک‌های ارزنده است و کاربردهای فراوان دارد. امروزه در صنعت، وینیل کلرید را بیشتر از اثر گاز کلر براتیلن، در دمای بالا، تهیّه می‌کنند. همان طور که پیش از این اشاره کردیم، اتیلن، به عنوان محصول فرعی، از کراکینگ موادّ نفتی، آسان به دست می‌آید.

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CH_2Cl$$

اتیلن ۱،۲ــ دی کلرواتان

$$CH_2Cl = CH_2Cl \xrightarrow{600^\circ C} CH_2 = CHCl + HCl$$

۱،۲ ــ دی‌کلرواتان وینیل کلرید

$$nCH_2 = CHCl \xrightarrow{\text{پراکسید}} [CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H]_n -$$

وینیل کلرید پلی وینیل کلرید (P.V.C)

۱ــ Poly Vinyl Chloride

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

$$CH_2 = CHCl + H - Cl \rightarrow CH_3 - CHCl_2$$

۱،۱ــدی کلرواتان　　هیدروژن کلرید　　وینیل کلرید

افزایش هیدروژن کلرید به وینیل کلرید بر طبق قاعده‌ی مارکونیکف

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

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

الف) ۲،۱ــ دی‌کلرواتن　　ب) ۲،۱،۱ــ تری کلرواتان

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

$$H - C \equiv C - H + Cl - Cl \rightarrow ClHC = CHCl$$

استیلن　　کلر　　۲،۱ ــ دی کلرواتن

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

$$ClHC = CHCl + H - Cl \rightarrow ClH_2C - CHCl_2$$

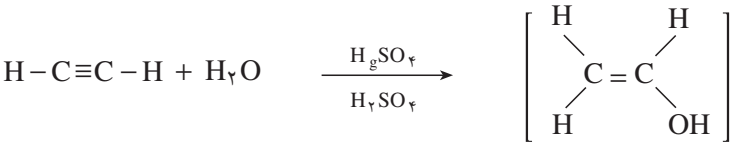
۲،۱،۱ــ تری کلرواتان　　۲،۱ــ دی کلرواتان

تمرین ۱۳ــ ۴: معادله‌ی شیمیایی مراحل افزایش دو مولکول هیدروژن برمید را به پروپین بنویسید. در هر مرحله چه ترکیبی تشکیل می‌شود؟ نام هر یک را به روش آیوپاک بنویسید.

۴ــ۶ــ۴ــ افزایش آب به استیلن و سایر آلکین‌ها: در مقایسه با افزایش آب به پیوند دوگانه‌ی کربن ــ کربن در آلکن‌ها، انتظار داریم که افزایش آب به پیوند سه‌گانه‌ی کربن ــ کربن نیز، یک الکل به وجود آورد. ولی، الکلی که بر اثر افزایش آب به یک آلکین تشکیل می‌شود، الکلی است که در آن گروه هیدروکسیل $(-OH)$ به کربن پیوند دوگانه متصل است. این نوع الکل را **انول**[1] می‌نامند (**اِن** برای پیوند دوگانه و **وُل** برای الکل). یکی از ویژگی‌های مهمّ انول‌ها، ناپایداری آن‌هاست. یعنی با سرعت به الدهید یا کتون[2] مربوط تبدیل می‌شوند.

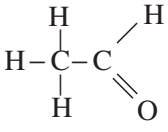
۱ــ Enol

۲ــ در شیمی آلی (۲)، با ویژگی‌های الدهیدها و کتون‌ها بیشتر آشنا خواهید شد.

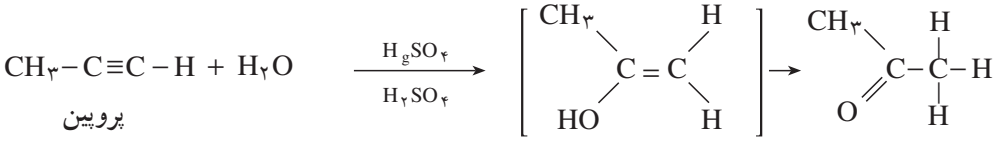


استیلن

یک انول (وینیل الکل)



یک الدهید (استالدهید)



پروپین

یک انول

یک کتون (استون)

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

تمرین ۱۴ــ۴: فرمول ساختاری کتونی را که بر اثر افزایش آب به ۲ــ بوتین تشکیل می‌شود، بنویسید. ساختار انول واسطه چگونه است؟ آیا این واکنش بر طبق قاعده‌ی مارکونیکف اجرا شده است؟ توضیح دهید.

در گذشته، استالدهید را در مقیاس گسترده، از افزایش آب به استیلن تهیّه می‌کردند. در روش‌های پیشرفته‌ی امروزی، استالدهید را از اکسایش اتیلن که اقتصادی‌تر است، تهیّه می‌کنند.

استیک اسید $(CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH)$ نیز در مجاورت جیوه (II) سولفات و سولفوریک اسید، به استیلن افزوده می‌شود. در این واکنش، ترکیبی موسوم به وینیل استات به دست می‌آید که در صنایع پلیمر ارزش فراوان دارد.

$$H-C\equiv C-H + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} CH_2=CH-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

استیلن　　استیک اسید　　وینیل استات

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

۵ــ۶ــ۴ــ سوختن استیلن: استیلن نیز، مانند هر هیدروکربن دیگر، در برابر هوا یا اکسیژن خالص می سوزد و کربن‌دی‌اکسید

و آب تولید می‌کند.

$$2H-C\equiv C-H+5O_2 \rightarrow 4CO_2+2H_2O$$

اگر مقدار اکسیژن کافی نباشد، استیلن، به علّت بالا بودن نسبت درصد کربن به هیدروژن در آن، با شعله دودزایی می‌سوزد. ولی اگر فشار و نسبت گاز استیلن و اکسیژن به‌دقّت تنظیم شود، شعله‌ای پر نور و درخشنده خواهد داشت. ازاین‌رو، در گذشته، یعنی پیش از اختراع لامپ برق، برای ایجاد روشنایی، از چراغ‌های استیلنی استفاده می‌شد.

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

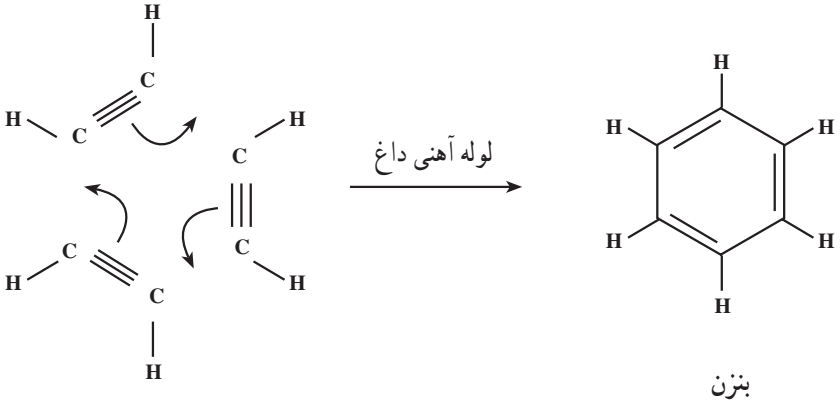
از سوختن استیلن، در مقایسه با سوختن اتان و اتیلن، گرمای کمتری تولید می‌شود.

تمرین ۱۵ــ ۴: گرمای حاصل از سوختن یک مول استیلن ($\Delta H=-۳۱۷k\,cal$)، در اکسیژن خالص، کمتر از گرمای سوختن یک مول اتیلن ($\Delta H=-۳۳۷k\,cal$) و اتان ($\Delta H=-۳۷۳k\,cal$) است. معادله‌های سوختن این سه هیدروکربن را با اکسیژن بنویسید و بگویید چرا گرمای سوختن استیلن کمتر از گرمای سوختن دو هیدروکربن دیگر است؟

با وجود این، برای جوشکاری و بریدن قطعات فلزّی، بیشتر از **مشعل‌های اوکسی استیلن** استفاده می‌شود. زیرا دمای شعله‌ی سوختن استیلن، در مقایسه با اتیلن و اتان، بالاتر است. علت را می‌توان در کمتر بودن تعداد مول‌های گازی، حاصل از سوختن یک مول استیلن، جستجو کرد. این گازها برای رسیدن به دمای شعله، گرمای کمتری جذب می‌کنند و در نتیجه، دما بالاتر می‌رود.

تمرین ۱۶ــ۴: دمای شعله‌ی سوختن یک حجم استیلن با بیست حجم هوا بالاتر است یا با پنج حجم اکسیژن خالص؟ معادله‌های واکنش را در هر دو حالت بنویسید و درباره‌ی پاسخ خود توضیح دهید (راهنمایی : یک پنجم حجم هوا، اکسیژن و چهار پنجم آن، نیتروژن است).

۶ــ۶ــ۴ــ پلیمر شدن استیلن: اگر گاز استیلن را از درون یک لوله‌ی آهنی داغ عبور دهند، مقداری از آن به بنزن تبدیل می‌شود.



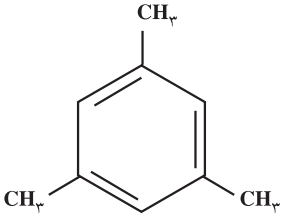
سه مولکول استیلن

بنزن

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

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

تمرین۱۷ــ ۴: هنگامی که متیل‌استیلن (پروپین) را از درون لوله‌ی آهنی داغ عبور می‌دهند، به ۵،۳،۱ــ تری‌متیل بنزن تبدیل می‌شود. فرمول واکنش را در مقایسه با تریمر شدن استیلن بنویسید.



۵،۳،۱ــ تری متیل بنزن

دو مولکول استیلن می‌توانند، در مجاورت مس (I)کلرید، در محلول آبی آمونیوم کلرید، با یکدیگر واکنش دهند و به **دیمر** (تشکیل شده از دو مولکول استیلن) تبدیل شوند.

$$H-C\equiv C-H + H-C\equiv C-H \xrightarrow[H_2O]{CuCl,NH_4Cl} H-C\equiv C-CH=CH_2$$

دو مولکول استیلن — وینیل استیلن

در واکنش‌های افزایشی، پیوند سه‌گانه‌ی کربن ــ کربن، فعّالتر از پیوند دوگانه‌ی کربن ــ کربن است. ازاین‌رو، بر اثر افزایش یک مول کلرید هیدروژن به وینیل استیلن، بر طبق قاعده‌ی مارکونیکف، ۲ــ کلرو ــ ۳،۱ــ بوتادی‌ان به دست می‌آید. نام تجارتی این ترکیب «**کلروپرن**» است.

$$H-C\equiv C-CH=CH_2 + H-Cl \rightarrow H_2C=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2$$

وینیل استیلن — هیدروژن کلرید — ۲ــ کلرو ــ ۱، ۳ــ بوتادی ان (کلروپرن)

از پلیمر کردن کلروپرن، یک کائوچوی مصنوعی، موسوم به « **نئوپرن** »، به دست می‌آید. نئوپرن، برخلاف کائوچوی طبیعی، در برابر روغن‌ها و چربی‌ها مقاوم است و در صنایع اتومبیل سازی کاربردهای فراوان دارد. به عنوان عایق سیم‌های برق و بسیاری از قطعاتی که در تماس با چرب کننده‌ها قرار می‌گیرند، مصرف می‌شود.

۷ــ۴ــ خاصّیت اسیدی استیلن و ۱ــ آلکین‌ها

همان طور که پیش از این دیدیم، خواصّ شیمیایی آلکین‌ها، به‌استثنای چند خاصّیت، خیلی به خواصّ شیمیایی آلکن‌ها شباهت دارد. با وجود این، یک خاصّیت ویژه وجود دارد که بعضی از آلکین‌ها را از آلکن‌ها متمایز می‌سازد :

هیدروژن متّصل به کربن استیلنی (یعنی، اتم کربنی که با پیوند سه‌گانه به کربن دیگر متّصل است) دارای خاصّیت اسیدی است. این هیدروژن را می‌توان به وسیله‌ی بعضی فلزها جانشین کرد و نمک به دست آورد. برای مثال، فلز سدیم در آمونیاک مایع با استیلن واکنش می‌دهد. در این واکنش، سدیم هیدروژن استیلید و گاز هیدروژن تشکیل می‌شود.

$$2H-C\equiv C-H + 2Na \xrightarrow{\text{آمونیاک مایع}} 2H-C\equiv C^-:Na^+ + H_2\uparrow$$

استیلن — فلز سدیم — سدیم هیدروژن استیلید — هیدروژن

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

$$2H-C\equiv C^{-}:Na^{+}+2Na \xrightarrow{\text{آمونیاک مایع}} 2Na^{+}:C^{-}\equiv C^{-}:Na^{+}+H_2\uparrow$$

هیدروژن استیلید سدیم فلز سدیم هیدروژن استیلید

اگر استیلن را از درون محلول آمونیاکی مس (I) کلرید که فرمول آن به صورت : $Cu(NH_3)_2Cl^{-}$ نوشته می‌شود، عبور دهند، رسوب قرمز رنگ مس (I) استیلید تشکیل می‌شود :

$$H-C\equiv C-H+2Cu(NH_3)_2^{+}Cl^{-}\rightarrow Cu-C\equiv C-Cu\downarrow+2NH_4^{+}Cl^{-}+2NH_3$$

استیلن محلول آمونیاکی مس (I) کلرید مس (I) استیلید

(رسوب قرمز رنگ)

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

$$H-C\equiv C-H+2Ag(NH_3)_2^{+}NO_3^{-}\rightarrow Ag-C\equiv C-Ag+2NH_4NO_3+2NH_3$$

استیلن محلول آمونیاکی نقره نیترات نقره استیلید

(رسوب سفید رنگ)

استیلیدهای مس (I) و نقره، وقتی خشک باشند، در برابر ضربه حسّاسند و با شدّت منفجر می‌شوند.

۱ــ آلکین‌ها (یعنی آلکین‌هایی که در آن‌ها پیوند سه‌گانه در ابتدای زنجیر هیدروکربنی قرار دارد) نیز، مانند استیلن، با فلزهای فعّال مانند سدیم و پتاسیم، و با محلول آمونیاکی مس (I) کلرید و محلول آمونیاکی نقره نیترات، استیلید (آلکیلید) تشکیل می‌دهند.

$$2CH_3-C\equiv C-H+2Na\rightarrow 2CH_3-C\equiv C^{-}:Na^{+}+H_2\uparrow$$

پروپین فلزسدیم سدیم پروپیلید هیدروژن

تمرین ۱۸ــ ۴: معادله‌ی شیمیایی واکنش ۱ــ بوتین را با محلول نقره نیترات آمونیاکی بنویسید.

در پایان یادآور می‌شویم که استیلیدهای فلزّات قلیایی، بر اثر آب تجزیه می‌شوند. در این واکنش، هیدروکربن استیلنی اوّلیه، دوباره آزاد می‌شود.

$$CH_3-C\equiv C^{-}:Na^{+}+H_2O\rightarrow CH_3-C\equiv C-H+NaOH$$

سدیم پروپیلید پروپین

آلکین‌هایی که در آن‌ها پیوند سه‌گانه در ابتدای زنجیر قرار نگرفته است (آلکین‌های میانی)، هیدروژن متّصل به کربن استیلنی ندارند ؛ در نتیجه، از خود خاصّیت اسیدی نشان نمی‌دهند و نمی‌توانند در این نوع واکنش‌ها شرکت کنند. از این خاصّیت، می‌توان برای شناسایی و جداسازی ۱ــ آلکین‌ها از سایر هیدروکربن‌ها استفاده کرد.

تمرین ۱۹ــ۴: چگونه می‌توانید ۱ــ بوتین را از ۲ــ بوتین تشخیص دهید؟ واکنش‌های لازم را بنویسید.

۸ــ۴ــ شناسایی آلکین‌ها

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

تمرین ۲۰ــ۴: در هیدروژن‌دار کردن اتیلن و استیلن، در مجاورت کاتالیزگر نیکل، کدام یک هیدروژن بیشتری جذب می‌کنند؟

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

پرسش و تمرین

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

الف) $CH_3CH_2CH_2C\equiv CH$

ب) $CH_3CH_2C\equiv CCH_3$

ج) $CH_3C\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}CH(CH_3)_2$

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

الف) ۱ــ اکتین

ب) ۲ــ اکتین

ج) ۲،۵ــ دی‌متیل‌ــ ۳ــ هگزین

د) ۴ــ اتیل‌ــ ۱ــ هگزین

هـ) ۳ــ اتیل‌ــ ۴ــ متیل‌ــ ۱ــ پنتین

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

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

الف) هیدروژن (دو مول)، پلاتین

ب) هیدروژن کلرید (یک مول)

ج) هیدروژن کلرید (دو مول)

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

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

الف) هیدروژن (دو مول)، پلاتین

ب) هیدروژن کلرید (دو مول)

۶ــ ترکیب A، دو مول برم جذب می‌کند و به $C_5H_8Br_4$ تبدیل می‌شود. با محلول آمونیاکی $AgNO_3$ رسوب سفید تشکیل می‌دهد. در مجاورت جیوه (II) سولفات و سولفوریک اسید، آب جذب می‌کند و یک کتون به وجود می‌آورد.

فرمول ساختاری و نام آیوپاک ترکیب A را بنویسید.

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

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

الف) ۲ــ بوتین و بوتان

ب) ۱ــ بوتین و ۲ــ بوتین

ج) ۱ــ بوتین و ۱ــ بوتن

د) ۲ــ بوتن و بوتان

هـ) ۲ــ بوتین و ۲ــ بوتن

و) ۱ــ هگزین و ۲ــ هگزین

ز) ۱ــ هگزن و ۱ــ هگزین

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

۱۰ــ هنگامی که یک لیتر استیلن را در شرایط استاندارد، در مجاورت جیوه (II) سولفات و سولفوریک اسید، با آب ترکیب می‌کنند، ۱/۳۲ گرم استالدهید، CH_3CHO، به دست می‌آید. بازده واکنش چه قدر بوده است؟

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

۱۲ــ ۱۰/۲۵ گرم از آلکین A در مجاورت کاتالیزگر، در شرایط متعارفی ۵/۶ لیتر هیدروژن جذب می‌کند. فرمول مولکولی A را به دست آورید.