فصل اول

تشکیل روابط کیمیاوی در مرکبات عضوی





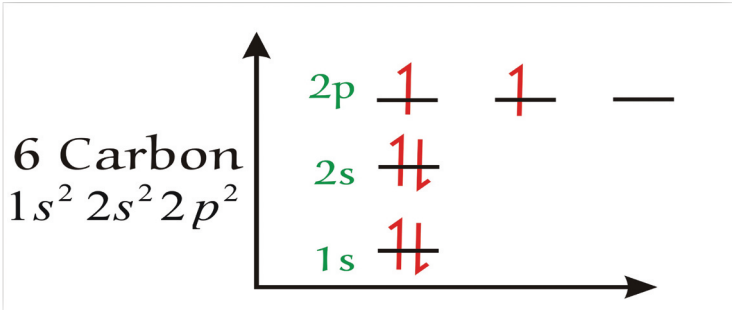
تعداد مرکبات کاربن به اندازهٔ زیاد است که بخش مهم علم کیمیا را به این عنصر اختصاص داده اند و علمی که مرکبات کاربن، هایدروجن ومشتقات آنهارا می‌توانیم تحت آن مطالعه نمائیم، به نام « کیمیای عضوی» یاد می‌شود.

سالانه مقدار قابل ملاحظه‌یی از تجارت دنیا را مرکبات عضوی و محصولات ساخته شده از آن تشکیل می‌دهد که نقش اساسی در رشد اقتصادی کشورهای جهان دارد، به این اساس شناخت بهتر خواص، نامگذاری و مورد استعمال مرکبات عضوی از اهمیت زیاد برخوردار است. برای شناخت مرکبات عضوی روابط بین مرکبات عضوی آن را مورد مطالعه قرار دهیم. بنابراین باید دانسته شود که رابطه چیست؟ رابطه چه طور برقرار می‌گردد؟ عوامل برقراری روابط چیست؟ انواع روابط کدام‌ها اند؟ با مطالعهٔ این فصل راجع به روابط کیمیاوی معلومات حاصل خواهید کرد.

۱–۱: ساختمان الکترونی وسویه‌های انرژیکی کاربن

کاربن دارای ساختمان الکترونی $1S^2 2S^2 2P^2$بوده، تعداد مرکبات آن زیاد و با اهمیت می‌باشد وبخش مهم کیمیاوی عضوی را تشکیل داده است. درسال 1880 به تعداد 1200 مرکب عضوی وتا سال 1998 اضافه از بیست میلیون مرکب عضوی کشف گردیده است. در همین مرکبات کشف شده به ارقام فوق الذکر اتوم کاربن به شکل آیون C^{4+} موجود نبوده، بلکه به صورت عموم می‌توان گفت که درتمام این مرکبات اتوم کاربن به حالت تحریک قرارداشته وساختمان الکترونی $1S^2 2S^1 2P^3$ را دارا است.

دیاگرام سویهٔ انرژی الکترون‌های ولانسی اتوم کاربن را در شکل (۱–۱) نشان می‌دهد:



شکل (1-1) دیاگرام سویه‌های انرژیکی اتوم کاربن

در بعضی از مرکبات غیرعضوی کاربن را می‌توان به شکل C^{4-} ملاحظه کرد؛ به طور مثال: $\overset{+3}{A}l_4C_3^{-4}$ ، Be_2C وغیره.

به صورت عموم اتوم‌های کاربن رابطه کوولانسی را برقرار نموده که اکثرا زنجیرهای طویل و یا حلقه‌های کوچک و بزرگ را تشکیل می‌دهند؛ در این زنجیرها ویا حلقه‌های بین اتوم‌های کاربن رابطهٔ یگانه، دوگانه ویا سه گانه به ملاحظه می‌رسد؛ حتی رابطه 1.5 گانه نیز مشاهده شده که آن را می‌توان دربنزین به حالت ریزونانس ملاحظه کرد. انرژی رابطهٔ کاربن – کاربن $E_{(C-C)} = 360\ Kjoul/mol$ است.

کاربن طبیعی دارای دو ایزوتوپ $^{12}_{6}C$ و $^{13}_{6}C$ بوده که فیصدی انتشار شان در طبیعت بترتیب 98.93% و 1.07% است؛ لاکن درطبیعت ایزوتوپ $^{14}_{6}C$ نیز موجود است که درطبقات بلند اتموسفیر در نتیجهٔ تعامل هستوی ذیل تشکیل می‌گردد:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{14}_{6}C$$

نصف طول عمر $^{14}_{6}C$,5730 سال است ودرنتیجهٔ تشعشع β به نایتروجن مبدل می‌گردد:

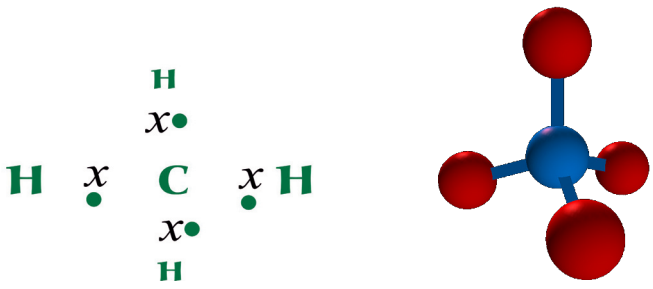
$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e$$

درمرکبات عضوی موجودات حیه ایزوتوپ $^{14}_{6}C$ و $^{12}_{6}C$ درحالت تعادل بوده ونسبت تعادل آن

$\frac{^{14}_{6}C}{^{12}_{6}C} = 10^{-12}$ وثابت است؛ اما اگر موجودات حیه اعم از نباتات و حیوانات با طبیعت قطع رابطه نمایند، نسبت تعادلی فوق برهم خورده، تجزیه و کاهش $^{14}_{6}C$ صورت گرفته حیوانات ونباتات به مرگ مواجه شده و مقدارآن از بین می‌رود؛ از این خاصیت آن، برای تعیین نصف طول عمر اشیای چوبی، اجساد انسانها یا حیوانات که از 15 تا حد اعظمی 30 هزار سال قبل الی اکنون زنده گی داشته اند، بادقت% 10 می توان استفاده کرد.

ولانس کاربن و تشکیل رابطه

قوۀ اتحاد اتوم‌های عناصر کیمیاوی را در تعاملات و تعداد رابطه‌های که یک اتوم تشکیل داده می‌تواند به نام ولانس یاد می‌گردد؛ پس ولانس کاربن چند است؟ شما می‌توانید بطور ساده به سوال فوق به اساس ساختمان وسمبول لیویس (Lewis) جواب بدهید؛ طوریکه در آن الکترون‌های ولانسی به نقاط نشان داده می‌شود، چون کاربن دارای چهارالکترون ولانسی است، سمبول لیویس آن قرار ذیل تحریر می گردد:



شکل (1 - 2) ساختمان لیویس و ساختمان فضایی کاربن

برای پوره کردن حالت هشت الکترونی قشر الکترون‌های ولانسی (octate)، اتوم کاربن باید چهار الکترون ولانسی خود را با دیگر اتوم‌ها به شمول اتوم‌های کاربن شریک سازد، در نتیجۀ ولانس کاربن چهار است.

در تمام مرکبات عضوی هر اتوم کاربن، چهار رابطه اشتراکی را با دیگر اتوم‌های کاربن یا اتوم‌های عناصردیگر؛ ازقبیل هایدروجن، آکسیجن، نایتروجن و هلوجن‌ها تشکیل می‌دهد.

با استفاده ازجدول دوره‌یی عناصر، ولانس آکسیجن، نایتروجن و هلوجن‌ها در یافت می گردد.

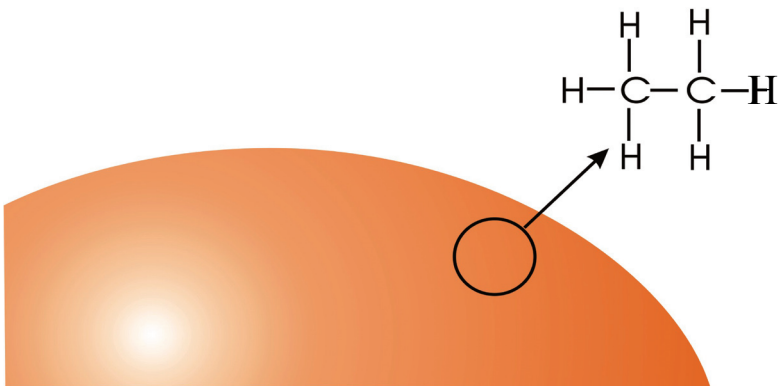
جدول ذیل موقف کاربن را در بین عناصردیگر نشان می‌دهد:

جدول(1 - 1) دورهٔ عناصر

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	112	113	114	115	116		

کاربن می‌تواند رابطه‌های یگانه، دوگانه و سه گانه را دارا باشد که در ذیل توضیح می‌گردد:

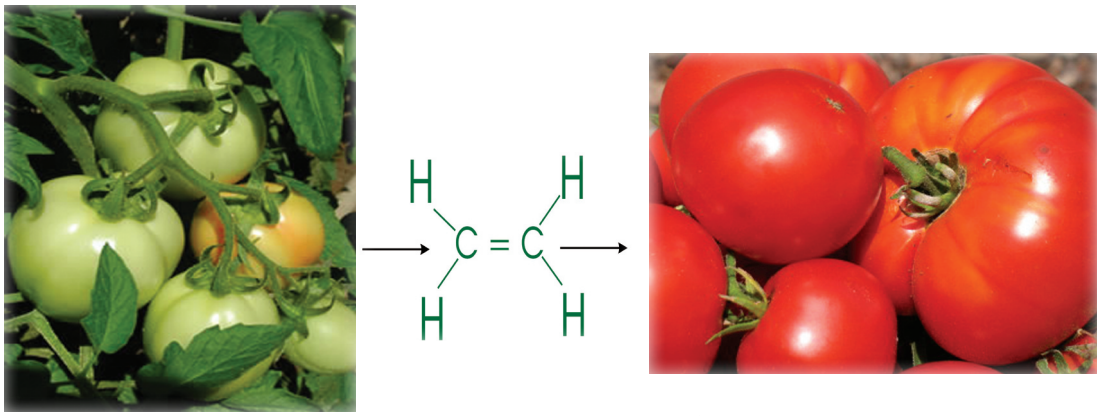
چون کاربن در قشر ولانسی خود دارای چهار الکترون ولانسی است؛ بنابراین برای تکمیل اکتیت خود به چهار الکترون دیگر ضرورت دارد، در مالیکول ایتان (C_2H_6) هر اتوم کاربن بایک اتوم دیگر کاربن و با سه اتوم‌هایدروجن رابطه دارد، بین هر اتوم کاربن و هر اتوم‌هایدروجن یک رابطه برقراربوده که یک، یک جوره الکترون مشترک بین آن‌ها موجود می‌باشد، علمای نجوم باور دارند که سطح زحل را ایتان مایع تشکیل داده است:



شکل (1 - 3) نشان دهندهٔ ایتان مایع در سطح زحل

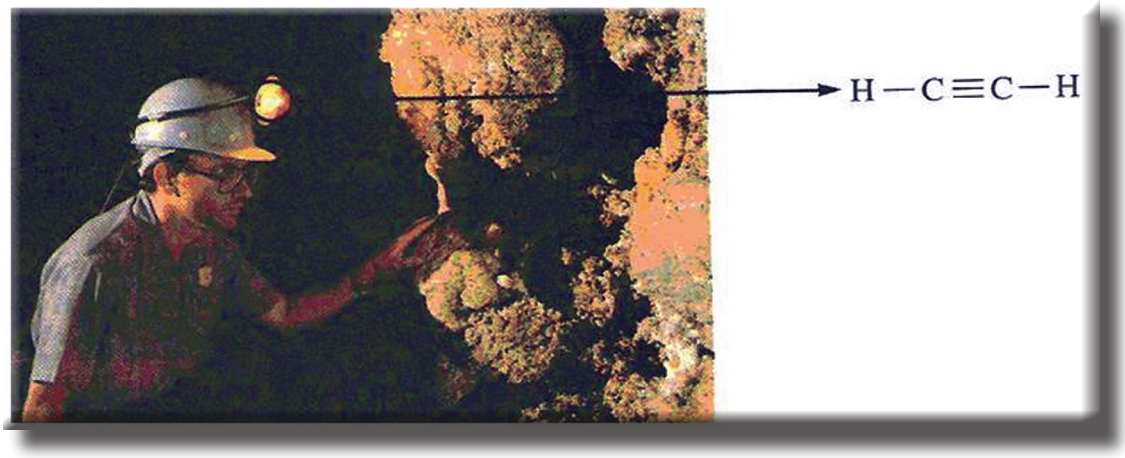
علاوه براین کاربن وعناصر دیگر از جمله نایتروجن، آکسیجن و سلفر می‌توانند با اتوم‌های دیگر با رعایت قاعدهٔ اکتیت بیش از یک جوره الکترون، دوجوره الکترون (چهارالکترون) را مشترک قراردهند که رابطهٔ دوگانه را تشکیل می‌دهند. مالیکول ایتلین دارای دو اتوم کاربن وچهار اتوم‌هایدروجن بوده که رابطه بین اتوم‌های کاربن – کاربن آن دوگانه می‌باشد. ایتلین به شکل هارمون در اکثر نباتات به طور مشخص بادنجان رومی موجود است که در موقع پخته شدن آن را آزاد می‌سازد و باعث پختن

بادنجان‌های رومی دیگر می‌گردد؛ بنابراین در زراعت درعرصهٔ پختن بادنجان رومی از ایتلین استفاده می‌نمایند:



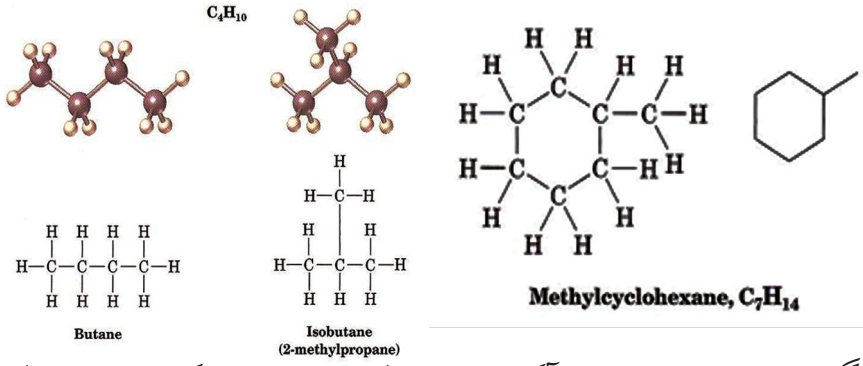
شکل (1 - 4) بادنجان رومی منبع ایتلین

همچنان دو اتوم کاربن می‌توانند رابطهٔ سه گانه را باهم برقرار ساخته سه جوره الکترون راباهم مشترک قرار دهند؛ به طور مثال: در مالیکول استلین دو اتوم کاربن بین هم رابطهٔ سه گانه را برقرار نموده، در مالیکول این مرکب دو اتوم کاربن ودو اتوم‌هایدروجن شامل است. در چراغ‌های معدن شناسی از سنگ کلسیم کارباید استفاده نموده، طوریکه بالای کلسیم کارباید آب را علاوه نموده و درنتیجهٔ هایدرولیز آن استلین حاصل می‌شود.



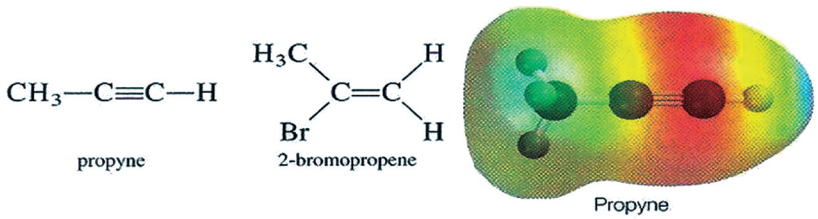
شکل (1 - 5) استعمال گاز استلین در چراغ‌های اکسی استلین معادن شناسان

یکی از خصوصیات مهم اتوم‌های کاربن عبارت از تشکیل مالیکول‌های هایدروکاربن‌های زنجیری و زنجیر بسته (حلقوی) است که کاربن با کاربن در آن‌ها با هم رابطه دارند. فورمول‌های ذیل اسکلیت کاربنی مرکبات زنجیری و حلقوی عضوی را نشان می‌دهند:



برخلاف دیگر اتوم‌ها مانند: نایتروجن وآکسیجن، روابط متعدد اتوم‌های کاربن قوت رابطه‌های کاربن – کاربن را کم نمی‌سازد.

در زنجیرها وحلقه‌ها اتوم‌های کاربن نیز می‌توانند رابطهٔ دوگانه و سه گانه را با دیگر اتوم‌های کاربن و عناصردیگر برقرار نمایند؛ به طور مثال:

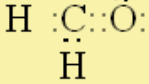


طریقه‌های مختلف تشکیل رابطهٔ اتوم‌های کاربن باعث موجودیت تعداد و انواع زیاد مرکب کاربن می گردد.

مثال: ساختمان لیویس مرکب فارم الدیهاید (CH_2O)را تحریردارید.

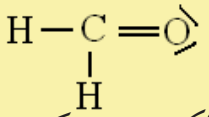
حل: ابتدا تعداد الکترون‌های مجموعی ولانسی را محاسبه نمایید.

هر اتوم هایدروجن دارای یک الکترون ولانسی بوده؛ پس دو اتوم آن دارای دو الکترون ولانسی می‌باشد؛ به همین ترتیب یک اتوم کاربن، دارای چهار الکترون ولانسی و یک اتوم آکسیجن دارای شش الکترون بوده که به صورت کل در این مرکب، دوازده الکترون ولانسی موجود است. با درنظرداشت الکترون‌های ولانسی اتوم‌های متشکلهٔ مالیکول فارم الدیهاید، اتوم‌های متشکلهٔ مالیکول مرکب مذکور را با هم نزدیک قرار دهید، کاربن که اتوم مرکزی بوده، در وسط قرار گرفته، در این صورت الکترون‌های ولانسی هر یک از اتوم‌ها را به نزدیک آن‌ها قرار داده، قاعدهٔ لیویس تطبیق می گردد:



در فورمول فوق تعداد الکترون‌های تحریر شده دوازده عدد و تعداد الکترون‌های ولانسی نیز دوازده عدد اند، کاربن دو رابطهٔ یگانه و یک رابطهٔ دوگانه داشته و در مجموع چهار رابطهٔ کوولانت را تشکیل

داده است. اگر رابطه‌ها را به یک خط افاده نماییم، فورمول ساختمانی زیر حاصل می‌شود:



دراین فورمول رابطهٔ دوگانه نمایان گر چهارالکترون مشترک بین کاربن وآکسیجن است؛ بنابراین قاعدهٔ اکتیت رعایت شده است.

فعالیت

ساختمان لیویس مالیکول‌های زیر را ترسیم نمایید:

الف - کاربن دای اکساید (CO_2) ب- کاربن ترا کلورواید (CCl_4) ج - امونیا (NH_3)

هایبریدیزیشن (Hybridization)

طوریکه در بالا مطالعه گردید، اتوم‌های کاربن رابطهٔ یگانه، دوگانه و سه گانه را تشکیل داده می‌توانند، باید دانسته شود که چطور این رابطه‌ها تشکیل می‌گردند؟ کدام نوع اوربیتال‌ها در تشکیل آن‌ها دخیل اند؟ به خاطر جواب به سؤالات بالا اوربیتال‌های هایبرید شده را مطالعه می‌نماییم.

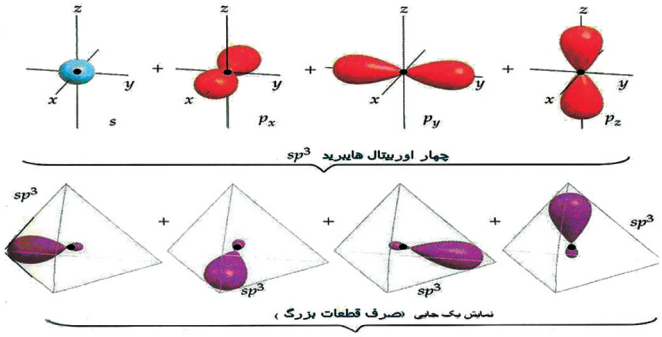
کلمه Hybrid دریونانی به معنی اختلاط خون بوده، یعنی نسلی که از دو نسل مختلف تشکیل شده باشد ومفهوم امتزاج یا اختلاط را می‌رساند. دراینجا منظور ازاختلاط دو و یا چندین اوربیتال اتومی مختلف بوده که دو ویا چندین اوربیتال هایبریدی جدید را به میان می‌آورد.

الکترون‌های ولانسی اتوم‌های عناصر کیمیاوی می‌تواند دراوربیتال f,d,p,s وغیره موجود باشد که دراین صورت تمام اوربیتال‌های مذکور از لحاظ انرژی هم ارزش نبوده و روابط آن‌ها نیز هم ارزش نمی‌باشد؛ لاکن تجربه به اثبات رسانیده که در مالیکول‌ها، اتوم‌های مرکزی آن‌ها دارای اوربیتال‌های مختلف ولانسی (s، p، d .....) بوده وازلحاظ رابطه هم ارزش می‌باشند، این مطلب توسط علما هریک Cleyster و Pamling توضیح گردید. علمای مذکور ارائه داشته اند: اوربیتال‌های که ازلحاظ انرژی اختلاف زیادی نداشته ودرعین قشر اصلی واقشار اخیر اتوم‌ها قرارداشته باشند، مطابق به تعداد اولی شان با هم Hybridization نموده وبه تعداد اولی خود اوربیتال‌های هایبرید شده را تولید می‌نماید که دریک سطح انرژی قراردارند وعین ساختمان ابر الکترونی را دارا می‌باشند. این اوربیتال‌ها به سمت تشکیل رابطه، کش شده وتـداخل آن‌ها اعظمی بوده، زمینهٔ تشکیل روابط مساعد می‌گردد. درهایبریدیزیشن اوربیتال‌های اتومی یک مقدار انرژی به مصرف رسیده؛ بنابراین همچواوربیتال‌ها بی ثبات به نظرمیرسند؛ اما دراثنای تشکیل رابطه انرژی را ازدست داده، ثبات لازمه را حاصل می‌نمایند.

گر چه اتوم کاربن تنها دارای دو الکترون تاقه در قشر ولانس است؛ اما چهار رابطه را با اتوم‌های هایدروجن تشکیل داده می‌تواند، به این معنی است که اتوم کاربن چهار اوربیتال‌های نیمه پُر شدهٔ الکترونی خود را در تشکیل رابطه با اتوم‌های هایدروجن به کار برده است. برای تشریح تشکیل چهار رابطهٔ کاربن، تیوری تشکیل رابطه واضح می‌سازد که چهار اوربیتال ولانسی کاربن (**2s,2p**) باهمدیگر

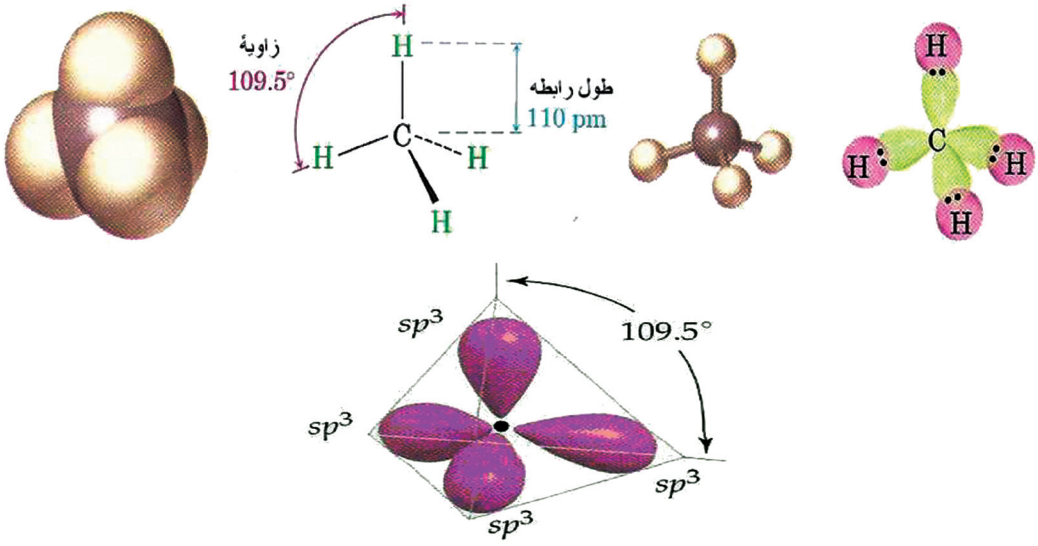
مخلوط گردیده، باعث تشکیل چهار اوربیتال که دارای عین شکل و انرژی اند، تشکیل می گردند.

sp^3هایبریدیزیشن: این نوع هایبریدیزیشن را اتوم‌های کاربن در هایدروکاربن‌های مشبوع دارا بوده وطوری است که یک اور بیتال s با سه اوربیتال p درنتیجهٔ جذب انرژی باهم مختلط گردیده و چهار اوربیتال هایبرید شده **sp^3** را تشکیل می‌دهند که مقابل به رأس‌های چهاروجهی بوده و زاویه بین آنها 109.5° درجه است، این هایبریدیزیشن را می‌توان در مالیکول، CH_4، CCl_4 و غیره ملاحظه کرد. سهم s در **sp^3** $\frac{1}{4}$ و سهم p در آن $\frac{3}{4}$ است.



شکل (1 - 6) هایبرید Sp^3

برای کسب معلومات بیشتر در بارهٔ نوع هایبریدیزیشن، تشکیل CH_4 را به صورت مفصل مطالعه می کنیم. تشکیل رابطه در میتان باعث به میان آمدن چهار رابطهٔ معادل $C-H$ و تشکل (tetrahedral) چهاروجهی درمالیکول آن می‌گردد. ترتیب الکترونی قشر ولانسی اتوم کاربن تتراهایدرال و زاویهٔ ولانسی آن در شکل ذیل نشان داده شده است:



شکل (1 - 7) هایبرید اتوم کاربن و تشکیل مالیکول میتان

شما پیش از این شکل اوربیتال هیبرید را مشاهده کردید و در بارهٔ موقعیت چهار اوربیتال در فضای اطراف هسته اتوم کاربن معلومات حاصل کردید و دیدید که چهار اوربیتال هیبرید در چهار کنج تیتراهیدرال که زاویه بین اوربیتال‌ها 109.5°است، قرار دارد.

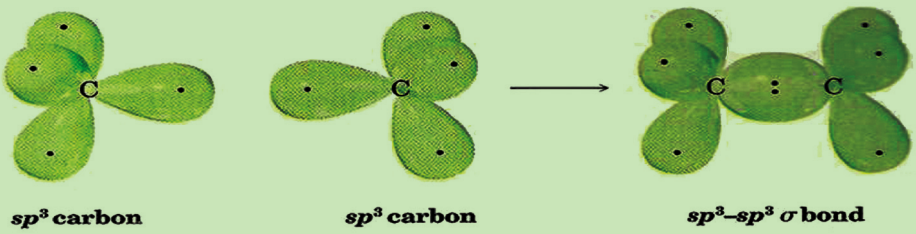
اوربیتال‌های هیبرید sp^3باعث جداشدن اعظمی اوربیتال‌ها از همدیگر گردیده و رابطه‌ها ازیکدیگر فاصلهٔ اعظمی دارند. وقتیکه اوربیتال‌های $1s$چهار اتوم هایدروجن با چهار اوربیتال sp^3کاربن تداخل مستقیم می‌نمایند، یک مالیکول تراهیدرال با چهار رابطهٔ معادل $C-H$(شکل 1 - 7) تشکیل می گردد که با ساختمان CH_4که در تجربه ثابت گردیده، مطابقت دارد.

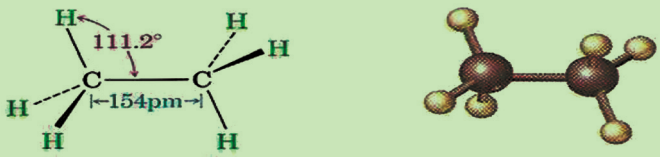
شکل (1 - 7) تداخل مستقیم اوربیتال‌های sp^3با چهار اوربیتال $1s$اتوم‌های هایدروجن و شکل تترا هیدرال CH_4 را نشان داده و هایبریدیزیشن sp^3رابرای تشریح دیگر مرکبات عضوی وغیرعضوی از قبیل NH_3 و H_2Oبه کار می‌برد.

فعالیت: تشکیل رابطه در ایتان

سامان و مواد مورد ضرورت: یک سیت مودل‌های مالیکولی

شما دراین فعالیت ساختمان لیویس مالیکول ایتان را در شکل ذیل ملاحظه نموده، به سؤالات زیر جواب ارائه نمایید:





شکل (1 - 8) تداخل مستقیم اوربیتال‌های هایبرید شدهٔ ایتان

1 – تعداد رابطه‌ها دراطراف هر کاربن چند است؟

2 – هایبریدیزشن هراتوم کاربن چه نوع است؟

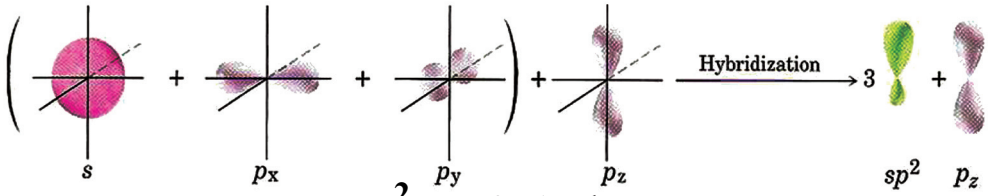
3 – ترتیب سه بعدی اتوم‌ها در اطراف هر اتوم کاربن چگونه است؟

4 – یک مودل ایتان را بسازید.

5 – دو اربیتال که در اثر تماس آن‌ها رابطه بین کاربن و کاربن در ایتان به وجود می‌آید چه نام دارد؟

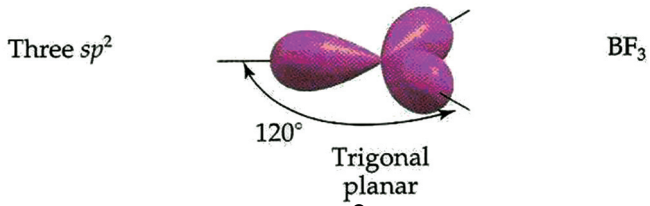
هر اتوم کاربن دارای چهار رابطه بوده که با دیگر اتوم‌ها رابطه برقرارنموده و شکل تتراهیدرال را تشکیل می‌دهد. برای تشکیل چهار رابطه، هر اتوم کاربن، چهار اوربیتال هایبرید sp^3 خود را به کاربرده وازتداخل مستقیم آن‌ها با اوربیتال‌های اتوم‌های دیگر، رابطه سگما (Sigma) (σ) تشکیل می گردد که باعث تشکیل رابطه‌ها به شکل تتراهیدرال در اطراف هر اتوم کاربن می گردد.در اینجا سوال پیدا می‌شود که آیااتوم کاربن دیگر نوع هیبریدیزشن را در تشکیل رابطه به کار برده می تواند؟جواب سؤال را توضیحات ذیل ارایه می کند.

sp^2 هایبریدیزیشن: در این نوع هایبرید یک اوربیتال s ودو اوربیتا ل p با هم امتزاج نموده، درنتیجه سه اوربیتال هایبرید شدۀ **sp^2** را تشکیل می‌دهند، این اور بیتال‌ها در یک سطح قرار داشته که سهم s در هر اوربیتال **sp^2** مساوی به $\frac{1}{3}$ واز p $\frac{2}{3}$ می‌باشد، زاویۀ ولانسی دربین این اوربیتال‌ها 120° درجه است.



شکل (1 – 9) هایبرید **sp^2**

هایبرید **sp^2** را اتوم‌های کاربن درهایدروکاربن‌های غیرمشبوع فامیل ایتلین دارا اند. درمالیکول BF_3 اتوم بورون هایبرید **sp^2** را دارا است:

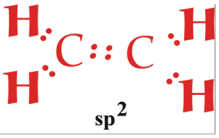


شکل (1 - 10) **sp^2** هایبرید اتوم بورون در BF_3:

در هایبریدیزیشن اوربیتال‌های نیمه پرشده ویا اوربیتال‌های پرشده مکمل سهم داشته، مالیکول اوربیتال را تشکیل می‌دهد؛ در هایبریدیزیشن نه تنها اوربیتال‌های s و p سهم گرفته؛ بلکه اوربیتال‌های d و f نیز سهیم می‌باشند.

هایبریدیزشن **sp^2** در مرکبات کاربن که باعث تشکیل رابطۀ دوگانه می گردند، موجوداست. ساده ترین مالیکول عضوی که دارای رابطۀ دوگانه بین دو اتوم کاربن است، عبارت از مرکب ایتلین بوده که دارای ساختمان لیویس ذیل می‌باشد:

$$H_2C = CH_2$$



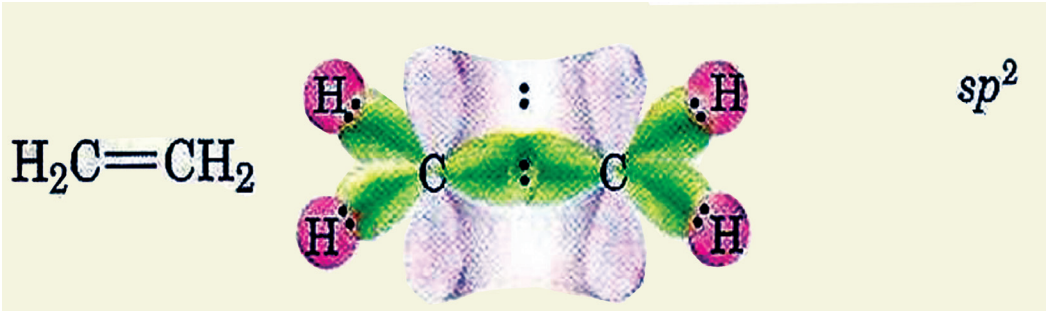
شکل (1 - 11) ساختمان لیویس در مالیکول ایتلین

تجربه نشان می‌دهد که مالیکول ایتلین دارای ساختمان مسطح بوده و زوایای رابطه وی در آن در حدود 120° است.

هایبریدیزیشن بین دو اتوم کاربن در مرکب ایتلین چه نوع است؟

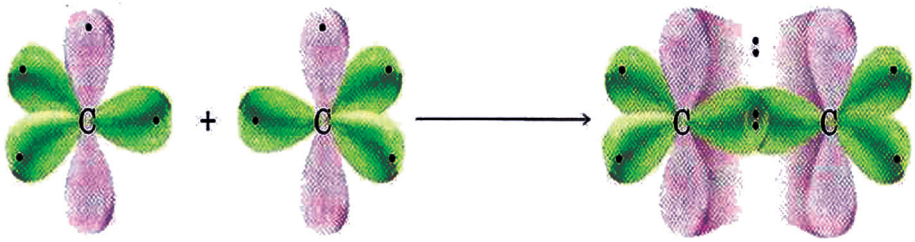
در ساختمان لیویس ایتلین دیده می‌شود که هر اتوم کاربن با یک اتوم دیگر کاربن رابطه بر قرار نموده است. سه اوربیتال هیبرید شده برای تشکیل رابطه‌های هراتوم کاربن با سه اتوم دیگر در اطراف آن (یک اتوم کاربن و دو اتوم‌هایدروجن) ضرورت است؛ ازاین سبب باعث تشکیل هایبریدیزیشن $\mathbf{sp^2}$ می گردد.

شکل فضای اوربیتال‌های $\mathbf{sp^2}$ به اطراف اتوم کاربن چطور است؟ هر سه اوربیتال مذکور در یک سطح قرار داشته و زوایای بین آنها 120°است، طوریکه اوربیتال p هایبرید ناشده به شکل عمود بالای سطح قرار داشته که در شکل (1 - 12) نشان داده شده است.



شکل (1 - 12) تشکیل رابطهٔ مرکب ایتلین دو اوربیتال هیبرید $\mathbf{sp^2}$

درتشکیل روابط در مرکب ایتلین دو اوربیتال هیبرید $\mathbf{sp^2}$ دو اتوم کاربن هریک با دو اتوم‌هایدروجن رابطه برقرار نموده و دو رابطهٔ $C-H$ را تشکیل می‌دهد. یک هیبرید اوربیتال $\mathbf{sp^2}$ باقیمانده در هر اتوم کاربن با همدیگر تداخل مستقیم نموده و باعث تشکیل رابطهٔ σ در بین دو اتوم کاربن گردیده طوری که شما پیش از این در تشکیل رابطهٔ ایتلین مشاهده نمودید، رابطهٔ دوم در بین دو اتوم کاربن در اثر تداخل جانبی اوربیتال‌های الکترونی هایبرید ناشدهٔ p آن‌ها به وجود می آید که در شکل (1 - 13) نشان داده شده است:



شکل (1 - 13): تشکیل رابطه‌ها با استفاده از اوربیتالها در مرکب ایتلین

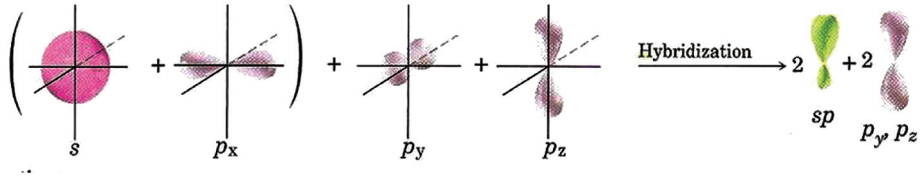
از تداخل جانبی اوربیتال‌های p در بین دو اتوم کاربن رابطهٔ به میان می‌آید که به نام رابطهٔ پای (π) یاد می‌شود. الکترون‌های اوربیتال $\mathbf{p_z}$ غیر هایبرید شدهٔ دو اتوم کاربن در قسمت بالا و پایین سطح

مالیکول با همدیگر شریک شده، رابطهٔ πرا تشکیل می‌دهند. همیشه یک رابطهٔ دوگانه شامل یک رابطهٔ σ و یک رابطهٔ πمی‌باشد. رابطهٔ πاز تداخل جانبی اوربیتال‌های غیر هایبرید شدهٔ p_zتشکیل می‌گردد(شکل 1 - 13 را ملاحظه نمایید).

فکر کنید

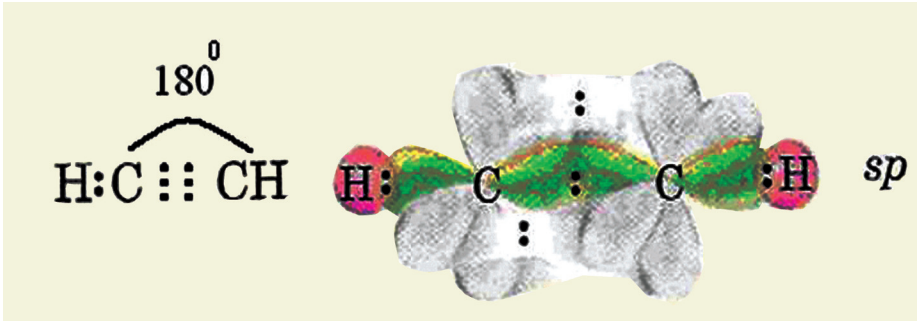
به نظر شما رابطهٔ σ قوی و مستحکم است ویا اینکه رابطهٔ π تشریح کنید.

sp^2 هایبرید: در فوق مطالعه نمودید که چطور می‌توانیم با استفاده از هایبریدیزیشن sp^2 رابطهٔ دوگانه بین دو اتوم کاربن را توضیح نماییم، حالا می‌آموزیم که چطور با استفاده از هایبریدیزیشن sp می‌توانیم رابطهٔ سه گانه را بین دو اتوم کاربن توضیح نماییم؛ دراین نوع هایبرید یک اوربیتال s ویک اوربیتال p با هم امتزاج نموده، درنتیجه هایبرید sp ($sp-hybrid$) تشکیل می‌گردد که زاویه ولانسی روابط 180°بوده، مثال آن را می‌توان هایبرید sp عناصر Be, Zn, Cd, Hg درمرکبات هلوجنیدها ارائه کرد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که Be, Zn, Cd، Hg هایبرید sp را درهلوجنیدها دارا بوده و مرکبات آن‌ها دارای ساختمان هندسی خطی می‌باشد. سهم s و p هر یک $\frac{1}{2}$ است.



شکل (1 - 14) هایبرید sp:

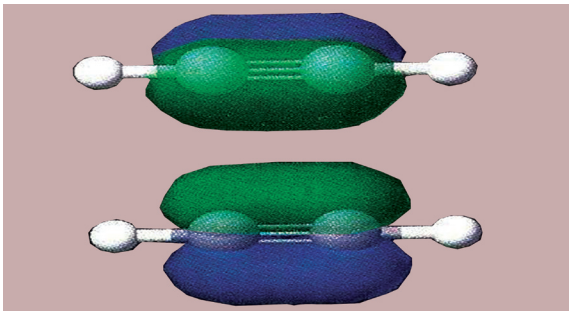
هایبرید sp وتشکیل رابطه سه گانه را در مرکب استلین (C_2H_2) که ساده ترین مرکب عضوی است، با ساختمان لیویس آن قرار ذیل مطالعه می‌نماییم:



شکل (1 - 15) مرکب استلین با ساختمان لیویس آن

طوریکه در شکل دیدید، استلین یک مالیکول خطی بوده که زاویهٔ رابطهٔ آن مساوی به 180°است.

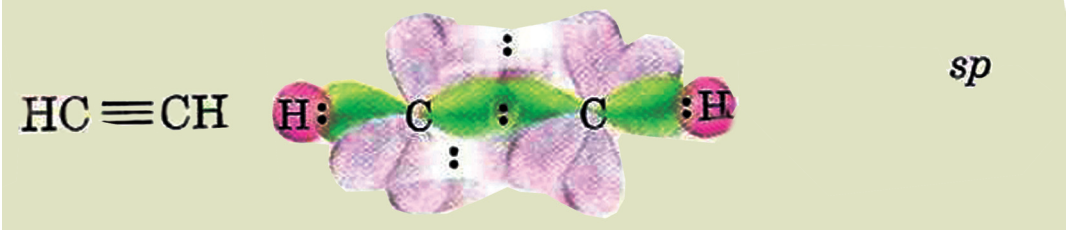
کدام نوع هایبریدیزشن در اتوم‌های کاربن مرکب استلین موجود است؟ هر اتوم کاربن در مالیکول استلین به دو اوربیتال هایبرید ضرورت دارد که بین هم و اتوم‌هایدروجن رابطه‌ها را برقرار نمایند:



شکل (1 - 16) هایبرید **sp** دو اتوم کاربن در استلین

در شکل 1 - 16 موقعیت اوربیتال‌ها در اتوم کاربن وهایبریدیزیشن **sp** ملاحظه می‌گردد که دو اوربیتال **sp** حالت خطی داشته و زاویهٔ 180°را تشکیل می‌دهند. در حالیکه دو اوربیتال هایبریدیزشن ناشدهٔ هریک از اتوم‌های کاربن بالای همدیگر و بالای خطی که دو اوربیتال **sp** را ارتباط می‌دهد، عمود واقع می‌باشد.

برای تشکیل استلین، یک هایبرید اوربیتال **sp**هر اتوم کاربن با یک اوربیتال 1S اتوم‌های هایدروجن تداخل مستقیم نموده و رابطهٔ **C – H**را برقرار می‌نمایند. دو اوربیتال **sp** باقیمانده در دو اتوم کاربن تداخل مستقیم نموده رابطهٔ **σ**را در بین دو اتوم کاربن تشکیل می‌دهند و دو الکترون هریک از اتوم‌های کاربن که در اوربیتال‌های غیر هایبرید شدهٔp قرار دارند، از تداخل جانبی و موازی این اوربیتال‌ها با همدیگر دو رابطهٔ **π** را در بین اتوم‌های کاربن در مالیکول استلین به وجود می‌آورند که در شکل ذیل نشان داده شده است:



شکل(1 - 17) تشکیل رابطه‌ها در اسیتلین با استفاده از اوربیتال‌های هایبرید شدهٔ

فعالیت

بادرنظرداشت ساختمان مالیکولی مرکبات وترسیم آنها، هایبریدیزیشن آکسیجن را درمالیکول آب وهایبریدیزیشن اتوم‌های کاربن شماره 1 - 4 را درمالیکول $\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}=\overset{1}{C}H_2$ مشخص سازید.

فعالیت

شکل فضایی مالیکول SO_3را تحریر وبه سوالات ذیل جواب ارائه نماید.

1 - چند جوره‌های الکترونی اتوم سلفر را احاطه می‌نماید

خلاصهٔ فصل اول

- کیمیای عضوی عبارت از کیمیای مرکبات کاربن، هایدروجن و مشتقات آن است.
- کاربن دارای ساختمان الکترونی $1S^2 2S^2 2P^2$ بوده واتوم کاربن به حالت تحریک ساختمان الکترونی $1S^2\ 2S^1\ 2P^3$ را دارا است
- برای پوره کردن حالت هشت الکترونی(octate) قشر الکترون‌های ولانسی، اتوم کاربن چهار الکترون ولانسی خود را با دیگر اتوم‌ها به شمول دیگر اتوم‌های کاربن شریک ساخته، در نتیجه ولانس کاربن چهار است.
- اتوم‌های کاربن می‌تواند رابطهٔ یگانه، دوگانه و سه گانه را تشکیل دهند.
- Hybridization عبارت ازاختلاط دوویا چندین اوربیتال اتومی مختلف بوده که دو ویا چندین اوربیتال هایبریدی جدید را به میان می‌آورند.
- sp^3 هایبریدیزیشن: این نوع هایبریدیزیشن را اتوم‌های کاربن در هایدروکاربن‌های مشبوع دارا بوده و طوری است که یک اور بیتال s با سه اوربیتال p درنتیجهٔ جذب انرژی باهم مختلط گردیده و چهار اوربیتال هایبرید شده sp^3 را تشکیل می‌دهند.
- sp^2 هایبریدیزیشن: در این نوع‌ها یبریدیزیشن یک اوربیتال s ودو اوربیتا ل p با هم امتزاج حاصل نموده، در نتیجه سه اوربیتال هایبرید شدهٔ sp^2 را تشکیل می‌دهند.
- sp هایبرید: دراین نوع هایبرید یک اوربیتال s ویک اوربیتال p با هم امتزاج نموده، درنتیجه هایبرید sp تشکیل می‌گردد.
- اتوم‌های کاربن می‌تواند زنجیرهای کاربنی، زنجیرهای منشعب و حلقه‌ها را با همدیگر تشکیل دهند.
- رابطه سگما: اگرپوشش ابرهای الکترونی به امتداد خطی که هسته‌های دو اتوم را وصل می‌سازد، صورت بگیرد، یعنی تداخل اوربیتال‌ها مستقیم واعظمی باشد رابطه مستحکم بوده و به نام رابطه سگما (σ) یاد می‌شود
- رابطه π: رابطه بین دو اتوم درمالیکول‌ها می‌تواند دوگانه ویا سه گانه باشد. این نوع رابطه توسط بیشتراز یک جوره الکترون‌ها تشکیل می‌گردد؛ به طور مثال: در مالیکول آکسیجن رابطه بین دو اتوم آکسیجن دوگانه و در مالیکول نایتروجن رابطه بین دو اتوم آن سه گانه است. اگر تداخل اوربیتال‌های اتومی جانبی باشد؛ یعنی پوشش ابرالکترونی اوربیتال‌های p جانبی بوده باشد وبالای محور x عمود قرارگیرد، این رابطه تشکیل شده به نام رابطه π یاد می‌شود.
- رابطهٔ دوگانه متشکل از یک رابطهٔ سگما (σ) و یک رابطهٔ π ورابطهٔ سه گانه متشکل از یک سگما (σ) و دو پای (π) می‌باشد.

سؤالات فصل اول

سؤالات چهار جوابه

1 - اتوم کاربن در حالت تحریک قرارداشته وساختمان الکترونی ------ را دارا است:

الف - $1S^2 2S^2 2P^2$ ب - $1S^2 2S^1 2P^3$ ج - $1S^2 2S^1 2P^3$ د - $1S^2 2S^1 2P^2$ $1S$

2 - نصف طول عمر $^{14}_{6}C$ --- سال است ودرنتیجه تشعشع ---- به نایتروجن مبدل می گردد:

الف- β^+، 5568, ب- $\bar{\beta}$، 5730 ج- γ، 5580 د- α، 5580

3 - در تمام مرکبات عضوی هر اتوم کاربن -- - رابطه اشتراکی را با دیگر اتوم‌های کاربن یا اتوم‌های عناصردیگر؛ ازقبیل: هایدروجن، آکسیجن، نایتروجن و هلوجن‌ها تشکیل می‌دهد.

الف - دو رابطه ب - سه رابطه ج - چهار رابطه د - یک رابطه

4 - کاربن می‌تواند رابطه‌ها ی ------- دارا باشد

الف - یگانه، ب- دوگانه، ج - سه گانه د - هر سه جواب درست است.

5 - بین هر اتوم کاربن و هر اتوم‌هایدروجن یک رابطه موجود بوده که --- الکترون مشترک بین آن‌ها موجود می‌باشد.

الف - یک جوره ب - دو جوره ج-سه جوره د- چهار جوره

6 - Hybrid عبارت ازاختلاط دوویا چندین ---- مختلف بوده که دو ویا چندین اوربیتال ----جدید را به میان می‌آورد.

الف- اوربیتال اتومی، هایبریدی ب- اوربیتال مالیکولی، هایبریدی

ج -الف وب هردو د- هیچکدام

7 - اگر یک اور بیتال s با سه اوربیتال p درنتیجهٔ جذب انرژی باهم مختلط گردد، کدام اوربیتال هایبرید را تشکیل می‌دهند؟

الف - sp ب- sp^4 ج - sp^2 د- sp^3

8 - سهم s درهراوربیتال sp^2 مساوی به --- وزاویهٔ ولانسی دربین این اوربیتال‌ها----- است.

الف- $\frac{1}{3}$ و 120° ب- $\frac{2}{3}$ و 120° ج- $\frac{2}{3}$ و 180° د- $\frac{4}{5}$ و 180°

9 - اگریک اوربیتال s ویک اوربیتال p با هم امتزاج نمایند کدام هایبرید حاصل می‌شوند؟

الف - sp ب - sp^2 ج - sp^3 د- spd،

10 - اگر تداخل اوربیتال‌ها مستقیم واعظمی باشد، رابطه مستحکم بوده و به نام رابطه ---- یاد می‌شود.

الف- سگما ب- σ ج - الف وب د - هیچکدام

11 - در مرکب $CH_3 - CH = CH = CH - C \equiv CH$ چند رابطهٔ π موجود است؟

الف - سه ب- چهار ج - پنج د - دو

سؤالات تشریحی

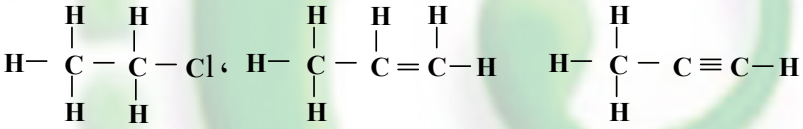
1 - چرا مالیکول‌ها با فورمول‌های CH_3 یا C_2H_5 موجود بوده نمی‌توانند؟

2 - چند اتوم‌هایدروجن با هر یک از اتوم‌های کاربن در اسکلیت کاربنی $C-C=C-C\equiv C$ ترکیب شده می‌تواند؟

3 - ساختمان لیویس و روابط خطی ایتایل الدیهاید (CH_3CHO) را رسم نمایید.

4 - ساختمان روابط خطی پروپین $(CH_3CH=CH_2)$ را با هایبریدیزیشن و زوایای روابط آن ترسیم نمایید.

5 - هایبریدیزیشن اتوم‌های کاربن را در مالیکول مرکبات ذیل مشخص سازید:

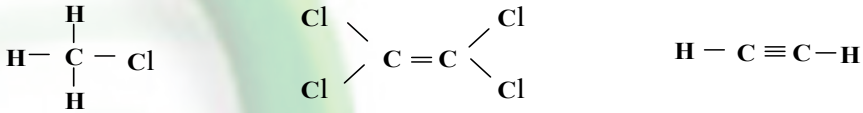


6 - با استفاده ازهایبریدیزیشن، تشکیل رابطه‌هارا درمرکب CCl_4 توضیح دهید.

7 - هایبریدیزیشن اتوم مرکزی را در مالیکول مرکبات ذیل توضیح دهید:

BF_3, BaH_2, H_2O و CO_2

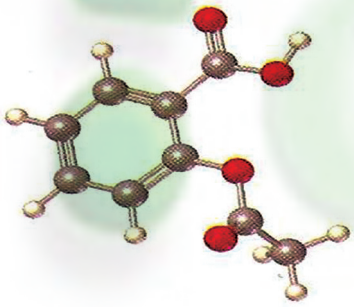
8 - زاویهٔ رابطه وی در مالیکول‌های ذیل به صورت تقریبی چند خواهد بود؟



9- مودل مالیکول اسپرین را قرار ذیل به دقت ملاحظه نموده، فورمول مالیکولی آن را به اساس روابط خطی ترسیم و هایبریدیزیشن اتوم‌های کاربن را در آن مشخص سازید.

(در مودل اسپرین گلولهٔ نصواری اتوم کاربن، سرخ اتوم آکسیجن وسرخ مایل به سفید اتوم‌های هایدروجن را افاده می‌کند):

مالیکول اسپرین:

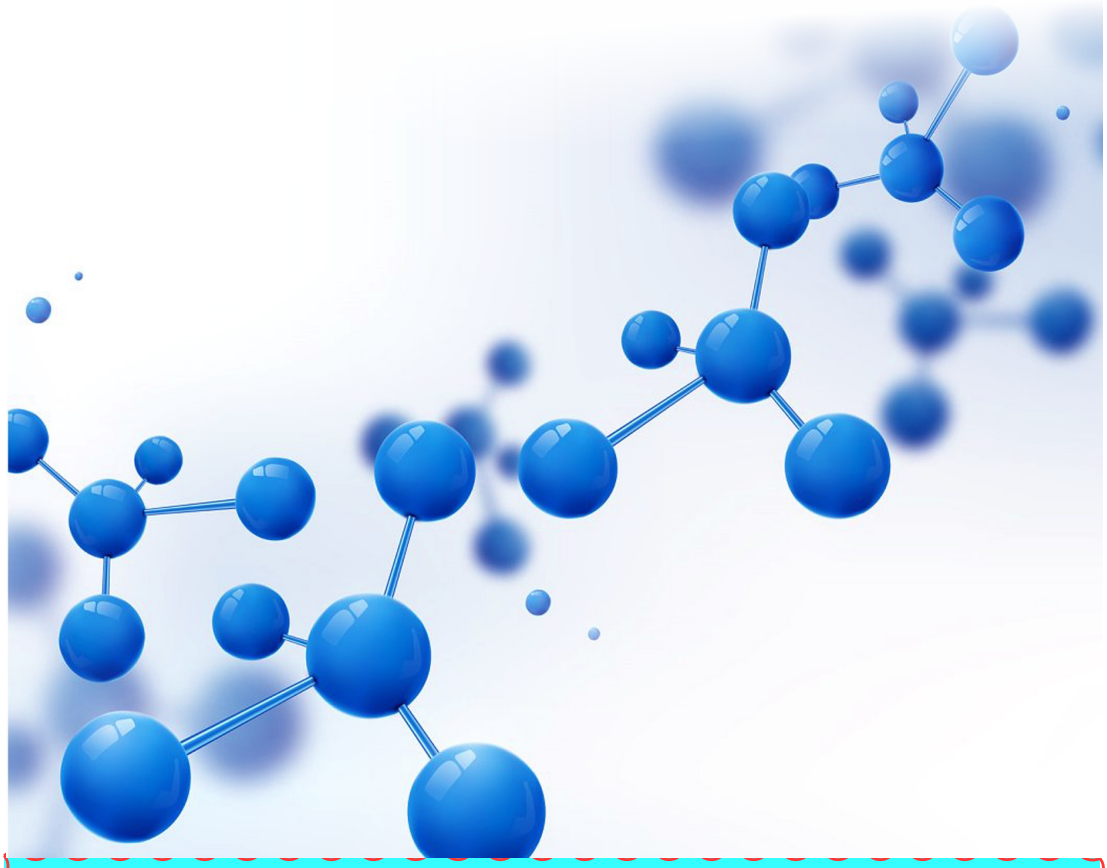


10 - در مرکبات ذیل چند رابطهٔ سگما وچند رابطهٔ پای موجود است؟ ساختمان لیویس آن را تحریر داشته وهم هایبریدیزیشن تمامی اتوم‌های کاربن را توضیح بدارید:

الف - 1,3 – *butadiene* ب - 1-pentyne ج - propadiene - 1,2

فصل دوم

ساختمان مالیکولی وفورمول‌ها

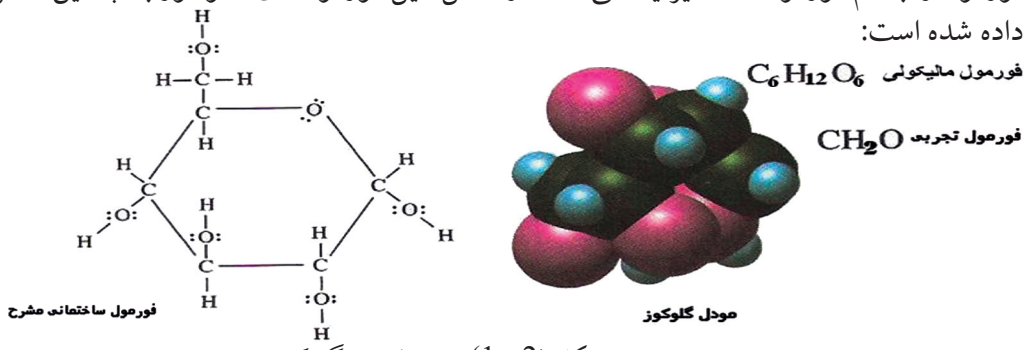


مالیکول‌های مرکبات کیمیاوی از جمله مالیکول‌های مرکبات عضوی دارای ترکیب خاص مربوط به خود بوده واز اتوم‌های عناصر به اشکال مختلف و با قوه های مختلف تشکیل گردیده اند. مالیکول‌های مرکبات با ترکیب مختلف دارای اتوم‌های عناصر مختلف بوده که طرز روابط اتوم‌ها نیز به اشکال مختلف ملاحظه می گردند. باید بدانیم که مالیکول چیست و ساختمان مالیکول‌ها چه نوع است؟ مالیکول‌های مرکبات توسط کدام اشکال و سمبولها ارائه می‌شوند؟ فورمول چیست و کدام مشخصات مالیکول را ارائه می کند؟ فورمول‌ها چند نوع اند وچگونه تحریر می گردند؟ ایزومیری چیست وچطور مفهوم ایزومیری را توضیح کرده می‌توانیم؟ با مطالعهٔ این فصل می‌توان به سؤالات فوق جواب ارائه کرد.

۲ –۱: فورمول مالیکولی

یک مرکب کیمیاوی را به طورمعمول توسط طرز ترتیب سمبول‌های عناصر تشکیل دهندهٔ آن با ضرایب نسبتی که به نام ضرایب ستیکیومتری (Stoichiometry)نیز یاد می‌شود، نشان می‌دهند. به طور مثال: NaCl نشان دهندهٔ نمک طعام و H_2O نشان دهنده آب است که طرز ترتیب سمبول‌های عناصر تشکیل دهنده با ضرایب نسبتی مرکبات را به نام فورمول مالیکولی یاد می‌نمایند. یک مالیکول آب از دو اتوم‌هایدروجن و یک اتوم اکسیجن تشکیل گردیده است، به این اساس فورمول مالیکولی آب H_2O است.

فورمول مالیکولی را می‌توان به اساس تجزیه کیمیاوی تعیین نمود. دراین فورمول تعداد نسبتی اتوم‌های عناصر مختلف در یک مرکب نشان داده می‌شود.(کلمه تجربی درین جا به این معنی است که فورمول ارائه شده تنها به اساس مشاهده و اندازه گیری؛ یعنی تحلیل توصیفی ومقداری مشخص گردیده است). مالیکول گلوکوز دارای 6 اتوم کاربن، 12 اتوم‌هایدروجن و 6 اتوم آکسیجن بوده و فورمول تجربی آن CH_2O است که تنها نسبت اتوم‌های کاربن، اتوم‌های هایدروجن و اتوم‌های آکسیجن را در مالیکول گلوکوز نشان می‌دهد. چون این نسبت‌ها همواره ساده ترین شکل یک ماده را آشکار می‌سازد، که این فورمول را به نام فورمول ساده نیز یاد می‌کنند.در شکل ذیل فورمول‌های گلوکوز به چندین شکل نشان داده شده است:

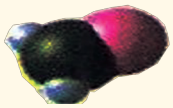


شکل (2 - 1): فورمول‌های گلوکوز

فورمول‌های تجربی

در جدول زیر مثال‌های فورمول تجربی و مالیکولی ارائه شده است:

جدول (2 - 1): مقایسهٔ فورمول تجربی و مالیکولی

مرکب	فورمول ساده	فورمول مالیکولی	کتلهٔ مالیکولی	طرز نمایش
فارم الدیهاید	CH_2O	CH_2O	30.03	
اسیتیک اسید	CH_2O	$C_2H_4O_2$	60.06	
گلوکوز	CH_2O	$C_6H_{12}O_6$	180	

برای این که فورمول سادهٔ و مالیکولی مرکبات را به درستی تحریر و دریافت نموده باشیم، لازم است تا تحلیل توصیفی و مقداری مرکب را بدانیم. با دانستن تحلیل توصیفی و مقداری مرکب می‌توان فورمول تجربی آن را قرار مواد ذیل تحریر و دریافت کرد:

1 – کمیت‌های مقداری هرعنصر راکه دراثر انالیز(تجزیه) حاصل شده است، به مول تبدیل می کنیم.

2 – مقدار مول‌های هر عنصر تشکیل دهندهٔ مرکب را که قرار مادهٔ 1 حاصل نمودیم، به گونهٔ دقیق ملاحظه نموده، کمیت کوچک آن‌ها را برملا می‌سازیم، سپس تمام کمیت مولی عناصر متشکله مالیکول مرکب مطلوب را تقسیم بر همین کمیت کوچک مولی نموده، ارقام بدون واحدهای قیاسی حاصل می‌شود.

3 – کمیت‌های رقمی که طبق مادهٔ 2 حاصل می گردد، به گونهٔ دقیق مطالعه شده، در صورتی که اعداد تام باشد، ضرایب اتوم‌های عناصر متشکله مالیکول مرکب را در فورمول ساده نشان داده و اگر ارقام تام نباشند، آن‌ها را به طریقه روندادف و یا ضرب نمودن کوچکترین عدد تام، به اعداد تام تبدیل نموده، این اعداد تام نسبت اتومی عناصر را در فورمول ساده افاده می کند، ارقام نسبتی عناصر را با درنظر داشت طرز تحریر درست فورمول مالیکولی به سمبول‌های عناصر کیمیاوی ضمیمه ساخته، فورمول ساده حاصل می‌شود.

4 – غرض تحریر درست فورمول مالیکولی مرکب، علاوه از داشتن تحلیل توصیفی و مقداری باید کتلهٔ مالیکولی مرکب نیز معلوم باشد، بدین اساس با در نظر داشت تحلیل توصیفی و مقداری قرار مواد فوق فورمول ساده را دریافت و کتلهٔ مالیکولی مرکب مطلوب را به کتلهٔ مالیکولی نسبتی فورمول ساده تقسیم و عدد تام حاصل خواهد شدکه این عدد را به نسبت عناصر در فورمول ساده ضرب نموده ودر نتیجه فورمول مالیکولی مرکب حاصل می گردد:

$$n = \frac{\text{کتلهٔ فورمول مالیکولی}}{\text{کتلهٔ فورمول تجربی}}$$

مثال اول: به مقدار 7.2g یک مرکب عضوی با اکساید مس در نل امتحانی حرارت داده شده است و در نتیجه 10.52 گرام کاربن دای اکساید و 4.32گرام بخارات آب حاصل گردیده است، اگر به مقدار 1.8 گرام آن در50 گرام آب حل گردد، محلول حاصل به حرارت **0.37°C** – منجمد می گردد، فورمول سادهٔ مرکب مذکور را تحریر دارید.

حل: فیصدی کاربن‌دای‌اکساید

کاربن‌دای‌اکساید		مادهٔ عضوی
$10.52g\,CO_2$	–	$7.2g$
x	–	100

$$x = \frac{10.52g \cdot 100}{7.2g} = 146.11\%$$

فیصدی کاربن:

$44g\,CO_2$	–	$12gC$
$146.11gCO_2$	–	x

$$x = \frac{146.11gCO_2 \cdot 12gC}{44CO_2} = 40\%C$$

فیصدی آب:

مادهٔ عضوی مقدار آب

$$\left.\begin{array}{lll} 4.32gH_2O & - & 7.2g \\ x & - & 100 \end{array}\right\} \quad x=\frac{4.32g\cdot 100}{7.2g}=60\%$$

فیصدی هایدروجن:

$$\left.\begin{array}{lll} 18gH_2O & - & 2gH \\ 60gH_2O & - & x \end{array}\right\} \quad x=\frac{6.6g\cdot 100}{7.2}=6.67\%$$

فیصدی اوکسیجن:

$$\left.\begin{array}{lll} 18gH_2O & - & 16gO \\ 60gH_2O & - & x \end{array}\right\} \quad x=\frac{60gH_2O\cdot 16gO}{18H_2O}=53.3\%$$

فیصدی عناصر را به مول آن تبدیل می‌نماییم بعد از آن تمام مول‌ها تقسیم کوچکترین آن نموده تا نسبت اتم ها (فورمول ساده) به دست آید.

$$C=40g/12g\cdot mol^{-1}=3.33mol$$
$$H=6.66/1g\cdot mol^{-1}=6.66mol$$
$$O=53.3/16g\cdot mol^{-1}=3.3mol$$
$$C=3.33mol/3.33mol=1$$
$$H=7mol/3.33mol=2$$
$$O=3.3mol/3.33mol=1mol$$

$$\left.\begin{array}{l} C=1 \\ H=2 \\ O=1 \end{array}\right\} CH_2O$$ فورمول ساده

از صنف یازدهم می‌دانیم که $\mathbf{\Delta t=K\cdot C_m=K\cdot\frac{m\cdot 1000g\cdot molal}{M\cdot m'}}$ است ازاین جا داریم که:

$$M=K\cdot\frac{m\cdot 1000g\cdot molal}{\Delta t\cdot m'}$$
$$M=1.85\frac{CKg}{mol}\cdot\frac{1.8g\cdot 1000g\cdot molal}{0.37C^{\circ}\cdot 50g}=180$$
$$M=180$$

پس فارمول حقیقی از روی کتله مالیکولی دریافت می گردد.

$$M(CH_2O)n=180$$
$$(12+1\cdot 2+16)n=180$$
$$(30)n=180\Rightarrow n=\frac{180}{30}=6$$
$$(CH_2O)n=(CH_2O)6\Rightarrow C_6H_{12}O_6$$

مشق وتمرین کنید

تحلیل توصیفی ومقداری یک مرکب عضوی نشان داده است که در ترکیب آن به مقدار 6g کاربن و1.2gهایدروجن شامل است، فورمول بسیط آن را تحریر نمایید.کتلهٔ مالیکولی آن72 است، فورمول مالیکولی آن را دریافت کنید.

فورمول مالیکولی الکان‌ها

فورمول مالیکولی مرکبات را به زبان کیمیاوی معرفی می‌نماید. فورمول نه تنها نوع اتوم‌ها را در مالیکول نشان داده ؛ بلکه تعداد وانواع اتوم‌ها را نیز نشان می‌دهد.میتان ساده ترین هایدروکاربن الکان بوده و دو مرکب دیگر الکان‌ها عبارت از ایتان C_2H_6 وپروپان C_3H_8 می‌باشد .آیا می توانید فورمول الکان دارندهٔ چهار کاربن را تحریر نمایید؟ برای این کار از فورمول سه الکان اولی کمک گرفته ورابطه بین تعداد اتوم‌های کاربن وهایدروجن را در هریک آن دریافت نمایید؛ بنابر این تمامی الکان‌ها دارای فورمول عمومی C_nH_{2n+2} اند، در این فورمول n تعداد اتوم‌های کاربن را در هر الکان نشان می‌دهد.

جدول (2 - 3) تعیین فورمول عمومی الکان‌ها C_nH_{2n+2}

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$C_4H_?$
تعداد	C=2 تعداد	C=3 تعداد	C=4 تعداد
H=2(1)+2=4 تعداد	H=2(2)+2=6 تعداد	H=2(3)+2=8 تعداد	H=2(4)+2=10 تعداد

فعالیت

فورمول مالیکولی الکان‌های را دریافت کنید که تعداد کاربن آن قرار جدول زیر بوده باشد:

تعداد کاربن (n) هر الکان	5	6	7	8	9	10
فورمول مالیکولی						

۲ –۲: فورمول‌های ساختمانی

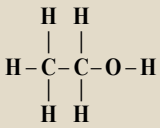
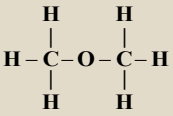
فورمول‌های مالیکولی مرکبات برای ما نشان می‌دهد که کدام عناصر در ترکیب یک مرکب شامل است و تعداد اتوم‌های آن چه تعداد است؛ اما برای این که بدانیم اتوم‌های عناصر متشکلهٔ مالیکول‌های مرکبات چطور باهم متوصل شده اند، باید فورمول ساختمانی آنهارا نوشته کرده بتوانیم. فورمول‌های ساختمانی معلومات زیادی را درمورد مالیکول مرکب برای ما ارائه می‌کند و موقعیت اتوم‌هارا در مالیکول‌ها برای ما نشان می‌دهد.

فورمول‌های ساختمانی علاوه از نوع، تعداد اتوم‌های هر عنصر، شیوهٔ اتصال اتوم‌ها را بایکدیگر نیز نشان می‌دهد.

فورمول‌های تجربی، مالیکولی وساختمانی دو مالیکول هریک مرکب ایتایل الکول و دای میتایل ایتر راکه در جدول (2 - 2) درج است، باهم مقایسه نمایید. نوع وتعداد اتوم‌هادر هردو مالیکول مرکبات یکسان بوده؛ اما طرز روابط اتوم‌ها و ساختمان آن‌ها از هم فرق دارد. همین فرق کوچک ساختمانی باعث تفاوت خواص کیمیاوی آن‌ها گردیده است.دای میتایل ایتر گازی است که در یخچال‌ها به کار رفته ومادۀ بی هوش کننده می‌باشد؛ اما ایتانول مایعی است که به حیث محلل مواد عضوی در صنعت از آن استفاده می‌گردد ویک ماده‌یی نشه آور بوده، به انسان بی خودی را بار می‌آورد. فورمول‌های ساختمانی آن‌ها مانند ساختمان‌های لیویس است ویک خط کوتاه نمایانگر یک رابطۀ ساده می‌باشد که تصور یک، یک الکترون در انجام‌های این خط متصور است.

مرکباتی که دارای عین ترکیب مالیکولی بوده؛ اما فورمول ساختمانی شان از هم فرق داشته باشند، به نام ایزومیر یکدیگر یاد می‌شوند.

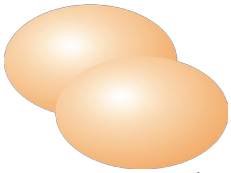
جدول (2-2): مقایسۀ خواص ایتانول و دای میتایل ایتر

مرکب	فورمول ساده	فورمول مالیکولی	فورمول ساختمانی	نقطۀ غلیان	کثافت
ایتانول	C_2H_6O	C_2H_6O		$78^\circ C$	$0.816 g/cm^3$
دای میتایل ایتر	C_2H_6O	C_2H_6O		$-24.5^\circ C$	$0.661 g/cm^3$

۲ - ۳: طرز نوشتن فورمول‌های ساختمانی

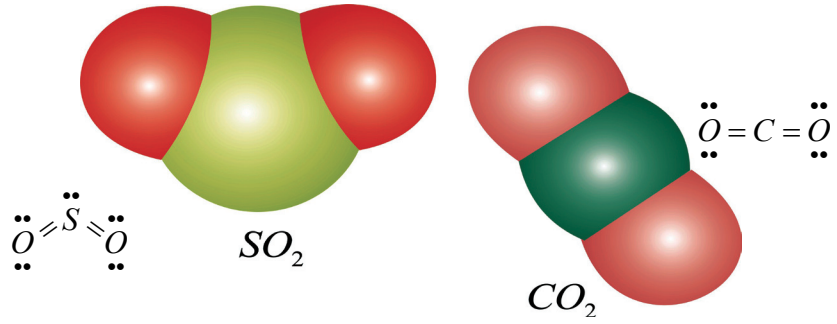
چطور می‌توان اشکال هندسی مالیکول‌ها را پیشبینی کرد وآن را نوشت؟

تاحال مطالب زیادی را درمورد ساختمان مالیکول‌ها آموختید؛ اما جهت گیری سه بعدی یا ساختمان هندسی مالیکول‌ها را مطالعه نکرده اید. اشکال هندسی مالیکول‌ها عامل بسیار مهمی در تعیین خواص کیمیاوی آن‌ها است. مالیکول‌های ساده دارای شکل هندسی ساده اند مالیکول‌های دو اتومی مانند مالیکول هایدروجن دارای یک شکل ساده بوده که قرار ذیل نمایش داده شده است؛ اما مالیکول‌های که بیشتر از دواتوم را دارند، دارای اشکال هندسی مغلق بوده و باید معلومات زیادی ارائه گردد:



شکل (2-2) مالیکول‌های دو اتومی مانند مالیکول هایدروجن

به صورت عموم بین فورمول مالیکولی یک مرکب و شکل هندسی آن رابطهٔ روشن موجود نیست؛ به طور مثال: دو مالیکول مرکبات هر یک کاربن دای اکساید (CO_2) و سلفردای کساید (SO_2) را در نظر می‌گیریم، در هر دو مرکب سه اتوم موجود است که دو اتوم آن آکسیجن است؛ اما مالیکول‌های این دو مرکب دارای اشکال مختلف هندسی اند، مالیکول CO_2 خطی ومالیکول SO_2 خمیده است چرا؟ جواب این سؤال را می‌توان در ساختمان الکترون‌های ولانسی، به گونهٔ خاص جوره الکترون‌های آزاد اتوم‌های آن‌ها جستجو کرد:



شکل (2 - 3): مودل ساختمان مالیکول کاربن دای اکساید و سلفر دای اکساید

یکی از نظریاتی که برای پیشبینی اشکال هندسی مالیکول‌ها ارائه شده است، عبارت از نظریهٔ قوهٔ دافعهٔ جفت الکترون‌های قشرولانسی (Vaoleance shell Electronpairs Repulsion) است که به (VSEPR) ارائه می‌گردد. مطابق به این نظریه، قوه‌های دافعهٔ الکتروستاتیکی موجود بین جفت الکترون‌های رابطه‌یی ویا نارابطه‌یی در یک مالیکول سبب می‌شود تا این الکترون‌ها تا حد امکان از هم فاصله گرفته و جهت داشته باشد واین جهت گیری جفت الکترون‌ها طوری است که پایدار ترین ساختمان هندسی را به مالیکول فراهم می‌کند. ساختمان خاصی از اتوم‌ها که باعث می‌شود تا بین جوره الکترون‌های رابطه‌یی وغیر رابطه‌یی مالیکول‌ها کمترین دفع موجود باشد، به نام ساحهٔ الکترونی یاد می‌شود و عبارت از ساحهٔ اطراف اتوم مرکزی است که الکترون‌ها صرف نظر از تعداد درآنجا موجود باشد. به اساس این تعریف رابطه‌های یگانه، دوگانه وسه گانه یک ساحه به شمار می‌رود.

فعالیت

برای نشان دادن شکل هندسی مالیکول‌ها می‌توان از پوقانه‌های باد دار استفاده کرد. چندین پوقانه را تهیه وتجارب زیر را انجام دهید:

1 - ابتدا دو پوقانهٔ کوچک را به عین اندازه باد پر نمایید، سپس با استفاده از نخ سر پوقانه‌ها رابا همدیگر طوری بسته کنید که باهم نزدیک بوده؛ اما آزاد باشند . پوقانه‌ها را روی پارچهٔ ابریشمی مالش داده تا چارج برقی حاصل نمایند؛ سپس آن‌ها را روی میز رها نمایید تاحالت ثابت را به خود اختیار کنند، پوقانه‌ها کدام یک از حالت‌های زیر را به خود اختیار خواهد کرد؟



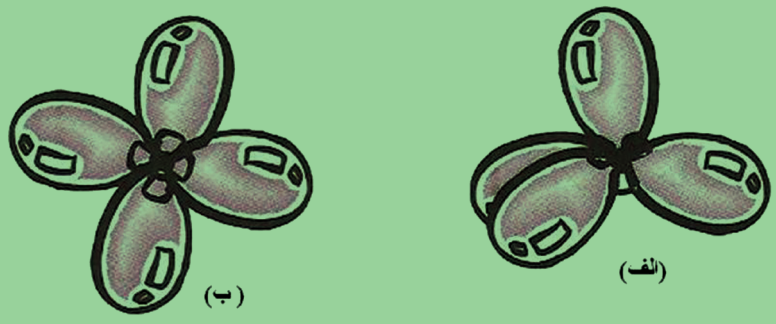
شکل (2 - 4)

2 – اگر در آزمایش فوق سه پوقانه را به کار ببرید، کدام ساختمان زیر به آن‌ها مناسب خواهد بود؟



شکل (2 – 5)

3 – اگر در آزمایش فوق چهار پوقانه را به کار ببرید، کدام ساختمان زیر به آن‌ها مناسب خواهد بود؟



شکل (2 - 6)

4 –چطور شکل هندسی مالیکول‌ها به اساس ساختار لیویس آن‌ها تعیین می گردند؟

برای این مقصد طبق شیوهای زیر عمل می گردد:

1 – ساختار لیویس مالیکول رسم می گردد.

2 – تعداد ساحه‌های الکترونی در اطراف اتوم مرکزی معین می گردد.

3 –ساختمان هندسی مناسب را بر اساس تعداد ساحه‌های الکترونی مشخص سازید.

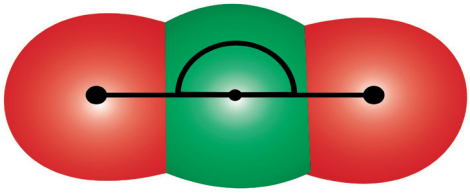
زاویهٔ راکه سه اتوم مرتبط شده باهم تشکیل می‌دهد، به نام زاویهٔ رابطه‌یی یاد می‌کنندکه حد اکثر این 180°زاویه است.

دو ساحهٔ الکترونی (ساختار خطی): مالیکول CO_2راکه دارای ساختمان لیویس است، در نظر می گیریم:

$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$$

در اطراف اتوم مرکزی دوساحهٔالکترونی (چپ وراست) موجود است.

تنها جهت گیری ممکنه که می‌تواند دو ساحهٔ الکترونی اطراف اتوم کاربن را تا حد امکان دور از یکدیگر قرار دهد، عبارت از ساختمان خطی می‌باشد.شکل زیر را ملاحظه نمایید.



شکل (2 - 7) ساختمان مالیکول خطی

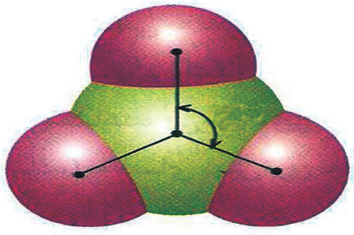
مطابق به نظریهٔ (VSEPR) مالیکولی که دارای دوساحهٔ الکترونی در اطراف اتوم مرکزی اند، طوری که در کاربن دای اکساید دیده می‌شود، ساختمان خطی را دارا است و زاویهٔ ولانسی 180°است.

سه ساحهٔ الکترونی (ساختار سه ضلعی یا مسطح)

در این مورد ساختمان سلفر ترای اکساید (SO_3)را ملاحظه می‌نماییم:

$$\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ \quad | \\ :\ddot{O}=\ddot{S}-\ddot{O}: \\ \quad \ddot{} \end{array}$$

در SO_3ساحهٔ سه بعدی الکترونی در اطراف اتوم مرکزی (S)موجود است. ساختمان هندسی این مالیکول که سه ضلعی یا مسطح است قرار ذیل می‌باشد:



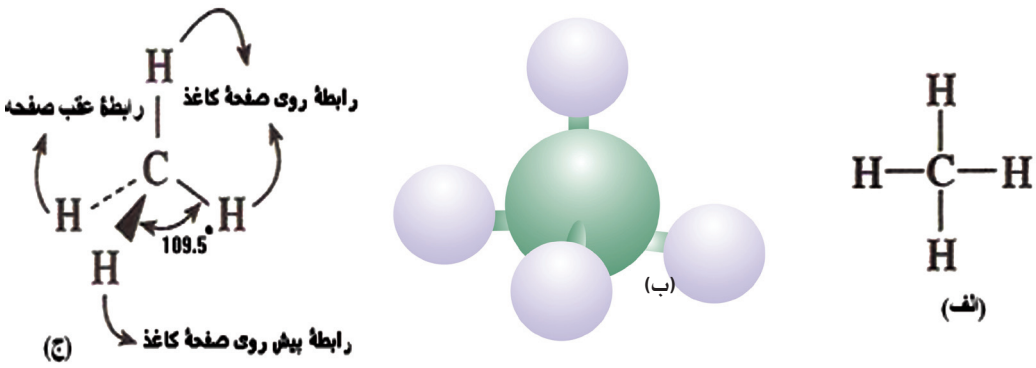
شکل (2 - 8) ساختمان مسطح مالیکول

در مالیکول‌های مانند SO_3، زمانی که اتوم مرکزی توسط سه اتوم دیگر احاطه شده باشدوجوره‌های

الکترونی در آن نوع الکترون‌های رابطه‌یی باشد، ساختمان مالیکول مسطح بوده وزاویهٔ ولانسی آن 120 درجه است.

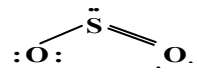
چهار ساحهٔ الکترونی (ساختار چهار وجهی)

وضعیت مالیکول‌های که چهار ساحهٔ الکترونی را دارا اند، ساختمان مالیکول آن‌ها کمی پیچیده است که مثال آن را می‌توان میتان CH_4 ارائه کرد؛ زیرا به عوض یک شکل مسطح که در صفحهٔ کاغذ نمایش داده می‌شود ؛ دارای یک شکل سه بعدی موسوم به چهار وجهی است. چند طریقهٔ نمایش مختلف مالیکول میتان در شـــکل (2 – 9) نشان داده شده است. اشکال را می‌توان به صورت سه پایه درنظرگرفت که پایهٔ چهارمی آن به سمت بالا برآن استوار است. دراین نوع ساختمان جوره‌های الکترونی بایکدیگر زاویهٔ 109.5° است.



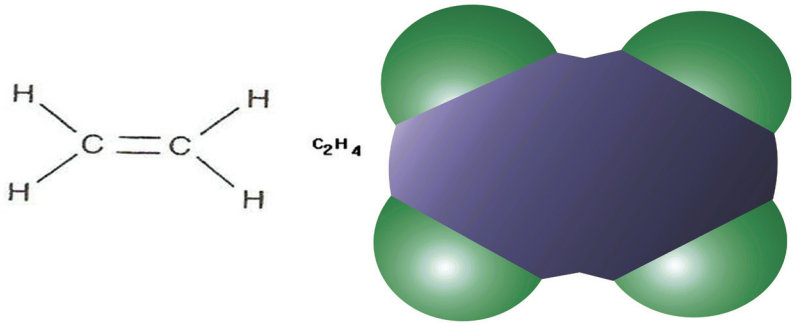
شکل (2 - 9) فورمول‌های مالیکولی میتان

مالیکول‌های که دارای جوره الکترون غیر رابطی‌یی اند در صورت موجودیت جوره الکترون‌های غیر رابط در مالیکول‌ها، زوایای رابطه‌یی را طوری تنظیم کنید که برای ساحه‌های الکترونی مربوط به جوره‌های غیر رابطه‌یی فضای بزرگتری باز گردد. اتوم سلفر را در مالیکول SO_2 ملاحظه نمایید:



به اطراف اتوم سلفر سه ساحهٔ الکترونی موجود بوده؛ ازاین سبب ساختار آن به گروپ سه ضلعی مسطح مربوط است. در این ساختمان ساحه‌های الکترونی با هم زاویهٔ 120 درجه را دارا اند؛ امایک جورهٔ الکترونی غیر رابطه‌یی در مقایسه با یک جوره الکترون رابطه‌یی فضای زیاد را اشغال می‌نماید؛ زیرا جوره الکترون‌های غیر رابطه‌یی تحت تأثیر یک هسته بوده و در حالی که جوره الکترون‌های رابطه‌یی تحت تأثیر دوهسته قرار دارند. قوهٔ دافعه بین جوره‌های الکترونی غیر رابطه‌یی – رابطه‌یی کمی بیشتر از قوهٔ دافعهٔ بین جوره الکترون‌های رابطه‌یی – رابطه‌یی است. در اثر این قوهٔ دفع بیشتر، جوره الکترون‌های رابطه‌یی کمی از همدیگر دور شده، از این سبب است که زاویهٔ رابطه‌یی مالیکول SO_2

که باید 120 درجه باشد، به 119.5 درجه تقلیل نموده است. در مورد SO_2 باید گفت که در آن رابطهٔ دوگانه وسه گانه نیز به همین ترتیب بوده؛ زیرا ساحهٔ الکترونی آن‌ها نسبت به ساحهٔ الکترونی رابطهٔ یگانه به فضای بیشتر نیاز دارد. اشکال ذیل فورمول‌های مالیکولی ایتلین و استلین را نشان می‌دهدکه بین دوکاربن در مالیکول شان به ترتیب رابطهٔ دوگانه وسه گانه موجود است:



شکل (2 - 10) ساختمان مالیکول ایتلین

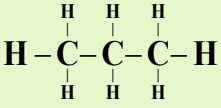
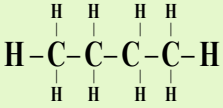


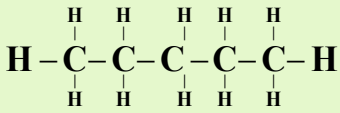
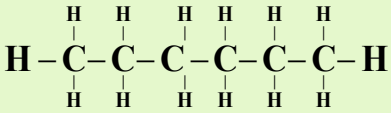
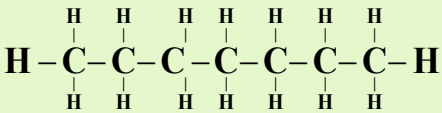
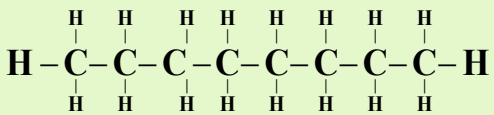
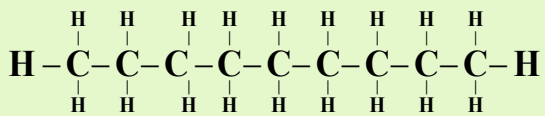
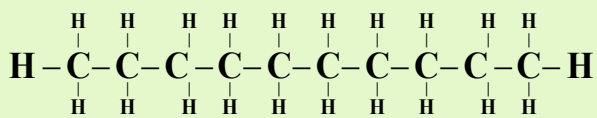
H—C≡C—H

شکل (2 –11): فورمول وساختمان خطی مالیکول استلین

فورمول ساختمانی بعضی الکان‌ها در جدول زیر تحریر گردیده است:

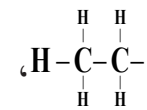
جدول (2 - 3) نام وساختمان لیویس بعضی الکان‌ها

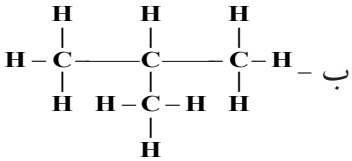
فورمول ساختمانی	فورمول مالیکولی	نام الکان
	C_3H_8	پروپان
	C_4H_{10}	بیوتان

پنتان	C_5H_{12}	
هگزان	C_6H_{14}	
هپتان	C_7H_{16}	
اوکتان	C_8H_{18}	
نونان	C_9H_{20}	
دیکان	$C_{10}H_{22}$	

اگر به ساختمان الکان‌های جدول فوق توجه شود، دیده می‌شود که اینها به اندازهٔ یک گروپ متلین ($-CH_2-$)از هم فرق دارند. مرکباتی که به اندازهٔ یک ($-CH_2-$)از هم فرق داشته باشند، به نام هومولوگ یکدیگر (homolog)یاد می‌شوند.

آیا می‌توانید به اساس ساختمان‌های زیر فورمول مالیکولی مرکبات را تحریر نمایید؟

الف - ،

ب - 

طوری که دیده می‌شود، الکان الف وب هر دو دارای عین فورمول مالیکولی (C_4H_{10})بوده؛ اما ساختمان زنجیر کاربنی آن‌ها از همدیگر فرق دارند، طوری که اولی(الف) زنجیر نارمل ومستقیم داشته، در حالی که دومی (ب) زنجیر منشعب دارد. از توضیحات فوق نتیجه گیری می‌شود که فورمول مالیکولی برای ما تمام اطلاعات را درمورد مرکب ارائه نداشته؛ اما فورمول‌های ساختمانی طرز روابط اتوم‌های شامل مالیکول مرکب برای ما معلومات ارائه می‌کند.

مثال

شکل هندسی مالیکول آب (H_2O)و امونیا (NH_3)را پیشبینی نموده، تحریر دارید.

حل

1 – ساختمان لیویس آن‌ها را تحریر می‌نماییم:



2 – تعداد ساحه‌های الکترونی را به اطراف اتوم مرکزی هردو مالیکول می‌شماریم

الف– اتوم نایتروجن در NH_3 سه رابطه را با هایدروجن دارابوده و یک جوره الکترون آزاد دارد؛ بنابراین چهار ساحهٔ الکترونی را دارا است.

ب – اتوم آکسیجن در H_2O دو رابطه را با هایدروجن دارابوده و دوجوره الکترون آزاد دارد؛ بنابراین چهار ساحهٔ الکترونی را دارا است.

3 – ساختمان هندسی مناسب را بر اساس نظریهٔ VSEPR تعیین می‌نماییم:

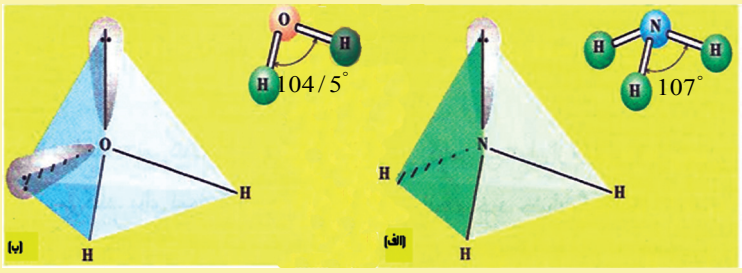
الف–ساحهٔ الکترونی در هراتوم دارای ساختمان چهار وجهی خواهد بود و زاویهٔ رابطه‌یی 109.5 درجه است.

4 – وضعیت جوره‌های الکترونی را مشخص می‌نماییم.

الف – درمورد امونیا چهار وجهی را به شکل سه پایهٔ در نظر می گیریم که پایهٔ چهارمی آن به سمت بالا، بالای آن استوار است. اگر جوره الکترون آزاد را پایهٔ چهارمی قبول نماییم شکل هندسی به دست آمده یک هرم با قاعدهٔ سه ضلعی خواهد بود. (شکل (2 – 12 الف)

ب – درمورد آب، شکل مالیکول آب خمیده بوده و دوجوره الکترون‌های آزاد دوپایهٔ چهار وجهی را اشغال می‌نماید.

ج – بنابر موجودیت جوره الکترون‌های غیر رابطه‌یی – غیررابطه‌یی، غیررابطه‌یی – رابطه‌یی، و رابطه‌یی – رابطه‌یی که به ترتیب قوهٔ دافعهٔ بین آنهاکم می‌شود، زاویهٔ روابط مالیکول آب وامونیا کمی از زاویهٔ نورمال کوچک شده (زاویهٔ روابط در مالیکول امونیا ودر مالیکول آب است) اشکال ذیل را ملاحظه نمایید:



شکل (2 - 12) ساختمان مالیکولی امونیا وآب

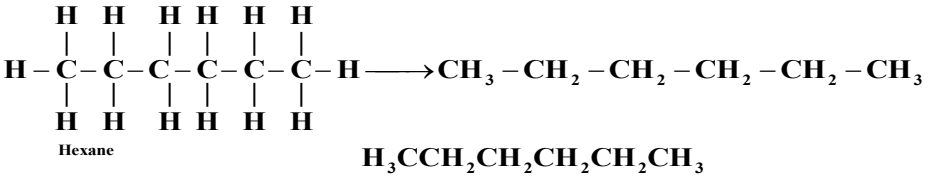
فعالیت

شکل هندسی مالیکول ها H_2S را پیشبینی وتحریر دارید.

طریقهٔ ساده ساختن فورمول‌های ساختمانی

اگر به فورمول‌های ساختمانی الکان‌ها در جدول (2 – 3) نظر اندازیم، در یافت می‌داریم که تحریر وترسیم این‌ها مشکل، غیر اقتصادی و دشوار است؛ ازین سبب طریقه‌های دیگری برای نمایش و تحریر فورمول‌های ساختمانی بنا گذاشته شد که قرار ذیل است:

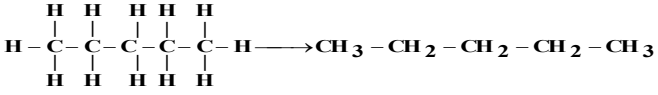
– برای تحریر فورمول‌های ساختمانی به طور فشرده، روابط ساده بین کاربن‌ها وهایدروجن را نمایش نمی‌دهند وبعضی اوقات روابط بین اتوم‌های کاربن را نیز تحریر نمی نمایند؛ به طور مثال:

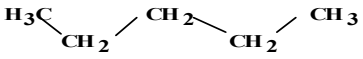


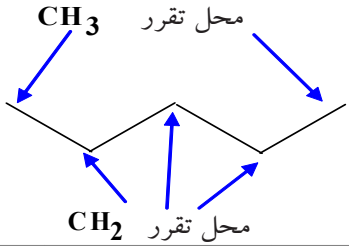
$H_3CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

نمایش علامه های کیمیاوی: دراین روش تمامی اتوم‌های کاربن وهایدروجن از فورمول ساختمانی حذف می‌شود وتنها روابط که توسط خطوط(–) زاویه دار ارائه می گردد، نمایش داده می‌شود. این نوع ساختمان را به نام ساختمان اسکلیتی ویاساختمان خط – زاویه یاد می کنند، دراین ساختمان تنها رابطه‌های کاربن – کاربن (C–C) نمایش داده می‌شود، طوری که موقعیت اتوم‌های کاربن در محل تقاطع خطوط، ابتدا و انجام خطوط تصور می گردد و از رسم رابطه‌های C–H خودداری می گردد.

اگر از عدد ۴ تعداد روابط اتوم‌های کاربن–کاربن تفریق گردد، تعداد اتوم‌های هایدروجن متوصل به همان اتوم کاربن حاصل می گردد:







فعالیت

1 – فورمول‌های ساختمان نیمه مشرح، مشرح ناقص و اسکلیتی مرکبات زیررا تحریر دارید:

C_4H_{10} ، C_7H_{16} ، C_6H_{12} ، C_6H_{14}

2 – فورمول‌های ساختمانی مکمل مرکبات زیر را تحریر دارید:

$CH_3(CH_2)_4CH_3$

$CH_3CH_2C(CH_2)_2CH_3$ ، $C(CH_3)_3(CH_2)_3CH_3$

نام کیمیاوی آسپرین، اسیتایل سالیسیلیک اسید است، چون نمایش کامل فورمول ساختمانی آن مشکل است؛ بنابراین کیمادان‌ها به طور معمول از فورمول اسکلیتی آن استفاده می‌نمایندکه قرار ذیل است:

(الف)



(ب)

(ج) $C_9H_8O_4$ یا

شکل (۲-۱۳) اسپرین و فورمول آن

بیشتر بدانید: زاویهٔ نورمال بین روابط ولانسی مالیکول مرکبات 109.5°بوده ودر تمام مالیکول‌ها باید به همین اندازه بوده باشند؛ازاین سبب مالیکول‌های مرکبات هایدروکاربن زنجیری به شکل زگزاگ ملاحظه می‌شوند

۲ - ۴: ایزومیرها (Isomers)

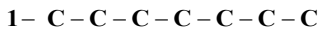
در کیمیا به طور خاص درکیمیای عضوی مرکبات زیادی موجوداست که مالیکول‌های آن‌ـــهادارای چندین فورمول ساختمانی بوده؛ اما یک فورمول ترکیبی مالیکولی را دارا اند؛ به طور مثال: ایتایل الکول و دای میتایل ایتر دارای عین فورمول مالیکولی بوده؛ اما فورمول‌های ساختمانی آن‌ها ازهم فرق دارند:

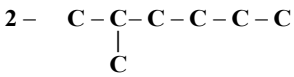
Ethanol

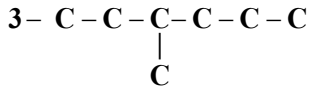
*d*imethyleter

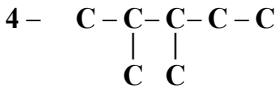
طوری که دیده می‌شود، در ایتانول اتوم آکسیجن با یک اتوم کاربن ویک اتوم‌هایدروجن رابطه داشته؛ در حالی که در مالیکول دای میتایل ایتر اتوم آکسیجن با دو اتوم کاربن رابطه برقرار نموده است؛ پس مرکباتی که دارای عین فورمول مالیکولی بوده؛ اما فورمول ساختمانی آن‌ها از هم فرق داشته باشند؛ یعنی طرز روابط اتوم‌ها در مالیکول‌های شان ازهم متفاوت باشند، ایزومیر (Isomers) همدیگر گفته می‌شوند.

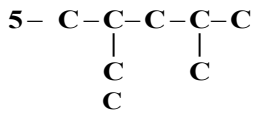
برای استخراج فورمول‌های ایزومیرها توصیه می‌گردد تا به صورت مقدماتی شکل اسکلیت کاربنی مالیکول‌های مرکبات را تحریر نموده وبعد از آن به تدریج زنجیر اصلی(عمده) را کوتاه نموده و اتوم‌های کاربن حذف شده از زنجیر اصلی رابه شکل زنجیر منشعب (زنجیر جانبی) در تمام حالات ممکنه تحریر کرد؛ به طور مثال: شکل اسکلیت کاربنی ایزومیرهای هپتان (C_7H_{16}) را مطالعه می‌نماییم:

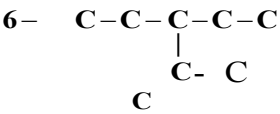
1- 

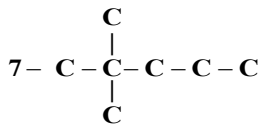
2- 

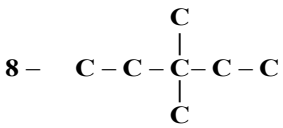
3- 

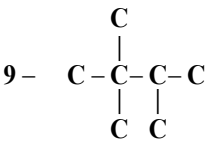
4- 

5- 

6- 

7- 

8- 

9- 

فورمول‌های مکمل هایدروکاربن‌ها بعد از تکمیل شکل اسکلیت‌های کاربنی با علاوه نمودن تعداد لازمی هایدروجن‌ها به دست می‌آید.

ایزومیری در مرکبات عضوی زیاد بوده که در هر مبحث مرکبات هایدروکاربن‌ها ومشتقات آن‌ها مطالعه می‌گردد.

الکین‌ها علاوه از ایزومیری ساختمانی ایزومیری نظر به موقعیت رابطه دوگانه، دارای ایزومیری فضایی نیزاند:

الف: ایزومیری ساختمانی و موقعیت رابطهٔ دوگانه

مرکبات ذیل را درنظر بگیرید.

$\overset{1}{C}H_2 = \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H_2\overset{4}{C}H_3$ $\quad 1-Butene.$

$\overset{1}{C}H_3 - \overset{2}{C}H = \overset{3}{C}H - \overset{4}{C}H_3$ $\quad 2-Butene$

فورمول جمعی هردو مرکب فوق C_4H_8 بوده؛ اما فورمول ساختمانی هردو مالیکول مرکب ازهم متفاوت بوده، موقعیت رابط دوگانه دراین مرکبات از هم فرق دارد، این ایزومیری را به نام ایزومیری ساختمانی ازلحاظ موقعیت رابط دوگانه یاد می‌کنند.

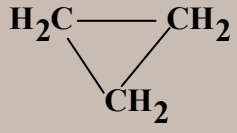
ب - ایزومیری فضایی (Stereo isomeris)

Stereo کلمه یونانی بوده که به معنی جامد واجسام سخت می‌باشد، بنابراین Stereo isomeris مربوط به مرکباتی است که ساختمان فضایی مستحکم را دارا بوده و شکل هندسی آن در فضا تغییر نمی‌کند.

زیادتربدانید

الکین‌ها با سایکلوالکان‌ها ایزومیر بوده والکاین‌ها با سایکلو الکین‌ها ایزومیر می‌باشند؛ به طور مثال:

مرکب دارای فورمول جمعی C_3H_6 می‌تواند پروپین باشد ویااینکه سایکلو پروپان بوده باشد:



$CH_3 - CH = CH_2$

$1-propene$

Cyclo propane

خلاصهٔ فصل دوم

* یک مرکب کیمیاوی را به گونهٔ معمول توسط طرز ترتیب سمبول‌های عناصر تشکیل دهندهٔ آن با ضرایب نسبتی که به نام ضرایب استیکیو متری (Stoichiometry)نیز یاد می‌شود، نشان می‌دهند، طرز ترتیب سمبول‌های عناصر تشکیل دهنده با ضرایب نسبتی مرکبات را به نام فورمول مالیکولی یاد می‌نمایند.

* فورمول مالیکولی را می‌توان به اساس تجزیه کیمیاوی تعیین نمود. نوع دیگری از فورمول‌های کیمیاوی عبارت از فورمول تجربی است، درین فورمول تعداد نسبتی اتوم‌های عناصر مختلف در یک مرکب نشان داده می‌شود.(کلمه تجربی دراین جا به این معنی است که فورمول ارائه شده تنها به اساس مشاهده و اندازه گیری؛ یعنی تحلیل توصیفی و مقداری مشخص گردیده است).

* فورمول مالیکولی، مرکبات را به زبان کیمیاوی معرفی می‌نماید. فورمول نه تنها نوع اتوم‌ها را در مالیکول نشان داده ؛ بلکه تعداد و انواع اتوم‌ها را نیز نشان می‌دهد.

* فورمول‌های ساختمانی معلومات زیادی را درمورد مالیکول مرکب برای ما ارائه می‌کند، موقعیت اتوم‌هارا در مالیکول‌ها برای ما نشان می‌دهد.

* اشکال هندسی مالیکول‌ها عامل بسیار مهمی در تعیین خواص کیمیاوی آن‌ها است.

* یکی از نظریاتی که برای پیشبینی اشکال هندسی مالیکول‌ها ارائه شده است، عبارت از نظریهٔ قوهٔ دافعهٔ جفت الکترون‌های قشر ولانسی (Vaoleance shell Elctronpairs Repulsion) است که به (VSEPR) ارائه می‌گردد. مطابق به این نظریه، قوه‌های دافعهٔ الکترواستاتیکی موجود بین جفت الکترون‌های رابطه‌یی ویا غیر رابطه‌یی در یک مالیکول سبب می‌شود تا این الکترون‌ها تا حد امکان از هم فاصله گرفته و جهت داشته باشد واین جهت گیری جفت الکترون‌ها طوری است که پایدار ترین ساختمان هندسی را به مالیکول فراهم می‌کند.

*زاویهٔ راکه سه اتوم مرتبط شده باهم تشکیل می‌دهد، به نام زاویهٔ رابطه‌یی یاد می‌کنند که حداکثر آن 180° است.

* مرکباتی که دارای عین فورمول مالیکولی بوده ؛ اما فورمول ساختمانی آن‌ها از هم فرق داشته باشد؛ یعنی طرز روابط اتوم‌ها در مالیکول‌های شان ازهم فرق داشته باشند، ایزومیر (Isomers) همدیگر گفته می‌شوند.

تمرین وسؤالات فصل دوم

سؤالات چهار جوابه

1 - فورمول مالیکولی را می‌توان به اساس.....کیمیاوی تعیین نمود.

الف - تعاملات کیمیاوی ب سنتیز کیمیاوی ج - تجزیه د - هیچکدام

2 - برای دانستن فورمول‌های ساده ومالیکولی مرکبات، لازم است تا تحلیل..... مرکب دانسته شود:

الف - توصیفی ب - مقداری ج - الف و ب د - هیچکدام

3 - فورمول‌های ساختمانی علاوه از نوع، تعداد اتوم‌های هر عنصر،.....اتوم‌ها را بایک دیگر نیز نشان می‌دهد

الف - شیوهٔ اتصال ب- طرز روابط ج - تعداد مالیکول‌ها د - الف وب درست است.

4 - ساختمان خاصی از اتوم‌ها که باعث می‌شود تا بین جوره الکترون‌های رابطه‌یی وغیر رابطه‌یی

مالیکول‌ها کمترین قوه دفع موجود باشد، به نام..... یاد می‌شود

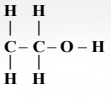
الف – مدار الکترونی ب – قشر الکترونی ج– قشر فرعی الکترونی د – ساحهٔ الکترونی

5 – اشکال هندسی مالیکول‌ها عامل بسیار مهمی در تعیین..... آن‌ها است

الف – خواص کیمیاوی ب – خواص فزیکی ج – الف وب د – هیچ کدام

6 – در ساختمان چهار وجهی جوره‌های الکترونی بایکدیگر زاویهٔ ... است.

الف – 120° ب – 109.5° ج – 309.5° د – 180°

7 – فورمول مالیکولی مرکبات  و عبارت است از:

الف – $C_4H_{14}O$ ب – C_2H_6O ج – C_3H_5O د – هیچکدام

8 – شکل مالیکول $H:\ddot{N}:H$ به نام ساختمان کدام عالم زیر یاد می‌شود؟
$\quad H$

الف – اوگدرو ب – واندر والس ج – ماکسویل د – لیویس

9 – مرکباتی که دارای عین فورمول مالیکولی بوده ؛ اما فورمول ساختمانی آن‌ها از هم فرق داشته، ..... همدیگر گفته می‌شوند.

الف – ایزومیر ب – (Isomers) ج – الف وب د – هیچکدام

۱۰– ایزومیری دارای خواص..... فزیکی است.

الف:مشابه ب: مساوی ج: مختلف د: کیمیاوی

سؤالات تشریحی

1– فرق بین فورمول ساده ومالیکولی چیست آن را توسط مثال واضح سازید.

2 – به مقدار 0.3 گرام یک مادهٔ عضوی دارای هایدروجن، کاربن وآکسیجن است، مقدار کاربن دراین مقدار مادهٔ عضوی 0.12گرام ومقدار هایدروجن 0.02گرام است، فورمول تجربی این مرکب را دریافت کنید.(کتلهٔ اتوم کاربن 12، هایدروجن 1 و آکسیجن 16 است)

3 – فورمول سادهٔ یک مرکب CH_2O بوده وکتلهٔ مالیکولی مرکب مذکور **180g/mol**است فورمول مالیکولی آن را دریافت کنید.

4 – در ترکیب یک مرکب **55%** کاربن، **36%** آکسیجن و **9%** هایدروجن شامل است، فورمول مالیکولی آن را دریافت وتحریر دارید، کتلهٔ مالیکولی مرکب عضوی **180g/mol**است.

5 – در ترکیب یک مرکب عضوی صرف کاربن وهایدروجن موجود است که 1.5 گرام هایدروجن و9 گرام کاربن از انالیز آن به دست آمده است، کتلهٔ مالیکولی آن 210 بوده فورمول مالیکولی آن را دریافت نمایید.

6 – فورمول‌های ساختمانی و اسکلیتی مرکبات زیر را تحریر دارید:

الف – $1,1-dichloro-1-butene$ ب – $1,2-dibromoethene$ ج – $3-hexene$

7 – مرکبی دارای فورمول مالیکولی C_6H_{14} دارای کدام ایزومیری‌ها است؟ فورمول ساختمان تمامی ایزومیری‌های آن را تحریردارید.

8 – ایزومیری هندسی چه نوع ایزومیری است؟ در باره معلومات دهید.

9 – تمامی ایزومیری‌های ممکنهٔ مرکب C_4H_8O را با فورمول‌های ساختمانی واسکلیتی شان تحریر دارید.

فصل سوم

طبقه بندی مرکبات عضوی



اساس بیولوژی، طب وصنعت امروزی را مرکبات عضوی تشکیل داده است. جزء اساسی ساختمان موجودات زنده علاوه از آب، مرکبات عضوی است؛ چون مرکبات عضوی عبارت از مرکبات کاربن و مشتقات آن بوده؛ بنابر این گفته می‌توانیم که ما در مرکبات عنصر کاربن زنده‌گی می‌نمایم.

چرا مرکبات عضوی را طبقه بندی می‌نمایند؟ آیا آموختن خواص هر مرکب به طور جداگانه کار ساده خواهدبود؟ سلسله هومولوگ چیست؟ گروپ‌های وظیفه‌یی چیست و چه تأثیری روی خاصیت مرکبات دارند؟ چون مرکبات عضوی به پیمانهٔ زیاد در طبیعت موجود است مطالعه هریک آن‌ها به طور جداگانه کار مشکل خواهد بود؛ از این سبب مرکبات عضوی را به طبقات مختلف تقسیم نموده اند که این طبقه بندی مرکبات عضوی را در زیر مطالعه می‌نماییم.

۳ - ۱: معلومات عمومی

مرکباتی عضوی که تعداد آن‌ها بیش از بیست میلیون می‌باشد، به اساس ساختمان زنجیر کاربنی (اسکلیت کاربنی) و یا به اساس موجودیت گروپ‌های وظیفه‌یی طبقه‌بندی می‌گردند. نوع روابط اتوم‌های کاربن با همدیگر نیز در طبقه بندی مرکبات عضوی رول اساسی را دارا اند.

نظر به ساختمان اسکلیت کاربنی، مرکبات عضوی را به دو دسته تقسیم نموده اند که عبارت از اسکلیت زنجیری (*Acyclic*) و حلقه‌یی (*Cyclic*) می‌باشد.

مرکبات زنجیری نوع مرکباتی اند که دارای زنجیر باز بوده و اساس آن‌ها را ساختمان هایدروکاربن‌های الیفاتیک تشکیل می‌دهند.

1 - هایدروکاربن‌های الیفاتیک: مالیکول‌های این مرکبات تنهااز اتوم‌های کاربن و هایدروجن تشکیل گردیده است، این مرکبات می‌توانند مشبوع؛ مانند:الکان ها (*Alkanes*) و یا غیر مشبوع دارای رابطهٔ دوگانه مانند: (*Alkenes*) و سه گانه مانند: (*Alkynes*)، دو رابطه‌یی دوگانه مانند: والکادای‌ن‌ها (*Alka di enes*) باشد.

2 - مرکبات حلقه‌یی(*CycloCompounds*): این مرکبات در مالیکول‌های خود دارای ساختمان زنجیر بسته به شکل حلقه بوده و نظر به نوعیت اتوم‌های تشکیل دهندهٔ حلقه به کاربوسکلیک (*Carbocyclic*) و هیتروسکلیک (*Hetrocyclic*) طبقه‌بندی گردیده اند.

3 - کاربوسکلیک‌ها (*Carbocyclic*): در این نوع مرکبات حلقه تنها از اتوم‌های کاربن تشکیل گردیده است و نظر به تفاوت خواص کیمیاوی شان به دو گروپ تقسیم گردیده اند که عبارت از الیسکلیک *Alicyclic* و اروماتیک (*Aromatic*) است.

اساس مرکبات اروماتیک را مرکبات بنزین تشکیل می‌دهد و عبارت اند از بنزین، نفتالین، انتراسین و مشتقات آن‌ها. مرکبات الیسکلیک‌ها به مرکبات سایکلوالکان‌ها (*Cyclo Alkanes*) و سایکلوالکین‌ها (*Cyclo alkenes*) منقسم می‌گردند.

اولین مرکب خاندان سایکلو الکان‌ها سایکلو پروپان بوده و فورمول عمومی سایکلو الکان ها C_nH_{2n} است که با الکین‌ها ایزومیراند. در سکلیک‌ها تعداد اتوم‌های کاربن 3 و بیشتر از آن است.

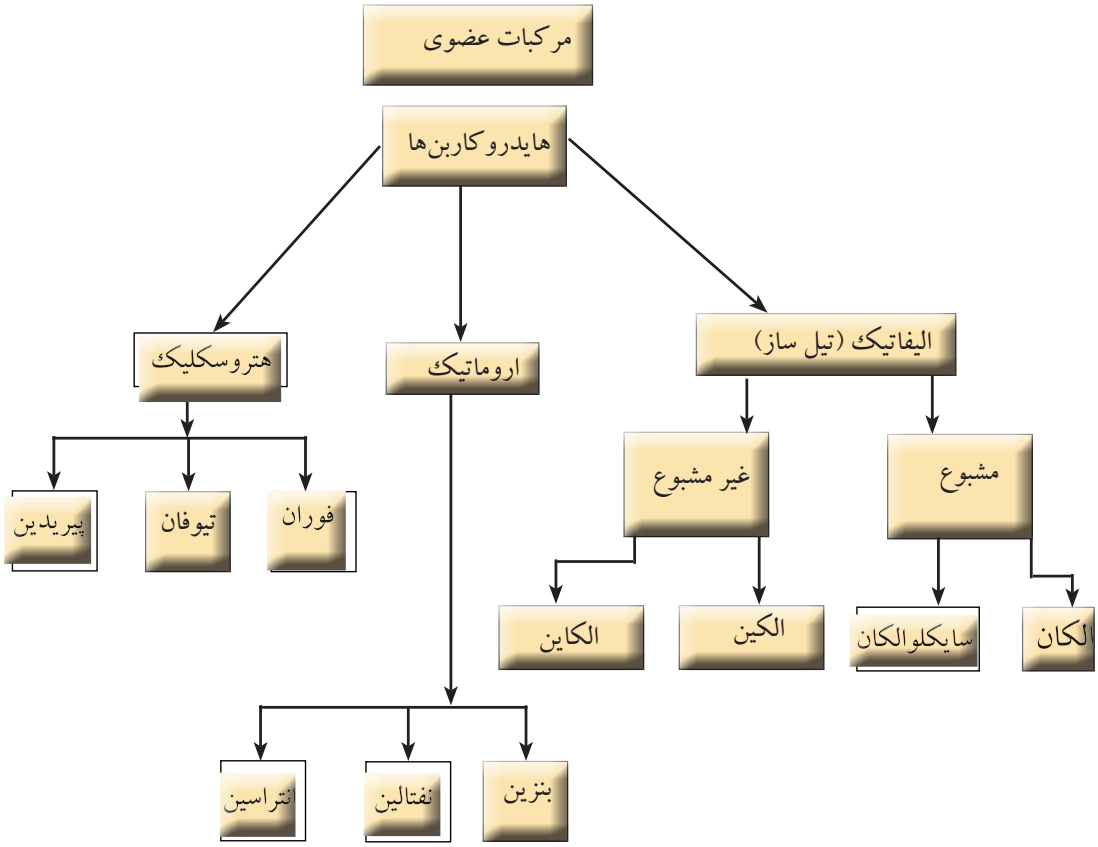
هایدروکاربن‌های اروماتیک (*Arenes*)

هایدروکاربن‌های که در ترکیب خود دارای حلقهٔ بنزین باشند به نام مرکبات اروماتیک یاد می‌شوند، نفتالین، انتراسین و فینانترین از جملهٔ این مرکبات می‌باشند که از تراکم چندین حلقهٔ بنزین حاصل شده‌اند.

هیتروسکلیک (Hetrocyclic)

این مرکبات علاوه از اتوم‌های کاربن، در حلقه خود دارای یک و یا چندین اتوم‌های عناصر دیگر بوده که به طور عمده این عناصر عبارت از اکسیجن، نایتروجن، سلفر و غیره است. مرکبات هتروسکلیک می‌توانند مشبوع، غیر مشبوع و یا اروماتیک بوده باشند.

تمام مرکبات عضوی را می‌توان مشتق هایدروکاربن‌های فوق الذکر پنداشت؛ زیرا این مشتقات عضوی از تعویض یک و یا چندین اتوم‌های هایدروجن هایدروکاربن‌ها توسط گروپ‌های وظیفه‌یی حاصل می‌گردند. شکل ذیل طبقه بندی مرکبات عضوی را به شکل فشرده نشان می‌دهد:



۳ –۲: صنف بندی هایدروکاربن‌ها

هایدروکاربن‌ها مرکباتی اند که از ترکیب اتوم‌های کاربن و هایدروجن تشکیل گردیده اند. در هایدروکاربن‌ها هر اتوم کاربن چهار رابطه اشتراکی را دارا بوده که این روابط با اتوم‌های کاربن و اتوم‌های عناصر دیگر بر قرار گردیده است.

طبقه بندی هایدروکاربن‌ها در قدم اول به اساس موجودیت و عدم موجودیت حلقهٔ شش کاربنی؛ یعنی بنزین در هایدروکاربن‌ها صورت می‌گیرد و این حلقه به حیث گروپ وظیفه‌یی به شمار می‌رود. هایدروکاربن‌های که دارای حلقه بنزین باشند، به نام ارومات‌ها یاد می‌گردد و هایدروکاربن‌های که دارای حلقه بنزین نباشند به نام الیفاتیک (تیل ساز) یاد می‌گردند. هایدروکاربن‌های الیفاتیک نظر به نوعیت رابطهٔ اتوم‌های کاربن – کاربن به مشبوع و غیر مشبوع تقسیم شده اند، الیفاتیک‌های مشبوع به الکان ها (*Alkanes*) و سایکلو الکان‌ها تقسیم گردیده اند، الیفاتیک‌های غیر مشبوع به الکین‌ها

(*Alkens*) و الکاین ها (*Alkynes*) تقسیم شده اند.

الکان‌ها مرکباتی اند که تمام ولانس‌های اتوم‌های کاربن توسط اتوم‌های هایدروجن مشبوع گردیده و اتوم‌های کاربن در آن‌ها دارای روابط یگانه می‌باشند.

الکیـن‌ها مرکباتی اند که بین دو اتوم کاربن در آن‌ها رابطه دوگانه بر قرار گردیده، غیر مشبوع می‌باشند. هایدروکاربن‌های غیر مشبوع دیگر الکاین‌ها بوده، در این مرکبات بین دو اتوم کاربن رابطهٔ سه گانه موجود بوده و نسبت به الکان‌ها چهار اتوم‌هایدروجن و نسبت به الکیـن‌ها دو اتوم‌هایدروجن کمتر را دارا اند.

فعالیت

شاگردان به گروپ‌های مناسب تقسیم گردد، هر گروپ تعداد زیاد مرکبات عضوی را لست نموده و با ا رائه دلایل مقنع آن‌ها را گروپ بندی نمایند و در طبقه بندی مرکبات از شکل فوق استفاده نمایند.

۳ – ۳: گروپ‌های وظیفه‌یی در هایدروکاربن‌ها

گروپ‌های وظیفه یی در انواع مختلف هایدروکاربن‌ها موجود است که مرکبات مختلف هایدروکاربن‌ها را تشکیل می‌دهند، این گروپ‌ها نظر به طرز روابط اتوم‌های کاربن – کاربن به میان آمده که در جدول ذیل درج شده اند:

جدول (3 - 1) گروپ‌های وظیفه‌یی هایدروکاربن‌ها

گروپ‌های هایدروکاربن‌ها			
Alkanes	$CH_3 - CH_3$	ایتان	–
Alkenes	$CH_2 = CH_2$	ایتلین یا ایتلین	بقیهٔ نوکلیوفیلیک
Alkynes	$CH \equiv CH$	ایتاین یا استلین	بقیهٔنوکلیوفیلیک
Alkadienes	$CH_2 = CHCH = CH_2$	1، 3 - بیوتادایِن	بقیهٔ نوکلیوفیلیک
Arenes		بنزین	تعویض اروماتیک الکتروفیلیک

۳ –۴: سلسله هومولوگ الکان‌ها

مرکباتی که به اندازهٔ یک گروپ متلین (–CH_2–) از هم فرق داشته باشند، به نام هومولوگ (Homologe) یکدیگر یاد می‌شوند. سلسله هومولوگ در الکان‌ها، الکین‌ها، و الکاین‌ها موجود بوده، طوری که در فورمول‌های مالیکولی الکان‌ها مشاهده می‌شود، مرکب ایتان از مرکب قبلی خود میتان به اندازهٔ یک (–CH_2–) فرق دارد، به همین ترتیب پروپان نسبت به ایتان و بیوتان نسبت به پروپان به اندازهٔ یک گروپ متلین (–CH_2–) بزرگ است. این سلسله را به نام سلسلهٔ هومولوگ (Homologe) یاد می‌نمایند.

جدول (3 - 2) سلسلهٔ هومولوگ الکان‌ها

نام مرکب	فورومول مرکب
Methane	CH_4
Ethane	CH_3-CH_3
Propane	$CH_3-CH_2-CH_3$
Butane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
Pentane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Hexane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Heptane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Octane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Nonane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Decane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Undecane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Dodecane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Tridecane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

علاوه از اصطلاح هومولوگ، اصطلاح ایزولوگ نیز در کیمیای عضوی به کاربرده می‌شود، مفهوم این اصطلاح این است که: مرکبات عضوی هایدروکاربن‌ها که دارای عین تعداداتوم‌های کاربن باشند به نام ایزولوگ یکدیگر یاد می‌شوند.

فعالیت

شاگردان به چند گروپ مناسب تقسیم گردند تا هر گروپ به طور جداگانه راجع به اصطلاح هومولوگ در هایدروکاربن‌ها مباحثه نمایند و فورمول‌های ساختمانی ایتان الی هگزان و اسیتلین الی اوکتین را تحریر نمایید و اشکال هومولوگی را در فورمول‌های مرکبات مذکور توضیح و تشریح نمایند و نمایندهٔ هر گروپ کار هر گروپ را ارائه بدارد.

۳ - ۵: مرکبات عضوی و گروپ‌های وظیفه‌یی (مشتقات هایدروکاربن‌ها)

کیمیای عضوی عبارت از کیمیای هایدروکاربن‌ها و مشتقات آن‌ها می‌باشد اگر یک و یا چندین اتوم‌های هایدروجن هایدروکاربن‌ها به گروپ‌های وظیفه‌یی (*Functional groups*) مشخص تعویض گردد، مرکبات عضوی حاصل می گردد که به نام مشتقات هایدروکاربن‌ها یاد می‌شوند.

گـــــروپ‌های وظیفه‌یی (*Functional groups*) عبارت از اتوم و یا گروپی از اتوم‌ها درمالیکول‌های هایدروکاربن‌ها بوده که دارای ساختمان معین و مشخص می‌باشند و باعث تبارز خواص کیمیاوی فزیکی مشخص مرکبات عضوی می گردند. هایدروکاربن‌های دارنده عین گروپ وظیفه‌یی دارای خواص کیمیاوی یکسان اند:

جدول (3 - 3) گـروپ‌های وظیفه‌یی

نام مرکب	مرکب	فورمول عمومی مرکب	نام گروپ وظیفه‌یی	گروپ وظیفه‌یی
Methyl Iodide	$CH_3 - I$	$R-X$	*Halyds* (هلایدها)	$X=(-F,-Cl,-Br,-I)$
Ethanol	CH_3-CH_2-OH	$R-OH$	*Hydroxyl*	$-OH$
Propanal Propanon	$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$ $CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_3$	$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$ *Aldihydes* $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-R$ *Ketones*	*Carbonyl*	$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$
Acetic acid	CH_3-COOH	$R\text{-}COOH$	*Carboxyl*	$-COOH$
Di methyl eter	CH_3-O-CH_3	$R-O-R$	*Oxy*	-O-
Di methyl ester	$H_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-CH_3$	$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-R$	*EsterGroup*	$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-$
Methyl amin	CH_3-NH_2	$\mathbf{R-NH_2}$	*amide*	$-NH_2$
Methyl amide	$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH_2$	$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH_2$	*AmidesGroup*	$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH_2$
Ethyl Marcaptane	CH_3-CH_2-S-H	$R-S-H$	*Marcaptan Group*	$-S-H$
Di methyl thio ether	CH_3-S-CH_3	$R\text{-}S\text{-}R$	*Thioether*	$-S-$
Benz Sulphonic-acid	$C_6H_5-SO_3H$	$R\text{-}SO_3H$	*Sulpho Group*	$-SO_3H$

نظر به نوعیت هترواتوم‌های که در ترکیب گروپ‌های وظیفه‌یی شامل اند، آن‌ها را به گروپ‌های ذیل تقسیم نموده اند:

۳–۵- ۱: گروپ‌های وظیفه‌یی اکسیجن دار: در ترکیب این گروپ‌ها اکسیجن به حیث هترو اتوم موجود است که مثال آن را می‌توان $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ ، $-O-$ ، $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$ و غیره ارائه کرد.

۳–۵–۲: گروپ وظیفه‌یی نایتروجن دار: در ترکیب این گروپ‌ها، اتوم نایتروجن به حیث هترو اتوم‌ها موجود است که مثال آن را می‌توان $-NH_2$ ، $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ ، $-NO_2$ و غیره ارائه کرد.

۳–۵–۳: گروپ‌های وظیفه‌یی سلفر دار: در ترکیب این گروپ‌ها، اتوم سلفر به حیث هترو اتوم موجود است که مثال آن را می‌توان $-S-H$ ، $-S-$ ، $-SO_3H$ و غیره ارائه کرد.

۳–۵–۴: گروپ‌های وظیفه‌یی فاسفورس‌دار: در ترکیب این گروپ‌ها، اتوم فاسفورس به حیث هترو اتوم موجود است که مثال آن را می‌توان $-PH_2$ ، $-H_2PO_3$ و غیره ارائه کرد.

در مالیکول‌های مرکبات عضوی می‌تواند چندین گروپ وظیفه‌یی وجود داشته باشد، در صورت که این گروپ‌ها هم نوع باشد (به طور مثال: دو گروپ هلوجن و یا دو گروپ هایدروکسیل و غیره) این مرکبات را به نام چندین گروپ‌های وظیفه‌یی یاد می‌نمایند. مرکبات عضوی که در مالیکول آن‌ها چندین گروپ وظیفه‌یی (Poly Functional Group) مختلف موجود باشد، به نام مرکباتی دارای گروپ‌های مختلف ترکیب **(Hetro Functional groups)** یاد می‌گردد.

در ذیل مثال‌های مرکبات مونو، پولی، و هترو گروپ‌های وظیفه‌یی داده شده است:

مرکب هایدروکسیل مونو فونکشنال گروپ CH_3-CH_2-OH

مرکب هایدروکسیل پولی فونکشنال گروپ $HOCH_2-CH(OH)-CH_2OH$

مرکب هتروفونکشنال گروپ (امینو اسید) $H_2N-CH_2-CH_2-COOH$

مرکب هتروفونکشنال گروپ (سیتو اسید) $CH_3-CO-CH_2-COOH$

۳–۶: مرکبات عضوی با گروپ‌های وظیفه‌یی

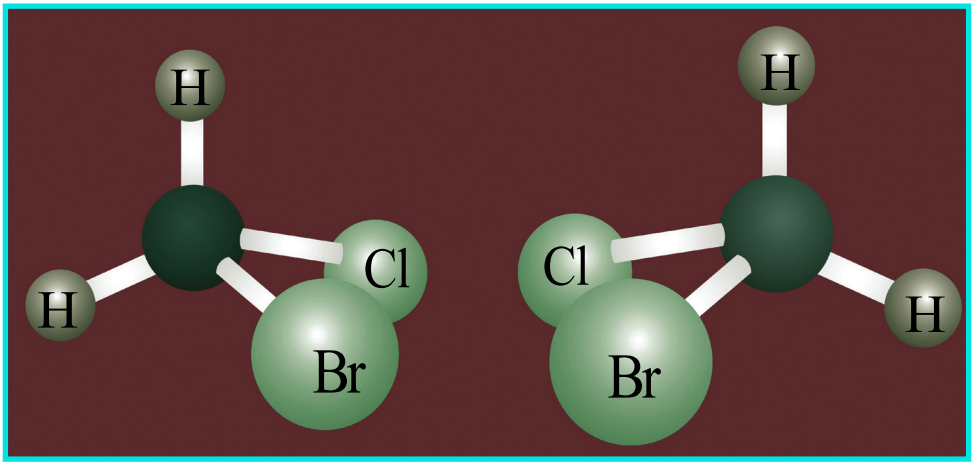
۳–۶–۱: مشخصات بعضی از گروپ‌های وظیفه‌یی

۱– گروپ هلایدها: اگر رابطهٔ اتوم‌های مالیکول عناصر هلوجن‌ها به شکل هومولیتیکی قطع گردد، رادیکال‌های آن تشکیل می‌گردد که به شکل گروپ وظیفه‌یی اتوم‌های هایدروجن هایدروکاربن‌ها را تعویض می‌نمایند؛ به طور مثال:

$$Cl_2 \longrightarrow Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

گروپ وظیفه‌یی هلایدها دارای الکترون طاقه بوده و فعال می‌باشد؛ از این سبب به آسانی تعامل نموده و مشتقات هلوجنی هایدروکاربن‌ها را تشکیل می‌دهد:

$$R-H+Cl_2 \rightarrow \quad R-Cl+HCl$$

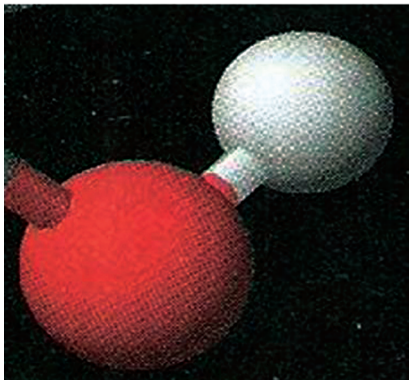


شکل (3 – 1) مودل برومو کلورو میتان

ذراتی که دارای الکترون‌ها طاقه بوده باشند، به نام رادیکال ها(*Radicals*) یاد می‌شود.

۲–گروپ وظیفه‌یی هایدروکسیل

گروپ‌هایدروکسیل متشکل از یک اتوم‌هایدروجن و یک اتوم اکسیجن بوده که اتوم اکسیجن در آن دارای یک الکترون طاقه می‌باشد، فورمول ساختمانی آن قرار ذیل است:



$$-\ddot{O}-H$$

شکل (3 - 2) مودل گروپ هایدروکسیل

مرکبات دارندۀ گروپ هایدروکسیل به نام الکول‌ها (*Alcoholes*) یاد می‌شوند، فورمول عمومی الکول‌ها $R-O-H$ بوده که در این فورمول(–R) رادیکال‌های هایدروکاربن‌ها را افاده می‌نماید.

اتوم کاربن که به آن گروپ وظیفه‌یی الکول‌ها(*–OH*)وصل است با این گروپ به طور جمعی به نام کاربینول $-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-$ (**Carbinol**) یاد می‌شود.

نظر به رابطۀ اتوم کاربن گروپ کاربینول، الکول‌ها را به نام الکول‌های اولی، دومی و سومی یاد می‌نمایند. اگر اتوم کاربن گروپ کاربینول یک الکترون ولانسی خود را با یک اتوم کاربن غرض تشکیل رابطه به مصرف رسانیده باشد، الکول مذکور را به نام الکول اولی یاد می‌نمایند، در صورتی که با دو کاربن

رابطه داشته باشد، به نام الکول دومی یاد می‌گردند. اگر اتوم کاربن گروپ کاربینول سه الکترون ولانسی خود را با سه اتوم کاربن دیگر غرض تشکیل روابط به مصرف رسانیده باشد، این نوع الکول را به نام الکول سومی یاد می‌نمایند.

فعالیت

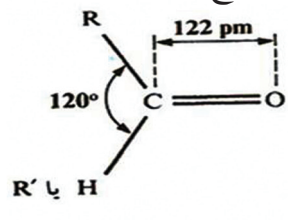
به فورمول‌های ذیل دقیق شده، نوع الکول اولی، دومی و سومی را در آن‌ها تشخیص نموده و هم توضیح دهید که الکول چهارمی و بالاتر از آن نیز موجود خواهد بود و یا خیر؟

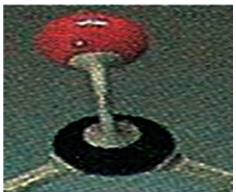
$$CH_3-CH_2-OH, CH_3-C(CH_3)_2-OH, -CH(CH_3)_2-OH, CH_3-OH$$

۳ – گروپ وظیفه‌یی الدیهایدها و کیتون‌ها (کاربونیل)

گروپ کاربونیل متشکل از یک اتوم کاربن و یک اتوم اکسیجن است که بین اتوم کاربن و اکسیجن رابطهٔ دوگانه بر قرار می‌باشد.

رابطهٔ بین اتوم اکسیجن – کاربن در گروپ کاربونیل دوگانه بوده که یک رابطهٔ آن سگما (δ)و دیگر آن پای (π)است. زاویهٔ روابط بین آنها 120^{o} و طول رابطهٔ دوگانه 122pm است. اتوم کاربن در گروپ کاربونیل دارای هیبرید SP^2بوده و ساختمان آن مسطح است که اشکال ذیل این ساختمان را نشان می‌دهد:



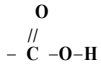


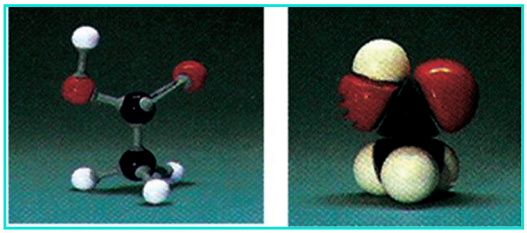
شکل (3 - 3) فورمول ومودل ساختمان گروپ کاربونیل

رابطهٔ دوگانه $C=O$بر خلاف $C=C$ بنابر موجودیت عنصر الکترونیگاتیف اکسیجن که کثافت الکترونی رابطهٔ πرا به طرف خود کش می‌نماید، فوق العاده قطبی می‌باشد، این قطبیت بالای خواص فزیکی وکیمیاوی مرکبات کاربونیل (الدیهایدها و کیتون ها) تاثیر وارد می‌نماید و اکثر الدیهاید هاو کیتون‌ها در آب به خوبی حل می‌گردند.

۴ – گروپ وظیفه‌یی کاربوکسیل و مرکبات آن (*CarboxylicGroup*)

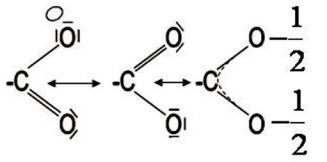
گروپ وظیفه‌یی کاربوکسلیک اسیدها به نام کاربوکسیل یاد می‌شود که فورمول آن **COOH** –می‌باشد. فورمول ساختمانی آن قرار ذیل است:





شکل (3 – 4) مودل مالیکول اسیتیک اسید حاوی گروپ کاربوکسیل

گروپ کاربوکسیل متشکل از گروپ کاربونیل و یک گروپ هایدروکسیل بوده که اکثراً به شکل $COOH-$ تحریرمی گردد؛ امارابـطه بین $O-O$ هرگزموجود نمی‌باشد. این گروپ می‌تواند (Proton – Donator) پروتون دهنده عمل نمایند و به آیون $CO\overline{O}-$ به نام کاربوکسلات مبدل گردد. در این آیون هر دو اتوم اکسیجن عین ارزش رادارا اند، زیرا الکترون π در آن در حالت ریزونانس می‌باشد:



تمام مرکباتی که دارای گروپ کاربوکسیل در ترکیب مالیکولی خود باشند، به نام مرکبات کاربوکسلیک اسید یاد می‌شوند.

مشخصات رابطه‌یی در مالیکول کاربوکسلیک اسیدها که در زیر تحریر می گردد. موجودیت اتوم‌های اکسیجن، هایدروجن و کاربن باالکترونیگاتیوتی مختلف مالیکول آن را قطبی می‌سازد:

جدول (3 - 4) مشخصات تیزاب‌ها

فورمول	نام مروجه	Pka_1	Pka_2	نقطه ذوبان	نقطه غلیان
$H-COOH$	فارمیک اسید(تیزاب مورچه)	3.75		$8^{o}C$	$101^{\circ}C$
CH_3-COOH	اسیتیک اسید(تیزاب سرکه)	4.75		$17^{o}C$	$118^{\circ}C$
$CH_2-Cl-COOH$	مونوکلورواسیتیک اسید	2.87		$63^{o}C$	$189^{\circ}C$
CH_3CH_2-COOH	پروپانوئیک اسید	4.87		$-21^{o}C$	$141^{\circ}C$
C_6H_5COOH	بنزوئیک اسید	4.20		$122^{o}C$	$249^{\circ}C$
$HOOC-COOH$	اکزالیک اسید	1.23	4.28	تخریب $190^{o}C(d)$	
$HOOC-CH_2-COOH$	مالونیک اسید	2.83	5.69	تخریب $136^{o}C(d)$	

۵ – گروپ ایتر $(-O-)$

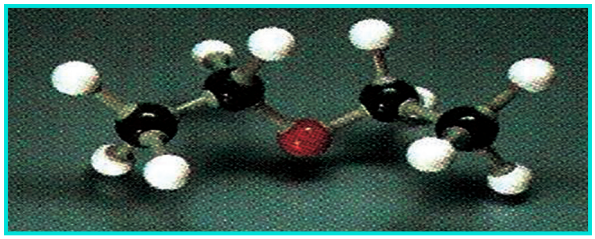
مرکباتی که در آن‌ها اتوم اکسیجن با دو بقیه هایدروکاربن‌ها مرتبط باشد، به نام ایتر یاد شده و این گروپ ساختمان $(-O-)$ را دارا است. فورمول عمومی ایترها قرار ذیل است:

$$(R-O-R) \text{ یا } (R^{-}-O-R)$$

اگر فرض نماییم که الکول‌ها مشتق از مالیکول آب بوده، طوری که یک اتوم‌هایدروجن آب به بقیهٔ عضوی تعویض و الکول حاصل گردیده است، در صورتی که هایدروجن دیگر آن نیز تعویض گردیده باشد، ایتر حاصل می‌شود؛ به طور مثال:

$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ CH_3-CH_2-O-H $H-O-H$

دای ایتایل ایتر ایتانول آب



شکل (3 - 5) مودل مالیکول دای ایتایل ایتر

۶ – گروپ وظیفه‌یی امین‌ها $(-NH_2)$

گروپ امین $(-NH_2)$ متشکل از دواتوم‌هایدروجن و یک اتوم نایتروجن بوده که در حقیقت یک اتوم هایدروجن مالیکول امونیا از این مالیکول به شکل هومولیتیکی تجزیه گردیده و در نتیجه این گروپ حاصل گردیده است. در صورتی که رابطهٔ این گروپ با رادیکال‌های هایدروکاربن بر قرار گردد، مرکبات امین تشکیل می‌گردد. فورمول‌های عمومی امین‌ها قرار ذیل است:

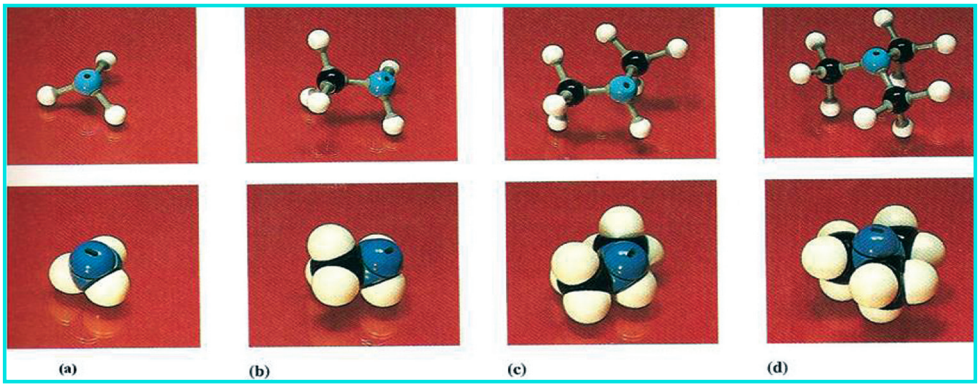
$R-\overset{R}{\underset{|}{\overline{N}}}-R$ امین سومی

$R-\overset{H}{\underset{|}{\overline{N}}}-R$ امین دومی

$R-\overset{H}{\underset{|}{\overline{N}}}-H$ امین اولی

$H-\overset{H}{\underset{|}{\overline{N}}}-H$ امونیا

در تمام حالات مالیکول امین‌ها ساختمان هرمی با قاعده مثلثی را دارا است که یک جوره الکترون غیـــر رابطه‌یی آزاد از هایبرید SP^3 اوربیتال نایتروجن است که با زاویه‌های آن اختلاف دارد. اکثر امین هادر مواد طبیعی و یا محصولات ترکیبی یافت شده و زیاد تر مرکبات آن بوی نا مطبوع را دارا اند، در ترکیب پروتین‌های مواد عضوی نایتروجن شامل بوده و امین‌ها نیز بعد از تجزیه و تخریب مواد زنده با مرکبات سلفر دار بوی متعفن را ایجاد می‌نمایند. نام دو نوع مرکب دای امین 1,4-diamino butane $\{NH_2(CH_2)_4NH_2\}$ پیوترسین (**Putrescine** به معنی تعفن) و 1,5-diamino pentane $NH_2(CH_2)_5NH_2$ کداویرین (**Cadaverine** به معنی تعفن جسد) دقیقاً از تعفن اجساد مرده گرفته شده است.



شکل (3 - 6): ساختمان و مودل امین‌ها (a – امونیا b – میتایل امین c – دای میتایل امین d – ترای میتایل امین)

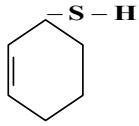
فعالیت

شاگردان را به گروپ‌های مناسب تقسیم نموده، هر گروپ خمیرهٔ کاغذ، سرش کاهی را با دیگر مواد مورد ضرورت تهیه نموده و از آن‌ها مودل‌های ایترها، الدیهایدها، کیتون‌ها و امین‌ها را آماده ساخته و در بارهٔ آن نمایندهٔ هر گروپ در صنف توضیحات ارائه نماید.

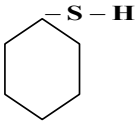
۷ – گروپ تیول، سلفاید ها

گروپ تیول (–S – H) متشکل از یک اتوم سلفر و یک اتوم‌هایدروجن بوده که مشتقات سلفر دار هایدروکاربن‌هارا تشکیل می‌دهد. این گروپ در نتیجهٔ قطع رابطـــهٔ یک اتوم‌هایدروجن مالیکول هایدروجن سلفاید (H – S – H) به شکل هومولیتیکی حاصل می‌گردد. فورمول عمومی این مرکبات (R – S – H) بوده و مشابه به الکول‌ها می‌باشد.

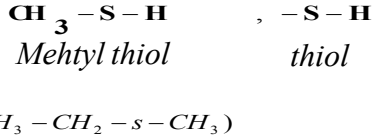
اگر هایدروجن دومی گروپ تیـول نیز به بقیهٔ عضوی تعویض گردد، سلفایدها تشکیل می‌گردد که فورمول عمومی آنها R – S – R است. این مرکبات مشابه ایترها می‌باشند و فرق آن با ایترها این است که در ایتر گروپ وظیفه‌یی اکسیجن دار شامل بوده؛ اما در تیو ایترها، سلفر شامل می‌باشد. این گروپ وظیفه‌یی را به نام مرکپتو گروپ (*MercaptoGroup*) نیز یاد می‌نمایند. مثال‌های سادهٔ مرکبات تیول و تیو ایتر قرار ذیل است:



Cyclo hexen thiol



Cyclo Hexane thiol



Mehtyl thiol

thiol

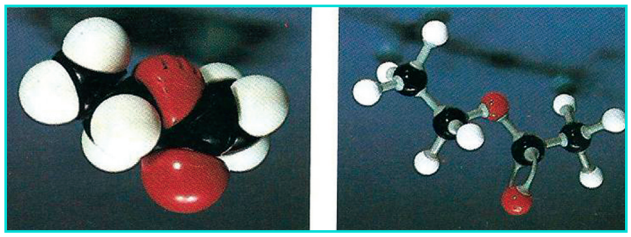
$(CH_3 - CH_2 - s - CH_3)$

Methyl ethyl thio ether

۸ – گروپ وظیفه‌یی ایستر

گروپ وظیفه‌یی ایستر ها $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$ بوده که در این گروپ یک الکترون ولانسی آزاد اتوم اکسیجن با الکترون آزاد اتوم کاربن رادیکال عضوی (R) و یک الکترون طاقه اتوم کاربن با یک الکترون آزاد اتوم‌های کاربن رادیکال دیگر عضوی، رابطه بر قرار نموده و مرکباتی به نام ایستر را تشکیل می‌دهد. در حقیقت اگر اتوم‌هایدروجن گروپ کاربوکسیل به بقیه‌های عضوی تعویض گردد، ایسترها تشکیل می‌گردد، فورمول عمومی ایسترها عبارت اند از:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R' \text{ یا } R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R$$



کل (3 - 7) مودل مالیکول میتایل ایتایل ایستر

فعالیت: شاگردان را به گروپ‌های مناسب تقسیم نموده، هر گروپ مودل مالیکول ایستر را از چوب، گل رس و یا کاغذ تهیه نموده و راجع به عمل کرد شان نمایندهٔ گروپ توضیحات لازمه بدهند.

خلاصه فصل سوم

* مرکبات عضوی عبارت از مرکبات کاربن و هایدروجن و مشتقات هایدروکاربن‌ها می‌باشد.
* به صورت عموم مرکبات عضوی را نظر به اسکلیت کاربنی و موجودیت گروپ‌های وظیفه‌یی تقسیم نموده اند.
* هایدروکاربن‌ها را به دو دسته اسکلیک و کاربو سکلیک تقسیم نموده اند.
* اسکلیک‌ها مرکبات زنجیری بوده که زنجیر آن‌ها می‌توانند نارمل و یا منشعب بوده باشد.
* سیکلیک‌ها به دو گروپ کاربوسکلیک و هترو سکلیک تقسیم شده اند.
* کاربوسیکلیک مرکباتی اندکه دارای زنجیر بسته (حلقه) می‌باشند و به سیکلیک هاو اروماتها منقسم می گردند، سکلیک‌ها نیز به نوبهٔ خود به سایکلو الکان و سایکلو الکین تقسیم گردیده اند.
* اگر یک و یا چندین اتوم‌هایدروجن هایدروکاربن‌ها توسط گروپ‌های وظیفه‌یی تعویض گردد، مرکباتی حاصل می گردد که به نام مشتقات هایدروکاربن‌هایاد می گردند و عبارت از مشتقات هلوجنی، اکسیجنی، نایتروجنی، سلفری، فاسفوری و غیره می‌باشند.
* فورمول عمومی الکایل هلایدها عبارت از $R-X$ است.
* مرکباتی دارای گروپ‌های وظیفه‌یی اکسیجن دار عبارت اند از الکول‌ها، الدیهایدها، کیتونها، تیزاب‌ها، ایترها، ایسترها، و غیره است که بترتیب دارای فورمول‌های $R-OH$، $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$، $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-R$، $R-O-R, R-COOH$، $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-R$ می‌باشند.
* مرکباتی دارای گروپ وظیفه‌یی نایتروجن دار، امین‌ها و امایدها و غیره بوده که فورمول‌های آن‌ها به یترتیب. $R-NH_2$، $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH_2$ است
* مرکباتی دارای گروپ وظیفه‌یی سلفر دارعبارت از $R-S-R, R-S-H$ و غیره است.

سؤالات فصل سوم

سؤالات چهار جوابه:

1 – موجودیت کدام یکی ا ز جوره عناصر ذیل در ترکیب مرکبات عضوی حتمی است؟

الف– کاربن و سلفر　　ب– سلفر و هایدروجن

ج– کاربن و فاسفورس　　د– کاربن و هایدروجن

2 – هایدروکاربن‌های که به اندازهٔ یک گروپ متلین $(-CH_2)$ از همدیگر فرق دارند به نام------- یاد می‌شوند.

الف– ایزولوگ　ب– ایزومیر　　ج– هومولوگ　　د– غیر مشبوع

3 – کدام یکی از فورمول‌های ذیل فورمول عمومی ایترها می‌باشد؟

الف– $R-O-R$　　ب– $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$　　ج– $R-S-H$　　د– الف و ج هر دو

4 – فورمول عمومی تیول هاعبارت از ------ است.

الف- $R-OH$ ب- $R-NH_2$ ج- $R-S-H$ د- $R-S-R$

5 - گروپ وظیفه‌یی در مرکبات تیزابی عبارت از -------- است.

الف- $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$ ب- $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OH$ ج- $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-R$ د- $R-OH$

6 - مرکبات سادۀ که علاوه از کاربن، هایدروجن نیز در ترکیب شان موجوداست، به نام ---یاد می‌شوند.

الف- الکان ب - الکین ج- هایدروکاربن‌ها د- مشتقات الکان‌ها

7 - فورمول عمومی الکایل هلایدها عبارت از --- است.

الف - $R-OH$ ب- $R-X$ ج- $R-S-H$ د- $R-S-R$

8 - گـــــروپ‌های وظیفه‌یی عبارت از اتوم و یا گروپی از اتوم‌های مرتبط شده اند که در یک مالیکول مرکب شامل بوده و ---- را مشخص می‌سازد.

الف - نوع مرکب ب- ترکیب مالیکولی ج - مشتقات مرکب د - الف و ج هردو

9 - $R-OH$ فورمول عمومی ----- است.

الف - تیزاب ب- القلی ج - الکول د- الدیهاید

10 - هایدروکاربن‌هابه صورت عموم به ( ) تقسیم گردیده اند.

الف - دو ب - سه ج - چهار د - پنج

11 - هترو سکلیک‌ها مرکباتی اند که در ترکیب حلقۀ آن‌ها عناصر بیگانه ---- شامل اند.

الف -سلفر، اکسیجن ب- نایتروجن، فاسفور و غیره ج - الف وب هردو د - هیچکدام

12 - تیو ایترها مشابه به الکول‌ها بوده؛ اما فرق شان باایترها در این است که در ایترها گروپ وظیفه‌یی اکسیجنی شامل بوده؛ لاکن در تیو ایتر --- شامل می‌باشد.

الف- نایتروجن ب- فاسفورس ج- سلفر د - نایتروجن

13 -گروپ وظیفه‌یی کیتون‌ها عبارت از گروپ -----است.

الف- کاربونیل ب- کاربوکسیل ج- هایدروکسیل د- هیچکدام

14 - هایدروکاربن‌های که دارای زنجیر بسته باشد، به نام --- - یاد می‌شوند:

الف - سکلیک‌ها ب- اسکلیک‌ها ج- اروماتها د - همه درست است.

سؤالات تشریحی

1 - در مورد سلسلۀ هومولوگ هایدروکاربن‌ها معلومات مختصر ارائه بدارید.

2 - گروپ‌های وظیفه‌یی را به طور مختصر توضیح نمایید.

3 - فورمول‌های عمومی ذیل را ملاحظه نموده و تحریر دارید که به کدام مرکبات عضوی تعلق دارند؟

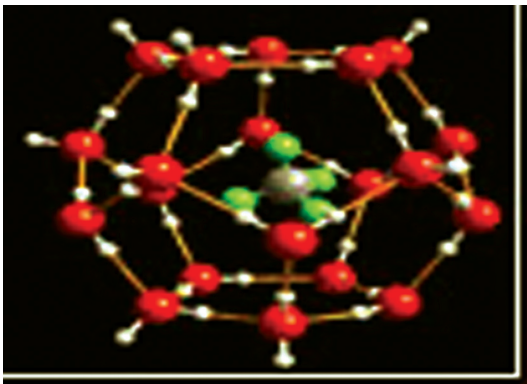
$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-R$ $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OH$ $R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-NH_2$ $R-OH$ $R-O-R$

4 - گروپ وظیفه‌یی کاربونیل را به طور مختصر توضیح نمایید.

5 - دربارۀ گروپ وظیفه‌یی کاربوکسیل معلومات لازمه ارائه بدارید.

فصل چهارم

الکان‌ها وسایکلو الکان‌ها



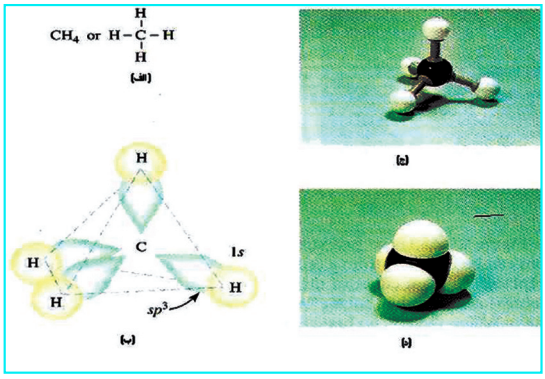
مرکباتی که در آن‌ها اتوم‌های کاربن به شکل زنجیر یا حلقه باهم ارتباط دارند و تمام اتوم‌های کاربن آن‌ها دارای رابطهٔ یگانهٔ سگما σ‌اند، به نام الکان‌ها یا سایکلو الکانها یادشده اند. دراین مرکبات اتوم‌های کاربن هایبرید sp^3را دارا بوده وبین اتوم‌های کاربن رابطهٔ یگانه موجود است، الکان‌ها دارای مالیکول‌های زنجیرکاربنی بوده وسایکلوالکان‌ها دارای زنجیر بسته وحلقه می‌باشند. دراین فصل دانسته خواهد شد که الکان‌ها وسایکلوالکان‌ها کدام نوع مرکبات اند؟ منابع طبیعی آن‌ها کدام‌ها اند؟ دارای کدام خواص به خصوص می‌باشند؟ درکدام عرصه‌ها به کار میروند؟ فرق بین الکان‌ها وسایکلوالکان‌ها در کدام فکتور است؟ دراین فصل ابتدا الکان‌ها را توضیح نموده و بعد از آن به مطالعهٔ سایکلوالکان‌ها می‌پردازیم.

۴ –۱ : الکان‌ها (Alkanes)

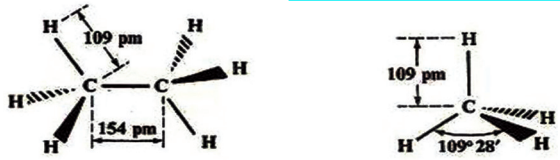
الکان‌ها مرکباتی اند که بین اتوم‌های کاربن، آن‌ها رابطهٔ ساده (یگانه) موجود بوده و ولانس‌های متباقی اتوم‌های کاربن توسط اتوم‌های هایدروجن مشبوع گردیده است. مرکبات سادهٔ آن‌ها میتان CH_4 وایتان C_2H_6 است. مالیکول میتان دارای ساختمان هند سی چهاروجهی بوده و رابطهٔ C–H درآنها در نتیجهٔ تداخل مستقیم اوربیتال sp^3 هایبرید کاربن و اوربیتال s هایدروجن برقرار گردیده و نوع رابطه مستحکم σ می‌باشد.

درشکل (4 - 1) زاویه، طول رابطه وهم ساختمان چهار وجهی مالیکول میتان ارائه گردیده است. طول رابطه به واحد پیکامتر $pm\,(10^{-12}\,m)$ ارائه شده است.

قرارداد بین المللی برای نمایش ساختمان روابط دریک مالیکول مطابق به شکل (4 - 2) بوده، طوری که خطوط باریک C–نمایانگرروابطی اند که درسطح قرارداشته، علامهٔ مثلثی(◺) رابطهٔ پیشروی صفحه و علامه مثلثی(◹) رابطه عقب سطح را افاده می کنند.

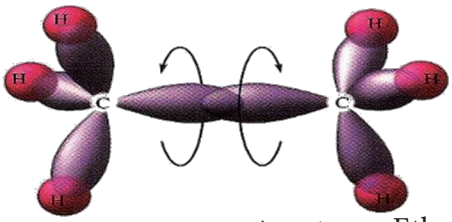


شکل (4 - 1) دوطریقه مختلف ارائهٔ مالیکول میتان.



شکل (4 - 2) قرارداد بین المللی برای نمایش رابطه‌ها در مالیکول میتان وایتان

مالیکول ایتان را می‌توان متشکل از ارتباط دو بقیه میتایل CH_3–بایکدیگر تصورکرد. درگروپ میتایل $(-CH_3)$ هراتوم کاربن یک اوربیتال sp^3هایبرید آزاد را دارا بوده و درموقع اتصال با همدیگر تداخل مستقیم اوربیتال‌های sp^3–هایبرید اتوم کاربن رابطهٔ C–C را برقرار نموده که درشکل (4 - 3) نمایش داده شده است:



شکل (4 – 3) نمایش فضای مالیکول Ethane به وسیله مودل چوبی

الکان‌ها دارای فورمول عمومی (C_nH_{2n+2}) بوده و سر دستهٔ آن‌ها میتان و دومی آن ایتان، پروپان... است که به شکل هومولوک به اندازه یک گروپ متلین – CH_2 – از همدیگر فرق دارند.

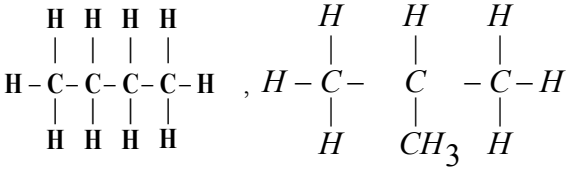
درجدول (4 - 1) نام‌ها و درجهٔ غلیان عدهٔ ازمرکبات این خاندان با رادیکال‌های یک ولانسه شان ارائه گردیده است. قابل یادآوری است که: پسوند ane نام الکان (Alkane) مربوطه در رادیکال آن به yl(Alkyl) تعویض می گردد.

جدول (4. -1) نام الکان‌ها ورادیکال مربوطهٔ آنها:

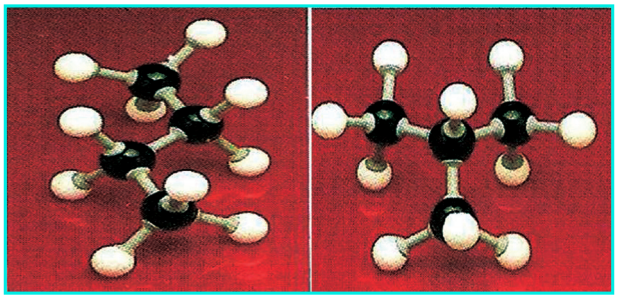
نام	فورمول	نقطه غلیان	نام رادیکال	فورمول
Alkane	C_nH_{2n+2}	-	Alkyl	$-C_nH_{2n+1}$
Methane	CH_4	-161^0C	Methyl	CH_3-
Ethane	CH_3-CH_3	-89^0C	Ethyl	CH_2CH_2-
Propane	C_3H_8	-40^0C	Propyl	C_3H_7-
Butane	C_4H_{10}	-0.5^0C	Butyl	C_4H_9-
Pentane	C_5H_{12}	36^0C	Pentyl	$C_5H_{11}-$
Hexane	C_6H_{14}	68^0C	Hexyl	$C_6H_{13}-$
Heptane	C_7H_{16}	88^0C	Heptyl	$C_7H_{15}-$
Octane	C_8H_{18}	126^0C	Octyl	$C_8H_{17}-$
Nonane	C_9H_{20}	151^0C	Nonyl	$C_9H_{19}-$
Decane	$C_{10}H_{22}$	174^0C	Decyl	$C_{10}H_{21}-$

۴ –۱ –۱: ایزومیری الکان‌ها

ایزومیری در الکان‌ها از مرکب بیوتان آغاز می گردد؛ به طور مثال: بیوتان دارای دو ایزومیری بوده که فورمول‌های ساختمانی آن قرار ذیل است:



N – butane Isobutane



شکل (4 - 4) مودل مالیکول ساختمانی نارمل بیوتان وایزوبیوتان

قابل یاد آوری است که ایزومیری یک مرکب دارای خواص فزیکی مختلف اند ؛ به طور مثال: نقطهٔ غلیان نارمل بیوتان $0.5^{\circ}C$ – وکثافت آن $0.106g/cm^3$ بوده و درحالی که نقطهٔ غلیان ایزوبیوتان $-11.6^{\circ}C$ وکثافت آن $0.549g/cm^3$ است.

در الکان‌های زنجیری با ازدیاد تعداد اتوم‌های کاربن(n) در مالیکول آنها، تعداد ایزومیری‌ها تزاید می‌نماید، جدول ذیل را ملاحظه نمایید:

جدول (4 - 2) ایزومیری‌های بعضی الکان‌ها

تعداد اتوم‌های کاربن (n)	فورمول مالیکولی	تعداد ایزومیری
n=4	C_4H_{10}	2
n=6	C_6H_{14}	5
n=8	C_8H_{18}	18
n=10	$C_{10}H_{22}$	75
n=20	$C_{20}H_{42}$	به طور تقریبی "366 هزار
n=40	$C_{40}H_{82}$	درحدود $6.0 \cdot 10^{13}$

۴ - ۱ – ۲: نا مگذاری الکان‌ها به اساس قواعد (IUPAC)

نامگذاری مرکبات عضوی از اهمیت ویژه برخورداراست؛ زیرا با توجه به فراوانی (بیش از بیست میلیون) این مرکبات و افزایش روزانهٔ آن‌ها نمی‌توان آن‌ها را خارج از قواعد نامگذاری نمود. اتحادیه بین المللی کیمیای تجـــربی و خالـص (International Union of Pure and Applied Chemistery) (IUPAC) طریقه‌های را برای نامگذاری درنظر گرفته که به اساس آن می توان مرکبات عضوی را چنین نامگذاری کرد: با ارقام penta، Buta، propa، Etha، Metha، .... وغیره آشنـــــایی دارید و هم Methane، Ethane، propane، Butane که مرکبات اولی الکان‌ها است، آشنا هستید، طوری که دیده می‌شود، پسوند (ane) در اخیر نام ارقام مذکورتحریر گردیده است که مشخص کنندهٔ نوع مرکب

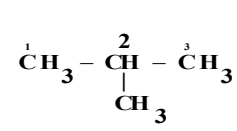
بوده و این ارقام مشخص کننده تعداد اتوم‌های کاربن در مرکب مطلوب می‌باشند، جدول (4 - 1) نام بعضی از الکان‌ها را نشان می‌دهد. الکان‌های دارندهٔ زنجیر مستقیم را الکان‌های نارمل می‌نامند و به (n) مشخص شده اند.

اگر یک ویا چندین اتوم هایدروجن مالیکول الکان‌ها حذف شود و یا اتوم و مالیکول که دارای الکترون طاقه باشند، چنین ذرات را به نام رادیکال (Radical) یا بقیه عضوی فعال یاد می‌کنند، درصورتی که مرکبات مطلوب الکان بوده باشد ویک الکترون ولانسی اتوم کاربن مالیکول آن بدون جوره شدن باقی مانده باشد، به نام الکایل (Alkyl) یاد می‌شوند، دراین مرکبات پسوند ane نام آن‌ها در حالت داشتن یک الکترون طاقه به yl تعویض ونام رادیکال آن به دست می‌آید.

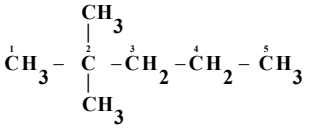
به طورمثال: $-CH_2-CH_2-CH_3$ Propyl ، $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-$ Iso butyl

CH_3- Methyl ، CH_3-CH_2- Ethyl ، $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ Isopropyl ، $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ butyl ،

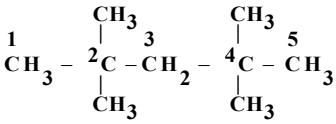
نامگذاری الکان‌های دارای زنجیرمنشعب طوری است که نخستین زنجیر طویل را در مالیکول الکان‌ها دریافت و نمبرگذاری می‌نمایند، نمبرگذاری را از همان انجام زنجیر آغاز می‌نمایند که انشعاب به آن نزدیک باشد، دراین صورت ابتدا نمبرکاربن که در آن‌ها بقیه نصب است به.... 3 , 2 , 1 وغیره تحریر و بقیه‌ها را که به آن وصل است بعد از نمبر کاربن تحریر می‌نمایند و دربین بقیه ونمبر کاربن مربوط آن علامـه (،) را قرار می‌دهند. ذکر بقیه‌ها به اساس بزرگی و کوچکی و یا به اساس تقدُم حرف اول نام آن به الفبای انگلیسی عملی می‌گردد و دراخیر نام الکان‌های دارای زنجیـر طویل درمرکب تحریر می‌گردد. درصـــورتی که بقیه‌های مشابه درزنجیر طویل نصب گردیده باشد، تعداد آن‌ها را به Di، Tetra، Tri وغیره مشخص می‌سازند؛ به طورمثال:



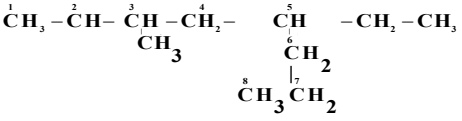
2–methyl propane



2,2–dimethylpentane



2,2,4,4 tetra methyl pentane



3–methyl–5–ethyloctane

۴ –۱ –۳: نام گذاری اشتقاقی الکان‌های منشعب

در این نوع نامگذاری انواع کاربن‌ها باید ابتدا مشخص گردد که عبارت از کاربن اولی، دومی، سومی و چهارمی می‌باشد. اتوم‌های کاربن که درمالیکول مرکبات عضوی یک الکترون ولانسی خودرا با اتوم

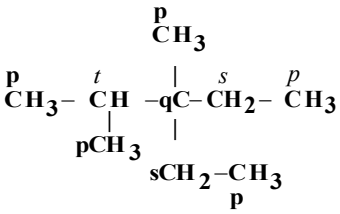
دیگر کاربن غرض تشکیل رابطه به مصرف رسانیده باشد، به نام کاربن اولی(primary carbon)یاد می‌شود، درصورتی که دوالکترون اتوم کاربن با دو اتوم دیگر کاربن غرض تشکیل رابطه به مصرف رسیده باشد، به نام کاربن دومی(secondary carbon) یاد شده و اگر سه الکترون ولانسی کاربن با سه اتوم کاربن دیگر غرض تشکیل رابطه به مصرف رسیده باشد، به نام کاربن سومی(Teritiary carbon) واگر هرچهار الکترون ولانسی اتوم کاربن با چهاراتوم دیگرغرض تشکیل رابطه به مصرف رسیده باشد، به نام کاربن چهارمی(quaternary carbon) یاد می‌شود؛ به طورمثال:

p = اولی

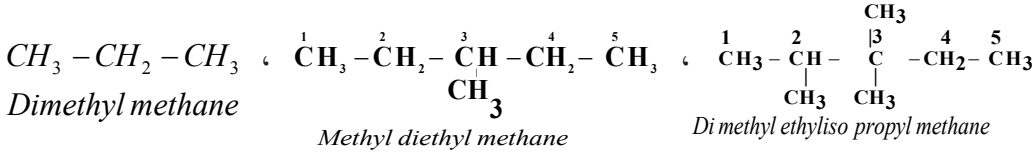
S=دومی

T = سومی

q = چهارمی



در نامگذاری اشتقاقی کاربنی که با بیشترین اتوم‌های دیگر کاربن رابطه داشته باشد، به حیث مرکز قبول شده و آن را به نام Methane یاد نموده و بقیه‌های که به این کاربن رابطه دارند، به حیث رادیکال‌ها(الکایل‌ها) قبول شده، دراین صورت اول نام بقیه‌های کوچک درنامگذاری ذکر گردیده و بعد از آن متوسط و دراخیر بقیه‌های بزرگ و بالاخره کلمهٔ (Methane) تحریرمی گردد.



Dimethyl methane

Methyl diethyl methane

Di methyl ethyliso propyl methane

۴–۱ –۴: خواص فزیکی الکان‌ها

در جدول ذیل بعضی از خواص‌های فزیکی الکان‌ها درج گردیده است:

جدول(4 - 3) بعضی از خواص‌های فزیکی

نام	فورمول	نقطهٔ‌ذوبان ^0C	نقطهٔ‌غلیان	کثافت مخصوصه
Methane	CH_4	-182.5	-161.5	0.424
Ethane	C_2H_6	-183.7	-88.6	0.546
Propane	C_3H_8	-187.6	-42.2	0.585
Butane	C_4H_{10}	-138.3	-0.5	0.579
Pentane	C_5H_{12}	-129.7	+36.1	0.626
Hexane	C_6H_{14}	-95.3	68.8	0.659
Heptane	C_7H_{16}	90.6	98.4	0.684

Decane	$C_{10}H_{22}$	-30.0	173.0	0.730
Tetradecane	$C_{13}H_{28}$	+5.5	253.0	0.764
Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	10.0	270.5	0.769
Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	18.1	287.5	0.775
Eicosane	$C_{20}H_{42}$	36.5	344.0	0.778
pentacontane	$C_{50}H_{102}$	93.0	421.0	0.942
Hectane	$C_{100}H_{202}$	115.5	-	-

طوریکه در جدول دیده می‌شود، چهار مرکب اول هومولوگ این خاندان در شرایط ستندرد به حالت گازیافت شده ودارندۀ 5 الی16 اتوم کاربن به حالت مایع وبالاتر از آن به حالت جامد یافت می‌شوند. در سلسلۀ هومولوگی الکان‌ها درجۀ غلیان، ذوبان وکثافت مخصوصۀ آن‌ها به تدریج ازدیاد می‌یابد. در ایزومیری الکان‌ها نیز درجۀ غلیان فرق دارد؛ طوری که ایزومیرهای نارمل دارای نقطۀ غلیان بلند وایزومیری‌های دارای انشعابات بیشتر، دارای نقطۀ غلیان پایین اند؛ زیرا درالکان‌های منشعب قوای واندر والس کمتر بوده وقوۀ جذب بین ذرات کمتر می‌باشد، ازاین سبب با حرارت کم غلیان می‌نمایند.

فکر کنید

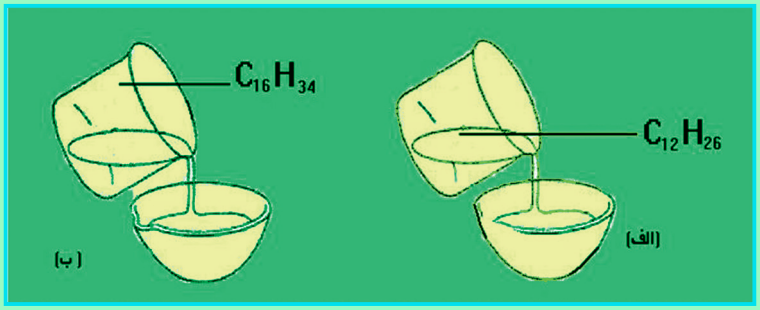
کدام یکی از الکان‌های نارمل زنجیری مرکباتی دارای فورمول جمعی ذیل به زودی ذوب می گردد؟

$C_{32}H_{66}$ و $C_{45}H_{92}$

لزوجیت الکان‌های مایع با ازدیاد تعداد اتوم‌های کاربن آن‌ها (کتلۀ مالیکولی نسبتی) زیادتر می گردد.

فعالیت: حل کنید.

اشکال ذیل را ملاحظه نموده، بگویید که کدام الکان سریع تر از دیگر به کتالی می‌ریزند؟



شکل (4 – 5) الف – سرعت حرکت ب – سرعت حرکت

۴ –۱ –۵ : خواص کیمیاوی الکان‌ها

فعالیت کیمیاوی الکان‌ها کمتر بوده؛ ازاین سبب آنهارا به نام پارافین (Paraffin)؛ یعنی کم میل یاد می‌نمایند. چون تمام روابط در مالیکول‌های الکان‌ها یگانه و از نوع سگما می‌باشد؛ ازاین سبب تنها تعاملات تعویضی را انجام می‌دهند.

الکان‌ها با آکسیجن تعامل نموده مرکبات آکسیجن دار عضوی را تشکیل می‌دهند. در زیر بعضی تعاملات الکان‌ها را مطالعه می‌نماییم:

۴ –۱ –۵ –۱: اکسید یشن الکان‌ها

الکان‌ها در شرایط عادی در مقابل آکسیجن هوا و اکسیدانت‌ها (عامل اکسیدینشن) مقاوم بوده، در صورتی که پارافین‌ها درهوا محترق گردند، با شعلهٔ آبی سوخته، به کاربن دای اکساید، آب وانرژی مبدل می گردد:

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow \quad 3CO_2 + 4H_2O + E$$

الکان‌ها مواد خوب سوختی بوده واز احتراق آن‌ها انرژی زیاد تولید می گردد؛ به طور مثال:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 890k\ joul/mol$$



شکل (4 - 6) سوختن گاز طبیعی

از احتراق یک کیلوگرام گاز میتان 55625 کیلوژول انرژی آزاد می گردد. احتراق یکی از عمده‌ترین تعاملات پارافین می‌باشد که در عمل ازآن استفاده می‌شود.

گاز طبیعی مخلوط هایدروکاربن‌ها بوده 90 فیصد آن را میتان تشکیل نموده است.

از اکسیدیشن الکان‌ها در شرایط مناسب می‌توان الکول‌ها، الدیهایدها وتیزاب‌ها را به دست آورد که درمورد استحصال مرکبات فوق معلومات داده خواهد شد، دراین مبحث احتراق بعضی از مرکبات کیمیاوی را مطالعه می‌نماییم.

اگر میتان توسط آکسیجن هوا در موجودیت کتلست اکسیدیشن گردد، میتانول، فارم الدیهاید وفارمیک اسید تولید می گردد:

۱– $2CH_4 + O_2 \xrightarrow{Ni} 2CH_3OH$

۲– $CH_4 + O_2 \xrightarrow{Ni} H - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - H + H_2O$

۳– $2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{Ni} 2H - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - O - H + 2H_2O$

۴ –۱ –۵ –۲: تعامل کرکنگ (Cracking) (انشقاق):

هرگاه الکان‌ها تا400 – 600 درجه سانتی گرید حرارت داده شود، دراین صورت قطع متجانس رابطهٔ کاربن– کاربن مالیکول‌های الکان‌ها صورت گرفته که این عملیه را به نام انشقاق (Cracking) یاد می‌نمایند. Cracking کلمهٔ

انگلیسی بوده که به معنی چاک کردن است، در این جا نیز به همین مفهوم به کاررفته و عبارت از انشقاق هایدروکاربن‌های بزرگ به هایدروکاربن‌های کوچک مشبوع و غیر مشبوع است:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3 - CH_3 + CH_2 = CH_2$$

تعامل انشقاق در صنعت رول اساسی را دارا بوده که به کمک آن نفت خام را به درجه‌های بلند حرارت به اجزای کوچک قیمتی از قبیل پترول، دیزل، تیل خاک وغیره مبدل می‌سازند.

۴ –۱ –۵ –۳: هلوجنیشن

هلوجنیشن از جملهٔ مهم ترین تعاملات الکان‌ها می‌باشد، در عملیهٔ هلوجنیشن علاوه از کلورین، فلورین نیز مورد استفاده قرار می گیرد، آیودین قادر به تعویض مستقیم هایدروجن الکان‌ها نمی‌باشد؛ اما فلورین به شدت عمل می‌نماید که باید در عملیهٔ فلورینیشن احتیاط شود. کلورینیشن الکان‌ها به حرارت 300 درجهٔ سانتی گراد صورت می گیرد. جریان کلورینیشن میتان را با مراحل آن می توان قرار ذیل ملاحظه کرد:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CH_3Cl + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CH_2Cl_2 + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CHCl_3 + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CCl_4 + HCl$$

۴–۱–۶: استحصال الکان‌ها

الکان‌ها در نفت به مقدار زیاد به شکل مخلوط موجود است که می توان آن‌ها را از نفت جدا کرد، همچنان گاز طبیعی مخلوط الکان‌های گازی می‌باشد؛ لاکن الکان‌ها را می توان به طریقه‌های ذیل نیز به دست آورد:

1 – **به طریقهٔ سنتیز ورتس:** یکی از طریقه‌های مهم استحصال الکان‌ها طریقهٔ ورتس است؛ در این طریقه هلایدهایدروکاربن‌ها را با سودیم فلزی تعامل داده، در نتیجه الکان حاصل می گردد:

$$2R - X + 2Na \rightarrow \quad R - R + 2NaX$$

Alkylhalide **Alkane**

$$2CH_3 - Cl + 2Na \longrightarrow CH_3 - CH_3 + 2NaCl$$

Methylchloride **Ethane**

فعالیت

کدام هلاید الکان با سودیم تعامل داده شود تا هگزان تشکیل گردد؟ اگر $2-iodobutane$ با سودیم تعامل داده شود، کدام الکان حاصل خواهد شد؟ معادلهٔ تعامل آن را تحریر دارید

1 – طریقه گرنیارد: در سال 1901 عالمی به نام گرینارد (Victor Grignard) یک مرکب عضوی هلاید مگنیزیم را قرار معادلهٔ زیر به دست آورده، آن را هایدرولیز نمود که در نتیجه الکان‌ها ودیگر مرکبات هایدروکاربن را به دست آورد:

$$R-X+Mg\longrightarrow \quad R-Mg-X$$

$$R-Mg-X+HOH\longrightarrow R-H+Mg(OH)X$$

$$C_2H_5-Br+Mg\longrightarrow C_2H_5-Mg-Br\xrightarrow{HOH}C_2H_6+Mg(OH)Br$$

فعالیت

به اساس تعامل گرینارد مرکبات زیر را استحصال ومعادله کیمیاوی آن‌ها را تحریر دارید.

$a)\ C_3H_8 \quad ,b)\ CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

3 – از ارجاع نمودن الکایل هلایدها نیز می‌توان الکان‌ها را به دست آورد؛ طوری که الکایل هلایدها را با جست فلزی تعامل داده، درنتیجه الکان و هلاید جست حاصل می‌گردد:

$$2R-X+Zn+2H^{\bullet}\longrightarrow 2R-H+ZnX_2$$

$$2CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3+Zn+2H^{o}\rightarrow 2CH_3-CH_2-CH_3+ZnBr_2$$

4 – از حرارت دادن نمک فلزی کاربوکسلیک اسیدها با سودالایم (مخلوط کلسیم اکساید و سودیم هایدروکساید) می‌توان الکان‌ها را به دست آورد:

$$R-COONa+NaOH\xrightarrow{(CaO)\Delta}R-H+Na_2CO_3$$

$$C_2H_5-COONa+NaOH\xrightarrow{(\cdot CaO)\,\Delta}C_2H_5-H+Na_2CO_3$$

5 – از هایدروجنیشن الکین‌ها والکاین‌ها در موجودیت کتلست نکل، پلاتین وغیره الکان‌های ایزولوگ شان حاصل می‌گردد:

$$\diagdown\!\!\diagup C=C\diagdown\!\!\diagup + H_2\xrightarrow{Ni}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{|}{C}}-$$

$$\begin{matrix}CH_3\\ H\end{matrix}\diagdown\!\!\diagup C=C\diagdown\!\!\diagup^{H}_{H}+H_2\xrightarrow{Ni}CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}-H$$

۴ –۱ –۷: میتان (Methane)

ساده ترین هایدروکاربن پارافین، میتان بوده که به نام‌های مختلف نیز یاد میگردد و دلیل آن مربوط به چگونه گی پیدایش آن می‌باشد، چون این گاز از گنده شدن مواد عضوی درخندق‌ها حاصل می گردد، ازاین سبب به نام گاز خندق یاد می‌شود، به همین ترتیب این گاز در معادن نیز یافت شده؛ بنابرآن به نام گاز معادن نیز یاد می گردد. تراکم گاز میتان در معادن سبب انفجارات مهلک و خطرناک شده؛ ازاین سبب به نام (Firedamp) یعنی بخار آتشزا نیز یاد می‌شود.

اتموسفیر سیاره‌های بزرگ (زحل ومشتری) دارای میتان است. این امر دلالت بر آن می‌نماید که میتان در شرایط طبیعی در عدم موجودیت قوۀ حیاتی نیز تشکیل می گردد.

در داخل زمین مقدار زیاد ذخایر گازات محترقه موجود است که آن‌ها به حالت آزاد به شکل گاز طبیعی (ذخایر در داخل قشرضخیم زمین) وبه حالت محلول در نفت ویا آبهای تحت الارضی به حیث گازات ضمیمۀ نفت یافت می‌شوند. درگاز طبیعی 98% میتان موجود بوده، وبه شکل مخلوط ایتان، پروپان وغیره نیز موجود می‌باشد. گازهای ضمیمۀ تیل دارای کمترین مقدار میتان است که 30 الی 80% است؛ اما مرکبات هومولوگ آن؛ یعنی ایتان 4 الی 20 فیصد، پروپان 5 الی 22 فیصد، بیوتان 5 الی 20 فیصد موجود است، دیگر گازات نیز دراین گاز موجود است. الکان‌های عالی در ترکیب نفت شامل است.

به طور اوسط از یک متر مکعب گاز طبیعی 46000 کیلو ژول حرارت تولید می‌شود که برای ذوب 30 کیلوگرام چدن کافی می‌باشد.

۴ –۱ –۷ - ۱: خواص فزیکی میتان

میتان گاز بی بو، بی ذایقه و بی رنگ بوده ونسبت به هواسبک می‌باشد. سنگینی آن نسبت به هوای خشک $d = \frac{M}{29} = \frac{16}{29}$ است. مالیکول میتان غیر قطبی بوده و قوۀ جاذبه بین مالیکول‌های میتان قوۀ واندر والس ولندن است. این قوه نسبت کوچکی مالیکول‌های میتان بسیار ضعیف بوده، از این سبب نقطۀ غلیان وذوبان آن بسیار پایین است. میتان در آب حل نمی‌شود.

فعالیت

1 – کثافت مخصوصۀ یک الکان نظر به هوا 1.52 است، کتلۀ مالیکولی و فورمول مالیکولی آن را دریافت نمایید.

2 – کتلۀ مالیکولی یک الکان 62 است، کثافت مخصوصۀ آن را دریافت نمایید.

۴ –۱ –۷ - ۲: خواص کیمیاوی میتان

گازطبیعی که 98% آن را میتان تشکیل میدهد، آن را به حیث مادۀ خام کیمیاوی برای استحصال مواد ذیل به کار می‌برند:

1 – استحصال دوده (soot) و هایدروجن به طریقهٔ پایرولیز (Pyrolysis)

$$CH_4 \xrightarrow{1000^\circ C} 2H_2 + C$$

دوده به حیث مادهٔ اضافی در مواد خام رابر به کاربرده می‌شود وهم از آن در دباغی (صنعت چرم) به حیث رنگ استفاده به عمل می‌آید.

2 – برای استحصال استلین از میتان استفاده می‌کنند:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C} C_2H_2 + 3H_2$$

3 – میتان را با بخارات آب تعامل داده گاز کاربن مونواکساید وهایدروجن را به دست می‌آورند:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{800^\circ C} 3H_2 + CO$$

به این اساس از محصولات فوق میتایل الکول را به دست می‌آورند.

4 – از تعامل اکسیدیشن میتان، میتایل الکول، فارم الدیهاید و فارمیک اسید را به دست می‌آورند:

a- $\mathbf{2CH_4 + O_2 \rightarrow \quad 2CH_3 - OH}$

b- $\mathbf{CH_4 + O_2 \longrightarrow H - \overset{\overset{O}{//}}{C} - H + H_2O}$

c- $\mathbf{2CH_4 + 2O_2 \longrightarrow 2H - \overset{\overset{O}{//}}{C} - O - H + 2H_2O}$

5 – از پایرولیز میتان و امونیا درموجودیت آکسیجن، هایدروجن سیانایدحاصل می‌گردد:

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{1000^\circ C} 2HCN + 6H_2O$$

6 – از کلورینیشن میتان، میتایل کلورواید، متلین کلورواید، کلوروفارم و کاربن تتراکلورواید حاصل می‌شود:

a- $\mathbf{CH_4} + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} \mathbf{CH_3}Cl + \mathbf{H}Cl$

b- $CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CH_2Cl_2 + HCl$

c- $CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CHCl_3 + HCl$

d- $CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{نور}} CCl_4 + HCl$

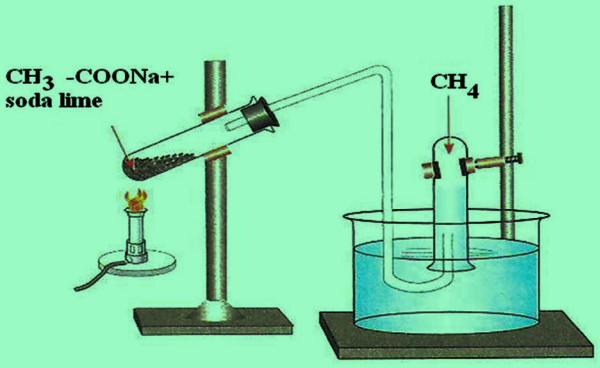
میتان را می‌توان قرار طریقه‌های عمومی الکان‌ها استحصال نمود:

فعالیت

استحصال میتان

مواد مورد ضرورت: تست تیوب دوعدد، پایه همراه گیرا دوعدد، نل زانوخم، کارک سوراخ دار، تشت پر از آب، منبع حرارت، سودا لایم (مخلوط سودیم هایدروکساید و کلسیم اکساید)، سودیم اسیتات.

طرزالعمل: قرار شکل (4 - 7)مقدار سودیم اسیتات را با سودا- لایم در یک تست تیوب انداخته دهن تست تیوب را باکارک سوراخ دار بسته نمایید، از سوراخ کارک یک نل زانوخم را به تست تیوب دیگر که در تشت پر از آب سرچپه قرار دارد، داخل نمایید؛ سپس محتویات داخل تست تیوب را حرارت دهید، تغییرات وتعاملاتی را که مشاهده می کنید، تحریر داشته، معادلهٔ تعامل محتویات تست تیوب را تحریر نموده و بگویید که گاز جمع شده در تست تیوب سرچپه در تشت پر از آب کدام گاز خواهد بود؟

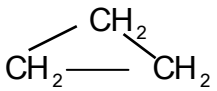


شکل (4 - 7) دستگاه استحصال میتان

۴ – ۲: مرکبات حلقوی (سایکلوالکان‌ها)

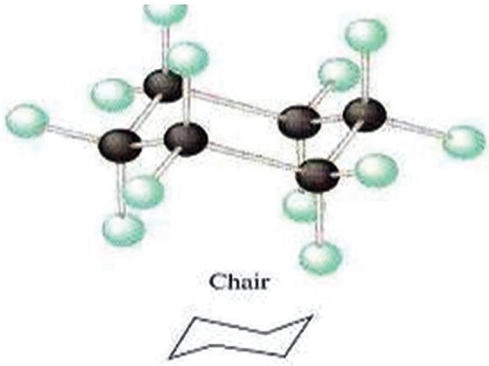
فورمول عمومی سلسلهٔ هومولوگ سایکلو پارافین ها C_nH_{2n} یا $(CH_2)n$است که به این ترتیب مالیکول سایکلوپارافین‌ها نسبت به الکان ایزولوگ شان دو اتوم‌هایدروجن کمتررا دارا اند.

دریک سلسلهٔ از مرکبات مشبوع دواتوم کاربن می‌توانند بین خود رابطه اشتراکی یگانـــــــه (به طور کامل مشابه به رابطه‌های $sp^3 - hybrid$ دو اتوم کاربن وسطی که بیشترازیک ویا چندین بقیه $CH_2 -$ بین آن‌ها موجود باشد) درحلقه برقرارنمایند، این نوع مرکبات به نام سایکلوالکان‌ها (Cycloalkanes) یاد می‌شوند که اولین مرکب آنها C_3H_6 با فورمول مشرح ذیل می‌باشد:



Cyclopropane

مرکبات دیگرآن عبارت از. Cyclo hexane، Cyclo pentane، Cyclo butane وغیره است. سایکلوهکزان دارای فورمول جمعی C_6H_{12} وطبق قانون لیویس به شکل شش ضلعی ساده دریک سطح تحریر می‌گردد؛ اما در حقیقت اتوم‌های کاربن با ساختمان چهاروجهی بوده، مسطح نمی‌باشد. در شرایط عادی فورمولی که نشان دهندهٔ پایدارترین حالت مالیکول سایکلوهکزان است، به شکل چوکی بوده. (مانند چوکی‌های که درکناردریا از آن استفاده می‌گردد) در شکل (8 - 4) ساختمان فضایی سایکلو هکزان به شکل چوکی نمایش داده شده است:



درشـــــکل (8 - 4) ساختمان فضایی سایکلو هکزان به شکل چوکی

۴ –۲ - ۱: پیدایش سایکلو الکان‌ها

سایکلو الکان‌ها به مقدار زیاد درطبیعت منتشر بوده ومرکبات مذکور یکی از اجزای تشکیل دهندهٔ عمدهٔ نفت است.(درنفت باکو واکراین زیاد یافت می‌شود) سایکلو الکان‌ها را برای اولین بار درنفت عالم روسی به نام مارکوفنیکوف (Markovnikov) کشف کرد، عالم مذکور این هایدروکاربن‌ها را به نام نفتین (Naphthenes) یاد کرد، موصوف دریافت نمودکه در طبیعت سایکلوالکان‌ها پنج ضلعی وشش ضلعی ؛ یعنی سایکلوپنتان، سایکلوهکزان ومشتقات آن‌ها بیشتر منتشر می‌باشد.

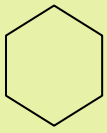
سایکلوالکان‌ها در روغن‌های ایـــتری نبـاتی یافت می گردد. اسکلیت کاربنی هومولوگ سایکلوهگزان (1-methyl-4- isopropyl cyclohexane) اساس بسیاری از ترپین‌ها (Terpenes) را تشکیل می‌دهد که از جملهٔ مرکبات عمدهٔ طبیعی است.

بیشتر بیاموزید: ترپین‌ها (Terpenes) عبارت از هایدروکاربن‌های مفر ومعطر با فورمول بسیط $C_{10}H_{16}$ و فورمول عمومی آن $(C_5H_8)_n$ است. ترپین‌ها از اهمیت علمی وصنعتی زیاد تر برخوردار اند وتشکیل دهندهٔ اساسی اکثر نباتات اند. ترپین‌ها اجزای مواد خوشبوی بوده ودر عطر سازی به کارمی‌رود. این مرکبات را می‌توان از نباتات به دست آورد.

۴ –۲ - ۱ - ۱: خواص فزیکی

درجه ذوبان سایکلوالکان‌ها نسبت به الکان‌های ایزولوگ آن‌ها بلند می‌باشد؛ جدول ذیل را ملاحظه نمایید:

جدول (4 – 3) مقایسهٔ درجهٔ ذوبان سایکلوالکان‌ها با الکان‌های ایزولوگ آن‌ها

نارمل الکان‌ها و سایکلوالکان‌ها	فورمول	درجهٔ ذوبان	درجهٔ غلیان
پروپان سایکلو پروپان	$CH_3-CH_2-CH_3$ 	-187 -127	-42 -33
بیوتان سایکلوبیوتان	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ 	-135 -90	-0.5 13
پنتان سایکلو پنتان	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$ 	-130 -94	36 49
هگزان سایکلوهگزان	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$ 	-95 7	69 81

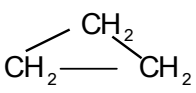
سایکلو پروپان و سایکلو بیوتان به حالت گازیافت شده و سایکلوالکان‌های دارندهٔ تعداد اتوم‌های کاربن بالاتراز چهار به حالت جامد یافت می‌شوند.

۴ –۲ - ۱ – ۲: خواص کیمیاوی سایکلوالکان‌ها

سایکلوالکان‌های دارای حلقهٔ کوچکتر تمایل به تعاملات جمعی را دارا بوده که حلقهٔ آن‌ها باز گردیده، الکان‌هاومشتقات آن‌ها را تشکیل می‌دهند وخاصیت الکین‌ها را از خود نشان می‌دهند. حلقه‌های دارندهٔ 5 – 7 کاربن دارای ثبات زیاد بوده؛ مانند: هایدروکاربن‌های مشبوع تعاملات تعویضی را انجام می‌دهند:

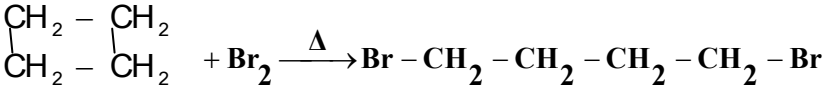
۱ – عمل هلوجنها بالای سایکلوالکان‌ها

سایکلوالکان‌های دارندهٔ حلقهٔ کوچک ومشتقات آن‌ها با برومین به آسانی تعامل نموده، درنتیجه حلقهٔ آن‌ها باز ومشتقات برومینی الکان‌ها (*di bromo alkanes* – 1.3) را تشکیل می‌دهند:

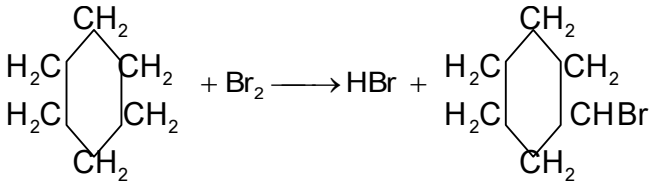


$$+ Br_2 \longrightarrow Br-CH_2-CH_2-CH_2-Br$$

تعامل فوق نسبت به برومینیشن پروپلین بطی است وتعامل برومینیشن سایکلوبیوتان به حرارت بلند صورت گرفته وبطی می‌باشد ومرکب مذکور به حرارت بلند برومین را آهسته تر در خود نصب نموده ومرکب 1,4 – di bromo butan را تولید میکند:

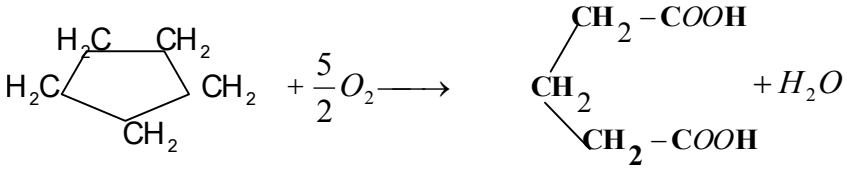


دراثرعمل هلوجنها حلقهٔ سایکلوپنتان وسایکلو هگزان باز نگردیده؛ بلکه تعویض اتوم‌ها هایدروجن آن‌ها به هلوجنها صورت می گیرد:

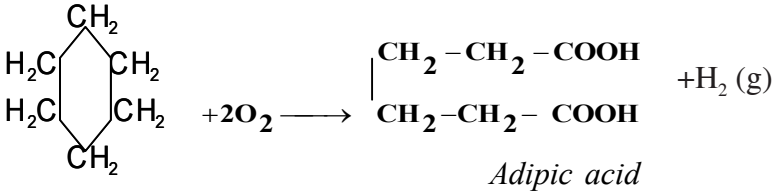


۲ – اکسیدیشن سایکلوالکان‌ها

سایکلوپروپان ومشتقات آن‌ها به حرارت عادی توسط محلول پوتاشیم پرمنگنات درمحیط خنثی ویا القلی به آهسته گی اکسیدی گردیده و به واسطهٔ اکسیدانت‌های قوی وحرارت زیاد سایکلوالکان‌های دیگر نیز اکسیدی می گردند، دراین صورت حلقه قطع واسیدهای دوقیمته با عین تعداد کاربن حاصل می گردند:



Glutaric acid



Adipic acid

۲ – ۴ - ۲: ساختمان و نامگذاری مرکبات حلقه‌یی

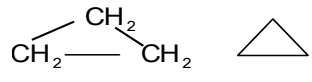
اتوم‌های کاربن در مالیکول مرکبات حلقه‌یی مانند الکان‌ها توسط رابطهٔ یگانه باهم وصل گردیده که به نام رابطهٔ سگما یادشده است و اتوم‌های کاربن هایبرید sp^3 را دارا اند.

فورمول عمومی سلسلهٔ هومولوگ سایکلو پارافین‌ها C_nH_{2n} یا $(CH_2)n$ است؛ به این ترتیب مالیکول سایکلوپارافین‌ها نسبت به الکان ایزولوگ شان دو اتوم‌هایدروجن کمتررا دارا اند.

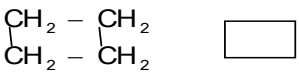
نامگذاری سایکلوالکان‌ها با علاوه نمودن پیشوند (prefix) سایکلو (Cyclo) به نام الکان ایزولوگ آن‌ها صورت می گیرد.

برای تحریر فورمول‌های سایکلو الکان‌ها از فورمول‌های شرطی آن‌ها استفاده می‌نمایند که در آن‌ها

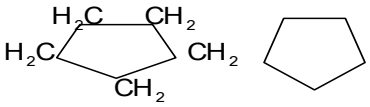
سمبول‌های عناصر تحریر نمی گردد؛ به طورمثال:



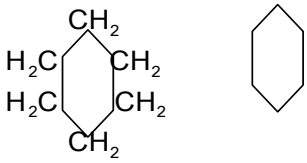
Cyclo Propane



Cyclo butane



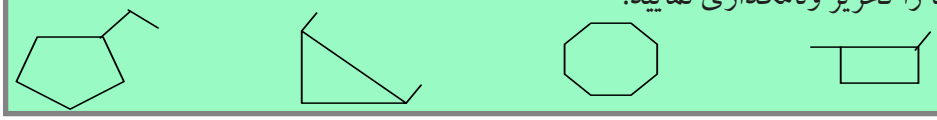
Cyclo pentane



Cyclo hexane

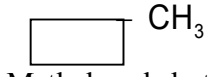
فعالیت

در ذیل فورمول‌های شرطی سایکلوالکان‌ها تحریر گردیده است، شما فورمول مشرح آن‌ها را تحریر ونامگذاری نمایید:

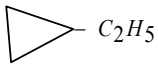


۴ – ۲ - ۳: ایزومیری سایکلوالکان‌ها

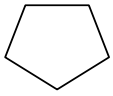
ایزومیری ساختمانی سایکلوالکان‌ها مربوط به جسامت حلقه، ساختمان زنجیرجانبی وموقعیت زنجیر آن‌ها است، در ذیل فورمول پنج ایزومیر مرکب با نام‌های آن‌ها تحریر گردیده است که مطلب فوق را توضیح می‌نماید:



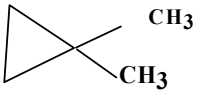
Methyl cyclo butan



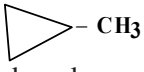
Ethylcyclo propane



Cyclopentane

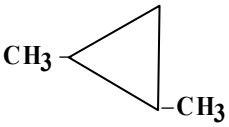


1.1- Di methyl cyclo propane

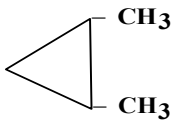


Methyl cyclo propane

سایکلوپارافین‌ها دارای ایزومیری‌های فضایی نیز بوده واین ایزومیری وقتی به ملاحظه می‌رسد که مواد دارای یک نوع فورمول ساختمانی بوده؛ لاکن موقعیت فضایی اتوم‌ها از یکدیگر فرق داشته باشد. ایزومیری فضایی در سایکلوالکان‌ها مربوط به موقعیت فضایی زنجیرجانبی نظر به حلقه می‌باشد، این نوع ایزومیری را به نام ایزومیری هندسی (Geometric isomerism) یا ایزومیری ترانس و سیس (Trans, cis isomerism) یاد می کنند. اگر بقیه‌های موجود در سایکلوالکان‌ها به یک سطح حلقه‌ها قرار داشته باشد، این نوع ایزومیری را به نام سیس (Cis)یاد می‌نمایند، درصورتی که بقیه‌ها در سطوح مختلف حلقه قرار داشته باشند، به نام ترانس (Trans) یاد می گردد؛ به طورمثال:



Transdi methylcyclopropane



Cis di methyl cyclopropane

ایزومیری سیس و ترانس دارای خواص کیمیاوی و فزیکی مختلف اند.

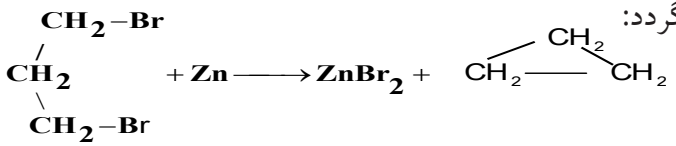
فعالیت

فورمول ایزومیری‌های ساختمانی وفضایی سایکلوالکان‌های ذیل را تحریر ونام گذاری نمایید:

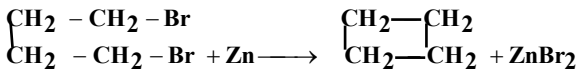
Di ethylcyclopentane , Dichlorocyclo butane, trimethyl cyclo hexane

۴–۲ - ۴: استحصال سایکلوالکان‌ها

طریقهٔ عمومی استحصال سایکلوالکان‌ها عبارت از عمل فلزات بالای مشتقات دای هلایدهای الکان‌ها است؛ به طورمثال: اگر $1,3-diboromopropane$ با فلز جست تعامل داده شود، سایکلو پروپان حاصل می گردد:



از مرکب $1,4-diboromobutane$ میتوان سایکلوبیوتان را به دست آورد:



1,4 - di bromo butane cyclo butane

۴–۲ - ۵: مرکبات مهم سایکلوالکان‌ها

سایکلو پنتان در نفت یافت شده وآن را درمادهٔ مهم احتراقی موتورها غرض بلند بردن کیفیت آن علاوه می‌نمایند؛ همچنان مرکبات مذکور را درسنتیزهای مختلف استعمال می کنند.

نفت دارای مشتقات کاربوکسیل دار سایکلوپنتان؛ یعنی سایکلو پنتان کاربوکسلیک اسید و هومولوگ‌های آن که به نام نفتینک اسید (Naphthnec acid) یاد می گردد، نیز موجود است.

خلاصهٔ فصل چهارم

* الکان‌ها مرکباتی اند که بین اتوم‌های کاربن آن‌ها رابطهٔ ساده (یگانه) موجود بوده و ولانس‌های متباقی اتوم‌های کاربن توسط هایدروجن مشبوع گردیده است.
* چهار مرکب اول هومولوگ الکانها در شرایط ستندرد به حالت گازیافت شده ودارندهٔ 5 الی 16 کاربن به حالت مایع وبالاتر از آن به حالت جامد یافت می‌شوند.
* فعالیت کیمیاوی الکان‌ها کمتر بوده؛ ازاین سبب آنهارا به نام پارافین (Paraffins) یعنی کم میل یاد می‌نمایند.
* دریک سلسله ازمرکبات مشبوع دواتوم کاربن می‌توانند بین خود رابطه اشتراکی یگانه (به طور کامل مشابه به رابطه‌های $sp^3 - hybrid$ دواتوم کاربن وسطی که بیشترازیک ویا چندین بقیه CH_2 بین آن‌ها موجود باشد) به شکل حلقه رابطه برقرارنمایند، این مرکبات به نام سایکوالکان‌ها (Cycloalkanes) یاد می‌شوند که اولین مرکب آن‌ها سایکلو پروپان است:
* سایکلوالکان‌ها در روغن‌های ایتری Ethereal Oil (نباتی) یافت می‌گردد. اسکلیت کاربنی هومولوگ سایکلوهگزان (1-methyl 4 - isopropyl cyclo hexane) اساس بسیاری از ترپین‌ها (Terpenes) را تشکیل می‌دهد.
* فورمول عمومی سلسلهٔ هومولوگ سایکلو پارافین‌ها C_nH_{2n} یا $(CH_2)n$ است که به این ترتیب مالیکول سایکلوپارافین‌ها نسبت به الکان ایزولوگ شان دو اتوم‌هایدروجن کمتررا دارا اند.
* سایکلوالکان‌های دارای حلقهٔ کوچکتر تمایل به تعاملات جمعی را دارا بوده که حلقهٔ آن‌ها باز گردیده، الکان‌هاومشتقات آن‌ها را تشکیل می‌دهند که خاصیت الکین‌ها را نشان می‌دهند.
* حلقه‌های دارندهٔ 5 – 7 کاربن دارای ثبات زیاد بوده، مانند هایدروکاربن‌های مشبوع تعاملات تعویضی را انجام می‌دهند:

سؤالات فصل چهارم
سؤالات چهار جوابه

1 – الکان‌ها مرکباتی اند که بین اتوم‌های کاربن آن‌ها رابطهٔ --- موجود است.
الف – ساده ب – یگانه ج – دوگانه د – الف وب هردو درست است

2 – الکان‌ها دارای کدام یک از فورمول عمومی ذیل اند؟
الف – C_nH_{2n} ب – C_nH_{2n+2} ج – C_nH_{2n-2} د – C_nH_{2n-1}

3 – نام مرکب $CH_3 - \overset{1}{C}H(CH_3) - \overset{2}{C}H(CH_3) - \overset{3}{C}H_2 - \overset{4}{C}H_3$ عبارت است از:
الف – 2,3 - di mthyl pentane ، ب – 3,3 - di mthyl pentane
ج – 4.3 – *Dimethyl pentane* د – 1,3 - di mthyl pentane

4 – پسوند ane نام الکان (Alkane) مربوط در رادیکال آن به کدام پسوند تعویض می گردد؟
الف – ene ب – yne ج – yl د – al

5 – الکان‌های دارندهٔ 5 الی 16 انواع کاربن به کدام حالت یافت می‌شوند؟
الف – جامد ب – گاز ج – مایع د – پلازما

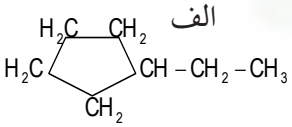
6 – فعالیت کیمیاوی الکان‌ها کمتر بوده؛ ازاین سبب آنهارا به نام------ یاد می‌نمایند.
الف – پارافین ب – Paraffin ج– الف وب هردودرست است د – هیچکدام
7 – از احتراق یک کیلوگرام میتان ---- انرژی آزاد می گردد.
الف – 55625 کیلوژول ب – 57000 ژول ج – 57000 میگا ژول د – هیچکدام
8 – نامگذاری سایکلوالکان‌ها با علاوه نمودن پیشوند (prefix ---) به نام الکان ایزولوگ آن‌ها صورت می گیرد.
الف – سایکلو ب – Cyclo ج – الکایل د – الف وب هردو درست است.
9 - سایکلو الکان‌ها را برای اولین بار درنفت توسط عالم روسی به نام --- کشف کرد،
الف – مارکوفنیکوف ب – Markovnikov ج – الف وب د– زایتسف
10 – درتمام الکان‌ها چرخش آزادانه به دور محور رابطهٔ C–C موجود بوده تازوایای روابط آن‌ها به ---- بالغ گردد.
الف – 109 درجه و 28 دقیقه ب – 90 درجه 30 دقیقه ج – 60 درجه د – 65 درجه

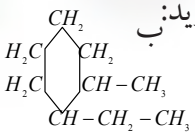
سؤالات تشریحی

1 – مفاهیم ذیل را تعریف وتوضیح نمایید.
الف – پارافین ب – هومولوگ ج – ایزومیر د– ایزولوگ
2 – در سلسلهٔ هایدروکاربن‌های مشبوع با ازدیاد تعداد اتوم‌های کاربن کدام تغییرات در خواص فزیکی رونما می گردد؟
3 – کدام آن‌ها از هایدروکاربن‌ها زیر نوع هایدروکاربن مشبوع است؟
الف – C_7H_{14} ب – $C_{12}H_{26}$ ج – $C_{10}H_{20}$ د– $C_{24}H_{50}$
4 – ایزومیری‌ها را در مرکبات زیر مشخص نمایید.

الف– $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$ ب– $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3$ ج– $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ د– $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3$

5 – فورمول مرکبات ذیل را تحریردارید.
الف– 1,2-Di chloro propane ب – 1 – ethyl – 2 - Iso propyl butane
ج – 1,3 - di ethyl nonane د – 1 – *bromo* 3 – *chloro decane*
6 – کثافت یک هایدروکاربن مشبوع 2.59 گرام فی لیتر است کتلهٔ مالیکولی مادهٔ مذکور را با فورمول آن در یافت نمایید. کتله نسبی هوا 29 است.
7 – فورمول میتایل سایکلوپروپان را تحریر و انواع کاربن‌های آن را مشخص ساخته، نامگذاری نمایید.
8 – نام آیوپک هایدروکاربن‌های ذیل را تحریر دارید:

الف 

ب 

9 – ساختمان فضایی سایکلوالکان‌های ذیل را تحریر دارید.
الف– *Cis* – 1,2 – *di chloro cyclo propane* ب – *Trans* – 1 – *ethyl* – 2 – *isopropylcyclobu* tan *e*
ج – Cis – 1,3 – di ethyl cyclo butane د – Trans – 1 – bromo 3 – chloro cyclo pentane

فصل پنجم

الکیـــن‌ها و الکاین‌ها



یکی از صنف‌های مهم هایدروکاربن‌ها، مرکبات غیر مشبوع فامیل الکیـن‌ها والکاین‌ها بوده که درحیات روزمرۀ ما رول اساسی را دارا اند، این مرکبات در مالیکول خود دارای رابطۀ دو گانه وسه گانه بوده؛ طوریکه در الکیـن‌ها بین دواتوم کاربن رابطۀ اشتراکی دوگانه ودر الکاین‌ها بین دو اتوم کاربن رابطۀ سه گانه موجود است.

دراین فصل راجع به این مرکبات معلومات ارائه می گردد. با مطالعۀ این فصل خواهید آموخت که الکیـن‌ها والکاین‌ها چی نوع مرکبات اند؟ طرز روابط در الکیـن‌ها والکاین‌ها چطور است؟ در کدام عرصه‌های حیاتی به کارمیروند؟ چطور واز کدام منابع آن‌ها را می‌توان به دست آورد؟ انتشار شان در طبیعت به کدام شکل است؟ با مطالعۀ این فصل به سؤال‌های فوق ومانند آن جواب خواهیم داد.

۵ - ۱: الکیـــن‌ها

ساده ترین هایدروکاربن غیرمشبوع فامیل الکین عبارت از ایتلین بوده که فورمول آن $CH_2 = CH_2$ می‌باشد، درمالیکول ایتلین بین دواتوم کاربن رابطه اشتراکی دوگانه موجود است که یک رابطه آن سگما σ ویک رابطه دیگر آن π است.(مشخصات رابطهٔ ایتلین) زاویه وطول رابطه درمبحث ساختمان الکیـن‌ها ارائه شده است، سلسلهٔ هومولوگ مرکبات الکین به اندازه یک گروپ متلین $(-CH_2-)$ از همدیگر فرق داشته وفورمول عمومی آنها C_nH_{2n} است که دراین فورمول n مساوی به 2 وبا لاتراز آن قیمت‌های تام را به خود اختیار کرده می‌تواند. رابطهٔ دوگانه ایتلین در یک سطح واقع شده است. مرکب دومی آن propene ($CH_2 = CH - CH_3$) می‌باشد. موجودیت رابطهٔ دوگانه فعالیت مرکبات الکیـن‌ها را نسبت به الکان‌ها بیشتر ساخته است؛ ازاین سبب موجودیت آن‌ها درمواد نفتی کمتراست.

الکیـن‌ها در پتروشیمی از اهمیت خاص برخوردار بوده و در اولین مرحلهٔ تبدلات کیمیاوی محصولات نفتی (الکان‌ها) حاصل شده می‌تواند، طوری که از الکان‌ها دواتوم‌هایدروجن تجرید ساخته شده، الکین ایزولوک آن به دست میاید:

$$CH_3 - CH_3 \xrightarrow{500C^\circ, Cr_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2$$

اگر الکایل بروماید‌ها با القلی‌ها درحرارت $55C^\circ$ تعامل داده شود، الکیـن‌ها حاصل می‌گردد:

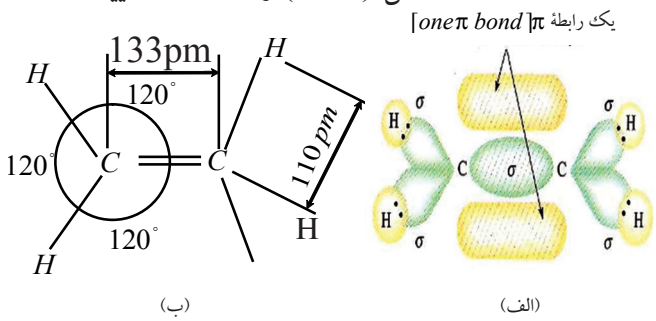
$$CH_3 - \underset{\underset{Br}{|}}{C}H - CH_3 + NaOH \xrightarrow{55C^\circ} CH_3 - CH = CH_2 + NaBr + H_2O$$

الکیـن‌ها را به نام اولفین‌ها (Olefines) به معنی تیل ساز نیز یاد می‌کنند؛ زیرا در مرکبات تیل نیز موجود می‌باشند.

۵ – ۱ - ۱: ساختمان الکین‌ها

یکی از خصوصیات سادهٔ الکیـن‌ها موجودیت رابطهٔ دوگانه بین دو اتوم کاربن در ترکیب مالیکول آن‌ها است، رابطهٔ دوگانه به کمک دوجوره از الکترون‌های مشترک (رابطهٔ چهار الکترونی) تشکیل می‌گردد. اتوم‌های کاربنی که بین هم رابطهٔ دوگانه را دارا اند، به حالت sp^2 هایبریدیزیشن قرارداشته وهریک ازاتوم مذکور سه رابطهٔ سگما را که در یک سطح تحت زاویهٔ 120 درجه قرار دارند، برقرار می‌نمایند. اوربیتال‌های غیر هایبرید شده بالای سطح سگما عمود قرار داشته وموازی با یکدیگر می‌باشند که درنتیجه باهم تداخل جانبی را عملی نموده و رابطهٔ پای (رابطهٔ دومی) را بر قرار می‌نماید. الکترون‌های تشکیل دهندهٔ رابطهٔ پای را به نام الکترون‌های پای(π – **elctrons**) یاد می‌کنند. ابرالکترونی π در قسمت بالا وپایین سطح رابطهٔ سگما(σ) قرار داشته و به این اساس دوجوره الکترون رابطهٔ جفتهٔ (یک رابطهٔ سگما ویک رابطهٔ پای) را تشکیل می‌دهند. رابطهٔ جفته عبارت از مجموعهٔ رابطهٔ سگما ورابطهٔ پای ($\sigma\ bond + \pi\ bond$) است. پوشش و تداخل جانبی ابرهای الکترونی p، اوربیتال‌های غیر هایبرید شده که رابطهٔ π را به وجود می‌آورند، اتوم‌های کاربن را باهم نزدیک می‌سازد و فاصله بین

آن‌ها را کوتاه می‌سازد؛ یعنی طول رابطهٔ دوگانه $C=C$ به اندازهٔ 133pm تقرب نموده، در حالی که طول رابطهٔ ساده $C-C$ 154 pm است. شکل (5 - 1) را ملاحظه نمایید:



شکل (5 – 1) نمای رابطه درایتلین، زاویه و طول روابط آن

۵ - ۱– ۲: نامگذاری الکیــن‌ها

درنامگذاری الکیـن‌ها پسوند ene را به عوض پسوندane نام الکان ایزولوگ آن علاوه می‌نمایند. درمرکبات الکیـن‌ها نیز طویل ترین زنجیر را مشخص می‌سازند، دراین صورت اول نمبر کاربن‌های که بقیه ویا انشعابات در آن موجود است، به ارقام 1، 2، 3 و غیره تحریر و بعد از علامه نام بقیه‌ها را به اساس حرف اول نام آن‌ها با در نظرداشت تقدم آن حرف درحروف الفبای انگلیسی تحریر و سپس نام زنجیر طویل را با پسوند ene تحریر و نمبر کاربن را که رابطهٔ جفته درآن موجود است، نیزدر ابتدای نام زنجیری طویل تحریر می‌نمایند. ناگفته نباید گذاشت اینکه نمبرگذاری زنجیر طویل از طرف زنجیر آغاز می‌شود که رابطهٔ جفته به آن طرف نزدیک قرار داشته باشد؛ به طورمثال:

$CH_3^4-CH^3=CH^2-CH_3^1$

2 – butene

$CH_3^4-CH_2^3-CH^2=CH_2^1$

1–butene

$$CH_3^1-CH^2=CH^3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C^4}}H-CH_2^5-CH_2^6-CH_3^7$$

4–methyl –2–heptene

درصورتی که چندین رابطهٔ دوگانه دراین مرکبات موجود باشد، قبل از پسوندene ، ارقام di، Tri وغیره ذکر می‌گردد که این ارقام تعداد روابط جفته را افاده می‌کنند؛ به طورمثال:

$$CH_3^1-CH^2=CH^3-\overset{\displaystyle 4}{C}H=CH^5-CH_3^6$$

2,4 – hexa diene

۵ - ۱ –۳ :ایزومیری الکین‌ها

الف: ایزومیری ساختمانی و موقعیت رابط دوگانه

مرکبات ذیل را درنظـر بگیرید:

$$CH_2^1=CH^2-CH_2^3-CH_3^4$$

1–butene

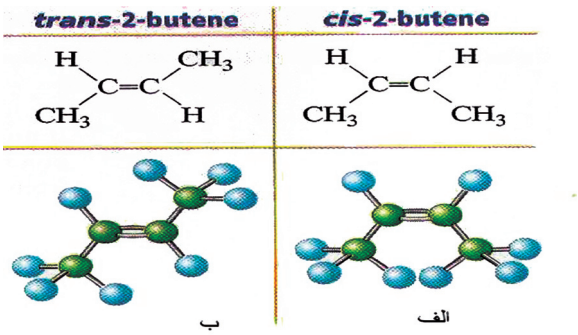
$CH_3^1-CH^2=CH^3-CH_3^4$

2 – butene

فورمول جمعی هردو مرکب فوق C_4H_8بوده؛ اما فورمول ساختمانی هردو مالیکول مرکب ازهم متفاوت بوده، موقعیت رابط دوگانه در این مرکبات از هم فرق دارد، این ایزومیری را به نام ایزومیری ساختمانی ازلحاظ موقعیت رابطهٔ دوگانه یاد می کنند.

ب - ایزومیری فضایی (Stereo isomeris)

Stereo کلمه یونانی بوده که به معنی جامد واجسام سخت می‌باشد؛ بنابراین Stereo isomeris مربوط به مرکباتی است که ساختمان فضایی مستحکم را دارا بوده و شکل هندسی آن درفضا تغییر نمی کند؛ به طور مثال: مرکب 2-Butene را درنظرمی گیریم و به واسطهٔ مودل‌های چوبی اشکال ممکنهٔ آن را عیار می‌سازیم، این مرکب قرار شکل (5 - 2) دوحالت ایزومیری را خواهد داشت؛ طوری که ملاحظه می گردد، محل استقرار گروپ‌های میتایل درمالیکول مرکب2-Butene به طور کامل مختلف بوده و در حرارت عادی انرژی حرکی مالیکول‌ها قادر به تعویض و چرخش رادیکال‌های میتایل درآن نمی‌باشد؛ زیرا انرژی رابطه πمانع درمقابل تعویض وچرخش رادیکال‌های مذکور می گردد و غرض ازبین بردن این مانع انرژیکی باید انرژی فعال سازی (activation Energy) موجود باشد؛ بنابراین درحرارت عادی می توان این دونوع ایزومیر را از همدیگر جدا ساخت؛ زیرا نقطه غلیان آن‌ها ازهمدیگرفرق دارد.

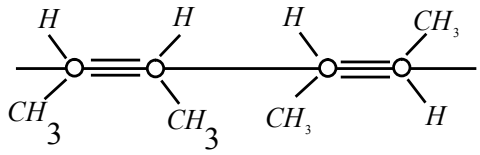


شکل (5 – 2) دو سا ختمان فضایی مالیکول 2 - بیوتین

1 - به طریقهٔ قد یمی نام گذاری Cis و Trans که تنها درمورد این حالت خاص؛ یعنی 2-Butene واشکال مشابه هندسی آن صدق نموده که یک خط مستقیم را از مرکز دواتوم کاربن با رابطهٔ دوگانه آن‌ها رسم می‌نمایند، اگر هردوگروپ میتایل به یک طرف خط مستقیم؛ یعنی دریک مستوی قرار گیرند، این ساختمان را به نام Cis یاد نموده و اگر یکی آن در بالا ودیگر آن درپایین خط مستقیم؛ یعنی دردو مستوی مختلف قرار داشته باشند به نام ایزومیری Trans یاد می گردد.

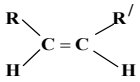
2 - روش جدیدی که برای ایزومیری‌های فضایی به کار برده می‌شود، ایزومیری‌های مذکور را به حروف Z و E مشخص می‌سازند، این روش ایزومیری را که هر دوگروپ میتایل آن در یک طرف خط مستقیم قرار داشته باشد، این ساختمان را Z گویند (Z کلمه آلمانی Zusammen بوده که معنی

باهم است) ایزومیری که دوگروپ میتایل به دوسمت مختلف خط؛ یعنی درسطوح مختلف و با جهت مختلف باهم قرار داشته باشد به E مشخص می‌گردد. (E ازکلمه آلمانی Entgegen گرفته شده که معنی مخالف باهمدیگر را دارد)؛ به طورمثال:

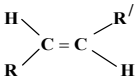


ساختمان E (ترانس) (E) 2- butene

ساختمان Cis z (z) 2-butene)



(Z) Cis isomery



(E) Trans isomery

۵ - ۱ – ۴ : خواص الکین‌ها

۵ –۱ - ۴ - ۱: خواص فزیکی الکین‌ها

خواص فزیکی الکین‌ها به خواص فزیکی الکان‌های ایزولوگ شان مشابهت دارد؛ اما درجهٔ غلیان الکین‌ها نظر به الکان‌های ایزولوگ شان پایین تر و کثافت شان بیشتر است.

سه عضواول این مرکبات $(C_2 \cdots C_4)$ به حالت گاز، الکین‌های دارندهٔ $(C_5 \cdots C_{18})$ حالت مایع و بالاتر از آن حالت موم یا جامد را دارا اند. ایزومیری ساختمانی، اسکلیت کاربنی و فضایی در خواص فزیکی الکین‌ها تأثیر دارد. جدول ذیل را ملاحظه نمایید:

جدول (5 - 1) مشخصات فزیکی الکین‌ها

نام	فورمول	درجهٔ ذوبان به C°	درجهٔ غلیان به C°	کثافت مخصوصه
Ethylene	$CH_2 = CH_2$	-169	-105	0.570
1-propene	$CH_2 = CH - CH_3$	-185.2	-47.8	0.610
1-butene	$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$	-130.0	-6.3	0.595
2-butene	$CH_3 - CH = CH - CH_3$	cis138.9 trans(-105.5)	+3.5 0.9	0.621 0.604
Iosbutene	$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_3$	-140	-6.9	0.594

کثافت مخصوصهٔ تمام اولفین‌ها کمتر از یک بوده ودارای بوی مشخص می‌باشد. درآب به خوبی

حل نشده؛ ولی انحلالیت شان نسبت به الکان‌ها ی ایزولوگ شان بیشتر است.

۵ –۱ - ۴ - ۲: خواص کیمیاوی الکین‌ها

خواص کیمیاوی الکین‌ها را رابطهٔ جفته وموقعیت فضایی رابطهٔ سگما و پای تعیین می‌نماید، کثافت ابر الکترونی رابطهٔ سگما در بالای خطی که هستهٔ دواتوم را وصل می‌سازد، متمرکز شده و کثافت ابر الکترونی رابطهٔ پای (π) ازاین حدود خارج گردیده وساحهٔ وسیع چارج منفی را تشکیل می‌دهد. تحریک از خصوصیات اساسی رابطهٔ پای بوده و رابطهٔ این الکترون‌ها با هسته نسبت به رابطهٔ الکترون‌های سگما ضعیف است؛ ازاین سبب به آسانی قطبی شده و زمینهٔ حمله به ذرات الکترون دوست (Electrophilic) میسر شده، به این اساس رابطهٔ پای به شکل هترولیتیکی قطع و تعاملات جمعی صورت می‌گیرد. فرق بین انرژی رابطهٔ پای وسگما **270kj/mol** است. بعضی از تعاملات الکین‌ها قرار ذیل است:

۱ – هایدروجنیشن الکین

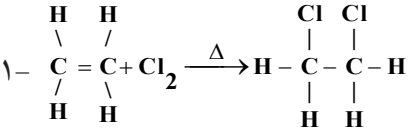
اگر ایتلین در موجودیت نکل به حیث کتلست هایدروجنشن گردد، ایتان حاصل می‌گردد.

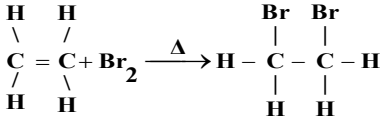
$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni(500°C)} CH_3 - CH_3$$

مالیکول ایتلین دریک سطح قرار داشته، درحالیکه مالیکول ایتان چهارسطحی است.

۲ – هلوجنیشن الکیـــن‌ها

اولفین‌ها در شرایط عادی، هلوجنها بخصوص کلورین وبرومین را بالای خود نصب نموده و دای هلایدهای پارافین‌ها را تشکیل می‌دهند؛ به طور مثال: تعامل ایتلین را با کلورین و برومین مشاهده می‌نماییم که تعامل اندوترمیک بوده، تعامل آن‌ها قرار ذیل است:





تعامل هلوجن‌ها رابا الکین‌ها Halogenation گویند ومرکبات حاصله را به نام الکایل‌هلایدها یادمی‌نمایند.

بیرنگ ساختن آب برومین از جملهٔ تعاملات توصیفی رابطهٔ دوگانه است. برای این منظور از محلول برومین در کاربن تترا کلوراید یا کلوروفارم استفاده می‌نمایند، به اساس این تعامل درجهٔ مشبوعیت تیل‌های مایع تعیین می‌گردد.

۳ - اکسیدیشن الکین‌ها

الکین‌ها به آسانی تحت تاثیر اکسیدانت‌های مختلف قرار گرفته و با این خاصیت خود از پارافین‌ها وسایکلو پارافین‌ها فرق می‌شوند. از اکسیدیشن الکین‌ها نظر به شرایط مرکبات مختلف حاصل می‌شود، از احتراق الکین‌ها، کاربن دای اکساید، آب و انرژی حاصل می‌شود:

$$CH_2=CH_2+O_2\rightarrow \quad CO_2+H_2O+E$$

در شرایط عادی عملیهٔ اکسیدیشن در محل رابطهٔ دوگانه صورت می گیرد.

از اکسیدیشن محتاطانهٔ الکین‌ها توسط محلول القلی پوتاشیم پر منگنات الکول‌های دوقیمته حاصل می گردد:

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{(O+H_2O)\ KMnO_4} \overset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-\overset{OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

درنتیجهٔ عمل اکسیدانت‌های قوی (محلول تیزابی پوتاشیم پرمنگنیت ومخلوط کرومیک اسید) بالای الکین‌ها رابطهٔ جفتهٔ الکین‌ها قطع و مرکبات آکسیجن دار هایدروکاربن‌ها حاصل می‌شود؛ به طور مثال:

اکسیدیشن سه ایزومیر بیوتین را مشاهده می‌نماییم:

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{5(O)} CH_3-CH_2-COOH+CO_2+H_2O$$

$$CH_3-CH=CH-CH_3 \xrightarrow{4(O)} 2CH_3-COOH$$

$$CH_3-\underset{|}{\overset{CH_3}{C}}=CH_2 \xrightarrow{4(O)} CH3-\underset{|}{\overset{CH_3}{C}}=O+CO_2+H_2O$$

فعالیت

محصول تعامل اکسیدیشن محتاطانهٔ الکین‌های ذیل را توسط اکسیدانت‌های قوی با استفاده از معادلات کیمیاوی توضیح بدارید:

$$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3 \xrightarrow{(O)}$$

$$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow{(O)}$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{(O)}$$

۴ – پولی مرایزیشن الکین‌ها

الکین‌ها تعامل جمعی را با همدیگر انجام داده و به این ترتیب پولی میرها را تشکیل می‌دهند؛ به طورمثال: یک مالیکول ایتلین با مالیکول دیگر خود رابطه قایم نموده و همین مالیکول‌ها با مالیکول دیگر آن‌ها و سرانجام چندین مالیکول ایتلین باهم تعامل جمعی را انجام داده، پولی میر ایتلین را تشکیل می‌دهد. الکین اولیه را به نام مونومیر (Monomer) یاد می‌نمایند. (Monomer) کلمه یونانی بوده که مفهوم یک قسمت را دارد. زنجیر تشکیل شده را از روابط مونومیرها به نام پولیمیر(polymer) یاد می کنند که ساده ترین آن‌ها پولمیر ایتلین است، فورمول آن $-(CH_2-CH_2)_n-$ بوده و زنجیرهای طویل را تشکیل می‌دهند. درصنعت پلاستیک سازی پولیمیرها را از اتحاد مونومیرهای دارای فورمول عمومی $-(CHX-CH_2)-$ بدست می‌آورند، دراین مونومیر X هلوجنهارا افاده می کند ودراین مرکبات می‌تواند به عوض X گروپ CH_3 باشد. درصورتی که X عبارت از کلورین باشد؛ پس فورمول عمومی پولیمیر آن عبارت از $-(CHCl-CH_2)-$ بوده که (Polyvinyl Chloride)(P V C) یادمیشود وفورمول $-[CH(CH_3)-CH_2]_n-$ به نام پولی پروپلین یادمی گردد.

۵ –۱ – ۵: استحصال الکین‌ها

الکین‌ها برخلاف پارافین‌ها در طبیعت کم یافت می‌شوند. اولفین‌های کوچک به مقدار کم درمخلوط گازنفتی یافت شده واولفین‌های بزرگ در نفت یافت می‌شود.

۱– انشقاق نفت: اگر نفت انشقاق و پایرولیز گردد، الکین‌ها حاصل می‌شود و میخانیکیت این تعامل طوری است که الکان‌های عالی را تحت حرارت 400 – 700 درجهٔ سانتی گراد قرار می‌دهند، درنتیجه رادیکال‌های الکان‌ها حاصل گردیده ودر تعامل بعدی رادیکال‌ها الکین‌ها حاصل می گردد:

$$CH_3 - CH_3 \rightarrow \quad 2CH_3\bullet \quad , RCH_2 - CH_2R \rightarrow \quad 2RCH_2\bullet$$

رادیکال‌های ($CH_3^{\bullet}, CH_2^{\bullet}$) که در مرحلهٔ اول درنتیجهٔ قطع رابطهٔ $C - C$ حاصل می گردد، مالیکول‌های پارافین‌های عالی را مورد حمله قرار داده وهایدروجن کاربن سومی ویا دومی را که از انجام زنجیر دور باشد، از زنجیر جدا می‌سازد:

$$CH_3\bullet + CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightarrow \quad CH_4 +$$

$$CH_3 - CH_2 - \dot{C}H - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

بعد از آن رابطهٔ کاربن – کاربن در موقعیت اتوم کاربن دارندهٔ الکترون طاقه قطع می گردد که در نتیجه الکان کوچک والکین تشکیل می گردد:

$$CH_3 - CH_2 - \dot{C}H - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 +$$

$$\dot{C}H_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

به همین ترتیب قطع رابطه در موقعیت (α, β)چندین مرتبه صورت گرفته ومقدار زیاد اولفین‌ها وازجمله ایتلین حاصل می گردد:

$$\dot{C}H_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + \bullet CH_2 - CH_2 - CH_3$$

$$\dot{C}H_2 - CH_2 - CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + CH_4$$

۲– دی‌هایدروجنیشن الکان‌ها: طریقهٔ مهم استحصال اولفین‌ها عبارت از دی‌هایدروجنیشن الکان‌ها می‌باشد، در این عملیه به حیث کتلست از اکساید کرومیم استفاده شده وتعامل مذکور به حرارت 450 الی 460 درجهٔ سانتی گراد انجام داده می‌شود:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[-H_{2(g)}]{Cr_2O_3} \quad CH_3 - CH = CH - CH_3 + H_2 \quad (16\%)$$

۳–دی‌هایدریشن الکول: طریقهٔ مهم استحصال اولفین‌ها در لابراتوار عبارت از الیمینیشن (Elimination) است، مهمترین این طریقه‌ها عبارت از دی هایدریشن الکول‌ها (کشیدن آب) می‌باشد؛ به طور مثال: اگر ایتایل الکول با تیزاب گوگرد ویا فاسفوریک اسید حرارت داده شود، درنتیجه ایتلین وآب حاصل می گردد:

$$CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

فعالیت

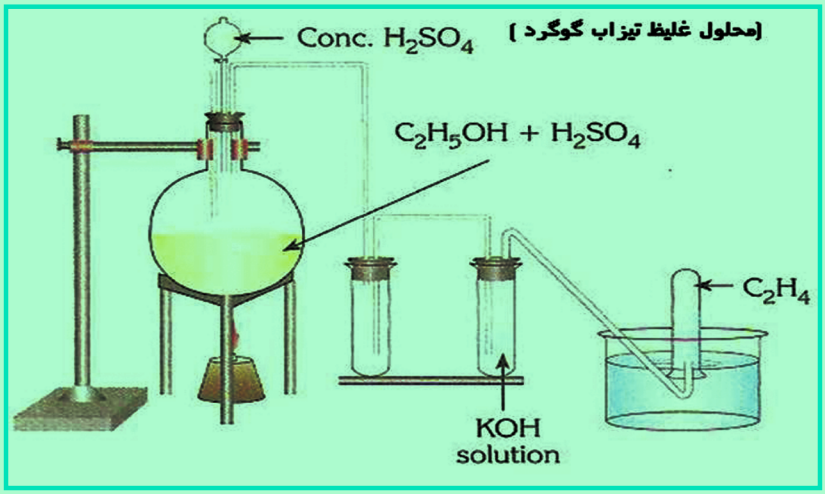
استحصال ایتلین

سامان ومواد ضرورت: ایتایل الکول، تیزاب گوگرد، بالون، پایه همراه گیرا، منبع حرارت تست تیوب‌ها، نل‌های زانوخم، سه پایه و تشت پر از آب.

طرزالعمل: دستگاه را قرار شکل (5 - 3) عیار ساخته، یک مول ایتایل الکول را با تیزاب گوگرد مخلوط نموده در یک بالون علاوه کنید، سپس آن را الی $150-170^0\,C$ حرارت دهید، مشاهدات خود را تحریر نموده و به سؤالات زیر جواب دهید:

1 - تیزاب گوگرد دراین تعامل کدام رول را دارا است؟

2 - میخانیکیت تعامل را به اساس معادلهٔ کیمیاوی توضیح نمایید.



شکل (5 - 3) دستگاه استحصال ایتلین از ایتایل الکول

۴- **دی‌هایدروهلوجنیشن:** از تعامل دی هایدرو هلوجنیشن (کشیدن هلوجن و هایدروجن) الکایل هلایدها نیز الکین‌های ایزولوگ شان حاصل می گردد، دراین تعامل از محلول الکولی قلوی‌ها استفاده می گردد؛ به طور مثال:

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{CH3}{|}}{CH} - CHI - CH_3 \xrightarrow[\text{محلول الکولی}]{KOH} CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH - CH_3 + HI$$

۵ - ۱ –۶: بعضی از الکین‌های مهم

۱ - ایتلین

ایتیلین یک مرکب گازی بوده، در آب به مقدار کم حل شده ودر الکول به مقدار زیاد حل می گردد. چون ایتلین نسبت به میتان یک اتوم کاربن زیادتر را دارا است؛ بنابراین به شعلهٔ درخشنده تر می‌سوزد. مخلوط ایتلین و هوا دارای خاصیت انفلاقی است، باید به آن احتیاط شود. ایتلین از تقطیر خشک مرکبات عضوی حاصل می گردد و همیشه گاز روشن دارای گازات ایتلین می‌باشد. ایتلین در گازات موجود در نفت یافت می‌شود. در صنعت ایتلین به پیمانهٔ وسیع مورد استفاده قرار می گیرد.

۲ - پروپلین (C_3H_6)

پروپلین به حالت گاز یافت شده و در صنعت آن را به طریقهٔ کرکنگ(انشقاق) از گازات نفت و دی هایدروجنیشن پروپان به دست می‌آورند.

$$C_3H_2 \xrightarrow{Ni(\Delta)} C_3H_6 + H_2$$

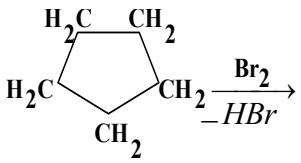
۳ - بیوتلین (C_4H_6)

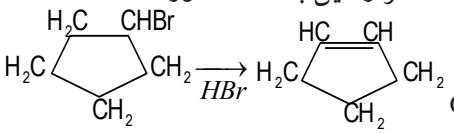
بیوتین دارای سه ایزومیر بوده که عبارت از 2-butene , 1-butene و Isobutene می‌باشد. این مرکب وایزومیری‌های آن به حالت گازیافته شده که از فرکشن‌های الکان‌ها حاصل می‌شوند. از فرکشن بیوتان به اساس تعامل کرکنگ، بیوتلین حاصل می گردد و از دی هایدروجنیشن بیوتان، 2 – بیوتیـــــن یا دای میتایل وینایل (Di methyl vinyl)را به دست می‌آورند.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_{3(g)} \xrightarrow{Ni} CH_3 - CH = CH - CH_{3(g)} + H_{2(g)}$$

۴ - سایکلوپنتین C_5H_8 (Cyclopentene)

سایکلو پینتین در شرایط عادی مایع بوده و به حرارت 44 درجهٔ سانتی گراد به غلیان می‌آید وآن را می‌توان از سایکلوپنتان قرار ذیل به دست آورد:





Cyclopentene

فعالیت: خود را آزمایش کنید

از 9.2 گرام ایتایل الکول، ایتلین حاصل گردیده است:

الف – چند مول ایتلین حاصل شده است؟

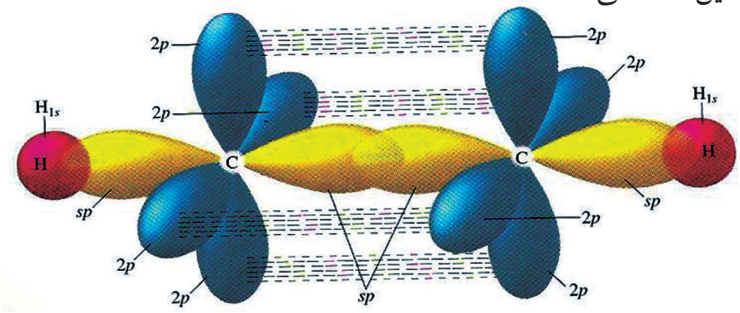
ب – چند لیتر هایدروجن برای هایدروجنیشن ایتلین حاصل شده ضرورت است.

۵ - ۲ : الکاین‌ها (Alkynes)

الکاین‌ها هایدروکاربن‌های غیر مشبوع اندکه بین دواتوم کاربن درمالیکول آن‌ها رابطهٔ اشتراکی سه گانه موجـود است، اولین مرکب الکاین‌ها استلین بوده، ازاین سبب آن‌ها را به نام خاندان استلین نیز یاد می‌نمایند. این هایدروکاربن‌ها نیز زنجیری باز بوده که در مالیکول خود یک و یا چندین رابطه سه گانه را دارا اند. اگر دواتوم‌هایدروجن الکیـن‌ها تجریدگردد، الکاین مربوط آن حاصل می‌شود. الکاین‌های دارای یک رابطهٔ سه گانه بافورمول عمومی C_nH_{2n-2} هستند که دراین فورمول $n \geq 2$ است و کوچکترین آن‌ها استلین بوده که نام سیستماتیک آن Ethyne می‌باشد؛ بنابراین اگر پسوند yne به ارقام لاتین که تعداد اتوم‌های کاربن الکاین‌ها را افاده می کند، علاوه گردد، نام الکاین مربوطهٔ آن حاصل می‌شود.

۵– ۲ –۱: ساختمان الکاین‌ها

فکتور اساسی در الکاین‌ها موجودیت رابطهٔ سه گانه $(-C \equiv C-)$ در مالیکول آن‌ها می‌باشد، در تشکیل رابطهٔ سه گانه سه جوره الکترون‌ها ی مشترک (رابطهٔ شش الکترونی) سهیم می‌باشد. اتوم‌های کاربنی که رابطهٔ سه گانه را تشکیل می‌دهند، به حالت sp – هایبریدیزیشن قرار دارند. هرکدام آن‌ها یک رابطهٔ سگما را که به زاویهٔ 180^0 درجه مواجه می‌باشد، تشکیل می‌دهند. دو اوربیتال p غیر هایبرید شدهٔ هر یک از اتوم‌های کاربن به زاویهٔ 90^0 یکی بالای دیگر قرار داشته وبا اوربیتال مربوطهٔ اتوم کاربن دومی موازی قراردارند، هر جفت ازاین اوربیتال‌ها باهم تداخل جانبی نموده ودو رابطهٔ پای (π) را تولید می‌نماید. رابطهٔ سه گانه متشکل از یک رابطهٔ سگما ودورابطهٔ پای می‌باشد. شکل ذیل موقعیت رابطه‌ها را در مالیکول استلین نشان می‌دهد:



شکل (5 - 4) موقعیت وچگونگی رابطه‌ها در اسیتیلین

۵ –۲ –۲: ایزومیری الکاین‌ها

ایزومیری الکاین‌ها مربوط به ساختمان زنجیر کاربنی و موقعیت رابطهٔ سه گانه در زنجیر آن‌ها می‌باشد و با ایزومیری الکیـن‌ها تقریباً مشابه است؛ اما ایزومیری سیس وترانـس را دارا نمی‌باشند؛ زیرا دورابطهٔ سگما که توسط دواتوم کاربن تشکیل شده اند، به حالت sp هایبرید تحت زاویهٔ 180^0 در یک خط مستقیم قرار دارند؛ به این اساس مالیکول استلین خطی است.

استلین وپروپاین دارای ایزومیزی نبوده و ایزومیری‌های بیوتاین قرار ذیل است:

$$CH \equiv C - CH_2 - CH_3 \qquad , CH_3 - C \equiv C - CH_3$$

1 – butyne **2 – butyne**

فعالیت

مرکباتی دارای فورمول‌های مالیکولی جمعی C_7H_{12} ، C_6H_{10} ، C_5H_8 بوده، ایزومیری‌های ساختمان و موقعیت رابطهٔ سه گانهٔ آن‌ها را تحریر دارید.

۵ – ۲ - ۳: نامگذاری الکاین‌ها

پرنسیپ نامگذاری الکاین‌ها مانند الکین‌ها بوده، در نامگذاری اشتقاقی (Rational) گروپ الکاین مشتق استلین پنداشته شده که مثال‌های ذیل مطلب را واضح می‌سازد:

$$CH \equiv C - CH_2 - CH_3 \qquad , CH_3 - C \equiv C - CH_3$$

Ethyl acetylene *Di methyl acetylene*

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

Methyl Pr *opyl acetylene*

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

Methyl isopropyl acetylene

فعالیت

ایزومیری مرکب دارای فورمول جمعی C_8H_{14} را تحریر وبه طریقهٔ اشتقاقی نامگذاری نمایید.

نامگذاری (IUPAC) الکاین‌ها مانند نام گذاری الکان‌ها و الکین‌ها بوده که موقعیت رابطهٔ سه گانه به نمبر اتوم‌های کاربن مشخص می گردد ونمبر گذاری زنجیر اساسی از آن سمت زنجیر صورت می گیرد که رابطهٔ سه گانه در این مرکبات به آن نزدیک باشد؛ به طور مثال:

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

3 – methyl – 1 – butyne **2 – butyne**

فعالیت

الف – مرکباتی دارای فورمول‌های ذیل را به اساس (IUPAC) نامگذاری نمایید:

$$CH \equiv C - CH_2 - CH_3 \qquad , CH_3 - C \equiv C - CH_3$$

$$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3 \quad , \quad CH_3 - C \equiv C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H - CH_3$$

ب – فورمول‌های مشرح مرکبات ذیل را تحریر بدارید:

a. 4,4 – dimethyl 1 – pentyne **b – 4 – methyl – 2 – pentyne**

c. 3-Methy-2-hexene -5- yne d. 3,3,3-trfluoro -1- butyne

۵– ۲ – ۴ خواص فزیکی الکاین‌ها

خواص فزیکی الکاین‌ها مشابه خواص الکان‌ها بوده، الکاین‌های دارندهٔ دو تا چهار اتوم کاربن به حالت گاز از پنج تاشانزده اتوم کاربن حالت مایع وبالاتر از آن حالت جامد را دارا اند. ایتیلین به حرارت $10.3°C$– به غلیان آمده واستلین به $83.5°C$– غلیان می‌نماید.

قابلیت انحلال الکاین‌های کوچک در آب نسبت به الکین‌ها والکان‌ها ایزولوگ شان بیشتر است؛ اما با آن هم در آب کم حل می‌شوند.جدول ذیل خواص فزیکی بعضی الکاین‌ها را نشان می‌دهد:

جدول (5 - 2) بعضی الکاین‌ها ومشخصات فزیکی شان

نام	تعداد کاربن‌ها	فورمول ساختمانی	درجهٔ ذوبان	درجهٔ غلیان	کثافت g/L
Ecetylene	2	$CH \equiv CH$	$-80.8\ ^0C$	-75^0C	
Propyne	3	$CH \equiv CCH_3$	-103^0C	-23^0C	
1-butyne	4	$CH \equiv CCH_2CH_3$	-125.7^0C	8^0C	
2-butyne	4	$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	-32.3^0C	27.0^0C	0.691
1-pentyne	5	$CH \equiv CCH_2CH_2CH_3$	-106^0C	40^0C	0.69
2-pentyne	5	$CH_3C \equiv CCH_2CH_3$	-109^0C	56^0C	711 .0
1-hexyne	6	$CH \equiv CCH_2CH_2CH_2CH_3$	-132^0C	71^0C	716,٠
2-hexyne	6	$CH_3C \equiv CCH_2CH_2CH_3$	-89^0C	84^0C	0.73
3-hexyne	6	$CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$	-101^0C	84^0C	0.723
1-heptyne	7	$CH \equiv C(CH_2)_4CH_3$	-81^0C	100^0C	0.738
1-ochyne	8	$CH \equiv C(CH_2)_5CH_3$	-79^0C	126^0C	0.747
1-nonyne	9	$CH \equiv C(CH_2)_6CH_3$	-50^0C	151^0C	0.758
1-decyne	10	$CH \equiv C(CH_2)_7CH_3$	-44^0C	174^0C	0.767

۵– ۲ –۵: خواص کیمیاوی الکاین‌ها

خواص کیمیاوی الکاین‌ها مربوط به طبیعت رابطهٔ سه گانه وخصوصیات اتوم‌های کاربن در حالت sp هایبرید آن‌ها است.تعاملات مشخصهٔ هایدروکاربن‌های غیر مشبوع از جمله الکاین‌ها عبارت از تعامل جمعی بوده؛ لاکن تعاملات الکاین‌ها به دومرحله صورت می‌گیرد. درمرحلهٔ اول تعامل جمعی در رابطهٔ سه گانه صورت گرفته، اولفین و مشتقات آن‌ها تشکیل می‌گردد. درمرحلهٔ دوم اولفین‌ها و مشتقات تشکیل شدهٔ آن‌ها به الکان‌ها و مشتقات آن‌ها تبدیل می‌گردد. میخانیکیت تعامل استلین را با هایدروجن بروماید قرار ذیل مطالعه می‌نماییم:

$$CH \equiv CH \xrightarrow{+H^+} CH_2 = \overset{+}{C}H \xrightarrow{Br^-} CH_2 = CHBr$$

$$CH_2 = CHBr \xrightarrow{H^+} CH_3 - \overset{+}{C}HBr \xrightarrow{+Br^-} CH_3 - CHBr_2$$

رابطهٔ سه گانه نسبت به رابطهٔ دوگانه به کندی اکسیدی می‌گردد، به این اساس می‌توان مرکبات الکین‌ها ومشتقات آن‌ها را از الکاین‌ها ومشتقات آن‌ها فرق نمود.

رابطهٔ سه گانه نسبت به رابطهٔ یگانه در مقابل حرارت مقاوم بوده، این مطلب را استحصال استلین از میتان و همولوگ آن توسط انشقاق حرارتی $(1200°C - 1500°C)$ خوب تر توضیح می‌نماید. ازدیاد سهم اوربیتال s در حالت‌های هایبرید اوربیتال‌ها، منفیت برقی اتوم‌های کاربن بیشتر شده ورابطه بین کاربن وهایدروجن بیشتر قطبی می‌گردد:

جدول (5 - 3) نوع هایبرید کاربن و منفیت برقی آن

هایبریدیزیشن	سهم S اوربیتال در هایبرید اوربیتال	منفیت برقی (EN)
Sp^3	$\frac{1}{4}$	2.5
Sp^2	$\frac{1}{3}$	2.62
sp	$\frac{1}{2}$	2.75

علت داشتن خاصیت تیزابی استلین نیز مربوط به قطبیت بارز رابطهٔ $C - H$ در مالیکول آن است. قطع هومولیتیکی رابطه وتشکیل رادیکال مشکل بوده؛ ولی قطع هترولیتیکی رابطه به آسانی صورت می‌گیرد:

$$CH \equiv CH \longrightarrow CH \equiv \overset{-}{C} : + H^+$$

در زیر بعضی تعاملات الکاین‌ها را مطالعه می‌نماییم:

۱ – تعاملات جمعی

الف – نصب هلوجن‌ها: نصب هلوجن‌ها بالای الکاین‌ها نسبت به اولفین‌ها به مشکل و بطی صورت

می گیرد، از بین رفتن رنگ آب برومین تعامل توصیفی رابطهٔ چند گانه را نشان می‌دهد:

$$CH \equiv CH + Br_2 \longrightarrow CHBr = CHBr$$

1,2 - Di Bromoethene

ب – نصب هایدروجن هلایدها بالای الکاین‌ها: هایدروجن هلایدها بالای رابطهٔ سه گانه در مقایسه با نصب آن‌ها بالای رابطهٔ دوگانه به مشکل صورت می گیرد:

$$CH \equiv CH + HF \longrightarrow CH_2 = CHF$$

Vinyl Fluoride (Fluoro Ethene)

۲–هایدروجنیشن الکاین‌ها: هایدروجنیشن الکاین‌ها نسبت به الکین‌ها به کندی صورت می گیرد:

$$CH \equiv CH + H_2 \longrightarrow CH_2 = CH_2$$

Ethene

۳– هایدریشن الکاین‌ها: هایدریشن الکاین‌ها نسبت به الکین‌ها به آسانی صورت می گیرد و درموجودیت کتلست‌ها از قبیل تیزاب گوگرد ونمک سیماب دو ولانسه حتمی می‌باشد. درمرحلهٔ اول مرکب بی ثبات تشکیل شده؛ زیرا موجودیت گروپ‌هایدروکسیل بالای کاربن دارندهٔ رابطهٔ دوگانه امکان پذیر نبوده؛ از این سبب تغییر شکل؛ یعنی ایزومریزیشن نموده، الدیهایدها راتشکیل می‌دهد، در صورت استلین، اسیت الدیهاید تشکیل می گردد:

$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2 = CH - OH \longrightarrow CH3 - \overset{O}{\overset{//}{C}} - H$$

Vinyl alcohol *Acet aldehyde*

به اساس تعامل فوق در صنعت اسیت الدیهاید را به دست می‌آورند.

از هومولوگ‌های استلین در نتیجهٔ هایدریشن کیتونهای ایزولوگ شان تشکیل می گردد:

$$CH \equiv C - CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2 = \overset{OH}{\underset{|}{C}} - CH_3 \longrightarrow CH3 - \overset{O}{\overset{//}{C}} - CH_3$$

$1-propene-2-ol$ *Acetone(di methyle ketone)*

۴– اکسیدیشن الکاین‌ها: الکاین‌ها به آسانی اکسیدی شده وعملیهٔ اکسیدیشن یکجا با قطع زنجیر از قسمت رابطهٔ سه گانه است:

$$R - C \equiv CH \xrightarrow{KMNO_4, O_3} R - COOH + CO_2$$

الکاین‌ها محلول آبی پوتاشیم پرمنگنات را بی رنگ می‌سازد که ازاین تعامل برای تشخیص توصیفی رابطهٔ سه گانه می‌توان استفاده کرد. معادلهٔ ذیل مطلب فوق را توضیح می‌نماید:

$$CH_3 - C \equiv C - CH_3 + KMnO_4 \xrightarrow[[O]]{H_2O} CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_3 + MnO_2 + KOH$$

2- Butne *Potassiom Permanganale* *2,3 buta di one di ketone*

۵- پولی مرایزیشن الکاین‌ها

الکاین‌ها می‌توانند درموجودیت کتلست‌ها یکی بادیگر تعامل نموده و نظر به شرایط مرکبات مختلف را تشکیل دهند ؛ به طور مثال:

$$CH \equiv CH + CH \equiv CH \longrightarrow CH_2 = CH - C \equiv CH$$

اگر استلین درموجودیت حرارت وزغال، ترای مرایزیشن گردد، بنزین حاصل می گردد:

$$CH \equiv CH + CH \equiv CH + CH \equiv CH \longrightarrow C_6H_6 \quad \text{(Benzene)}$$

۶- تعاملات تعویضی الکاین‌ها

اتوم‌های هایدروجن درمالیکول استلین ومشتقات مونو الکایل آن $(R - C \equiv CH)$قدرت تعویض با فلزات را دارا اند. هایدروجن استلین ومشتقات مونو الکایل آن $(CH \equiv C - R)$در تحت تأثیر قلوی‌های قوی یعنی امایدهای فلزات القلی در امونیای مایع به فلزات القلی تعویض گردیده و استلاید (acetylide)حاصل می‌شود:

$$1- \ R - \overset{\delta+}{C} \equiv \overset{\delta-}{C} H + NaNH_2 \longrightarrow R - C \equiv CNa + NH_3$$

$$2 - CH_3 - C \equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3 - C \equiv C - Na + NH_3$$

در تعامل فوق الکاین‌ها به حیث تیزاب عمل نموده و با القلی‌های قوی پروتون می‌دهد.

استلایدها مرکبات نمک مانند بوده وتوسط آب در معرض هایدرولیز قرار می گیرد. خاصیت تیزابی استلین نسبت به آب ضعیف بوده؛ اما نسبت به ایتلین وایتان بیشتر می‌باشد. معرف‌های گرینارد $(R - MgX)$با الکاین‌ها تعامل نموده مگنیزیم استلایدها راتشکیل می‌نماید:

$$CH \equiv C - R + CH_3 - MgI \longrightarrow R - C \equiv C - MgI + CH_4$$

سودیم استلاید ومگنیزیم اسی‌تیلاید در سنتیزهای مختلف به کار می‌رود، کلسیم کارباید نیز یک استلاید است. اگر محلول امونیایی نایتریت نقره ونایتریت مس یک ولانسه با استلین تعامل داده شود، به ترتیب رسوب سفید رنگ وخرمایی رنگ حاصل می‌شوند که در حالت خشک خاصیت انفلاقی را دارا می‌باشند:

$$CH \equiv CH + 2Ag(NH_3)_2NO_3 \longrightarrow Ag - C \equiv C - Ag + 4NH_3 + 2HNO_3$$

$$CH \equiv CH + 2Cu(NH_3)_2NO_3 \longrightarrow Cu - C \equiv C - Cu + 4NH_3 + 2HNO_3$$

فعالیت

معادلات تعاملات زیر را تکمیل نمایید:

$$CH \equiv CH + NaOH \longrightarrow - - - - - - + H_2O$$

$$CH \equiv CH + HCN \longrightarrow - - - - - -$$

$$CH \equiv CH + HCl \longrightarrow$$

$$CH \equiv CH + 2Br_2 \longrightarrow$$

۵ – ۳: استلین

استلین خالص دارای بوی نبوده؛ بوی ناگوار استلین که از کلسیم کارباید استحصال می گردد، ناشی از موجودیت هایدروجن سلفاید وفاسفین درآن به شکل مخلوط است . استلین در آب منحل است. مخلوط استلین با هوا خاصیت انفجاری را دارا بوده؛ بنابراین در اثنای کار با استلین باید احتیاط گردد. از احتراق استلین مقدار زیاد حرارت 1300KJmol تولید می گردد. استلین که اولین مرکب الکاین‌ها است، به شعلهٔ فوق العاده گرم در هوا احتراق نموده و حرارت راتولید می‌نماید که از آن غرض قطع و ولدنگ فلزات استفاده می‌نمایند. این مرکب از تعامل آب با کلسیم کارباید به دست می آید:

$$C \equiv C + 2H_2O \longrightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$$

(Ca)

بعضی از خواص‌های فزیکی استلین در جدول (5 - 3) ذکر است.

۵ - ۳– ۱: خواص کیمیاوی استلین

1 – تعامل احتراق استلین: استلین در هوای آزاد احتراق نموده، کاربن دای اکساید، آب وانرژی را تولید می‌نماید:

$$2CH \equiv CH + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2H_2O + E$$

۲ - تعاملات جمعی استلین

الف – استلین با هایدروجن تعامل نموده، درمرحلهٔ اول ایتلین ودر مرحلهٔ دوم ایتان را تشکیل می‌دهد:

$$CH \equiv CH + H_2 \longrightarrow CH_2 = CH_2$$

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_3$$

ب – استلین با هلوجنها تعامل نموده هلاید الکین‌ها وهلاید الکان‌ها را تشکیل می‌دهد:

$$CH \equiv CH + 2Br_2 \longrightarrow CHBr_2 - CHBr_2 \quad ، \quad CH \equiv CH + Br_2 \longrightarrow CHBr = CHBr$$

تمام تعاملات راکه الکاین‌ها انجام داده می‌توانند، استلین نیز انجام می‌دهد.

۵ - ۳– ۲: استحصال استلین

استلین را به طریقه‌های مختلف استحصال می‌نمایند:

1 – هایدرولیز کلسیم کارباید (CaC_2):

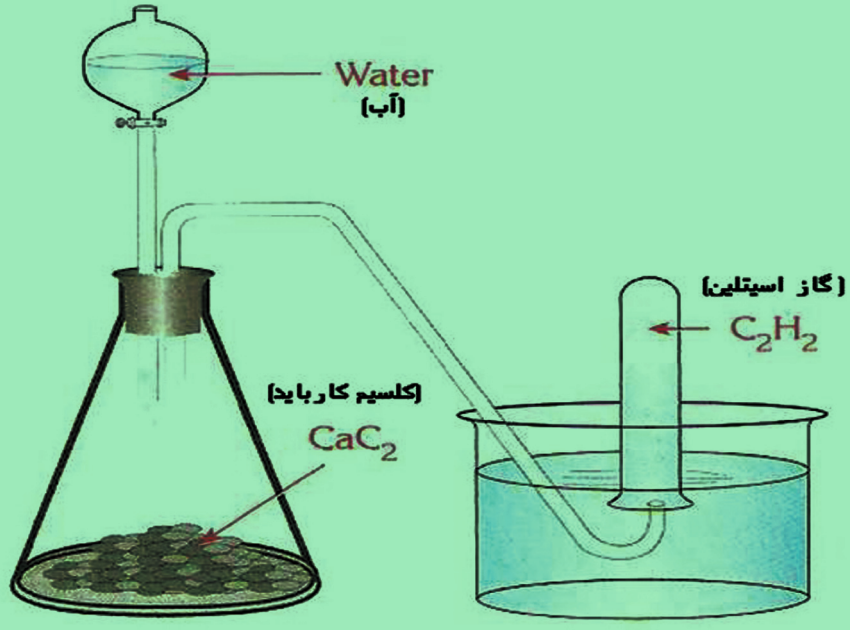
فعالیت

استحصال استلین از کلسیم کارباید

سامان ومواد مورد ضرورت: سنگ کارباید، آب مقطر، قیف، نل زانوخم شیشه یی، تست تیوب، تشت پر ازآب، سرپوش کارکی سوراخ دار و ایرلین مایر.

طرزالعمل: یک مقدار کم کلسیم کارباید را در یک ایرلین مایر انداخته، دهن آن را توسط

سرپوش کارکی سوراخ دار بسته نمایید؛ سپس از سوراخ‌های سرپوش کارکی یک نل زانوخم و یک قیف را به داخل ایرلین مایر نموده واز طریق قیف بالای کلسیم کارباید آب خالص علاوه نمایید، نل زانوخم را به تست تیوب که در تشت پر از آب سرچپه قرار دارد، رهبری نموده، مشاهدات خود را تحریر بدارید.



شکل (5 - 5) دستگاه استحصال استلین از کلسیم کارباید

2 – اگر دای بروموایتان با محلول الکولی پوتاشیم هایدروکساید در موجودیت حرارت تعامل داده شود، استلین حاصل می گردد:

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ Br \quad\quad Br \end{matrix} + 2KOH \xrightarrow{(Alcohol),\Delta} CH \equiv CH + 2KBr + 2H_2O$$

3 – اگر کاربن عنصری با هایدروجـــن درجریان برق ازطریق قوس برقی قرار داده شود، استلین به دست می آید:

$$2C + H_2 \xrightarrow{electric} CH \equiv CH$$

مثال اول : اگر 5 گرام کلسیم کارباید در آب علاوه گردد، در شرایط STP به مقدار 1.12L استلین حاصل می گردد، فیصدی کلسیم کارباید را دراین تعامل دریافت کنید.

حل: در مرحلهٔ اول معادلهٔ کیمیاوی تعامل کلسیم اسیتیلاید را با آب تحریر می‌داریم:

$$CaC_2 + H_2O \longrightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$$

$$22.4L \quad - \quad 1mol$$

$$1.12L \quad - \quad n$$

$$n = \frac{1.12L \cdot 1mol}{22.4L} = 0.05mol$$

$$n_{CaC_2} = \frac{m}{M} \quad \Rightarrow m_{CaC_2} = n \cdot M = 0.05mol \cdot 64g/mol$$

$$m_{CaC_2} = 3.2g$$

$$5g \quad - \quad 3.2g$$
$$100g \quad - \quad w\%$$

$$W\%_{CaC_2} = \frac{3.2g \cdot 100}{5g} = 64\%$$

مثال دوم: از شروع تعامل $CaCO_3$ مرکبات ذیل را به دست آورید؟

الف – استلین ب– ایتلین ج – ایتان

حل : الف: $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

$$CaO(s) + 3C(s) \longrightarrow CaC_2(s) + CO$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC \equiv CH + Ca(OH)_2$$

ب – $CH \equiv CH + H_2 \longrightarrow CH_2 = CH_2$

ج – $CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3 - CH_3$

خلاصهٔ فصل پنجم

*سلسله هومولوگ مرکبات الکین به اندازه یک گروپ متیلین $(-CH_2-)$ ازهمدیگر فرق داشته وفورمول عمومی آنها C_nH_{2n} است.

* اگر از الکان‌ها دو اتوم‌هایدروجن تجرید ساخته شده، الکین ایزولوک آن به دست میآید.

* ایزومیری فضایی (Stereo isomeris) مربوط به مرکباتی است که ساختمان فضایی مستحکم را دارا بوده و شکل هندسی آن درفضـــا تغییر نمی کند.

* خواص کیمیاوی الکین‌ها را رابطهٔ جفته وموقعیت فضایی رابطهٔ سگما و پای تعیین می‌نماید، کثافت ابر الکترونی رابطهٔ سگما در بالای خطی که هستهٔ دواتوم را وصل می‌سازد، متمرکز شده و کثافت الکترونی رابطهٔ پای ازاین حدود خارج گردیده وساحهٔ وسیع چارج منفی را تشکیل می‌دهد. تحریک از خصوصیات اساسی رابطهٔ پای بوده و رابطهٔ این الکترون‌ها با هسته نسبت به رابطهٔ الکترون‌های سگما ضعیف است؛ ازاین سبب به آسانی قطبی شده و زمینهٔ حمله به ذرات الکترون دوست ((Electrophilic میسر شده، به این اساس رابطهٔ پای به شکل هترولیتیکی قطـــع و تعاملات جمعی صورت می گیرد. فرق بین انرژی رابطهٔ پای وسگما 270KJ mol است.

* الکین‌ها تعامل جمعی را با همدیگر انجام داده و بدین ترتیب پولی میرها را تشـــکیل می‌دهند.

* الکاین‌ها هایدروکاربن‌های غیر مشبوع اندکه بین دواتوم کاربن درمالیکول آن‌ها رابطهٔ اشتراکی سه گانه موجـــود است.

* الکاین‌های دارای یک رابطه سه گانه بافورمول عمومی C_nH_{2n-2} هستند که دراین فورمول $n \geq 2$ است و کوچکترین آن‌ها استلین بوده که نام سیستماتیک آن Ethyne می‌باشد.

*اگر پسوندyne به ارقام لاتین که تعداد اتوم‌های کاربن را افاده می کند، علاوه گردد، نام الکاین مربوطهٔ آن حاصل می‌شود.

*قابلیت انحلال الکاین‌های کوچک در آب نسبت به الکین‌ها والکان‌های ایزولوگ شان بیشتر است؛ اما باآن هم در آب کم حل می‌شوند.

* علت داشتن خاصیت تیزابی استلین مربوط به قطبیت بارز رابطهٔ $C-H$ در مالیکول آن است. قطع هومولیتیکی رابطه وتشکیل رادیکال مشکل بوده ولی قطع هترولیتیکی رابطه به آسانی صورت می گیرد:

$$CH \equiv CH \longrightarrow CH \equiv \bar{C} : + H^+$$

* از احتراق استلین مقدار زیاد حرارت (1300Kjoul/mol) تولید می گردد که از آن غرض قطع و ولدنگ فلزات استفاده می‌نمایند.

* بر اساس قاعده مارکوف نیکوف در تعامل کیمیاوی الکین ها با HX هایدروجن بالای کاربن نصب می شود که دارای هایدورجن بیشتر و هلاید بالای کاربنی نصب می شود که دارای هایدروجن کمتر باشد.

سؤالات وتمرین فصل پنجم

سؤالات چهار جوابه

1 – در مالیکول ایتیلین بین دواتوم کاربن کدام رابطه موجود است؟

الف – یگانه ب– دوگانه ج – سه گانه د– آیونی

2 – رابطهٔ دوگانه متشکل از ----- است

الف – یک رابطهٔ سکما σویک رابطهٔ πاست ب – دو رابطهٔ سگما ج– دو رابطهٔ پای د– هیچکدام

3 – اتوم‌های کاربنی که بین هم رابطهٔ دوگانه را دارا اند، به کدام حالت هایبریدیزیشن قراردارند؟

الف – sp^3 ب– sp^2 ج – sp د – sp^3d^2

4 – نام مرکب $\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{4}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}H-\overset{5}{CH_2}-\overset{6}{CH_2}-\overset{7}{CH_3}$عبارت است از:

الف – Iso octane ب $4-methyl-2-heptene$ ج – الف وب د – هیچکدام

۵– رابطهٔ سه گانه نسبت به رابطهٔ دوگانه به.....اکسیدی می گردد.

الف– کندی ب –سرعت ج – یک سان د – اکسیدی نمی گردد

6 – یکی از محصول تعامل $CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{H_2SO_4} +H_2O$عبارت است از:

الف – $CH_2=CH_2$ ب– $CH\equiv CH$ ج– CH_3-CH_3 د– CO_2

7 – الکاین‌های دارای یک رابطهٔ..... اند.

الف – سه گانه ب – دوگانه ج – یک گانه د – کواردینت

8 – فورمول عمومی C_nH_{2n}مربوط به کدام هایدروکاربن‌های ذیل است؟

الف – الکان‌ها ب – الکاین‌ها ج – سایکلوالکان‌ها د – ب وج هردو درست است

9 – نصب هلوجن‌ها بالای الکاین‌ها نسبت به اولفین‌ها به..... صورت می گیرد.

الف – مشکل و بطی ب – سرعت ج – به آسانی د – تعامل نمی کنند

10 – اگر پسوند yne به ارقام لاتین که تعداد اتوم‌های کاربن را افاده می کند، علاوه گردد، نام.... مربوطهٔ آن حاصل می‌شود.

الف – الکان‌ها ب – الکین‌ها ج – الکاین‌ها د – سایکلوالکین‌ها

11 – از بین رفتن رنگ آب برومین تعامل توصیفی رابطهٔ.... را نشان می‌دهد.

الف – چندگانه ب – یگانه ج – الف و ب هردو د– هیچکدام

12 – محصول تعامل $\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}+2KOH \xrightarrow{(Alcohol)}$ ... است.

الف – $2H_2O$ ب – $2KBr$ ج – $CH\equiv CH$ د – تماماً

13 – علت داشتن خاصیت تیزابی استلین مربوط به قطبیت بارز رابطهٔ..... در مالیکول آن است.

الف – $C-C$ ب – $C-H$ ج – $C=C$ د – $C\equiv C$

14 – محصول تعامل $CH\equiv CH+H_2 \longrightarrow$ عبارت است از:

الف – $CH_3 - CH_3$ ب – $CH_2 = CH_2$ ج – $CH \equiv CH$ د – هیچکدام

15 – درجهٔ الکترونیگاتیویتی کاربن دارای حالت sp را کدام یکی از ارقام ذیل نشان می‌دهد؟

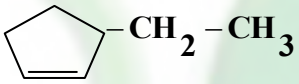
الف – 2.75 ب – 2.5 ج – 2.65 د – 2.3

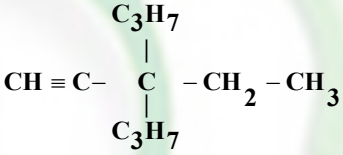
سؤالات تشریحی

1 – فورمول مالیکولی الکاینی را دریافت نمایید که 0.63گرام آن حاوی 0.07 گرام هایدروجن باشد.

2 – حالت هایبرید تمامی اتوم‌های کاربن را در مرکب $CH_3 - C \equiv C - CH = CH_2$ مشخص سازید.

3 – مرکبات ذیل را به اساس IUPAC نام گذاری نمایید:



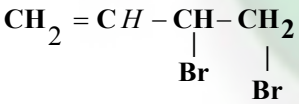


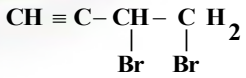
$CH_2 = CH_2$

$CH \equiv CH$

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$

$CH \equiv C - CH_2 - CH_3$





4 – فورمول‌های ساختمانی مرکبات ذیل را تحریر دارید.

a- 1,2 –dichloro ethene b- 2,3 – dimethyl -2-pentene

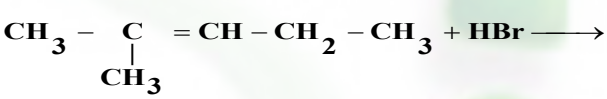
c – 1,3- dibromo cyclo hexene d- Cis 3,4 dibromo -3-hexene

e- 4 –methyl 2-pentyne f-2- pentyne

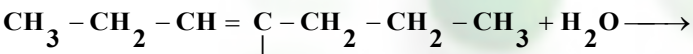
g-3-chloro-2-ethyl-1-pentyne h–1,3-pentadiene

5 – معادلات کیمیاوی ذیل را بادر نظر داشت قاعدهٔ مارکوف نیکوف تکمیل وتوزین نمایید.

$CH_2 = C = CH_2 + HCl \longrightarrow$



$CH_3 - C(Cl) = CH - CH_3 + HI \longrightarrow$



6 – در مور تعاملات تعویضی الکاین‌ها معلومات خود را تحریر دارید.

7 – کدام یکی از مرکبات ذیل ایزومیری سیس وترانس را دارا بوده؟ آن را تحریر دارید.

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$ ، $CH_2 = CH_2$

$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3$ ، $CH_3 - CH = CH_2$

$CH_3 - CH = CH - CH_2$

فصل ششم

مرکبات اروماتیک (Arenes)



در آغاز نیمهٔ دوم قرن 19 مرکباتی را اروماتیک می‌نامیدند که از مواد عطری طبیعی به دست می‌آمد. مرکبات اروماتیک با الیفاتیک‌ها خواص متفاوت دارند، در حال حاضر مفهوم اروماتیکی از لحاظ کیمیا هیچ ارتباطی به عطری بودن ندارد، مرکبات این فامیل در مالیکول خود حلقه‌یی کاربنی باثبات را با روابط مخصوص دارا می‌باشند.

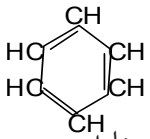
در این فصل راجع به مرکبات اروماتیک معلومات ارائه شده وبا مطالعهٔ آن می‌دانید که اروماتها کدام نوع مرکبات بوده؟ اولین مرکب این فامیل کدام است؟ کدام رول را در حیات ما دارا اند؟ چه طور می‌توان آن‌ها را به دست آورد؟

۶-۱: ساختمان بنزین

اولین مرکب اروماتها بنزین بوده که درقرن 19 توسط فزیکدان انگلیسی به نام مایکل فارادی (Mycal Faraday) از مرکبات عضوی استحصال گردید.

چندی بعد مرکبات مختلف اروماتیک در عطریات کشف گردید و معلوم شدکه توسط تعاملات کیمیاوی مناسب می‌توان آن‌ها را به بنزین تبدیل کرد. در ابتدا این مرکبات به نام مشتقات بنزین و بعد از آن مرکبات اروماتیک یا معطر نامیده شده اند، زیرا اکثر آن‌ها بوی قوی ودل پذیر دارند.

به اندازهٔ بنزین که یک مرکب سادهٔ اروماتیک است، دیگر مرکبات توجه علما را به طرف خود جلب ننموده بود؛ از این سبب علما برای بنزین فورمول‌های ساختمانی زیادی را پیشنهاد نموده اند که از جمله فورمول پیشنهادی کیـکولی (1865) برای بنزین خیلی مناسب می‌باشد. مطابق به فورمول کیکولی بنزین عبارت از 1,3,5 سایکلوهگزاتراین (*cyclo hexa triene* – 1,3,5) است که یک هایدروکاربن شش کاربنه حلقه یی با داشتن سه رابطهٔ مزدوج می‌باشد:



این ساختمان ارزش یکسان تمامی اتوم‌های کاربن وهایدروجن وبعضی خصوصیات دیگر بنزین را توضیح می‌نماید؛ اما این فورمول نمی‌توانست توضیح نماید که چرا بنزین خواص هایدروکاربن غیر مشبوع را دارا نمی‌باشد؟ بنزین تعاملات مشخصهٔ مرکبات غیر مشبوع را از خود نشان نمی‌دهد؛ یعنی آب برومین ومحلول القلی پوتاشیم پرمنگنات را بیرنگ ساخته نمی‌تواند. به عوض تعامل جمعی، تعامل تعویضی را با برومین انجام داده؛ طوری که یک اتوم هایدروجن مالیکول بنزین توسط برومین تعویض گردیده، مرکب C_6H_5Br را تشکیل می‌دهد.

امکان تعاملات جمعی بنزین درشرایط خاص موجود بوده و از هایدروجنیشن آن در موجـــودیت کتلست سایکلو هگزان حاصل می گردد:

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Pt} C_6H_{12}$$

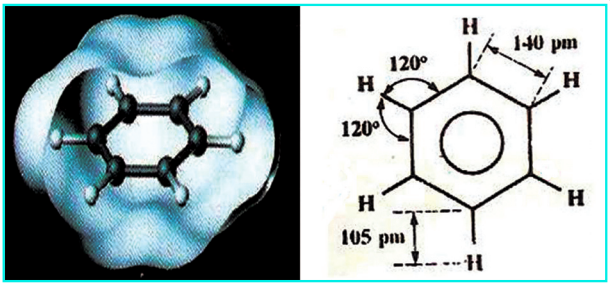
از معادلهٔ فوق معلوم می‌شود که بنزین خواص غیر مشبوعی را از خود نشان می‌دهد؛ لاکن در شرایط عادی این خاصیت ضعیف است. مقاومت حرارتی بنزین تا $900^{\circ}C$ است.

انکشاف نظریات الکترونی و نظریات میخانیک کوانت راجع به روابط کیمیاوی امکان توضیح خصوصیات مرکبات اروماتیکی را میسر ساخت، انرژی مالیکول بنزین را می توان به طریقه‌های مختلف تعیین کرد، نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که مالیکول حقیقی بنزین دارای انرژی کمتر نسبت به 1,3,5 سایکلو هگزا تراین است که روابط آن نشان داده است. گرمای احتراق مالیکول سایکلو هگزا تراین $3453KJ/mol$ است؛ اما گرمای احتراق مالیکول بـــنزین که تجربه نشـان داده است، $2303KJ/mol$ می‌باشد. هایدروجـنیشن سایکلوهگزین با آزاد شدن انرژی صورت گرفته، در حالی که هایدروجنیشن

بنزین با جذب انرژی صورت می گیرد.

خواص کیمیاوی بنزین و مرکبات مشابه آن فوق العاده حیرت انگیز است، باوجودی که مرکبات بنزین غیر مشبوع بوده و مشابه به الکین‌ها و الکاین‌ها می‌باشند؛ اما تعاملات جمعی دراین مرکبات به ندرت انجام شده و برعکس تعاملات تعویضی را به خوبی انجام می‌دهند؛ بنابراین مرکبات اروماتیک مستقل از مرکبات غیر مشبوع عادی بوده وخواص خاص آن‌ها مربوط به حلقهٔ بنزین ومرکبات آن می‌باشد. فورمول جمعی بنزین (C_6H_6) بوده و نسبت به سایکلو هگزان (C_6H_{12}) 6 اتوم‌هایدروجن و نسبت به سایکلو هکزین 4 اتوم‌هایدروجن کمتر را دارا است. طول روابط در بنزین 140 پیکامتر وساختمان آن دارای روابط درحالت ریزونانس است.

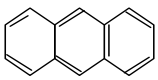
درمالیکول بنزین 6 الکترون اوربیتال‌های πرا اشغال نموده، دراسکلیت کاربنی مالیکول اوربیتال‌های رابطهٔ σاز تداخل مستقیم **hybrid** – sp^2اوربیتال‌های اتوم‌های کاربن بایکدیگر و با اتوم‌های هایدروجن تشکیل گردیده است. شکل (6 - 1) طول رابطه‌ها؛ زوایای روابط و حالت ریزونانس را در مالیکول بنزین ارائه می‌دارد:



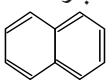
(الف) (ب)

شکل(6 - 1)، الف – طول وزاویای روابط، ب – نمایش اوربیتال های در مالیکول بنزین:

چون هایدروکاربن‌های اروماتیک غیر مشبوع بوده؛ ازاین سبب آن‌ها را با پسوند ene مشابه الکین‌ها و پیشوند Ar مشتق از کلمهٔ (Aromate) نامگذاری نموده اند؛ بنابرین نام سیستماتیک آن‌ها Arene است. مرکبات Arene علاوه برشکل سادهٔ بنزین، به صورت مرکبات چند حلقه‌یی نیز موجود بوده؛ به طورمثال: از اتصال دو و یا چندین حلقهٔ بنزین با یکدیگر مرکبات مختلف حاصل می‌شود. نفتالین $C_{10}H_8$ و انتراسین $C_{14}H_{10}$ دو مرکب چندین حلقه‌یی بسیار مهم بوده که فورمول آن‌ها ازحلقه بنزین و گروپ‌های – C_2H_2 – (ایتلین) تشکیل گردیده اند. درمورد خواص ارومات‌ها عالمی به نام هیوکل (Huckel) قاعدهٔ ایجاد نمودکه قرار این قاعده، حلقهٔ دارای خاصیت اروماتیک است که تعداد الکترون‌های پای آن به $(4n+2)$ مطابقت داشته باشد، دراین فورمول n تعداد حلقه را نشان می‌دهد. مثال‌های سیستم اروماتیکی که دارای 10 و14 الکترون‌های پای اند، عبارت اند از:



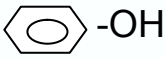
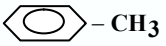
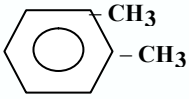
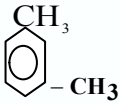
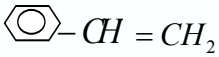
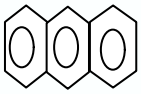
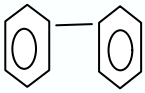
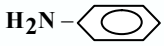
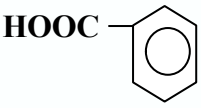
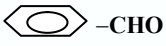
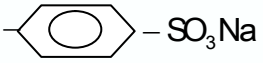
Anthracene



Naphthalene

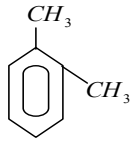
درجدول (6 - 1) انواع مشتقات بنزین با نام‌های سیستماتیک و مروجه آن‌ها ارائه گردیده است.
مرکبات مذکور از تقطیر ذغال سنگ حاصل می‌شوند:

جدول (6 - 1) انواع مشتقات بنزین با نامهای سیستماتیک و مروجه آن‌ها

موارد استعمال	نام مروجه	نام سیستماتیک	فورمول
تهیه پولیمیرها	فینول	هایدروکسی بنزین	
جلای رنگ‌ها تهیه لاک	تولوین	میتایل بنزین	
جلای رنگ‌ها و مواد حشره کش	اورتو زایلین	1.2-Dimethyl Benzene	
	میتا زایلین	1,3- dimethyl Benzene	
	پارا زایلین	1,4 dimethyl Benzene	
پولیمیرهاراتشکیل می‌دهد	ستایرین	phenyl ethylene	
کشندهٔ کویه	Naphthalene	Naphthalene	
	انتراسین	Antracine	
برای جلوگیری ازامراض	Di phenyl	Di phenyl	
پولی میرها ومواد رنگه	انیلین	Amino Benzene	
	بنزوییک اسید	Benzoic acid	
	بنز الدیهاید	بنزالدیهاید	
پودرهای رخت شویی درسال1440کشف گردید.	الکایل بنزین سلفونات	الکایل بنزسودیم سلفونات	

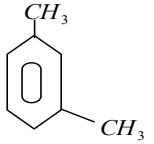
۶-۲: نامگذاری مرکبات اروما تیک

اکثر مرکبات اروماتیک نام‌های مروجه خود را حفظ نموده که مربوط به منشأ اصلی آن‌ها است؛ به طورمثال: Toluene $(C_6H_5-CH_3)$ سرش درختان ازنوع (Baumde Tolu) که در امریکای جنوبی یافت می‌شود، به دست آمده است و حال آن که نام سیستماتیک آن عبارت از Methyl benzene است؛ زیرا یکی از اتوم‌های هایدروجن مالیکول بنزین توسط بقیهٔ CH_3- تعویض گردیده است. در صورتی که چند ین بقیه‌ها، اتوم‌های هایدروجن مالیکول بنزین را تعویض نموده باشند، مرکبات حاصل شده دارای ایزومیری‌های مختلف بوده که مثال آن را می‌توان دای میتایل بنزین (Di methyl benzene) ارا ئه کرد:



$(O-Xylene)$

$1,2-di\,methyl\,benzene$



$(M-Xylene)$

$1,3-di\,methyl\,benzene$

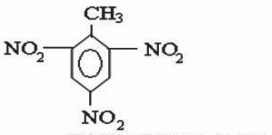


$(P-Xylene)$

$1,4-di\,methyl\,benzene$

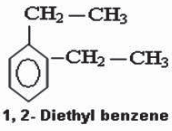
سه ایزومیری فوق نام‌های مروجه (Xylene) را دارا بوده؛ زیرا این‌ها از تقطیر چوب حاصل شده و نام یونانی چوب (xulon) است و پیشوند های، Meta Ortho و Para نیز کلمه‌های یونانی قدیم بوده که به ترتیب به معنی پهلو با پهلو، بعد از آن و مقابل می‌باشد. درصورتی که هردو معاوضه‌ها دارای ترکیب مختلف هم باشند همین پیشوند ها را درنام آن‌ها علاوه می‌نمایند.

اگر چندین اتوم‌هایدروجن حلقه بنزین به گـــــروپ‌های مختلف تعویض گردیده باشد، نامگذاری سیستماتیک آن مطابق رهنمایی فوق صورت می‌گیرد؛ به طورمثال:

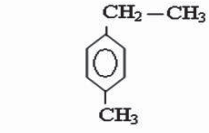


(Tri Nitro Toluene) T N T

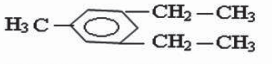
1- Methyl-2 , 4 , 6 -Tri Nitrobenzene



1, 2- Diethyl benzene



1- Ethyl 4 -Methyl Benzene



Methyl -3, 5 - Diethyl Benzene

۶-۳: تعاملات هایدروکاربن‌های اروماتیک

۶-۳-۱: تعاملات جمعی

باوجودی که تمام ارین‌ها (Arenes) از نوع هایدرو کاربن‌های غیر مشبوع اند؛ اما میل ترکیبی را به صورت جمعی از خود نشان نمی‌دهند. درشرایط خاص، در حرارت $200^{\circ}C$ و درموجودیت کتلست Pt یا Ni وفشار بلند می توان سه مالیکول هایدروجن را به بنزین علاوه و Cyclo Hexane را به دست آورد:

$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Ni,Pt(200C^\circ)} C_6H_{12}$$

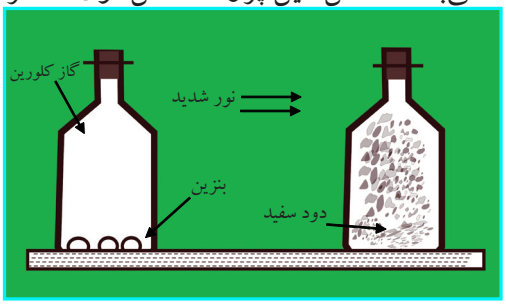
دراین صورت سه رابطه π بنزین قطع می گردد. این رابطه‌ها درشکل (6 - 1) ارائه شده است که به شکل ریزونانس قراردارند و کثافت ابر الکترونی π بالای تمام اتوم‌های کاربن یک سان پخش می گردد. به همین دلیل تعامل جمعی در حلقه بنزین به مشکل صورت می گیرد. سایکلو هکزان بر خلاف بنزین مسطح نبوده و ساختمان فضایی چوکی مانند را دارا و هر 6 اتوم کاربن ساختمان چهاروجهی را دارا اند.

تعاملات جمعی بنزین با کلورین

مطابق به شکل (6 - 2) در بالون پُر از گاز کلورین چند قطره بنزین را علاوه نموده و سپس آن را توسط سرپوش چوبی و پنبه بسته وتکان دهید تا تمام بنزین علاوه شده به بخار تبد یل گردد، درعدم موجودیت نور تعامل صورت نگرفته در صورتی که بالون در معرض نور قرارگیرد، تعامل آغاز یافته ورنگ سبز کلورین ازبین رفته و دود سفید رنگ در داخل بالون به ملاحظه می‌رسد. تجزیه و تحلیل دود حاصل نشان می‌دهد که تعامل جمعی بنزین با کلورین صورت گرفته ومعادله تعامل آن قرارذیل است:

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$

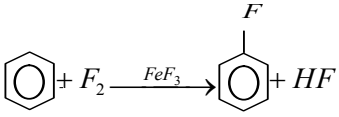
مرکب حاصله ($1,2,3,4,5,6-$Hexa Chloro Cyclohexane) بوده و ساختمان آن مشابه سایکو هکزان و چوکی مانند می‌باشد. شکل ذیل پروسه تعامل فوق الذکر را نشان می‌دهد:



شکل (6 – 2) تعامل بنزین با کلورین

۶ –۳ – ۲: تعاملات تعویضی در اروماتها

درالکین‌ها و الکاین‌ها تعاملات جمعی نسبت به تعاملات تعویضی به آسانی صورت می گیرد؛ به طورمثال: الکین‌ها به آسانی در دو کاربن دارندۀ رابطه جفته خود برومین را نصـــب و به هلاید الکان‌ها (دای بروموالکان) مبدل می گردد؛ اما در حلقۀ بنزین، فلورین اتوم‌های هایدروجن را تعویض نموده و این تعویض هم درموجودیت کتلست ها (FeF_3) صورت می گیرد:



تعامل بنزین با فلورین نوع تعامل انفجاری بوده؛ اما کلورینشن بنزین درموجودیت اسید لیویس ($AlCl_3, FeCl_3$) صورت می گیرد.

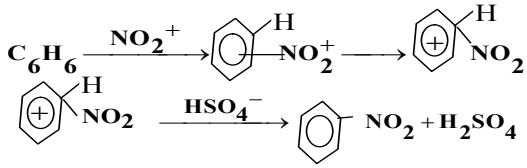
تعویض اتوم‌های هایدروجن مالیکول بنزین توسط بقیه الکایل و دیگر بقیه‌ها به طریقه عالم کیمیا به نام فریدل چارلیز (friedel Charles) و جمزکرفت (James Craft) درسال 1832 – 1899م صورت می‌گیرد که مثال آن‌ها قرار ذیل است:

۱ – نایتریشن اروماتها

داخل ساختن گروپ نایترو ($-NO_2$)در حلقه‌های اروماتیک را به نام تعامل نایتریشن (Nitration) یاد می‌کنند. تعامل مذکور توسط مخلوط تیزاب گوگرد غلیظ و تیزاب شوره غلیظ انجام می‌گردد، عامل نایتریشن کننده آیون نایترو NO_2 است که در این مخلوط قرار ذیل تشکیل می‌گردد:

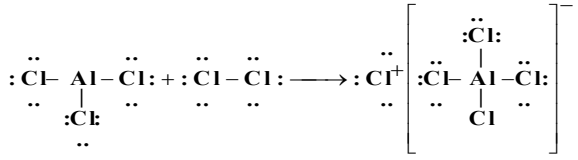
$$HNO + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + 2HSO_4^- + [H_3O]^+$$

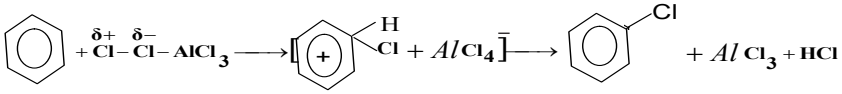
در مرحلهٔ بعدی کتیون نایترو ساحهٔ ابر الکترونی رابطه‌های πحلقهٔ اروماتیک را مورد حمله قرار داده که در نتیجهٔ آن اولاً پای کامپلکس و بعد از آن سگما کامپلکس با داشتن رابطهٔ کوولنت بین گروپ نایترو و اتوم کاربن حلقهٔ بنزین حاصل می‌شود. در مرحلهٔ اخیر اتوم‌هایدروجن حلقهٔ اروماتها جداشده و با HSO_4^- تعامل نموده، دوباره H_2SO_4 تشکیل می‌گردد:



۲ – هلوجنیشن اروماتها

هلوجنیشن هستهٔ بنزین را به کمک هلوجن‌ها در موجودیت کتلست‌ها انجام می‌دهند، که بیشتر به حیث کتلست از هلایدهای الومینیم وآهن از قبیل $AlCl_3$ ،$AlBr_3$ ،$FeCl_3$ ،$FeBr_3$ وغیره استفاده می‌کنند. کتلست‌ها با عمل خود پارچهٔ الکتروفیل را درنتیجـــهٔ قطبی ساختن رابطهٔ اتوم‌های هلوجن به وجود می‌آورند ؛ به طور مثال: درالمونیم کلوراید اتوم الومینیم شش الکترون را در قشر ولانسی خود حاصل نموده؛ لاکن اکتیت آن پوره نمی باشد، به خاطر تکمیل اکتیت خود دوالکترون اتوم کلورین مالیکول کلورین را به طرف خود کش نموده؛ درنتیجهٔ کشش الکترونی اتوم دومی مالیکول کلورین قسماً مثبت چارج گردیده و خاصیت الکتروفیل را از خود نشان می‌دهد:

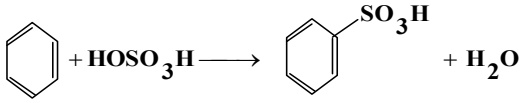




سلسلهٔ ذیل فعالیت کیمیاوی هلوجن‌ها را نشان می‌دهد:

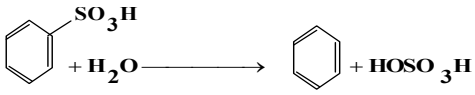
$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

۳ – سلفونیشن (Sulphonation): تعویض اتوم‌هایدروجن هستهٔ بنزین به گروپ سلفونیک را به نام سلفونیشن یاد می‌کنند. تعامل سلفونیشن به گونه معمولی با حرارت دادن هایدروکاربن‌های اروماتیک در موجودیت تیزاب گوگرد غلیظ صورت می‌گیرد:



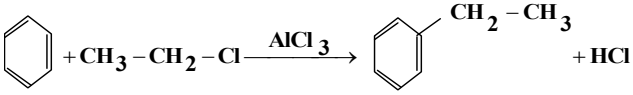
Benzen sulphonic acid

تعامل سلفونیشن برعکس تعامل هلوجنیشن رجعی بوده وهایدرولیز آن صورت می‌گیرد:

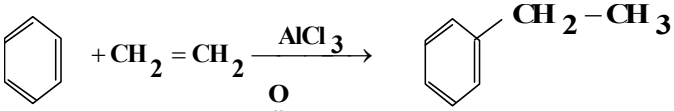


۴ – الکایلیشن (Alkylation): نصب گروپ الکایل را بالای حلقهٔ بنزین و هومـولوگ آن به نام الکایلیشن یاد می‌گردد: الکایلیشن به دو طریق انجام می‌گردد:

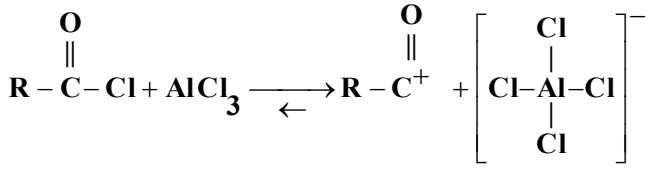
الف – توسط عمل الکایل هلایدها بالای بنزین در موجودیت کتلست الومینیم هلایدهای بدون آب، به طریقهٔ Friedel-Crafts:

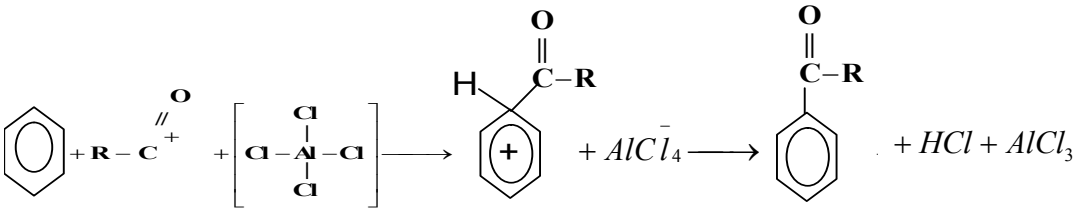


ب – توسط اولیفین‌ها نیز الکایلیشن اروماتیک امکان پذیر است؛ این تعامل در موجودیت کتلست الومینیم کلورواید صورت می‌گیرد:

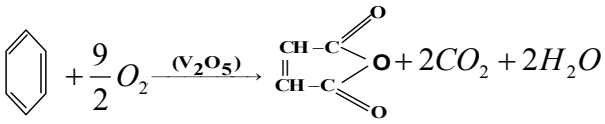


۵- اسایلیشن اروماتها: عبارت از داخل نمودن گروپ اسایل ($R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) در حلقهٔ اروماتها بوده ودر نتیجهٔ این تعاملات کیتون‌ها تشکیل می‌گردد. این سنتیز به نام اسایلیشن به طریقهٔ فریدل – کرفت یاد می‌گردد. مادهٔ اسایل کننده‌ها را اسید کلورایدها ویا اسید انهایدرایدها در موجودیت الومینیم کلورواید بدون آب تشکیل می‌دهد . میخانیکیت تعامل قرار ذیل است:



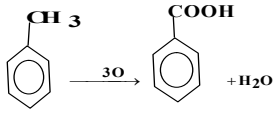


۶ – اکسیدیشن اروماتها: اروماتها در مقابل اکسیدانتها مقاوم بوده، اکسیدانتهای از قبیل نایتریک اسید، محلول کرومیک اسید، محلول پوتاشیم پر منگنات ومحلول هایدروجن پر اکساید در شرایط عادی بالای بنزین تأثیر نمی نمایند. ثبات اروماتها در مقابل اکسیدانتهای قوی نسبت به پارافینها بیشتر است. در اثرعمل آکسیجـــن هــوا در موجودیت کتلست ونادیم پنتا اکساید (V_2O_5) به حرارت بلند $(400^\circ C)$ از بنزین ملیک آنهایدراید حاصل می گردد:



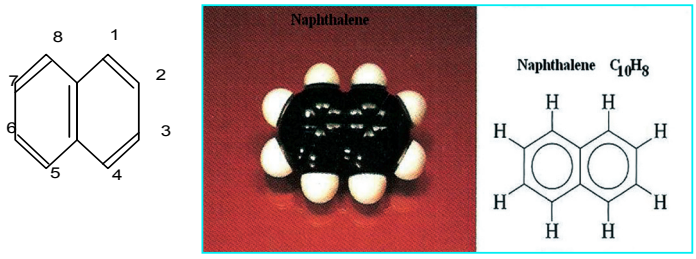
Maleic anhydride

دراثر عمل اکسیدانتها بالای هومولوگهای بنزین، زنجیر جانبی الکایل آنها در معرض اکسیدیشن قرار گرفته، تخریب می‌شود. تنها کاربن نزدیک به حلقه به کاربوکسیل تبدیل می‌شود (تمامی زنجیر مرتبط به حلقهٔ بنزین به کاربوکسیل تبدیل می گردد):



نفتالین Naphthalene

فورمول مالیکولی نفتالین $C_{10}H_8$ بوده، این مرکب درسال 1819 در صمغ قیر زغال سنگ کشف گردید وساختمان آن در سال 1858 توسط وسکرسینسکی (A.A. Voskresensky) مشخص گردید. نفتالین مادهٔ جامد کرستالی با بوی مشخص بوده، درجهٔ ذوبان آن $80C^\circ$ و درجهٔ غلیان آن $218C^\circ$ است. نفتالین بی‌رنگ بوده وبه آسانی متصاعد می گردد و حتا به حرارت عادی تبخیر می‌نماید. نفتالین در آب حل نگردیده؛ اما در محلل‌های عضوی به خوبی حل می گردد. نفتالین را به حیث مادهٔ ضد کویه استعمال می‌نمایند. اسکلیت کاربنی مالیکول نفتالین متشکل از دو هستهٔ بنزین بوده که توسط دواتوم کاربن مجاور مشترک متراکم شده است. در مالیکول نفتالین مانند بنزین نه رابطهٔ جفته ونه رابطهٔ یگانهٔ مطلق وجود دارد. الکترون‌های پای در حالت دیلوکالیزیشن در تمام حلقه قرار دارد. ساختمان ومودل نفتالین قرارذیل است:



شکل (6 – 3) مودل نفتالین و فورمول آن

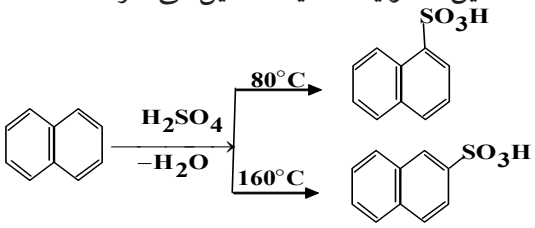
در مالیکول نفتالین تمام اتوم‌های کاربن هم ارزش نبوده، کاربن‌های الفا **(α – Carbons)**

با موقعیت‌های 8، 5، 4، 1 وکاربن‌های بیتا(**β – Carbons**)با موقعیت های7، 2، 3، 6 از هم فرق دارند.

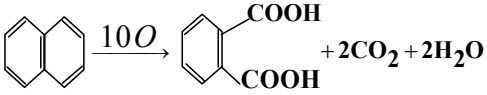
تحقیقات رادیوگرافی کرستال‌ها ی نفتالین نشان می‌دهد که مالیکول نفتالین دارای ساختمان مسطح بوده و طول تمامی رابطه‌های کاربن – کاربن یک قیمت بین البینی رابطهٔ یگانه ودوگانه را دارا است.

تعاملات تعویضی نفتالین

سلفونیشن: یکی از مشخصات عمدهٔ نفتالین عبارت ازتعامل سلفونیشن آن است، نظر به شرایط تعامل می‌تواند الفا – نفتالین سلفونیک اسید ویا بیتا – نفتالین سلفونیک اسید تشکیل می گردد:



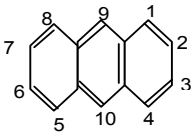
اکسیدیشن نفتالین: نفتالین نسبت به بنزین به آسانی اکسیدی شده که در این عملیه یکی از حلقه‌های آن تخریب گردیده، کاربن‌های الفای آن به گروپ کاربوکسیل تبدیل می‌گردد و درنتیجه تیزاب دوقیمتهٔ فتالیک اسید تشکیل می‌شود:



Naphthalene Phthalic acid

انتراسین (Anthracene)

فورمول مالیکولی انتراسین $C_{14}H_{10}$بوده، این مرکب در صمغ قیر و در روغن انتراسین یافت می‌شود که از آن به طریقهٔ تبلور جدا می گردد. انتراسین را به طریقهٔ تصعید جدا می‌نمایند، انتراسین خالص یک جسم جامد کرستالی بی رنگ بوده و دارای فلوروسنس لاجوردی می‌باشد. درجهٔ ذوبان آن $217C^{\circ}$ و درجهٔ غلیان آن $354C^{\circ}$ است. انتراسین در آب غیر منحل بوده و در بنزین داغ به خوبی حل می گردد. انتراسین عبارت از هایدروکاربن اروماتیک کثیر الهسته‌یی بوده که دارای سه هستهٔ بنزین متراکم شدهٔ خطی بنزین نیز می باشد و ساختمان هسته‌ها مسطح است. فورمول ساختمانی اسکلیتی آن قرار ذیل است:



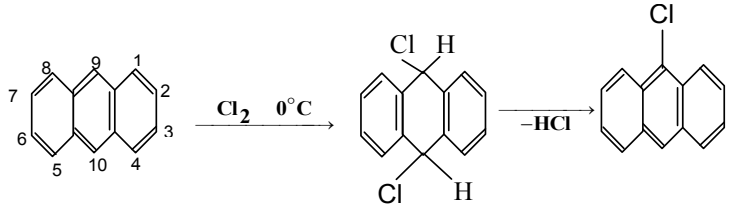
درمالیکول انتراسین تمام اتوم‌های کاربن مانند مالیکول نفتالین عین موقعیت را اشغال نمی‌نماید. موقعیت‌های الفا (1، 4، 5، 8)، بیتا (2,3,6,7) و میزو(meso) (10-,9-) بوده که در انتراسین این موقعیت‌ها از هم فرق می‌شوند. به این اساس مشتق یک تعویضهٔ انتراسین دارای ایزومیر الفا، بیتا و

میزو است؛ همچنان در فورمول انتراسین تساوی کامل رابطه‌ها موجود نیست.

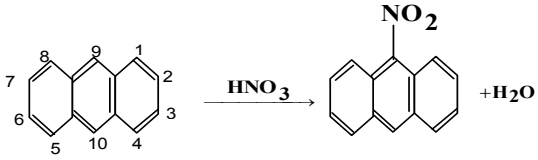
خواص کیمیاوی انتراسین: خواص کیمیاوی انتراسین مشابه به خواص کیمیاوی نفتالین وبنزین بوده؛ اما نسبت به آن‌ها فعال‌تر می‌باشد. انتراسین در معرض تعاملات تعویضی (هلوجنیشن، نایتریشن، سلفونیشن) قرار گرفته، خواص اروماتیکی را از خود نشان داده و تعاملات جمعی نیز در آن به آسانی صورت می‌گیرد. موقعیت 9 - و 10 - (meso) با داشتن فعالیت کیمیاوی زیاد از دیگر موقعیت‌ها فرق داشته؛ بنابراین تعامل تعویضی و تعامل جمعی در هستهٔ وسطی صورت می‌گیرد ودر نتیجهٔ تعامل جمعی در موقعیت‌های 9 - و10 - هردو حلقهٔ جانبی سیکستیت (Sextet) اروماتیکی را به خود گرفته و ثبات را حاصل می‌نمایند.

تعامل تعویضی انتراسین

۱ - هلوجنیشن: کلورین وبرومین به حرارت صفر درجهٔ سانتی گراد ابتدا در موقعیت‌های 9 و10 نصب گردیده، دای کلورو ویا دای برومو را تولید می‌کند که بعداً در اثر حرارت دادن خفیف هایدروجن هلاید از این محل‌ها جداشده ومحصول تعویضی یعنی 9 - کلوروانتراسین تشکیل می‌گردد:



۲ - نایتریشن انتراسین: در اثر عمل تیزاب شوره ابتدا محصول جمعی بی ثبات تولید شده وبعد از جداشدن آب محصول تعویضی انتراسین یعنی 9 - نایترو انتراسین تشکیل می‌گردد:



خلاصهٔ فصل ششم

* مرکبات فامیل اروماتیک در مالیکول خود کاربن‌های حلقه‌یی باثبات را با روابط مخصوص دارا می‌باشند.

* اولین مرکب اروما‌ت‌ها بنزین بوده که درقرن 19 توسط فزیکدان انگلیسی به نام مایکل فارادی (Mycal Farady) از مرکبات عضوی استحصال گردید.

* بنزین تعاملات مشخصهٔ مرکبات غیر مشبوع را از خود نشان نمی‌دهد؛ یعنی آب برومین و محلول القلی پوتاشیم پرمنگنات را بیرنگ ساخته نمی‌تواند. به عوض تعامل جمعی، تعامل تعویضی را با برومین انجام داده طوری که هایدروجن‌های مالیکول بنزین توسط برومین تعویض گردیده، مرکب C_6H_5Br را تشکیل می‌دهد.

*خواص کیمیاوی بنزین و مرکبات مشابه آن فوق العاده حیرت انگیز است، باوجودی که مرکبات بنزین غیر مشبوع بوده و مشابه به الکین‌ها و الکاین‌ها می‌باشند؛ اما تعاملات جمعی دراین مرکبات به ندرت انجام شده و برعکس تعاملات تعویضی را به خوبی انجام می‌دهند.

* هایدروکاربن‌های اروماتیک غیر مشبوع بوده؛ ازاین سبب آن‌ها را با پسوند ene مشابه الکین‌ها و پیشوند Ar مشتق از کلمهٔ (Aromate) نامگذاری نموده اند؛ بنابراین نام سیستماتیک آن‌ها Arene است.

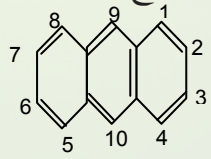
* درمورد کرکتر اروما‌ت‌ها عالمی به نام هیوکل (Huckel) قاعدهٔ ایجاد نمود که قرار این قاعده حلقهٔ دارای خاصیت اروماتیک است که تعداد الکترون‌های پای آن به $(4n+2)$ مطابقت داشته باشد.

* درالکین‌ها و الکاین‌ها تعاملات جمعی نسبت به تعاملات تعویضی به آسانی صورت می‌گیرد؛ به طورمثال: الکین‌ها به آسانی در دو کاربن دارندهٔ رابطه جفته خود برومین را نصب و به هلاید الکان‌ها (دای بروموالکان) مبدل می‌گردد؛ اما در حلقه بنزین، فلورین اتوم‌های هایدروجن را تعویض نموده و این تعویض هم درموجودیت کتلست ها (FeF_3) صورت گرفته، اتوم‌هایدروجن را درحلقهٔ بنزین تعویض می‌نمایند.

* اروما‌ت‌ها در مقابل اکسیدانت‌ها مقاوم بوده. اکسیدانت‌ها از قبیل نایتریک اسید، محلول کرومیک اسید، محلول پوتاشیم پر منگنات ومحلول هایدروجن پر اکساید در شرایط عادی بالای بنزین تأثیر نمی نمایند. ثبات اروما‌ت‌ها در مقابل اکسیدانت‌های قوی نسبت به پارافین‌ها بیشتر است

* در مالیکول نفتالین تمام اتوم‌های کاربن هم ارزش نبوده کاربن‌های الفا **(α – Carbon)** با موقعیت‌های 8، 5، 4، 1 وکاربن‌های بیتا **(β – Carbon)** با موقعیت های 7، 2، 3، 6 از هم فرق دارد.

* انتراسین عبارت از هایدروکاربن اروماتیک کثیر الهسته‌یی بوده که دارای سه هستهٔ بنزین متراکم شدهٔ خطی بنزین نیز می‌باشد و ساختمان هسته‌ها مسطح است. فورمول ساختمانی اسکلیتی آن قرار ذیل است:



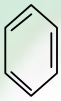
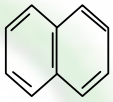
سؤالات وتمرین فصل ششم

سؤالهای چهارجوابه

1 – اولین مرکب اروماتها یعنی بنزین توسط کدام شخص از مرکبات عضوی استحصال گردید؟

الف – مایکل فارادی ب – Mycal Farady ج – کیکولی د – الف وب هردو

2 – کدام یکی از مرکبات ذیل اروماتیک است؟

الف  ب  ج 

3 – کدام یک از مطالب زیر در مورد مالیکول بنزین درست است؟

الف – حاوی 12 اتوم‌هایدروجن است ، ب – رابطهٔ اتوهای کاربن – کاربن ساده است

ج – رابطهٔ اتوم‌های کاربن – کاربن نه یگانه و نه دوگانه است. د– یک ساختمان حلقه‌یی نیست.

4 – مقاومت حرارتی بنزین چقدر است؟

الف – تا $700^{\circ}C$ ب – تا $1900^{\circ}C$ ج – تا $900^{\circ}C$ د – تا $920^{\circ}C$

5 – درمالیکول بنزین چند الکترون اوربیتال‌های π را اشغال نموده است؟

الف – 62 الکترون ب – 6 الکترون ج – 12 الکترون د – 16 الکترون

6 – حلقهٔ دارای خاصیت اروماتیک است که تعداد الکترون‌ها ی پای آن به..... مطابقت داشته باشد

الف – $(4n+2)$ ب – $(2n+4)$ ج – $(3n+2)$ د – هیچ کدام

7 – در حرارت $200^{\circ}C$ و موجودیت کتلست Pt و Ni وفشار بلند می‌توان سه مالیکول هایدروجن را به بنزین علاوه و.....را به دست آورد:

الف – Cyclo Hexene ب – Cyclo Hexane ج – Hexane د – هیچ‌کدام

8 – داخل ساختن گروپ نایترو $(-NO_2)$ در حلقه‌های اروماتیک را به نام تعامل..... یاد می‌کنند.

الف – نایتریشن ب – Nitration ج – الف و ب هردو د – هیچ کدام

9 –: نصب گروپ الکایل بالای حلقهٔ بنزین و هومولوگ آن به نام.....یاد می‌گردد:

الف – هایدریشن ب – الکایلیشن ج – Alkylation د – ب وج هردو

10 – کدام یکی از جملات ذیل در مورد نفتالین صحیح است؟

– این مرکب دارای فورمول مالیکولی $C_{10}H_8$ است.

– مرکب مذکور با هایدروجن به حرارت اطاق تعامل می‌نماید.

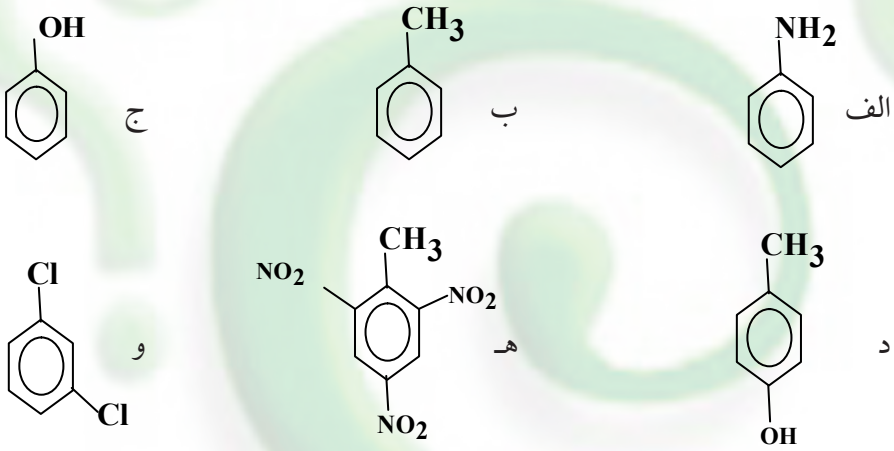
– یک مرکب الیفاتیک است.

الف – تنها جز اول ب– تنها جز دوم ج – تنها جز سوم د – جز اول ودوم

سؤالات تشریحی

1 - در مورد چگونگی روابط در مالیکول بنزین توضیحات دهید.

2 - مرکبات زیر را نامگذاری نمایید:



3 - فورمول‌های ساختمانی مرکبات اروماتیک زیر را رسم کنید:

a) nitro benzene b) m-chlorophenol c) p-chlorophenol

d) o- ethyl nitro benzene) e) 1- bromo-2-methyl -3- phenyl cyclohexane

4 – فورمول ساختمانی ایزومیری‌های مرکب اروماتیک دارندهٔ فورمول مالیکولی C_8H_{10} را تحریر نمایید.

5 – تعاملات احتراقی (Combustion) مرکبات زیر را تحریر دارید:

الف – بنزین ب – تلوین ج – نفتالین د – انتراسین

6 - کدام یکی از تعاملات زیر بنزین نوع تعاملات ریدوکس است؟در مورد تشریحات دهید:

الف – نایتریشن ب– سلفونیشن ج - برومینیشن د – الکایلیشن

7 – چندلیتر هایدروجن ضرورت است تا 15.6 گرام بنزین را مشبوع سازد؟ (در شرایط STP)

8 - به اساس میتود تعامل فریدل – کرفت 26.5 گرام الکایل بنزین از 0.25 مول بنزین حاصل شده است، ساختمان مشتق حاصل بنزین را تعیین کنید.

9 - بنزین را با مرکباتی تعامل دهیدکه بیوتایل بنزین والیل بنزین حاصل گردد.

10 - 750 ملی لیتر محلول $NaOH$ همراه با سودیم بنزویت تعامل نموده، به مقدار 23.4گرام بنزین تولید می‌گردد، مولاریتی سودیم هایدروکساید را در یافت کنید.
