

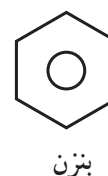
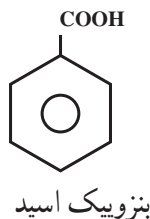
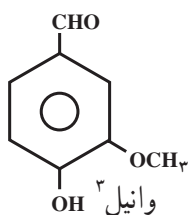
## هیدروکربن‌های آروماتیک

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

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

### ۱-۶- پیشگفتار

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



۱- Aromatic

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

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

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

## ۲-۶- ساختار بنزن

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

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



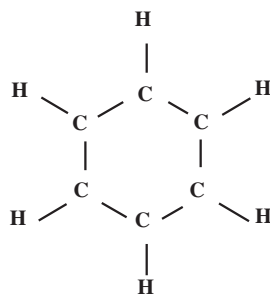
II

I

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

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

دارد.



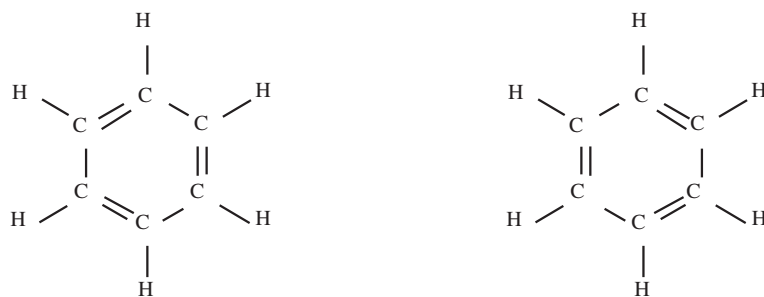
ساختار شش ضلعی منتظم پیشنهادی ککوله برای بنزن

<sup>۱</sup> Michael Faraday

<sup>۲</sup> Mitscherlich

<sup>۳</sup> Fredreich Kekulé

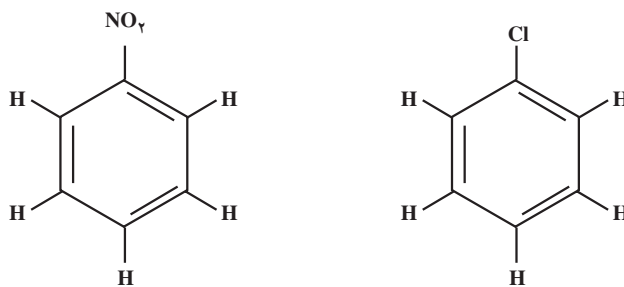
اما، این ساختار شش ضلعی، اصل چهار ظرفیتی بودن کربن را که به وسیله خود ککوله عنوان شده بود، زیر پا می گذاشت. برای تأمین ظرفیت چهارم اتم‌های کربن، ککوله آن‌ها را به طور یک در میان با پیوندهای ساده و دوگانه به یکدیگر متصل کرد. به این ترتیب، ساختارهای زیر به دست آمدند که ما آن‌ها را فرمول‌های ککوله می‌نامیم.



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

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

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

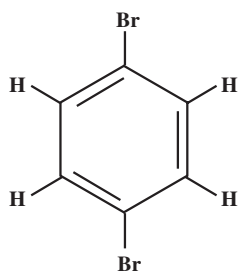


مونونیترو بنزن

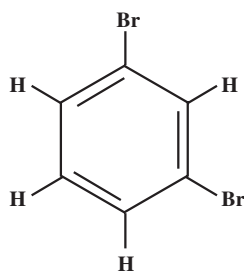
مونوکلرو بنزن

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

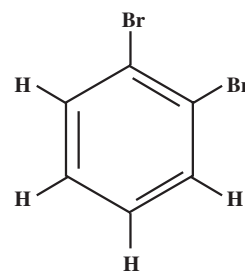
مشتق دو استخلافی بنزن تنها سه ایزومر دارد: تاکنون فقط سه نوع دی‌برمو بنزن ایزومر،  $C_6H_4Br_2$ ، سه نوع کلرونیتروبنزن،  $C_6H_4ClNO_2$  و غیره به دست آمده است. این واقعیت تجربی باز هم محدودیت بیشتری برای ساختار بنزن ایجاد می‌کند. در نظر اول، این واقعیت تجربی را نیز با ساختار پیشنهادی ککوله سازگار می‌بینیم؛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



۱، ۴-دی برموبنزن

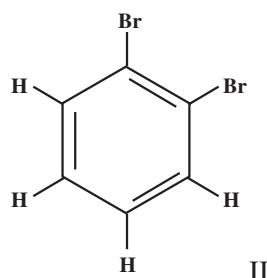
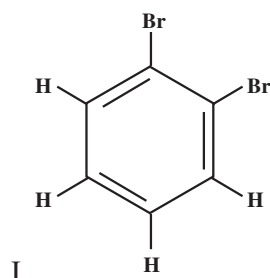


۱، ۳-دی برموبنزن



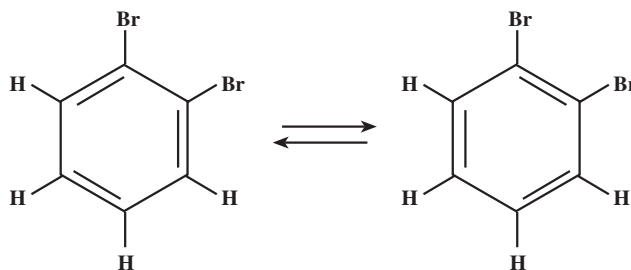
۱، ۲-دی برموبنزن

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



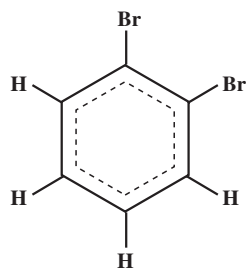
این دو ساختار، در موضع اتصال اتم‌های برم به اتم‌های کربن حلقه تفاوت دارند. در ایزومر I، اتم‌های برم بر روی کربن‌هایی جایگزین شده‌اند که با پیوند یگانه با یکدیگر اتصال دارند. در ایزومر II، اتم‌های برم بر روی کربن‌هایی مستقر شده‌اند که با پیوند دوگانه به یکدیگر متصل‌اند.

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

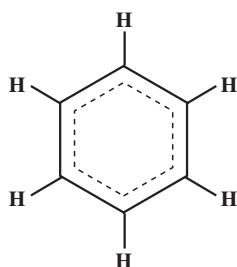


با این فرض، ایزومرهای I و II دی برموبنزن، خواهند توانست با سرعت به یکدیگر تبدیل شوند و عملاً، تنها یک نوع ۱، ۲-دی برموبنزن وجود خواهد داشت.

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

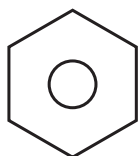


به این ترتیب، برای ۱، ۲-دی‌برومبنزن، تنها یک ایزومر امکان‌پذیر است که با واقعیت مطابقت دارد. امروزه، پیوند چهارم اتم‌های کربن را که برای شیمی‌دان‌های قرن نوزدهم آن همه گرفتاری فراهم کرده بود، نوعی پیوند  $\pi$  در نظر می‌گیرند که چگالی ابر الکترونی آن به‌طور یکسان بین همه‌ی اتم‌های کربن توزیع شده است.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

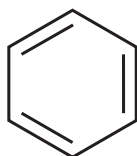


در واقع، به جای آن‌که پیوندهای موجود بین اتم‌های کربن را در مولکول بنزن به‌طور یک در میان، یگانه و دوگانه فرض کنیم، تمام پیوندهای کربن-کربن را هم‌ارز و حدّ واسط بین یک پیوند یگانه و یک پیوند دوگانه (یک و نیم پیوند) در نظر می‌گیریم. این فرض، با واقعیت‌های تجربی سازگار است. بررسی بلورهای بنزن به وسیله‌ی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

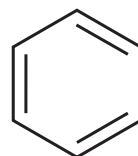
امروزه، برای ساده‌نویسی، توزیع یکنواخت الکترون‌های  $\pi$  را بین اتم‌های کربن در حلقه بنزن با یک دایره در داخل حلقه شش ضلعی منتظم نشان می‌دهند و اغلب از نوشتن اتم‌های کربن و اتم‌های هیدروژن صرف‌نظر می‌کنند.



فرمول دایره‌ای



یا

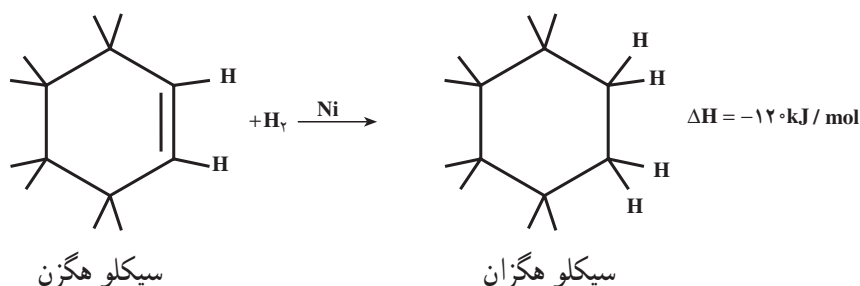


فرمول‌های ککوله

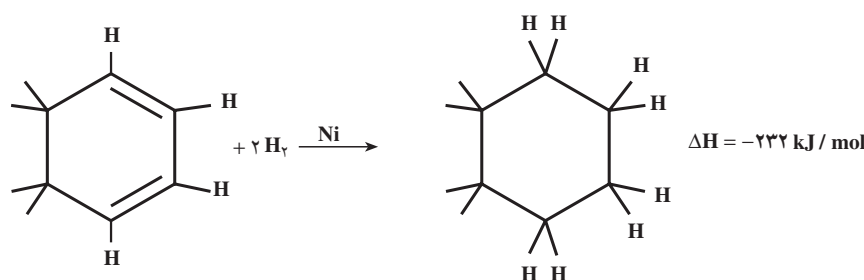
هریک از این فرمول‌ها، امتیازهایی مخصوص به‌خود دارند. ما در این فصل، بیشتر از فرمول‌های ککوله استفاده می‌کنیم.

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

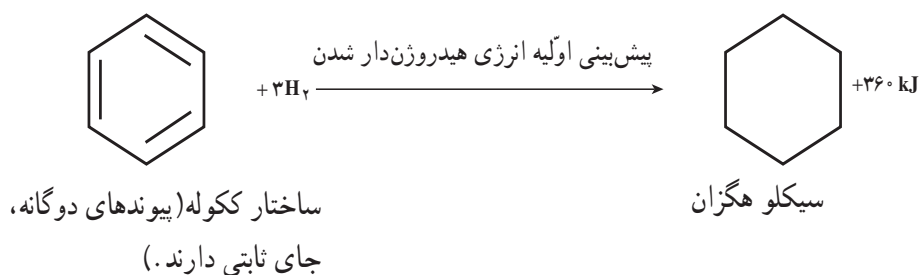
همان طور که دیدید، وقتی هیدروکربن های سیر نشده را در دمای معمولی، در حضور کاتالیزگر نیکل، با هیدروژن مجاور می کنیم، یک واکنش افزایشی صورت می گیرد و هیدروکربن های سیر شده به دست می آیند. این واکنش با آزاد شدن مقداری گرما همراه است. گرمای آزاد شده را گرمای هیدروژن دار شدن می نامند. گرمای هیدروژن دار شدن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

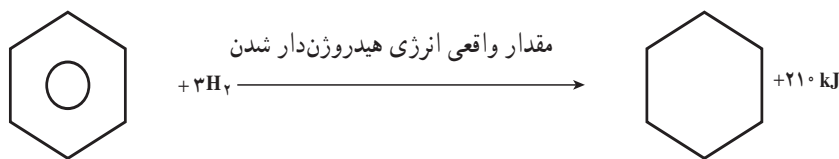


گرمای هیدروژن دار شدن، یک کمیت جمع پذیر است، یعنی گرمای هیدروژن دار شدن ترکیبی که دارای دو پیوند دوگانه است، دو برابر گرمای هیدروژن دار شدن ترکیبی است که تنها یک پیوند دوگانه دارد. به این ترتیب، پیش بینی می کنیم که گرمای هیدروژن دار شدن سیکلو هگزادی آن دو برابر گرمای هیدروژن دار شدن سیکلو هگزن، یعنی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



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





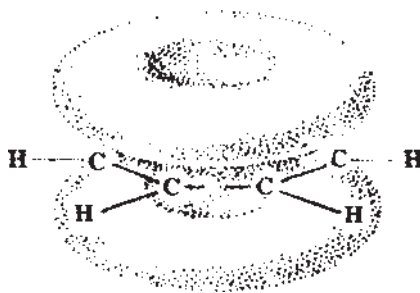
ساختار واقعی (پیوندهای دوگانه، جای ثابتی ندارند.)

سیکلو هگزان

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

کرد که سطح انرژی بنزن با فرمول در حدود  $150 \text{ kJ}$  از مقدار مورد انتظار در فرمول ککوله کمتر است.

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

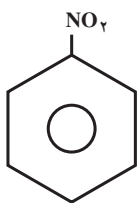


شکل ۶-۱- نمایش ابر الکترونی دایره ای شکل  $\pi$  در بالا و پایین سطح حلقه بنزن

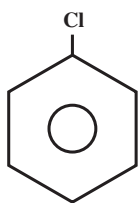
این آرایش الکترونی، فوق العاده پایدار است. به همین علت، بنزن برای شرکت در واکنش های افزایشی، که موجب از بین رفتن این آرایش الکترونی می شوند، تمایل چندانی از خود نشان نمی دهد. هیدروژن دار کردن بنزن، تنها در دماهای بالا و فشار زیاد امکان پذیر است.

#### ۶-۴- نام گذاری مشتق های بنزن

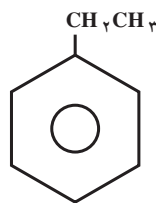
برای مطالعه ی واکنش های شیمیایی حلقه بنزن، باید با روش نام گذاری برخی از مشتق های آن آشنا باشیم. اگر یک یا چند اتم هیدروژن بنزن به وسیله ی اتم ها یا گروه های دیگر جانشین شده باشد، در روش نام گذاری آیوپاک، ترکیب مورد نظر را به عنوان مشتق بنزن نام گذاری می کنند. یعنی، ابتدا نام گروه استخلافی را می نویسند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



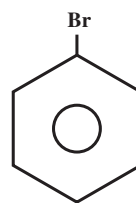
نیتروبنزن



کلروبنزن



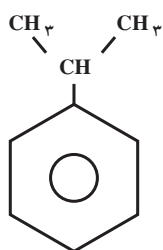
اتیل بنزن



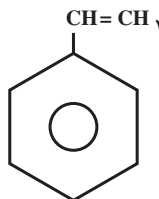
برموبنزن

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

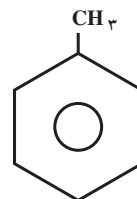
بعضی از مشتق‌های بنزن، نام‌های قدیمی خود را حفظ کرده‌اند. این نام‌ها هیچ‌گونه اطلاعی در مورد نوع گروه استخلافی و ساختار آن در اختیار نمی‌گذارند. اما، چون در کتاب‌های شیمی، اغلب از این نام‌ها استفاده می‌شود، باید با آن‌ها آشنا باشیم. برای مثال، نام آیوپاک و نام قدیمی چند مشتق بنزن در زیر آورده شده است:



ایزوپروپیل بنزن  
کیومن<sup>۲</sup>

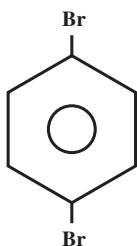


وینیل بنزن  
استایرن<sup>۱</sup>

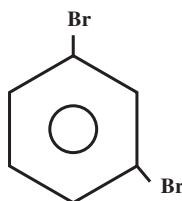


نام آیوپاک: متیل بنزن  
نام قدیمی: تولوئن

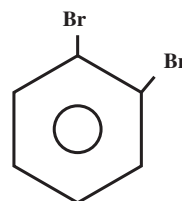
اگر دو اتم یا دو گروه استخلافی، جانشین دو هیدروژن حلقه بنزن شده باشند، افزون بر نام گروه‌ها، باید موضع نسبی هریک را نیز بر روی حلقه بنزن مشخص کنیم. پیش از این، با نام‌گذاری سه‌ایزومر دی‌برموبنزن آشنا شدید.



۱، ۴ - دی برموبنزن  
(پارا-دی برموبنزن)



۱، ۳ - دی برموبنزن  
(متا-دی برموبنزن)

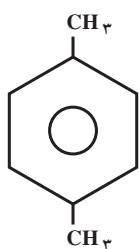


۱، ۲ - دی برموبنزن  
(ارتو - دی برموبنزن)

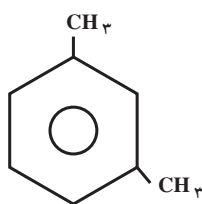
همان طور که در بالا در داخل پرانتز نشان داده شده است، برای تعیین مواضع نسبی اتم‌های برم، می‌توان از پیشوندهای ارتو- (به‌جای شماره‌های ۱، ۲-)، متا- (به‌جای شماره‌های ۱، ۳-) و پارا- (به‌جای شماره‌های ۱، ۴-) استفاده کرد. به



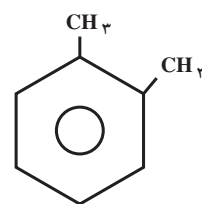
مثال‌های زیر توجه کنید :



۱، ۴-دی‌متیل‌بنزن  
(پارا - زایلن)

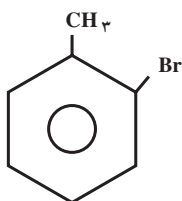


۱، ۳-دی‌متیل‌بنزن  
(متا - زایلن)

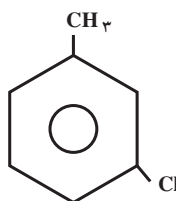


۱، ۲-دی‌متیل‌بنزن  
نام قدیمی: (ارتو - زایلن)

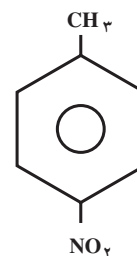
اگر یکی از دو گروه استخلافی گروهی باشد که وقتی بر روی حلقه بنزن قرار می‌گیرد، دارای نام قدیمی است، در این صورت، ترکیب مورد نظر را به عنوان مشتقی از این نام قدیمی نام‌گذاری می‌کنند. برای مثال، ترکیب‌های زیر به عنوان مشتق تولوئن (متیل‌بنزن) نام‌گذاری شده‌اند :



ارتو - برموتولوئن

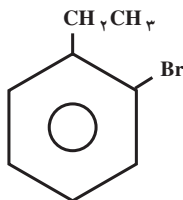


متا - کلروتولوئن

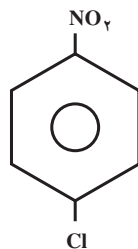


پارا - نیتروتولوئن

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



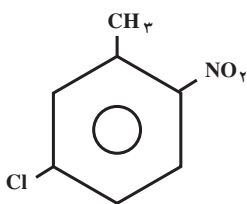
۱-برمو-۲-اتیل‌بنزن  
(ارتو - برمواتیل‌بنزن)



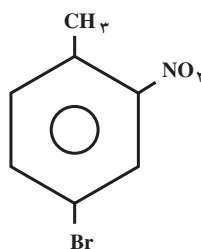
۱-کلرو-۴-نیتروبنزن  
(پارا - کلرونیتروبنزن)

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

ترتیب حروف الفبای لاتین را نیز رعایت می‌کنیم):



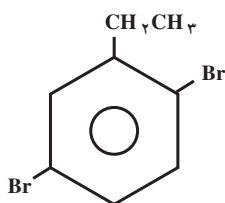
۵- کلرو-۲- نیترو تولوئن



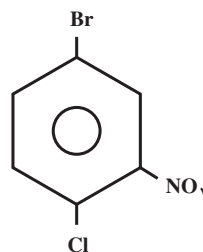
۴- برم-۲- نیتروتولوئن

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

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



(ب)



(الف)

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

الف) ۵- برم-۲- نیتروتولوئن

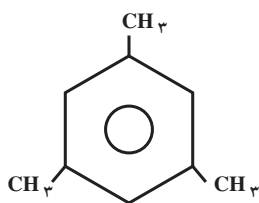
ب) ۱- برم-۴- کلرو-۲- نیترو بنزن

## ۵-۶- ایزومری موضعی

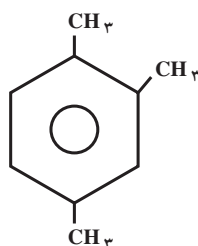
همان‌طور که پیش از این اشاره کردیم، مشتق یک استخلافی بنزن، تنها یک ایزومر دارد، زیرا در مولکول بنزن تمام هیدروژن‌ها مواضع یکسانی را اشغال کرده‌اند. برای مثال، فقط یک نوع متیل بنزن، یک نوع برم بنزن، یک نوع نیترو بنزن و غیره وجود دارد.

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

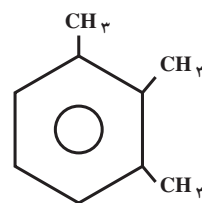
اگر سه گروه استخلافی یکسان، مثلاً سه گروه متیل، بر روی حلقه‌ی بنزن جانشین هیدروژن‌های آن شده باشند، به صورت سه ایزومر موضعی «پیایی»، «نامتقارن» و «متقارن» ظاهر می‌شوند.



۱، ۳، ۵-تری‌متیل‌بنزن  
«متقارن»



۱، ۲، ۴-تری‌متیل‌بنزن  
«نامتقارن»



۱، ۲، ۳-تری‌متیل‌بنزن  
«پیایی»

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

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

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



**TOXIC**

شکل ۲-۶- بنزن فوق‌العاده سمی است.

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

### ۶-۶- واکنش‌های بنزن

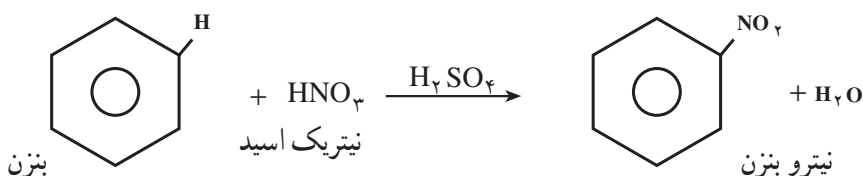
همان‌طور که پیش از این اشاره کردیم، بنزن،  $C_6H_6$ ، یک مولکول سیرنشده است. با وجود این، برخلاف هیدروکربن‌های سیرنشده معمولی، مانند آلکن‌ها و آلکین‌ها، در برابر بسیاری از واکنش‌گرها، برای شرکت در واکنش‌های افزایشی تمایل چندانی از خود نشان نمی‌دهد. اما، با بیشتر این واکنش‌گرها، در دماهای بالاتر و در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

### ۶-۷- واکنش‌های جانشینی الکترون‌دوستی آروماتیک

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

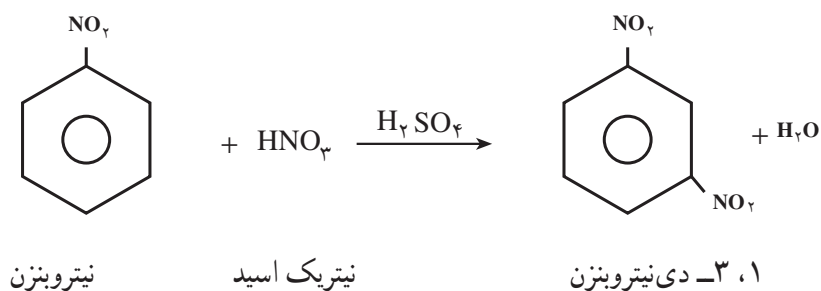
### ۶-۸- نیترودار کردن (نیتراسیون) بنزن

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



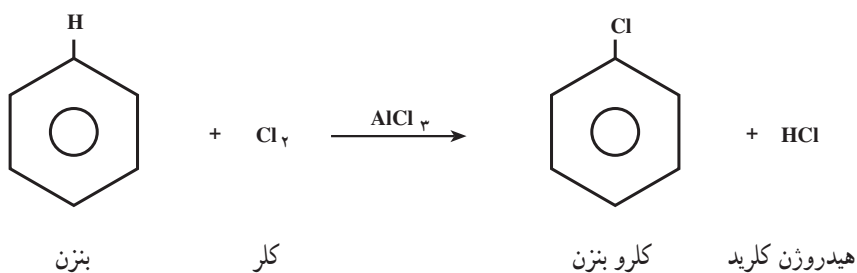
سولفوریک اسید به‌عنوان کاتالیزگر عمل می‌کند.

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



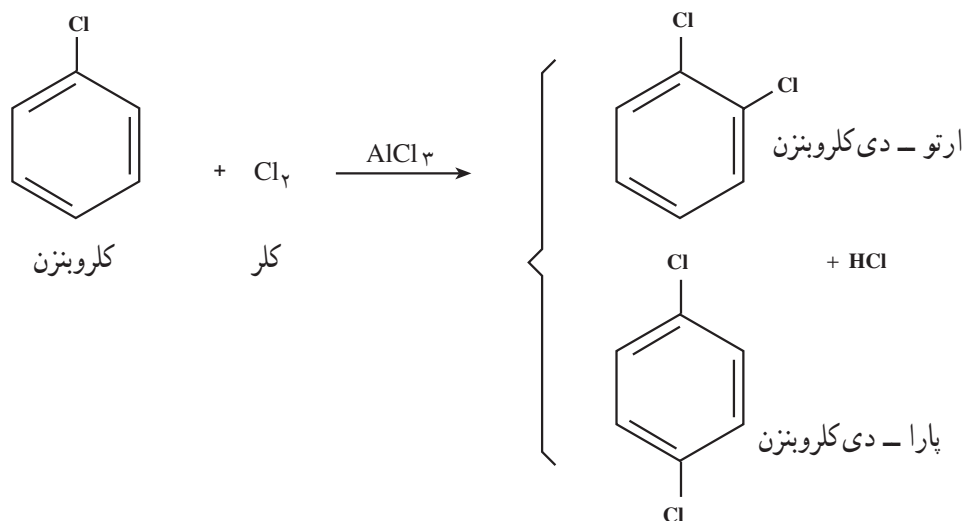
### ۹-۶ هالوژن دار کردن (هالوژناسیون) بنزن

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



همان‌طور که نشان داده شده است، به‌عنوان کاتالیزگر از آلومینیم کلرید،  $\text{AlCl}_3$ ، استفاده شده است. نقش آلومینیم کلرید، قطبی کردن مولکول کلر است.

با ادامه‌ی واکنش کلردار کردن، می‌توان سایر مشتق‌های کلردار بنزن مانند دی‌کلروبنزن، تری‌کلروبنزن و غیره را نیز به‌دست آورد.



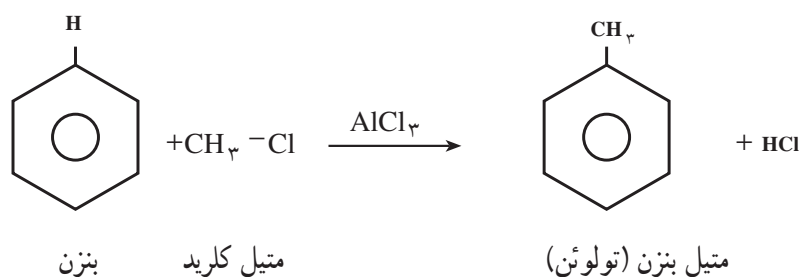
همان‌طور که نشان داده شده است، در کلردار کردن کلروبنزن، بیشتر مخلوطی از ارتو - و پارا - دی کلروبنزن به‌دست می‌آید.

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

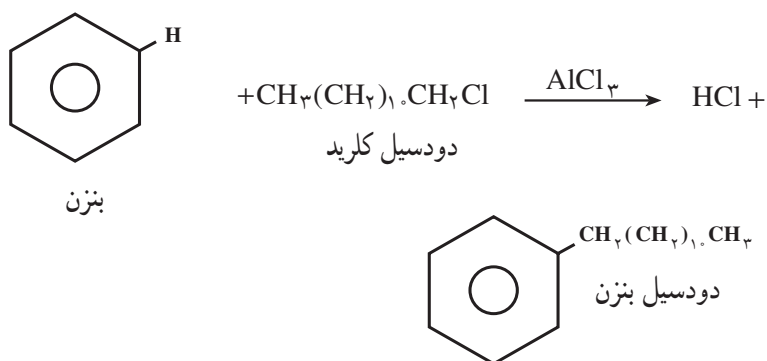
تمرین ۷-۶: واکنش برم دار کردن بنزن را در مجاورت براده ی آهن با فرمول نشان دهید.

### ۱-۶- آلکیل دار کردن (آلکیلاسیون) بنزن

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



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



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

۱- Friedel - Crafts

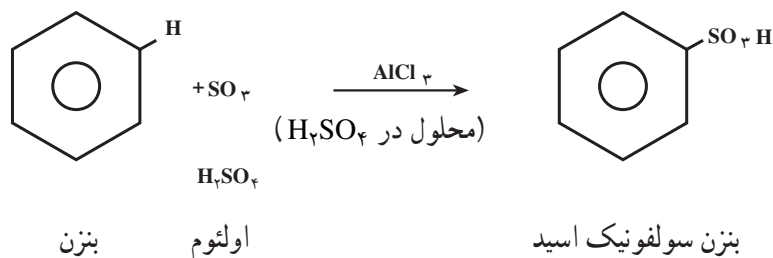
۲- دودسیل Dodecyl به معنی ۱۲ است.

۳- Detergent

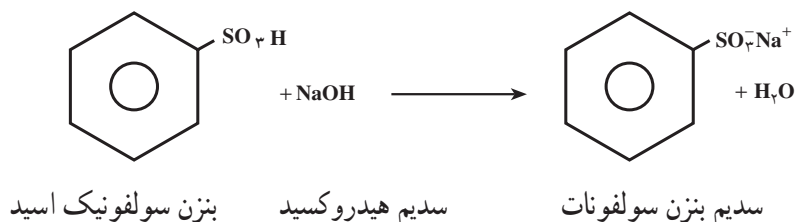
## ۱۱-۶- سولفون دار کردن (سولفوناسیون) بنزن

چنانچه بنزن را با سولفوریک اسید غلیظ یا سولفوریک اسید دودکننده (اولتوم<sup>۱</sup>) گرم کنند، بنزن سولفونیک اسید تشکیل

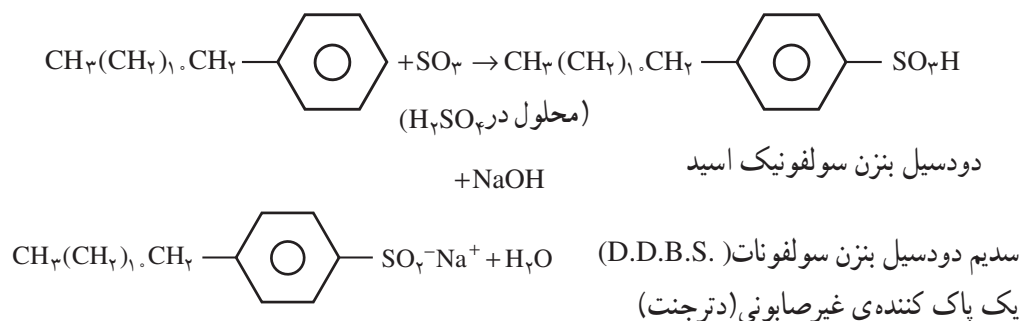
می شود.



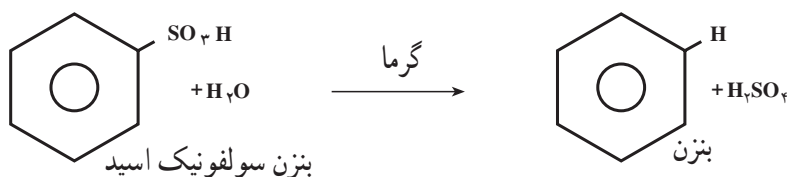
واکنش سولفون دار کردن بنزن و سایر ترکیب های آروماتیک، واکنش بسیار مهمی است و به ویژه در صنایع رنگ، کاربرد فراوان دارد. سولفون دار کردن ترکیب های آروماتیک، روشی برای انحلال پذیر کردن آن ها در آب است. زیرا بسیاری از نمک های سولفونیک اسیدها در آب حل می شوند.



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



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



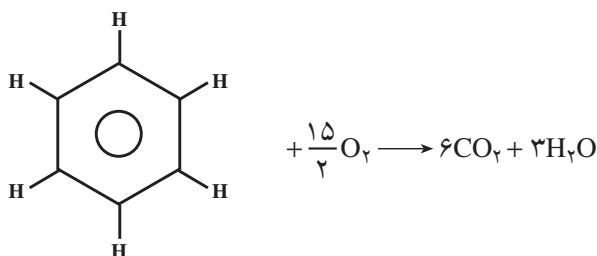
۱- اولتوم Oleum، سولفوریک اسیدی است که مقداری گاز SO<sub>3</sub> اضافی در آن حل شده است.

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

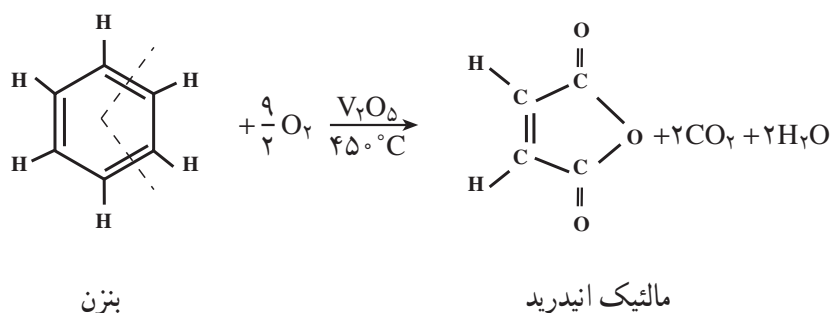
## ۱۲-۶- اکسایش بنزن

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

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

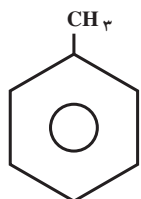


حلقه بنزن، در دماهای بالا، در مجاورت وانادیم پنتوکسید،  $V_2O_5$ ، در اکسیژن گسسته می‌شود و مالئیک انیدرید که یک ماده‌ی اولیه مهم در صنایع پلیمر است، به دست می‌آید.



## ۱۳-۶- هیدروکربن‌های هم خانواده بنزن

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



متیل بنزن (تولوئن)

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



## ۱۴-۶- خواص فیزیکی

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

## ۱۵-۶- خواص شیمیایی

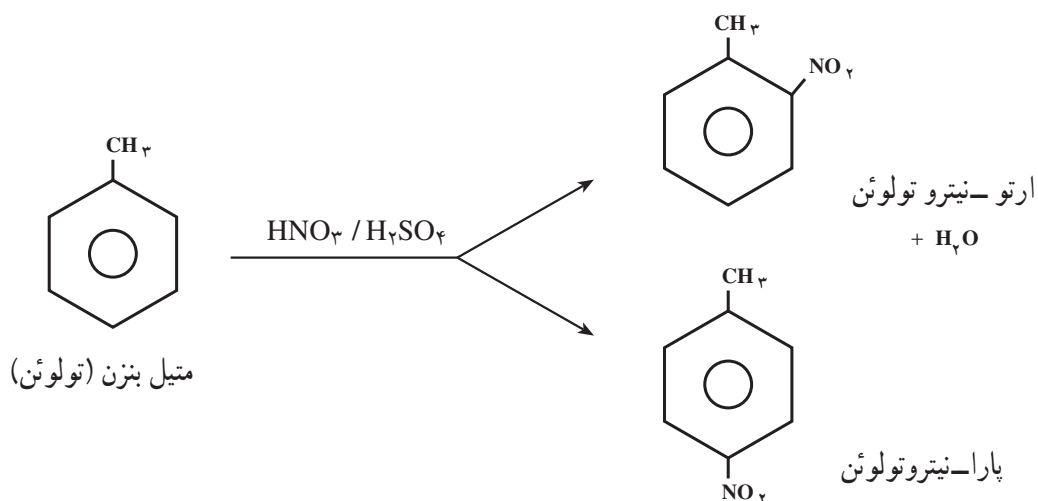
واکنش‌های شیمیایی متیل بنزن را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد:

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

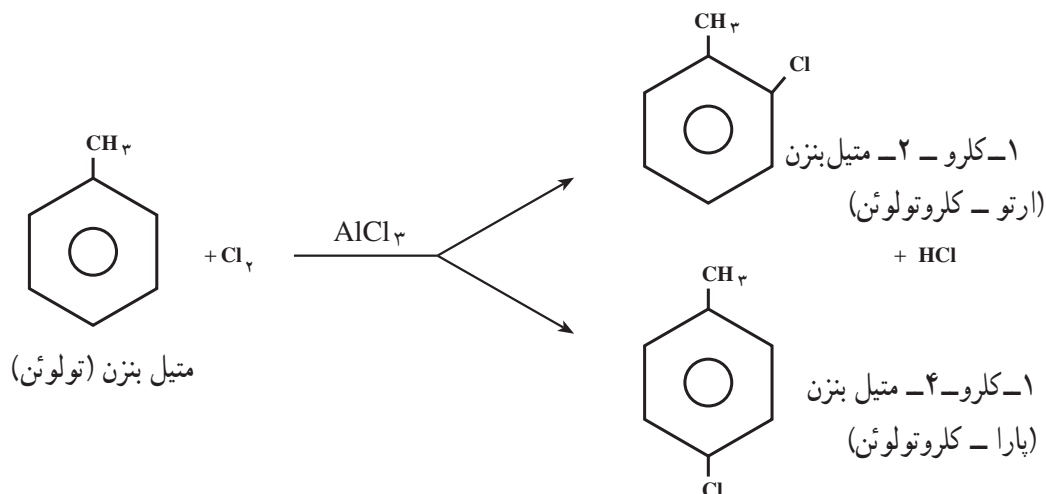
(ب) واکنش‌هایی که بر روی گروه متیل صورت می‌گیرند.

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

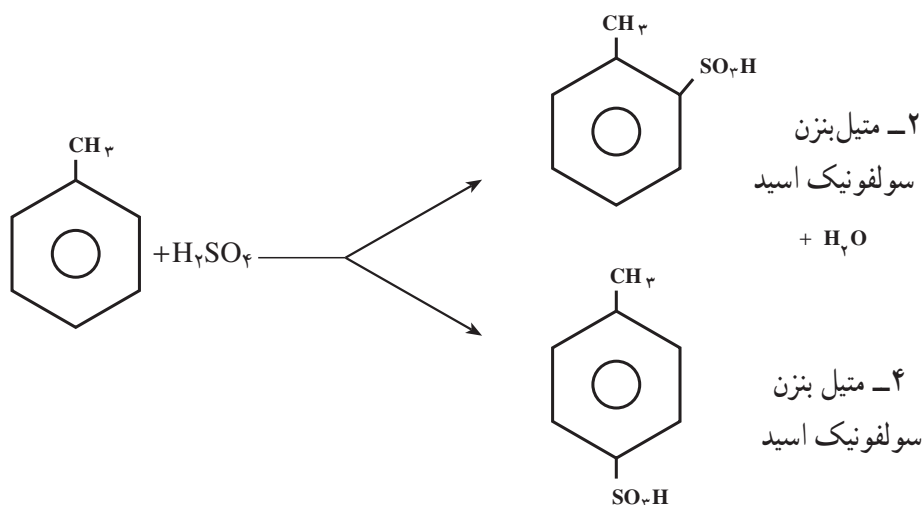
(الف) نیترودار کردن متیل بنزن: متیل بنزن را می‌توان به همان روشی که در مورد بنزن توصیف کردیم، با مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ، نیترودار کرد. محصول این واکنش مخلوطی از دو ایزومر متیل نیتروبنزن (ارتو- و پارا-نیتروتولوئن) است.



(ب) کلردار کردن متیل بنزن: حلقه بنزن در متیل بنزن را می‌توان با عبور دادن گاز کلر از درون مایع آن، در مجاورت آلومینیم کلرید، AlCl<sub>3</sub>، در تاریکی کلردار کرد. آلومینیم کلرید، به‌عنوان کاتالیزگر عمل می‌کند. در این مورد نیز مخلوطی از دو ایزومر کلرومتیل بنزن (ارتو- و پارا- کلروتولوئن) به‌دست می‌آید.

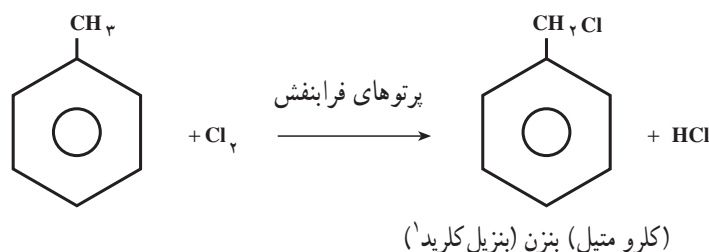


ج) سولفون دار کردن متیل بنزن: سولفون دار کردن متیل بنزن با سولفوریک اسید غلیظ نیز به مخلوطی از دو ایزومر (ارتو- و پارا- متیل بنزن سولفونیک اسیدها) منجر می شود:

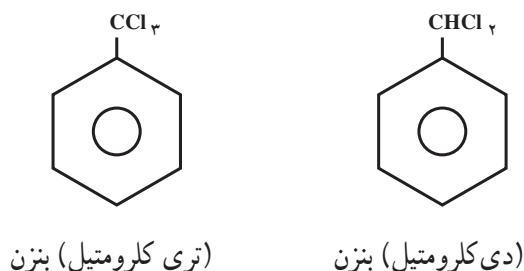


واکنش های شاخه‌ی متیل: گروه متیل در متیل بنزن، در بعضی از واکنش های اختصاصی آلکان ها، شرکت می کند. این گروه، هم چنین در واکنش هایی شرکت می کند که با آلکان ها مشاهده نمی کنیم. ما در این جا، از هر نوع واکنش یک نمونه را مورد بررسی قرار می دهیم.

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



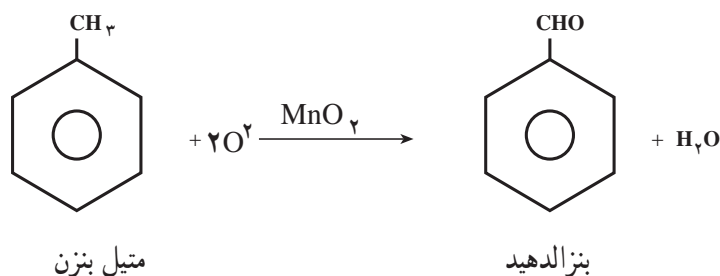
همان‌طور که می‌بینید، در این شرایط، گاز کلر روی حلقه اثر ندارد. واکنش آن با گروه متیل، مانند واکنش کلر با متان، یعنی از نوع جانشینی رادیکالی است. با ادامه‌ی واکنش هالوژن‌دار کردن، ترکیب‌های زیر نیز تشکیل می‌شوند:



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

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

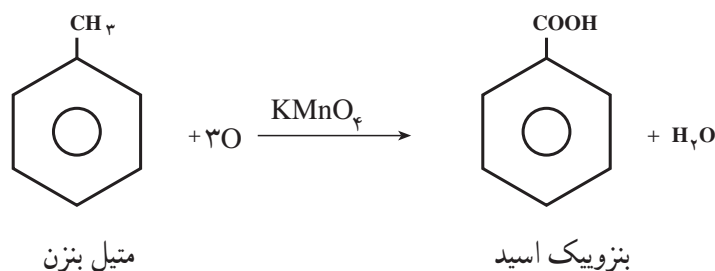
پیش از این دیدید که آلکان‌ها در برابر عوامل اکسید کننده، حتی اکسید کننده‌های قوی مانند پتاسیم پرمنگنات، مقاومت می‌کنند. اما، شاخه‌ی متیل در متیل بنزن، حتی در برابر عوامل اکسید کننده نسبتاً ملایم، مانند منگنز دی‌اکسید ( $MnO_2$ ) اکسید می‌شود.



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

۱- گروه  $-CH_2-$  را گروه بنزیل می‌نامند.

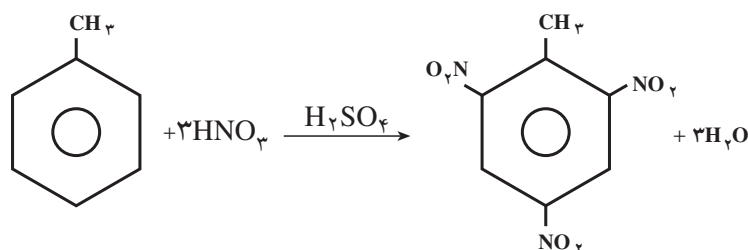
۲- علامت O نشانه اتم اکسیژنی است که به وسیله محلول  $MnO_2$  (اکسید کننده) در اختیار متیل بنزن (اکسیدشونده) قرار می‌گیرد.



## ۱۶-۶- جهت گیری بر روی حلقه بنزن

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

برای مثال، گروه متیل، در نیترودار کردن متیل بنزن، گروه الکترون دوست تازه وارد ( $-\text{NO}_2$ ) را به مواضع ۲-، ۴- و هم چنین ۶- هدایت می کند. (توجه داشته باشید که مواضع ۶- نیز یک موضع ارتو به شمار می آید.)



(TNT) ۶،۴،۲-تری نیتروتولون

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

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

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

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

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

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

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

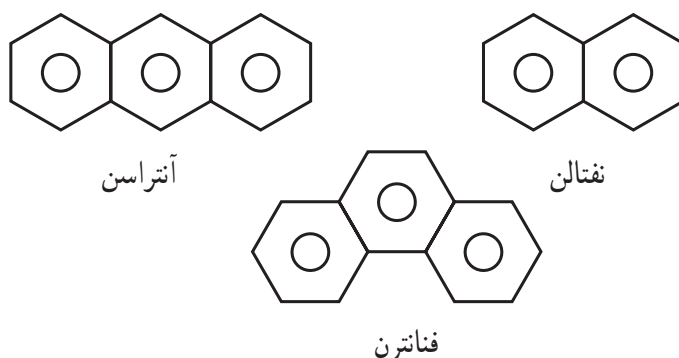
**تمرین ۱۳-۶:** به نظر شما، برای تهیه متا- برمونیتروبنزن، کدام یک از دو واکنش زیر مناسب‌تر است؟ چرا؟

۱- نیترودار کردن برموبنزن در مجاورت سولفوریک اسید غلیظ؟

۲- برم‌دار کردن نیتروبنزن در مجاورت براده آهن؟

## ۱۷-۶- هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه

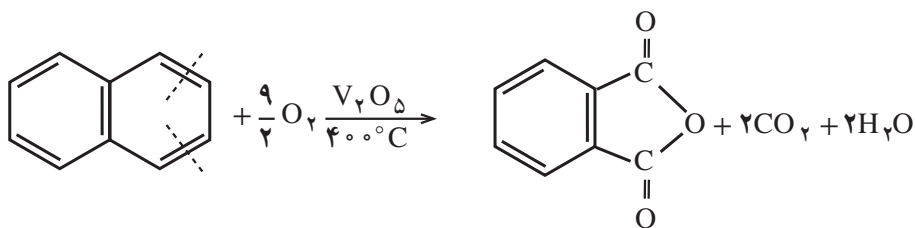
در بسیاری از هیدروکربن‌های آروماتیک، دو یا چند حلقه بنزنی به یکدیگر جوش خورده‌اند. به عبارت دیگر، بین دو حلقه، دو اتم کربن مشترک وجود دارد. در زیر چند نمونه از ساده‌ترین و مهم‌ترین هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه را نام می‌بریم.



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

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

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



نفتالن

فتالیک انیدرید

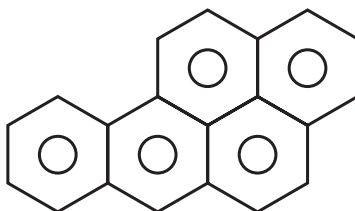
همان‌طور که نشان داده شده است، محصول این واکنش ترکیبی موسوم به فتالیک انیدرید است که در صنایع پلیمر به‌ویژه در تهیه پلی‌استرها، کاربرد دارد.

## ۱۸-۶- هیدروکربن‌های سرطان‌زا

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

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

می‌بریم.



بنزوپیرن

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

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

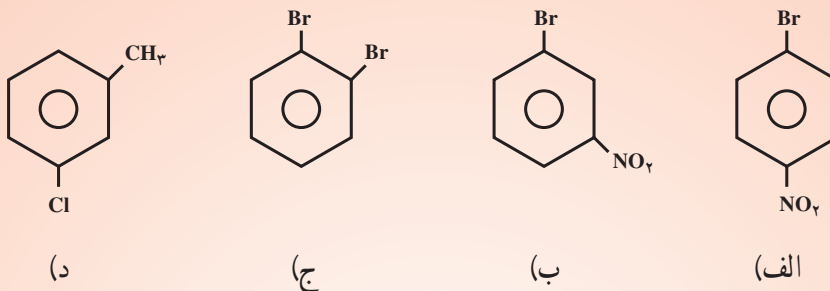
است.

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

پرسش و تمرین



۱- نام ترکیب‌های زیر را بنویسید :

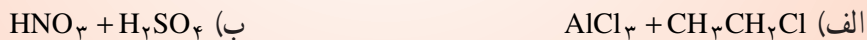


۲- فرمول‌های ساختاری ترکیب‌های زیر را رسم کنید :

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

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

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



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

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

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

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

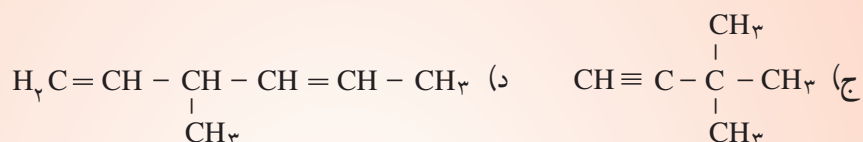
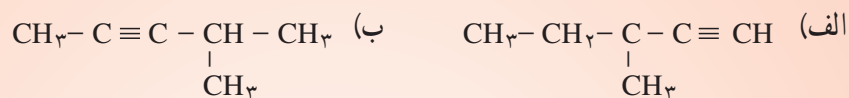
(الف) اتیل بنزن                      (ب) متا - دی‌نیتروبنزن

## تمرین‌های عمومی

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

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

۳- نام هیدروکربن‌های زیر را به روش آیوپاک بنویسید:



۴- آیا هیدروکربن‌های استیلنی می‌توانند ایزومری سیس و ترانس داشته باشند؟

۵- معادله‌ی شیمیایی واکنش افزایشی هیدروژن برمید را به پروپین بنویسید. از قاعده‌ی مارکونیکف استفاده کنید. در مورد پاسخ خود توضیح دهید. نام فرآورده واکنش را بنویسید.

۶- معادله‌ی شیمیایی سوختن کامل استیلن را بنویسید و حجم اکسیژن لازم برای سوزاندن ۱۳ گرم استیلن را در شرایط استاندارد حساب کنید.

۷- حداکثر چند گرم برم می‌تواند با ۱۱/۲ گرم استیلن واکنش دهد؟

۸- چگونه می‌توان ۱، ۲- دی‌کلرواتان را از استیلن به‌دست آورد؟ واکنش‌های لازم را بنویسید.

۹- از یک کیلوگرم کلسیم کربید تجارتي (که دارای ۳۰ درصد ناخالصی است) چه حجمی از استیلن در شرایط استاندارد به‌دست می‌آید؟

۱۰- بین فرمول ککوله و خواص بنزن چه تضادهایی وجود دارد؟

۱۱- گاهی فرمول ساختاری بنزن را با یک شش ضلعی منتظم که دایره‌ای در داخل آن رسم شده است، نشان می‌دهند. به‌نظر شما، این دایره گویای چه مطلبی است؟

۱۲- چگونه می‌توان بنزن،  $\text{C}_6\text{H}_6$ ؛ هگزان،  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  و هگزن،  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ، را از روی خواص شیمیایی آن‌ها تشخیص داد؟

۱۳- مثال‌هایی بیاورید که تشابه بنزن را با هیدروکربن‌های سیرشده و سیرنشده نشان دهند. تفاوت خواص آن‌ها در چیست؟

۱۴- فرمول عمومی هومولوگ‌های بنزن را بنویسید.

۱۵- هیدروکربنی دارای فرمول  $\text{C}_7\text{H}_8$  است. آب برم را بی‌رنگ نمی‌کند. ولی بر اثر هیدروژن‌دار شدن، به متیل سیکلوهگزان تبدیل می‌شود. فرمول ساختاری این هیدروکربن را بنویسید.



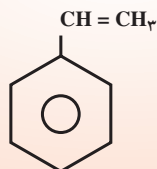
۱۶- فرمول‌های ساختاری هیدروکربن‌های آروماتیک مشتق شده از بنزن را که با پروپیل بنزن ایزومر باشند، رسم کنید و نام هریک را بنویسید.

۱۷- بسته به شرایط، تولوئن با برم بر روی حلقه یا بر روی گروه متیل واکنش می‌دهد. جهت‌گیری واکنش را الف) در مجاورت کاتالیزگر ب) در برابر نور بنویسید. در مورد پاسخ خود توضیح دهید.

۱۸- در تبدیل  $300^\circ\text{C}$  گرم هپتان به تولوئن، چند حجم هیدروژن در شرایط استاندارد تولید می‌شود؟

۱۹- استایرن را می‌توان، مانند اتیلن، به پلیمر تبدیل کرد. معادله‌ی شیمیایی واکنش پلیمر شدن استایرن را

بنویسید.



استایرن