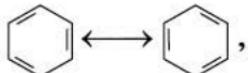


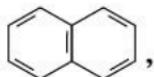
Американский учёный Л. Полинг предложил представлять бензол в виде двух граничных структур, отличающихся распределением электронной плотности и постоянно переходящих друг в друга:



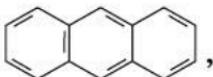
т. е. считать его промежуточным соединением, «усреднением» двух структур.

Данные измерения длин связей подтверждают эти предположения. Выяснено, что все C—C-связи в бензole имеют одинаковую длину (0,139 нм). Они несколько короче одинарных C—C-связей (0,154 нм) и длиннее двойных (0,132 нм).

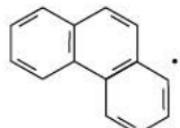
Существуют также ароматические соединения, молекулы которых содержат несколько циклических структур, например:



нафталин



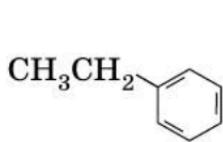
антрацен



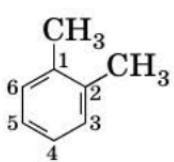
фенантрен

Изомерия и номенклатура

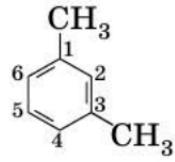
Для гомологов бензола характерна *изомерия положения нескольких заместителей*. Простейший гомолог бензола — толуол (метилбензол) не имеет таких изомеров, уже следующий гомолог представлен в виде четырёх изомеров.



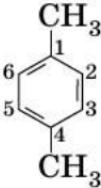
этилбензол



1,2-диметил-
бензол
(*ортого*-ксилол)



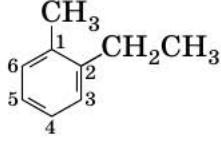
1,3-диметил-
бензол
(*мета*-ксилол)



1,4-диметил-
бензол
(*пара*-ксилол)

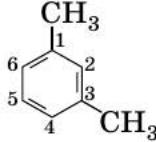
Основой названия ароматического углеводорода с небольшими заместителями является слово «бензол».

Атомы в ароматическом кольце нумеруют, начиная от старшего заместителя к младшему.



1-метил-2-этилбензол

Нумерацию проводят по самому короткому пути: например, вещество



называется 1,3-диметилбензол, а не 1,5-диметилбензол.

Для дизамещённых производных бензола изомеры различаются взаимным положением заместителей в бензольном кольце. В названии изомера с расположением заместителей у соседних атомов углерода используют приставку *ортос*- (от греч. *orthos* — прямой), через один атом углерода — *мета*- (от греч. *meta* — после), для находящихся напротив друг друга — *пара*- (от греч. *para* — против). Таким образом, тривиальные названия приведённых выше диметилбензолов *ортос*-ксилол, *мета*-ксилол и *пара*-ксилол.



Физические свойства

Бензол и его простейшие гомологи в обычных условиях весьма токсичные жидкости с характерным запахом. Они плохо растворяются в воде, но хорошо — в органических растворителях, и при этом сами являются прекрасными растворителями органических веществ.

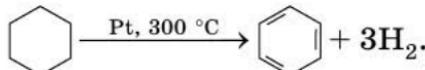
Способы получения

Основным источником промышленного получения бензола и его гомологов является нефть и каменноугольная смола — один из продуктов сухой перегонки (коксования) каменного угля.

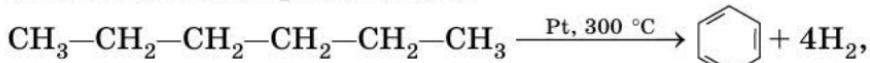
Среди синтетических способов получения аренов можно выделить две группы: получение собственно ароматического кольца и введение в кольцо углеводородного заместителя.

Для получения бензола и его гомологов можно использовать несколько реакций.

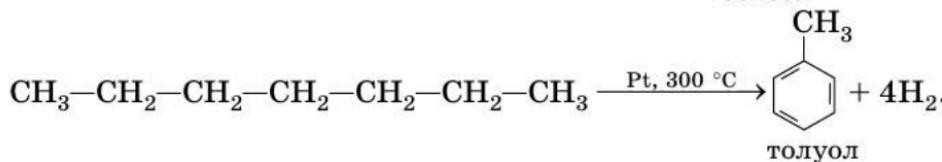
Дегидрирование циклогексана:



Ароматизация (дегидроциклизация) алканов. Алканы с шестью или более углеродными атомами в цепи в присутствии катализатора циклизуются с образованием бензола и его производных:

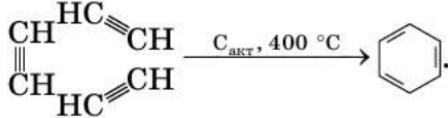


бензол



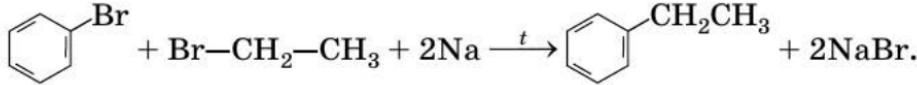
толуол

Тримеризация ацетилена:

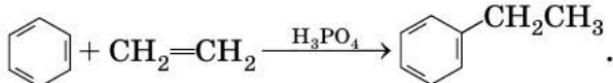


Ввести углеводородный заместитель в ароматическое кольцо (проводи алкилирование) можно также несколькими способами.

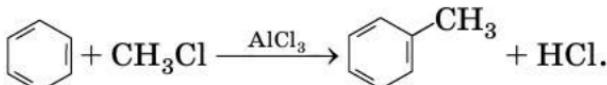
Синтез Вюрца—Фиттига. Это модификация уже известного нам способа получения алканов:



Алкилирование. Взаимодействие бензола и алкена в присутствии кислоты приведёт к образованию ароматического углеводорода:



Другой способ — реакция бензола с галогенприводным в присутствии хлорида алюминия:

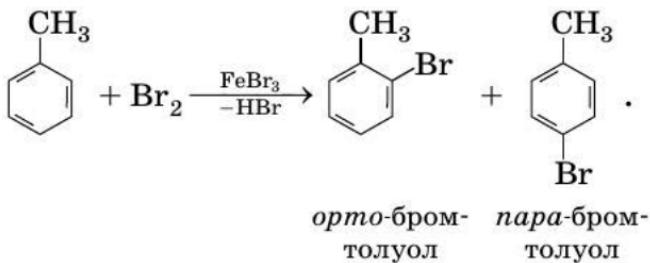


Химические свойства

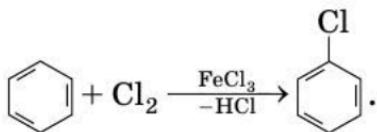
Реакции замещения

Ароматические углеводороды вступают в реакции замещения.

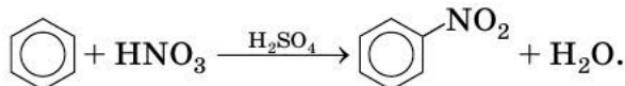
Галогенирование (бромирование и хлорирование). При реакции с бромом в присутствии катализатора (бромида железа (III)), один из атомов водорода в бензольном кольце может замещаться на атом брома:



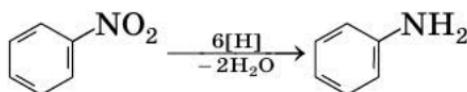
Аналогично протекает хлорирование бензола:



Нитрование. Большое промышленное значение имеет реакция нитрования бензола и его гомологов. При взаимодействии ароматического углеводорода с азотной кислотой в присутствии серной (нитрующая смесь) происходит замещение атома водорода на нитрогруппу $-\text{NO}_2$:



Восстановлением образовавшегося в этой реакции нитробензола получают анилин — вещество, которое применяется для получения анилиновых красителей.



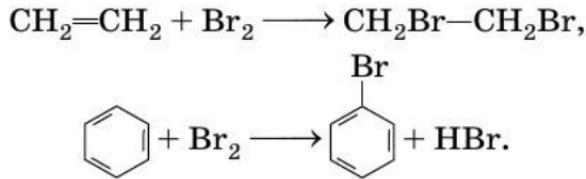
Механизм реакций электрофильного замещения

Реакции замещения (бромирование, хлорирование и нитрование) протекают под воздействием электрофильных частиц, т. е. являются реакциями электрофильтного замещения.

Ароматическая структура бензола и подобных ему соединений обладает повышенной устойчивостью, и нарушение её энергетически невыгодно. Это оказывает влияние на химические свойства ароматических соединений.

Наличие π -системы, области повышенной электронной плотности, делает структуру бензола выгодной для воздействия электрофилов, но, в отличие от непредельных соединений, эти реакции протекают не как присоединение, а как замещение.

Галогенирование. Сравним механизмы реакций бромирования этена и бензола:



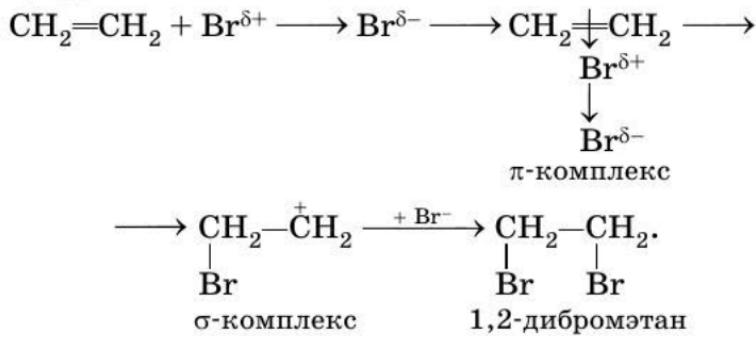
Присоединение брома к этену начинается с электрофильной атаки, которую можно представить как взаимодействие электронов π -связи с поляризованной молекулой Br_2 .

Электрофильная частица образуется при поляризации связи $\text{Br}-\text{Br}$ при приближении молекулы брома к π -связи алкена:



Поляризованная молекула брома взаимодействует с молекулой этена и образует π -комплекс. На следующей стадии получается σ -комплекс (карбокатион, в котором

образовалась σ -связь между атомами брома и углерода), стабилизирующийся за счёт присоединения брома и аниона:



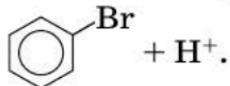
При взаимодействии брома с π -системой ароматического кольца также образуется π -комплекс:



Следующей переходной частицей после π -комплекса также является σ -комплекс:



Обратите внимание, что образование этого комплекса приводит к переходу атомных орбиталей одного из атомов углерода в состояние sp^3 -гибридизации, нарушению ароматической π -системы (ароматичности) и снижению устойчивости соединения. По этой причине, в отличие от реакции бромирования алкена, которая заканчивается присоединением бромид-аниона к карбокатиону и образованием 1,2-дибромэтана, σ -комплекс стабилизируется в результате отщепления протона и происходит восстановление ароматичности:



Таким образом, мы показали, что нарушение ароматичности, которое происходит при разрушении циклической π -системы, энергетически невыгодно. Следовательно, реакции присоединения к аренам менее характерны.

- 7** Какой объём водорода (н. у.) выделится при катализитическом дегидрировании 24,5 г метилциклогексана до соответствующего ароматического углеводорода, если реакция протекает с выходом 75%?
- 8** Какая масса бромной воды с массовой долей Br_2 1,6% потребуется для взаимодействия со смесью 5,6 л этена и 1,12 л циклопропана (н. у.)?

§ 15 Ароматические углеводороды

Строение

Важнейший ароматический углеводород — бензол C_6H_6 .

Предметом нашего рассмотрения будут бензол и его гомологи — продукты замещения одного или более атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные остатки.

Бензол — первое ароматическое соединение — открыто в 1825 г. М. Фарадеем. Молекулярная формула бензола — C_6H_6 (рис. 30). Если сравнить его состав с составом предельного углеводорода, содержащего такое же количество атомов углерода, гексаном (C_6H_{14}), то можно заметить, что бензол содержит на восемь атомов водорода меньше. Как известно, к уменьшению количества атомов водорода в молекуле углеводорода приводит появление кратных связей и циклов. В 1865 г. Кекуле предложил его структурную формулу как циклогексатриена-1,3,5.

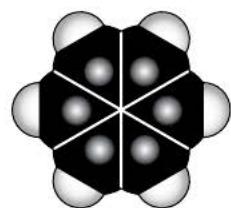


Рис. 30. Модель молекулы бензола



бензол
(циклогексатриен-1,3,5)

Как вы видите, молекула, соответствующая формуле Кекуле, содержит двойные связи, следовательно, бензол должен иметь ненасыщенный характер, т. е. легко вступать в реакции присоединения: гидрирования, бромирования, гидратации и т. д.

Однако данные многочисленных экспериментов показали, что бензол вступает в реакции присоединения только в жёстких условиях (при высоких температурах и освещении), устойчив к окислению. Наиболее характерными для него являются реакции замещения, следовательно, бензол по характеру ближе к предельным углеводородам.

Бензол обозначают или формулой Кекуле, или шестиугольником с окружностью внутри:



Так в чём же состоит особенность структуры бензола?

На основании данных исследований и расчётов сделан вывод о том, что атомные орбитали шести атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и лежат в одной плоскости. Негибридизованные p -орбитали атомов углерода, составляющие двойные связи (формула Кекуле), ориентированы перпендикулярно плоскости кольца и параллельны друг другу (рис. 31). Они перекрываются между собой, образуя единую π -систему. Таким образом, система чередующихся двойных связей, изображённых в формуле Кекуле, является циклической системой сопряжённых, перекрывающихся между собой π -связей. Эта система представляет собой две тороидальные (похожие на бублик) области электронной плотности, лежащие по обе стороны бензольного кольца. Из всего изложенного можно сделать вывод, что изображать бензол в виде правильного шестиугольника с окружностью в центре (π -система) более логично, чем в виде циклогексатриена-1,3,5.

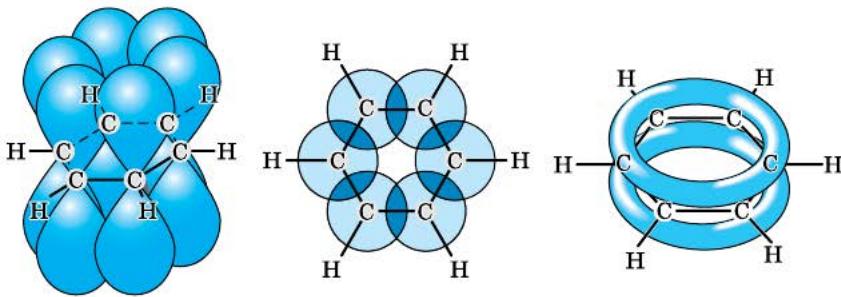


Рис. 31. Взаимоперекрывание p -орбиталей в молекуле бензола

терны, чем реакции замещения, при которых ароматическое сопряжение сохраняется.

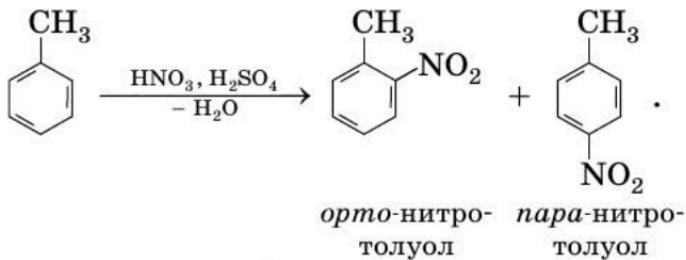
π-Система бензольного кольца является менее реакционноспособной структурой, чем π-связь в алкенах, поэтому для успешного протекания реакций необходимо применение катализаторов.

Катализатором описанной выше реакции является бромид железа (III), который, образуя комплексное соединение, сильно поляризует связь Br—Br, увеличивая частичный положительный заряд на одном из атомов брома:

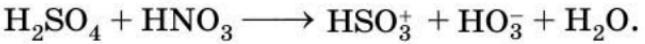


По электрофильному механизму идут многие реакции, в которых принимает участие бензол и другие ароматические соединения.

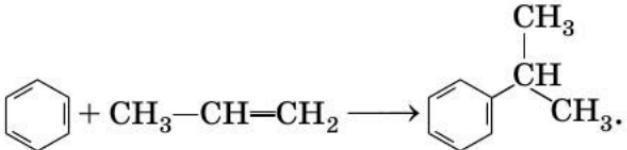
Нитрование. Реакция толуола с нитрующей смесью приводит к образованию двух изомеров нитротолуола:



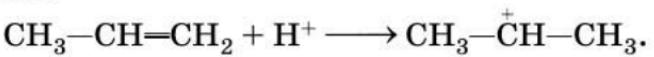
Образование электрофила протекает при взаимодействии азотной и серной кислот:



Алкилирование. Введение алкильного заместителя происходит с участием алкена:



Реакция протекает при наличии электрофила — карбокатиона:

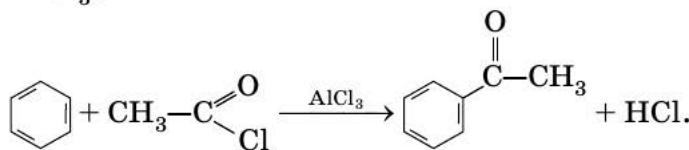


Карбокатион может быть получен и другим способом:



В данном случае карбокатион образуется при отщеплении хлора от хлорэтана под воздействием катализатора — AlCl_3 .

Ацилирование. Введение ацильной группы в молекулу бензола происходит в присутствии катализатора — AlCl_3 :



Ориентирующее действие заместителей

В молекуле бензола все атомы углерода эквивалентны. Электрофил может с равной вероятностью заместить катион водорода при любом из них. Но в случае наличия в цикле хотя бы одного заместителя реакция становится неоднозначной.

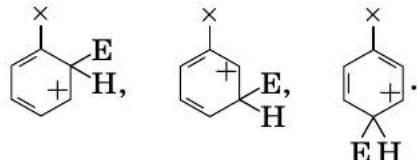
Влияние заместителей в бензольном кольце на направление реакции электрофильного замещения называют *ориентирующим действием заместителей*.

Можно сформулировать правило:

- донорные, подающие электронную плотность заместители направляют реакции электрофильного замещения в 2-, 4-, 6- (*ортото*-, *пара*-) положения, как правило, повышают скорость реакции и называются заместителями (ориентантами) *первого (I) рода*;

- акцепторные, принимающие электронную плотность заместители направляют реакции электрофильного замещения в 3-, 5- (*мета*-) положения, снижают скорость реакции и называются заместителями *второго (II) рода*.

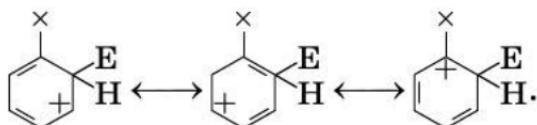
Чтобы объяснить это, рассмотрим устойчивость промежуточной частицы — σ -комплекса, который образуется на одной из стадий реакции. Электрофил может присоединиться к разным атомам углерода. При этом образуются три различные частицы:



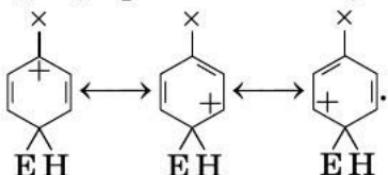
Наиболее устойчивый из образовавшихся σ -комплексов определит направление реакции.

Для оценки устойчивости переходного состояния воспользуемся теорией резонанса. По этой теории каждая переходная частица будет описываться набором граничных (канонических) структур, образующихся при «перетекании» электронной плотности по системе сопряжённых кратных связей.

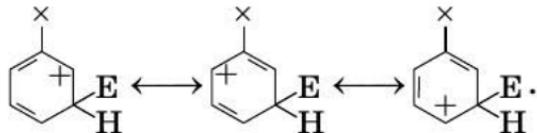
Атака по атомам 2 и 6 (*ортоположения*):



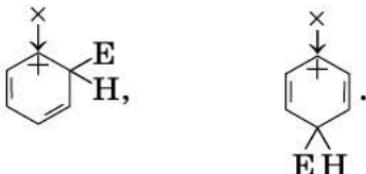
Атака по атому 4 (*пара-положение*):



Атака по атомам 3 и 5 (*метаположения*):

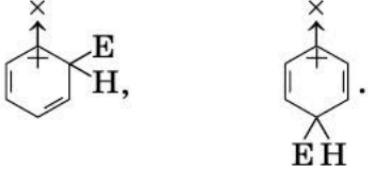


Видно, что при направлении атаки электрофила в положения 2, 4 и 6 образуется σ -комплекс, причём одна из граничных структур содержит положительный заряд на атоме углерода, при котором находится заместитель. Если заместитель донорный (обладает положительным индуктивным или мезомерным эффектом), то эти структуры будут стабилизированы за счёт частичной скомпенсированности положительного заряда.



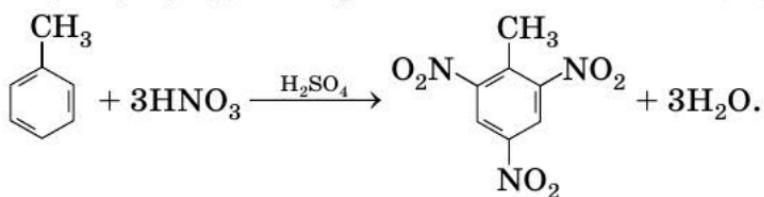
Наличие акцепторного, обладающего отрицательным индуктивным или мезомерным эффектом замести-

теля приведёт к уменьшению стабильности таких гравитационных структур и σ-комплекса в целом.



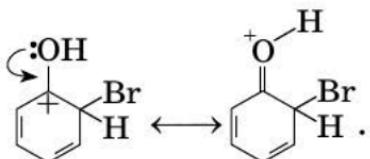
В случае атаки по направлению атомов 3 и 5 не образуется ни одной структуры с положительным зарядом на атоме углерода при заместителе. В связи с этим наличие акцепторного заместителя не приведёт к снижению устойчивости переходного состояния именно в этом случае.

Характер электронных эффектов групп атомов мы обсуждали в § 9. Одним из заместителей с положительным индуктивным эффектом мы назвали метильную группу $-\text{CH}_3$ — ориентант первого рода. Поэтому метилбензол (толуол) будет нитроваться в положения 2, 4, 6:



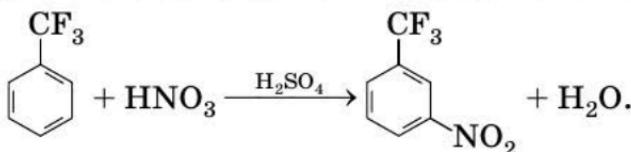
Образовавшееся соединение 2,4,6-тринитротолуол (тол, тротил) применяется как взрывчатое вещество.

В те же положения проходит бромирование гидроксибензола (фенола). Гидроксильная группа — ориентант первого рода, так как обладает неподелённой парой электронов и проявляет $+M$ -эффект. Стабилизация промежуточной частицы, σ -комплекса, происходит за счёт перекрывания орбитали кислорода с неподелённой парой электронов и незаполненной орбитали углерода. При этом происходит образование дополнительной связи по донорно-акцепторному механизму:



Таким образом, неподелённая электронная пара кислорода гидроксильной группы сопрягается с π -системой бензольного кольца (*p, \pi*-сопряжение).

Акцепторная, обладающая *-I*-эффектом группа $-\text{CF}_3$ в молекуле трифторметилбензола направляет реакции электрофильного замещения в положения 3 и 5:



Заместители, обладающие различными ориентирующими свойствами, представлены в таблице 5.

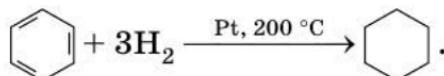
ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ
НА АРОМАТИЧЕСКОЕ КОЛЬЦО

Таблица 5

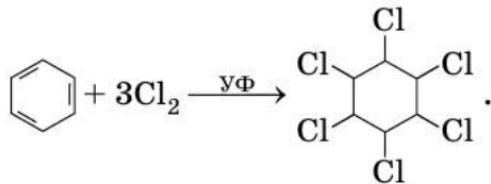
Соединение	Заместитель	Электронный эффект	Род заместителя	Направление реакции замещения
Толуол	$-\text{CH}_3$, метил	$+I$	I	2-, 4-, 6-
Фенол	$-\text{OH}$, гидроксил	$-I, +M$	I	2-, 4-, 6-
Анилин	$-\text{NH}_2$, аминогруппа	$-I, +M$	I	2-, 4-, 6-
Хлорбензол	$-\text{Cl}$, хлор	$-I, +M$	I	2-, 4-, 6-
Трифторметилбензол	$-\text{CF}_3$, трифторметил	$-I$	II	3-, 5-
Бензойная кислота	$-\text{COOH}$, карбоксил	$-I, -M$	II	3-, 5-
Нитробензол	$-\text{NO}_2$, нитрогруппа	$-I, -M$	II	3-, 5-
Бензальдегид	$-\text{C}(=\text{O})\text{H}$, карбонильная группа	$-I, -M$	II	3-, 5-

Ароматические соединения могут вступать и в реакции присоединения к бензольному кольцу. При этом образуются циклогексан или его производные.

Гидрирование. Катализитическое гидрирование бензола протекает при более высокой температуре, чем гидрирование алканов:



Хлорирование. Реакция идёт при ультрафиолетовом облучении и является свободнорадикальной:

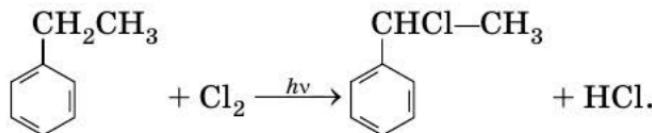


Реакции по алкильному заместителю

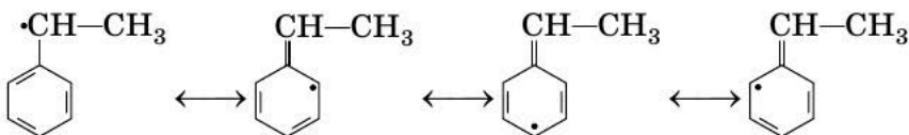
Рассмотрим эти реакции на примере гомологов бензола.

Метильная группа в толуоле проявляет положительный индуктивный эффект по отношению к бензольному кольцу. Бензольное кольцо обладает отрицательным индуктивным эффектом по отношению к метильной группе. В результате этого она становится значительно более активной по сравнению с метильной группой в алифатических соединениях.

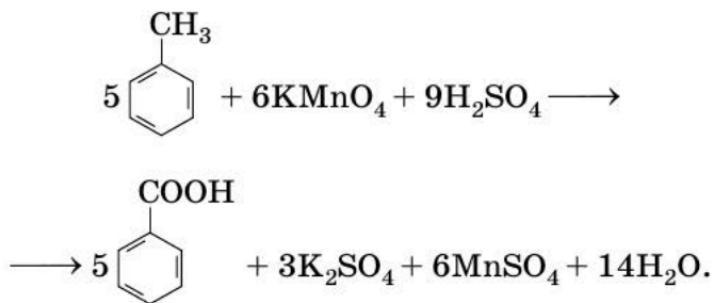
Алкильные производные бензола гораздо охотнее и при более мягких условиях вступают в реакции свободнорадикального замещения (например, хлорирования) на свету, причём замещается водород в основном при атоме, который непосредственно присоединён к бензольному кольцу:



Дело в том, что свободный радикал с неспаренным электроном у этого атома стабилизируется за счёт распределения электрона по атомам ароматической системы (делокализации).



Кроме того, толуол можно окислить водным раствором перманганата калия, подкисленного серной кислотой, с образованием бензойной кислоты. Подобная реакция совершенно нехарактерна для алканов:



Применение бензола и его гомологов

Бензол применяется как растворитель и сырьё для получения многочисленных и очень важных ароматических соединений, которые используются для производства красителей (анилин), полимеров (стирол, фенол, анилин), лекарственных препаратов (рис. 32). Нитрованием толуола получают 2,4,6-тринитротолуол (тол, тротил) — мощное взрывчатое вещество.

При окислении толуола, как уже было показано выше, образуется бензойная кислота, которая также является полупродуктом для получения многих органических соединений, применяется как консервант (благодаря наличию большого количества бензойной кислоты долго не портятся некоторые ягоды — брусника, клюква).

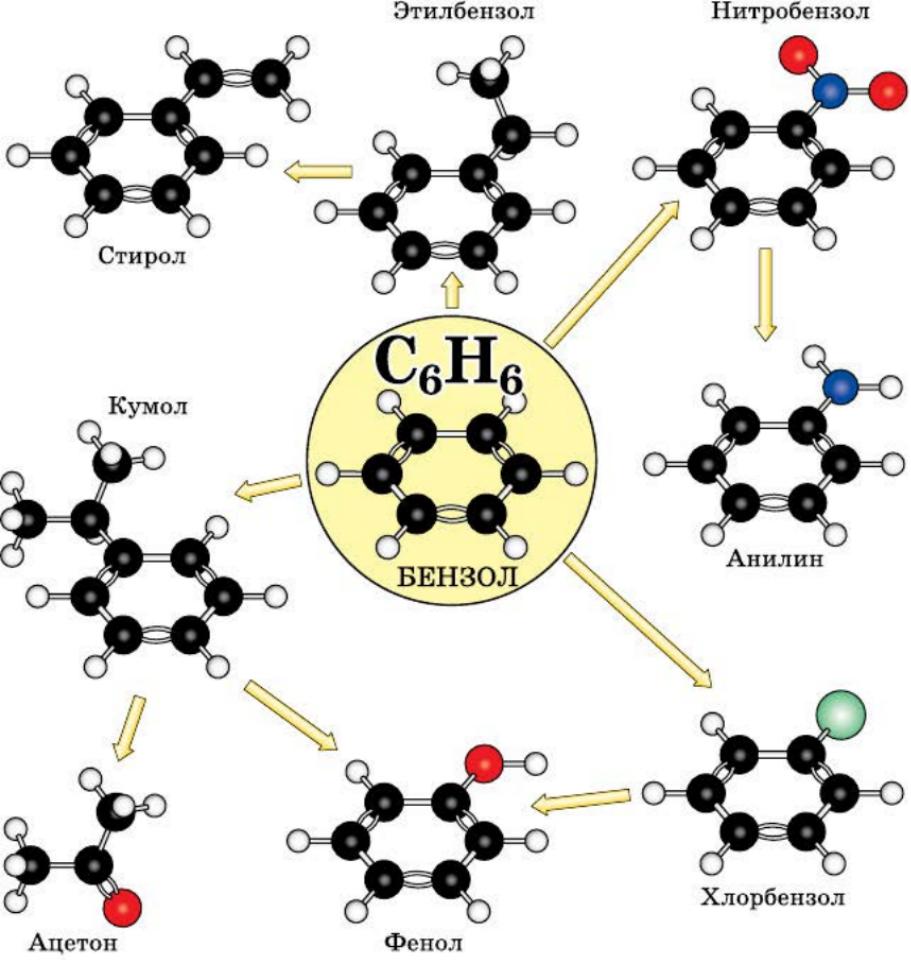
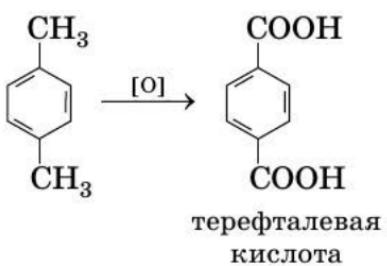
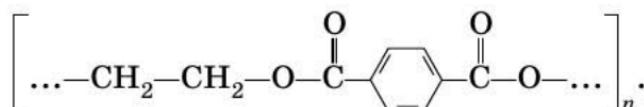


Рис. 32. Применение бензола

Продукт окисления 1,4-диметилбензола (*пара*-ксиола) — терефталевая кислота



применяется для получения полимерного материала — полиэфирного волокна лавсана:



?

- 1 Напишите формулы возможных изомеров углеводорода состава C_9H_{12} , относящихся к ароматическому ряду.
- 2 Какие ароматические углеводороды могут образоваться при дегидроциклизации *n*-октана?
- 3 При хлорировании толуола в присутствии хлорида железа (III) получено два соединения с молекулярной формулой $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$. Хлорирование толуола на свету приводит также к соединению с молекулярной формулой $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$. Что это за соединения? Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 4 Соединение А состава C_7H_8 нитруется азотной кислотой в присутствии серной кислоты с образованием смеси соединений Б и В, имеющих общую формулу $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$. Окисление соединения А перманганатом калия в кислой среде приводит к соединению Г формулы $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Назовите соединения А, Б, В и Г, напишите уравнения соответствующих реакций.
- 5 Сколько граммов бензола прореагировало с бромом в присутствии бромида железа (III), если выделилось 224 мл бромоводорода (н. у.)?
Ответ: 0,78 г C_6H_6 .
- 6 Сколько литров водорода (н. у.) могут присоединить в присутствии катализатора 100 г смеси, состоящей из 25% бензола, 15% толуола, 25% гексена и 35% гексана?
Ответ: 61,2 л H_2 .
- 7 При нитровании 15,6 г бензола смесью концентрированных азотной и серной кислот выход мононитропроизводного составил 70%. Сколько граммов продукта получено?
Ответ: 17,22 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.
- 8 Углеводород состава C_9H_8 обесцвечивает бромную воду, при окислении образует бензойную кислоту, с аммиачным раствором оксида серебра даёт осадок. Установите строение углеводорода, приведите уравнения соответствующих реакций.

9

Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить стирол, используя только неорганические соединения.

10

Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить указанные превращения. Укажите вещества X и Y и условия проведения синтезов:

- $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{X} \longrightarrow \text{Y} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$;
- $\text{X} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{Y} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$;
- $\text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{X} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{Y}$.

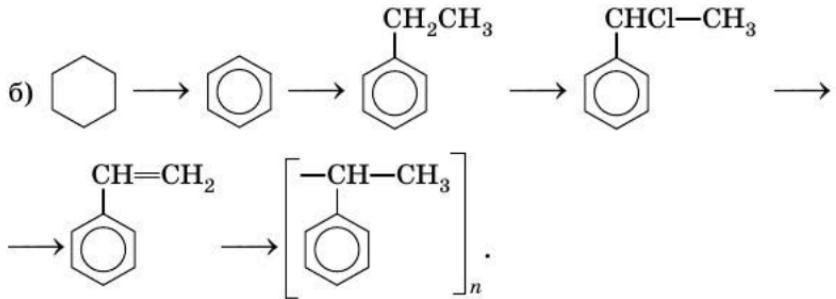
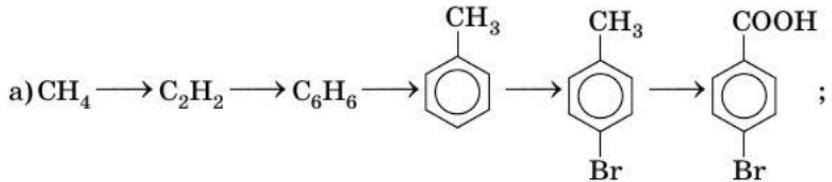
11

Какие два вещества вступили в реакцию и в каких условиях, если в результате образовались следующие продукты:

- $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ и HBr ;
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ и H_2O ;
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ и H_2O ;
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ и HCl ?

12

Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



При необходимости укажите условия проведения реакций.

13

Найдите в сети Интернет видеозапись реакции горения бензола, обратите внимание на характер горения вещества. На горение какого из веществ — метана, этилена или ацетилена — наиболее похоже пламя бензола? Почему? Выдвиньте гипотезу и попытайтесь её обосновать.