

## Строение и получение ароматических углеводородов (аренов)

Углеводороды класса аренов неопредельны – их общая формула  $C_nH_{2n-6}$ , однако по своим свойствам эти вещества очень непохожи на соединения с двойными и тройными связями.

Некоторые арены приятно пахнут. И первыми известными аренами были именно такие углеводороды с хорошим запахом. Поэтому весь класс назвали ароматическими углеводородами, хотя большинство его представителей пахнет достаточно неприятно. Класс аренов и сейчас часто называют ароматическими углеводородами. Ароматическими называют и некоторые другие органические соединения, по определенным свойствам (но не по запаху!) похожие на арены.

Как вы знаете, первый член ряда алканов – метан  $CH_4$  – содержит один атом углерода в молекуле, простейшие представители алкенов – этилен  $C_2H_4$  и ацетилен  $C_2H_2$  – по два атома углерода. А молекула самого легкого арена – бензола – включает в себя целых шесть атомов углерода. Состав бензола отражает формула  $C_6H_6$ .

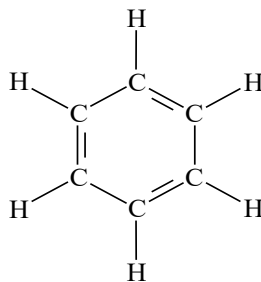
По своим физическим свойствам бензол похож на остальные углеводороды – он нерастворим в воде и легче ее. При комнатной температуре бензол – бесцветная прозрачная жидкость со своеобразным запахом. Легко можно получить кристаллический бензол. Для этого достаточно в прохладную погоду вынести склянку с бензолом на улицу – его температура плавления  $+5,5^\circ C$ . При этом можно не бояться, что склянка, в которой замерзает бензол, лопнет, как случилось бы с водой. Плотность кристаллического бензола больше плотности жидкого, объем твердого бензола будет меньше объема жидкого. Закипает бензол при  $+80^\circ C$ .

Бензол и многие другие арены токсичны, а некоторые представители этого класса – канцерогенны, то есть могут спровоцировать развитие раковой опухоли у человека. *Работать со всеми аренами нужно только на открытом воздухе, в вытяжном шкафу, или, в крайнем случае, в хорошо проветриваемом помещении.*

Как и все другие жидкие углеводороды, бензол – легковоспламеняющаяся жидкость. Пары бензола образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому при работе с бензолом и другими жидкими углеводородами необходимо соблюдать правила противопожарной безопасности – ни в коем случае не допускать, чтобы рядом горел открытый огонь.

**Внимание:** легковоспламеняющиеся и токсичные жидкости могут входить в состав различных красок, лаков, клеев, использоваться как растворители, поэтому обязательно перед началом работы необходимо ознакомиться с составом данного препарата и с мерами предосторожности при работе с ним.

Как построена молекула бензола? Первым для бензола предложил структурную формулу в 1865 г. Август Кекуле. Он предположил, что атомы углерода могут замыкаться в цикл. По словам ученого, открытие это он сделал, задремав у камина. Во сне Кекуле видел танцующие атомы. “Длинные цепи очень часто сближались, все они изгибались и поворачивались, подобно змеям. Одна из змей вцепилась в свой собственный хвост и насмешливо закружилась у меня перед глазами”, – так описывал ученый свой сон. Этот образ помог Кекуле представить строение бензола. Молекула бензола, по его мнению, представляет собой циклическую молекулу с чередующимися двойными и простыми связями:



Кекуле предложил одну из возможных структурных формул, отвечающих составу  $C_6H_6$ . Но изомеров такого состава может быть очень много. Можно изобразить линейные молекулы с двойными и тройными связями, формулы с двумя циклами и даже правильную треугольную призму. Некоторые формулы изомеров бензола приведены на рис. 1. А сколько еще вы сможете написать структурных формул веществ состава  $C_6H_6$ ?

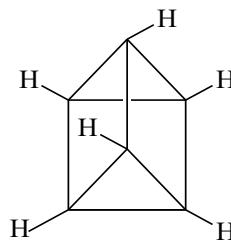
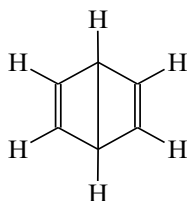
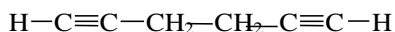


Рис. 1

Какая же из формул отвечает истинному строению бензола? Вопрос это очень непростой, и над ним ломали головы многие ученые. Дело в том, что все возможные структурные формулы включают в себя либо двойные и тройные связи, либо трехчленные циклы. А соединения с кратными связями и трехчленными циклами очень легко вступают в реакции присоединения и окисления. Следовательно, бензол тоже должен

был бы проявлять свойства, характерные для непредельных соединений, однако этого не происходит. Бензол не обесцвечивает бромную воду и не реагирует с раствором перманганата калия, т. е. не вступает в качественные реакции для веществ с кратными связями и малыми циклами.

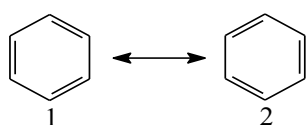


Рис. 2

Окончательно ответить на вопрос о строении бензола удалось лишь с появлением физических методов анализа веществ и квантовомеханических подходов к описанию молекул. Оказалось, что атомы углерода в молекуле бензола составляют плоский правильный шестиугольник. Связи между всеми атомами углерода имеют равную длину – 0,14 нм. Длина углерод-углеродной связи в бензоле больше, чем двойной (0,132 нм), но меньше, чем простой связи (0,154 нм). Значит, в молекуле бензола нет ни двойных, ни простых связей. Как же это представить в виде структурных формул? Для бензола можно изобразить две формулы Кекуле, в которых двойные связи будут соединять разные атомы углерода. Для наглядности представим, что в молекуле постоянно происходит разрыв и образование двойных связей – одна структура все время переходит в другую (рис. 2).

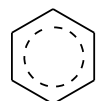


Рис. 3

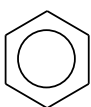


Рис. 4

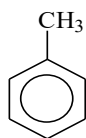
Строение молекулы отражает сочетание формул 1 и 2, она существует в промежуточном, среднем, состоянии. Шесть электронов образуют одно, общее электронное облако, которое принадлежит всем шести атомам углерода. Такое состояние изображают с помощью одной формулы с пунктирными линиями, обозначающими промежуточные “полуторные” связи (рис. 3).

У данной формулы есть один недостаток – ее неудобно и долго писать. Поэтому для обозначения бензола используют формулу Кекуле с чередующимися простыми и двойными связями, помня при этом, что все связи в молекуле одинаковы. Но удобнее всего применять символическое изображение – шестиугольник с кружком посередине: Для удобства символы атомов углерода в вершинах и соединенных с ними атомов водорода не пишут (см. рис. 4).

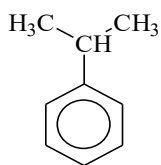
Шестиугольник правильный, чтобы подчеркнуть, что все связи равноценны, а кружок посередине символизирует единую шестиэлектронную систему молекулы бензола.

В строении бензольного цикла или, как его чаще называют, бензольного кольца есть еще особенности. Казалось бы, по прочности связь между атомами углерода в цикле тоже должна быть промежуточной между прочностью двойной и простой связи. Но, оказывается, эта связь значительно прочнее. Это связано с тем, что циклическая система, где все атомы связаны общим облаком из шести электронов, очень устойчива. Разрушать систему бензольного кольца энергетически невыгодно, поэтому бензол и не вступает во многие реакции, характерные для непредельных соединений. (Подробнее о строении бензола можно узнать из специализированных учебников по органической химии для высшей школы).

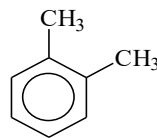
Если один или несколько атомов водорода в бензольном цикле заменить углеводородными группами, то получатся соединения ряда бензола – арены. Часто говорят, что арены – это углеводороды, которые содержат бензольное кольцо. Эти вещества обладают сходными с бензолом свойствами. Ниже приведены формулы некоторых представителей аренов.



метилбензол  
(толуол)



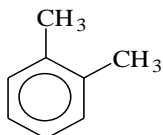
изопропилбензол  
(кумол)



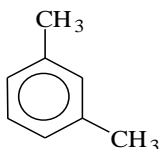
1,2-диметилбензол  
(орто-ксилол)

У очень многих представителей аренов есть свои исторические названия. Чтобы составить названия согласно номенклатуре, в качестве главной цепи выбирают бензольное кольцо. Нумерацию начинают с одного из заместителей так, чтобы сумма номеров заместителей была минимальна. Так, номенклатурное название вещества А – метилбензол, Б – изопропилбензол, а В – 1,2-диметилбензол.

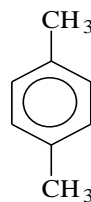
Если соединение содержит два заместителя у бензольного кольца, то располагаться они могут тремя разными способами друг относительно друга. Часто вместо нумерации для 1,2-дизамещенных бензолов используют обозначение *орто*-, для 1,3-замещенных – *мета*-, а для 1,4-замещенных – *пара*-.



1,2-диметилбензол  
*орто*-диметилбензол



1,3-диметилбензол  
*мета*-диметилбензол



1,4-диметилбензол  
*пара*-диметилбензол

Получение аренов исторически связано с промышленным процессом переработки каменного угля. Это горючее ископаемое содержит не только неорганические вещества, но и различные органические соединения. Каменный уголь нагревают без доступа воздуха до 1 000°C. При этом получают смесь летучих веществ и

твердый остаток – кокс. Кокс используют для производства чугуна и стали, получения ацетилена и для других целей. Часть летучих веществ при охлаждении конденсируется с образованием аммиачной воды и каменноугольной смолы – жидкой смеси органических веществ, из которой выделяют многие ценные соединения, в том числе и арены. Газообразный продукт называют коксовым газом. Он содержит метан, водород, оксиды углерода, аммиак и арены – бензол и толуол. В прошлом веке коксовый (светильный) газ применяли в газовых лампах для освещения улиц.

Промышленный метод получения аренов из продуктов сухой перегонки каменного угля – самый старый способ получения аренов – используют и до сих пор. Но потребность химической промышленности в аренах, прежде всего в бензоле и толуоле, так велика, что приходится использовать и другие источники этих соединений. В настоящее время большинство аренов (80 %) получают из нефти. Природное содержание аренов в нефти относительно невелико – 10 – 20 % , поэтому фракции нефтеперегонки подвергают каталитическому риформингу. Алканы при температуре 500°C и повышенном давлении в присутствии платинового катализатора образуют арены и водород.

Из полученных смесей выделяют бензол, толуол и другие ароматические углеводороды.

В природе арены есть не только в нефти и каменном угле. Они присутствуют во многих продуктах животного и растительного происхождения или образуются при их нагревании. Например, толуол был впервые выделен из сосновой смолы. А первым из аренов стал известен бензол – его открыл английский физик и химик М. Фарадей, когда исследовал продукты разложения китового жира.

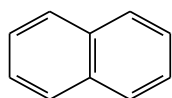


Рис. 5

Когда сжигают нефти, каменном угле и бензин, в атмосферу попадают не только оксиды углерода, вода и сажа, но и углеводороды, в том числе и ароматические. Они наиболее опасны для здоровья человека. В воздухе, загрязненном выхлопными газами, дымом тепловой электростанции или сигаретным дымом, содержатся очень канцерогенные (вызывающие рак) бензпирены.

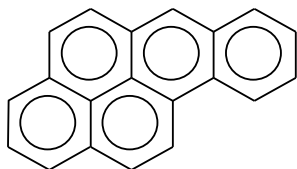


Рис. 6

Бензпирены – это “родственники” хорошо известного людям старшего поколения нафталина. Раньше его широко использовали, как средство против бельевой моли. Нафталин вреден для организма человека, поэтому сейчас его не рекомендуют применять в быту. Молекула нафталина построена из двух бензольных колец с одним общим ребром (рис. 5).

В молекуле бензпирена ребрами соединены пять бензольных колец. Циклы могут быть связаны друг с другом по-разному, поэтому возможны изомерные бензпирены. Структурная формула одного из наиболее канцерогенных бензпиренов приведена на рис. 6.