

Арени. Бензен, молекулярна, структурна формули, фізичні властивості

Бензен. Історія відкриття й дослідження цієї легендарної органічної речовини захоплива та повчальна. Передусім тому, що її вивчення дає змогу простежити за зміною хімічних поглядів, за появою нових і руйнуванням старих теорій і, найголовніше, укотре пересвідчитися, що успіхи сучасної хімії ґрунтуються на копіткій праці представників і представниць наукової спільноти минулого.

Бензенівмісні суміші вперше 1649 року перегонкою кам'яновугільної смоли добув і описав німецький алхімік, аптекар і лікар Йоганн Рудольф Глаубер. Проте ні назва, ні склад цієї сполуки відомі не були. Повторно бензен добув у 1825 році англійський природодослідник М. Фарадей (рис. 12.6). Він виявив, що невідома речовина, яку він виділив з конденсату світильного газу, містить лише два хімічні елементи: Карбон і Гідроген у масовому співвідношенні 10,75 : 1. На той час атомні маси низки хімічних елементів були визначені не досить точно, тому, виконавши розрахунки², науковець вивів найпростішу формулу досліджуваної речовини, у якій на два атоми Карбону припадав атом Гідрогену - C_2H . На підставі цього він назвав речовину гідроген дикарбідом - «bicarburet² of hydrogen».

Після того як шведський хімік Й. Я. Берцеліус оприлюднив уточнену таблицю відносних атомних мас, з'ясувалося, що найпростіша формула бензену інша. Яка саме? Виведіть її самотужки, розв'язавши задачі, наведені далі.

- 1. Масова частка Карбону в бензені становить 92,3 %. Виведіть найпростішу та молекулярну формули бензену, якщо відносна густина його пари за воднем - 39,2. 2. Унаслідок спалювання бензену утворилися карбон(IV) оксид масою 8,46 г і вода масою 1,73 г. Виведіть найпростішу та молекулярну формули бензену, якщо його молекулярна маса становить 78 г/моль. Перевірте правильність розв'язання задач, скориставшись схемою на рисунку 5.1. *3. Перевірте, використавши наведені у виносці³ дані, правильність розрахунків М. Фарадея з виведення найпростішої формули бензену.

Структурна формула бензену впродовж тривалого часу була предметом численних наукових дискусій і запеклих суперечок. Їхня причина полягала в тому, що пропонувані структурні формули не узгоджувалися з хімічними властивостями бензену. З огляду на молекулярну формулу C_6H_6 (порівняйте її з молекулярною формулою гексану) бензен уважали ненасиченою сполукою. Тобто в його молекулі мали б бути подвійні і/або потрійні зв'язки (рис. 12.1), а бензен мав би знебарвлювати бромну воду та водний розчин калій перманганату.

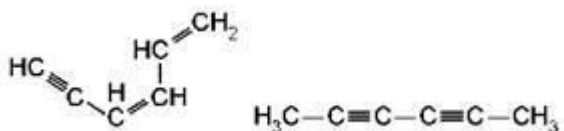


Рис. 12.1. Структурні формули деяких ненасичених вуглеводнів складу C_6H_6

- Складіть ще кілька структурних формул ізомерів складу C_6H_6 .

Однак у ці реакції бензен не вступає. Лише за високої температури, тиску або під дією інтенсивного ультрафіолетового опромінення до молекули бензену приєднуються три молекули водню або три молекули хлору (з рівняннями цих реакцій ви ознайомитеся трохи згодом, їх наведено в таблиці 12.2).



Рис. 12.2. 1. Кекуле Фрідріх Август (1829-1896). Видатний німецький учений, хімік, праці якого сприяли становленню теоретичних основ органічної хімії. Основні роботи присвячено теоретичній хімії; головною заслугою стало створення теорії валентності. Висловив думку про чотиривалентність атомів Карбону та їхню здатність сполучатися між собою в ланцюги. Запропонував циклічну формулу бензену. Синтезував низку органічних сполук. Автор «Підручника органічної хімії» (1859-1861). 2. Поштова марка Бельгії, присвячена циклічній формулі бензену. 3. Молекула бензену як ідея для творчості: штамп - скорочена структурна формула бензену

Німецький хімік Ф. Кекуле в 1865 році запропонував циклічну структурну формулу бензену¹ (рис. 12.2). Це було справжнім проривом - адже внаслідок певної інерції мислення ніхто з тодішньої хімічної наукової спільноти не вважав за можливе існування циклічних сполук.

У формулі Кекуле атоми Карбону, сполучені між собою по черзі простими та подвійними зв'язками, утворюють шестичленне кільце, у якому кожен атом Карбону сполучений з атомом Гідрогену. Але й ця формула не давала змоги повністю пояснити хімічні властивості бензену, зокрема його низьку реакційну здатність. Щоб розв'язати цю проблему, Кекуле припустив, що в молекулі бензену безперервно переміщуються подвійні зв'язки. Модель, яку він запропонував, хоча й відіграла прогресивну роль в історії розвитку хімії, також виявилася недосконалою.

Згодом, на межі XIX та XX століть, за результатами аналізу накопичених експериментальних даних у науковій хімічній спільноті виникла гіпотеза¹: у молекулі бензену всі Карбон-Карбонові зв'язки рівноцінні. З розвитком уявлень про електронну природу хімічного зв'язку з'ясовано, що в молекулі бензену між атомами Карбону немає ні ординарних, ні подвійних зв'язків, а є високосиметрична стійка електронна система, яку схематично позначають кільцем усередині шестикутника² (рис. 12.3). Із часом цю гіпотезу було багаторазово підтверджено численними дослідженнями. Вона набула ознак теорії, бо на її основі вдавалося правильно прогнозувати властивості синтезованих похідних бензену.

Формулу запропонував американський фізик і хімік Лайнус Полінг, двічі лауреат Нобелівської премії.

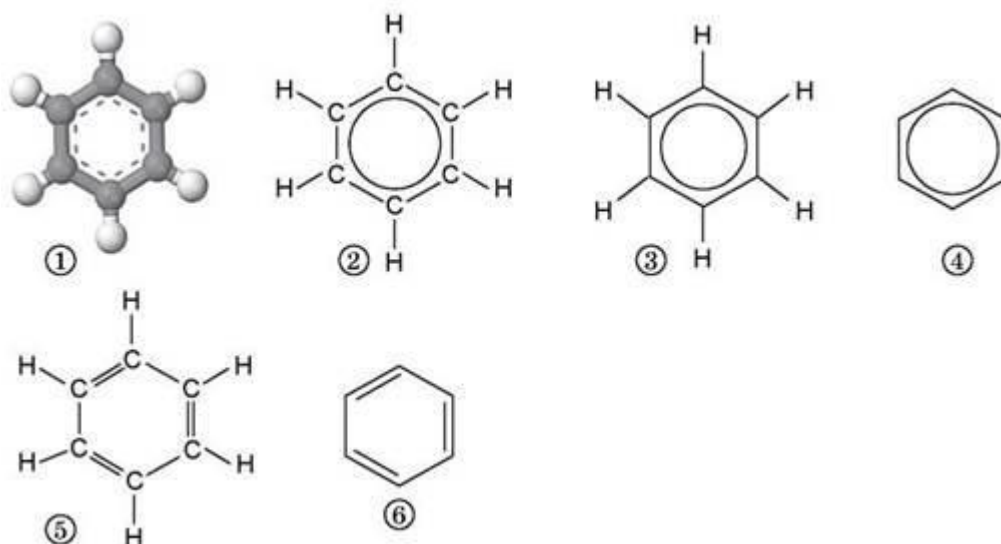


Рис. 12.3. Модель молекули бензену. 1. Кулестержнева модель. 2, 5. Повні структурні формули. 3, 4, 6. Скорочені структурні формули

Використання сучасних фізичних і квантових методів дослідження дало змогу скласти остаточно правильне уявлення щодо будови молекули бензену й вуглеводнів, першим представником гомологічного ряду яких він є, - аренів.

Арени - вуглеводні, що містять принаймні одне ароматичне кільце - плоску циклічну структуру, де атоми Карбону сполучені між собою особливими хімічними зв'язками, проміжними за довжиною і деякими іншими характеристиками між подвійним (ненасиченим) і простим (насиченим). Інша назва аренів - ароматичні вуглеводні, а зв'язків у їхніх молекулах між атомами Карбону - ароматичні зв'язки.

Цікаво і пізнавально

Похідні ароматичних вуглеводнів у давнину добували з природних смол і бальзамів, що мали характерний специфічний запах. Тому ці вуглеводні називали ароматичними. Назва збереглася дотепер, хоча згодом відкрито й синтезовано ароматичні вуглеводні без запаху.

Бензен - найпростіший ароматичний вуглеводень. Структурні формули його гомологів наведено на рисунку 12.4.

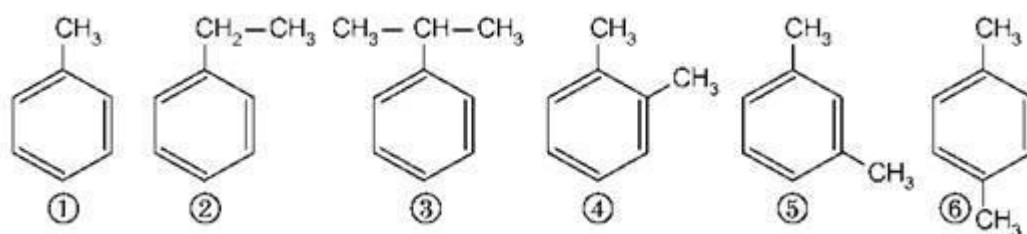


Рис. 12.4. Гомологи бензену: 1. Метилбензен (толуен). 2. Етилбензен. 3. Ізопропілбензен. 4. 1,2-Диметилбензен. 5. 1,3-Диметилбензен. 6. 1,4-Диметилбензен

• За наведеними структурними формулами гомологів бензену складіть їхні молекулярні формули й виведіть загальну формулу аренів. Проконтролюйте правильність виконання завдання за схемою 5.1. Чи є поміж наведених формул формули ізомерів?

Цікаво і пізнавально

Кекулен - поліциклічна ароматична сполука з хімічною формулою $C_{48}H_{24}$. Уперше синтезована в 1978 році й названа на честь німецького хіміка-органіка Фрідріха Кекуле. Молекула кекулену складається з 12 поліконденсованих бензенових кілець у формі макроциклічного шестикутника, він має найбільший розмір циклу з усіх вивчених сполук (рис. 12.5.1). Карпатит (рис. 12.5.2) - рідкісний мінерал, мінеральна форма поліциклічного ароматичного вуглеводню коронену (рис. 12.5.3). Уперше описано в 1955 році, знайдено в Закарпатській області України.

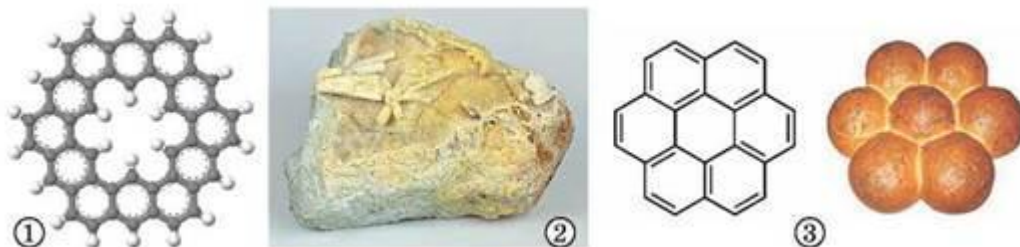


Рис. 12.5. 1. Модель молекули кекулену. 2. Карпатит - мінеральна форма поліциклічного ароматичного вуглеводню коронену. 3. Молекула коронену подібна до булки-«ромашки». Якщо від такої «хімічної булки» «відламувати» по «пелюстці», утворяться інші поліциклічні ароматичні вуглеводні: бензоперилен, олімпіцен, пірен, фенален, нафтаден, бензен

Фізичні властивості бензену ретельно досліджені й докладно описані з часів Фарадея (рис. 12.6).



Рис. 12.6. 1. Майкл Фарадей (1791-1867). Навчався самотужки, наукові дослідження почав у галузі хімії. Зробив вагомий внесок у розвиток хімічного аналізу, синтетичної органічної хімії, металургії, уперше добув низку газів у зрідженому стані, виділив бензен та ізобутен з конденсату світильного газу. Добув 1,1,1,2,2,2-гексахлороетан. Установив кількісні закони електролізу. Увів терміни «йон», «катіон», «аніон», «електрод», «електроліт», поняття діелектричної проникності. Досліджував електромагнетизм, створив учення про електромагнітне поле. Член багатьох академій наук і наукових товариств. 2. Зразок бензену, який добув М. Фарадей. 3. Металевий циліндр, занурений у скляний хімічний стакан з водою і бенzenом

Самостійно проконтролювати правильність виконання завдання ви зможете, проаналізувавши дані щодо фізичних властивостей бензену, наведені в таблиці 12.1.

Таблиця 12.1. Фізичні властивості бензену

Колір	пари, рідини	немає забарвлення
	твердої речовини	білий
Запах		характерний різкий
Розчинність у воді, г/л (за 25 °С)		1,79
Температура, °С	плавлення	5,5
	кипіння	80,1
Густина, г/см ³		0,879
Показник заломлення світла (за 20 °С)		1,5011

Як експериментально перевірити достовірність деяких фактів, наведених у таблиці 12.1? І чи доцільно робити це в шкільній хімічній лабораторії? Адже бензен - одна з найтоксичніших речовин, яка трапляється всюди. Проникає в організм переважно через органи дихання, слизові оболонки, шкірний покрив. Бензен може потрапити в організм не лише на робочому місці, а й у побуті. Причина - повсюдне використання паливно-мастильних матеріалів і розчинників, що містять бензен. Ще одне побутове джерело потрапляння бензену в організм людини - тютюновий дим. Цей найпростіший арен такий небезпечний, що Міжнародне агентство з вивчення ракових захворювань визнало його одним з найсильніших канцерогенів. У Женеві ще 1971 року Генеральною конференцією Міжнародної організації праці прийнято «Конвенцію про бензен». Вона закликає обмежити використання речовини, яка становить смертельну загрозу людству. З огляду на це сплануймо хід віртуального (уявного) експерименту, поміркуймо й, використавши наведені в таблиці 12.1 дані та набуті раніше знання, спрогнозуймо його результати.

1. З'ясуймо, чи є бензен легкою речовиною.

Плануємо	Міркуємо й прогнозуємо
На один клаптик фільтрувального паперу нанесемо краплю води, на інший - бензену	Молекули бензену, який належить до вуглеводнів, неполярні, слабо притягаються одна до одної, а між диполями води існують водневі зв'язки. Тому бензен швидко випарується, а пляма води на папері зникне значно пізніше

2. З'ясуймо, чи розчиняються йод і соняшникова олія в бензені.

Плануємо	Міркуємо й прогнозуємо
У дві пробірки наллємо трохи бензену й добавимо в першу пробірку кристалик йоду, у другу - доллємо соняшникової олії. Уміст кожної пробірки перемішаємо	Молекули бензену, який належить до вуглеводнів, неполярні, так само як і молекули йоду та соняшникової олії. Тому і йод, і олія розчиняться в бензені

3. З'ясуймо, чи розчиняється бензен у воді та етанолі.

Плануємо	Міркуємо й прогнозуємо
Розділимо добути в попередньому досліді розчин йоду в бензені на дві пробірки. У першу пробірку долємо трохи води, у другу - етанолу	Молекули бензену, який належить до вуглеводнів, неполярні, у складі молекули етанолу є малополярна алкільна група - C_2H_5 . Вода - полярний розчинник. Тому внаслідок змішування розчину йоду в бензені з етанолом утвориться однорідний забарвлений розчин. Унаслідок змішування розчину йоду в бензені з водою утворяться два шари рідини. Оскільки густина води більша за густину бензену, то знизу буде безбарвний шар води, а зверху - забарвлений шар розчину йоду в бензені

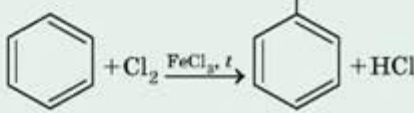
4. Порівняймо температури замерзання води й бензену.

Плануємо	Міркуємо й прогнозуємо
У кристалізатор з холодною водою і крижінками (або снігом), що плавають у ній, одночасно зануримо дві пробірки. В одній з них - безводний бензен об'ємом 5 мл, у другій - стільки само води	Температура плавлення і, відповідно, замерзання води становить $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, вона нижча за температуру замерзання бензену. Тож під час проведення дослідів бензен кристалізуватиметься, а вода залишиться в рідкому стані

Отже, ми пересвідчилися, що фізичні властивості бензену зумовлені його молекулярною природою.

Хімічні властивості бензену зумовлені його хімічною будовою. Через особливості будови молекули бензен є досить малоактивною речовиною, однак за певних умов бере участь як у реакціях приєднання, подібно до ненасичених вуглеводнів, так і в реакціях заміщення, подібно до алканів. Пересвідчитися в цьому ви зможете, проаналізувавши дані, наведені в таблиці 12.2, і доповнивши їх на основі здобутих раніше знань.

Таблиця 12.2. Хімічні властивості бензену

Назва реакції		Схема реакції
Повне окиснення (горіння, див. рис. 12.7)		$C_6H_6 + O_2 \rightarrow \dots + \dots$
Присднання	Гідрування	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} - \text{C} = \text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{t, p, \text{Ni}} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array} \text{ (неповне)} $ Циклогексан $C_6H_6 + H_2 \xrightarrow{t, p, \text{Ni}} C_6H_{14} \text{ повне}$ н-Гексан
	Хлорування	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} - \text{C} = \text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} - \text{C} - \text{C} - \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array} $ 1,2,3,4,5,6-Гексахлороциклогексан (гексахлоран)
Заміщення		$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5Cl + HCl$  Хлоробензен

• Перетворіть схеми реакцій, наведені в таблиці 12.2, на хімічні рівняння. Під час яких реакцій ароматичне кільце руйнується, а під час яких - зберігається?



Рис. 12.7. Бензен (1), на відміну від етанолу (2), горить кіптявим світним полум'ям.