

Задача 39 Сравнете химичните свойства на бензена и на метилбензена. В какво се изразява приликата и разликата между тях? Как се обяснява това?

**Решение:**

Дефиниция на арени виж в решението на Задача ОХ 008, а строеж на бензен в Задача ОХ 009.

Бензенът ( $C_6H_6$ ) и метилбензенът (толуенът) ( $C_6H_5CH_3$ ) са ароматни въглеводороди, които се наричат също едноядрени арени защото съдържат в молекулите си едно бензеново (ароматно) ядро. Основните свойства на бензена и толуена се определят от наличието на ароматно ядро. То се стреми да запази стабилната си електронна структура и затова за ароматни съединения са типични заместителните реакции, но не и присъединителните, както е в алкените. Главната прилика между бензен и толуен е реактивоспособността им в заместителни реакции. Разлика между тях е лекотата, с която протичат тези реакции. Електронната плътност на  $\pi$ -системата в толуена е повишена в сравнение с бензена поради положителния индукционен ефект на метиловата група. В следствие на това толуенът участва по-лесно в заместителни електрофилни реакции, в сравнение с бензена. Тoluенът участва също така в заместителни реакции в метиловата си група. Двата въглеводорода си приличат и по трудното си участие в присъединителни реакции. Те се осъществяват по-лесно с бензена, което е разлика между бензен и толуен. По-съществена разлика между тях е склонността им към окисление. Бензенът е устойчив на окисление, докато толуенът се окислява до бензоена киселина. Двата въглеводорода си приличат по горенето си.

Приликата в свойствата на двата въглеводорода се дължи на факта, че и двата са ароматни въглеводороди (съдържат бензеново ядро), а разликата се дължи на разлика в строежа им. Свойствата на толуена се определят освен от бензеновото ядро, още и от метиловата група и от взаимното влияние между тях.

Химичната структура от шест въглеродни атома, свързани в шестатомен пръстен с шест  $\sigma$ -връзки и една шестелектронна делокализирана  $\pi$ -електронна връзка, се нарича бензеново или ароматно ядро. То се характеризира с изравнена здравина и дължина на  $C-C$  и на  $C-H$  връзките, с ниска енергия и необикновено голяма стабилност. Електронната плътност в ароматното ядро на бензена е равномерно разпределена. Всички водородни атоми в  $C_6H_6$  са равностойни в една заместителна реакция.

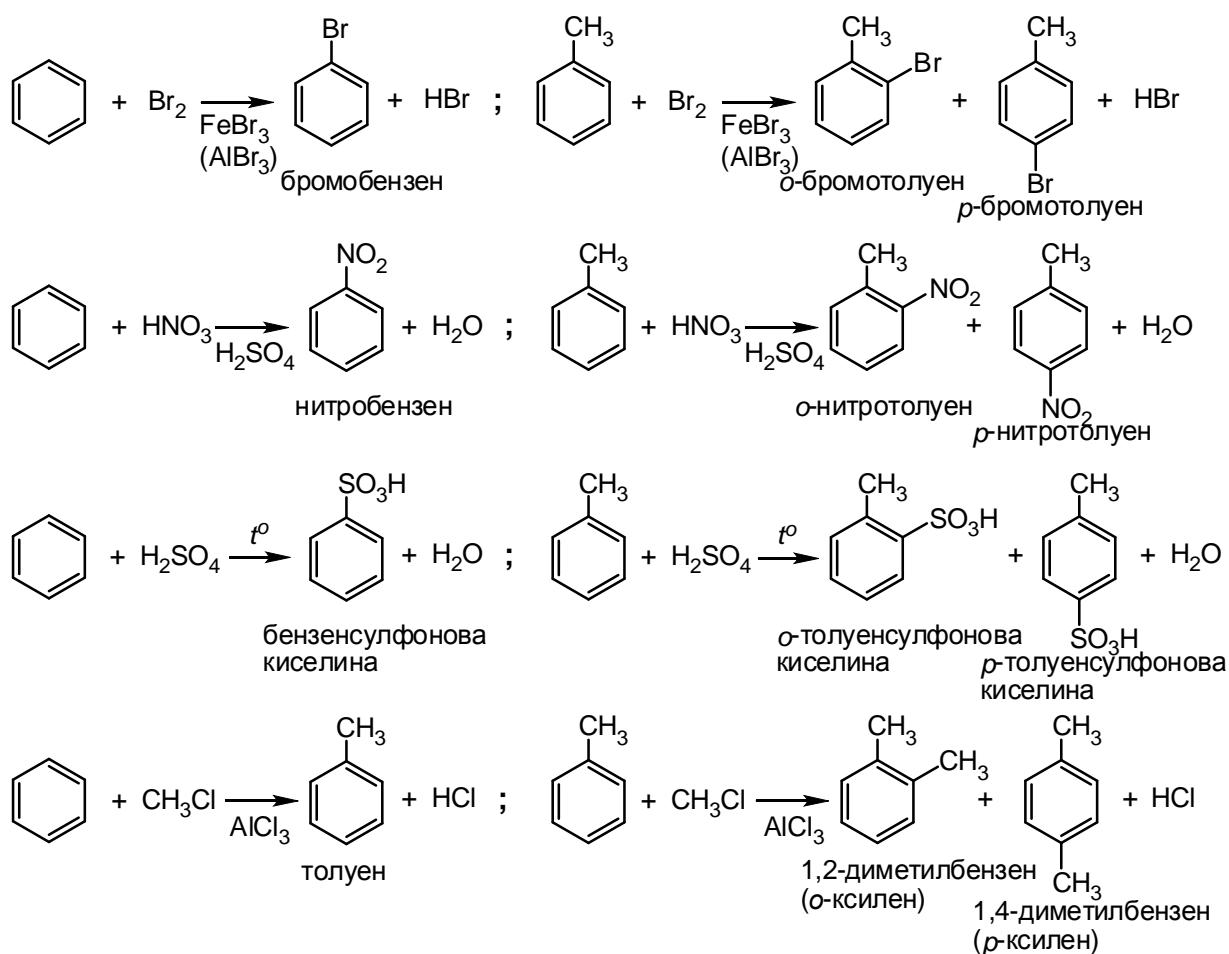
Под влияние на положителния индукционен ефект на метиловата група (+I) се увеличава електронната плътност в ароматното ядро на толуена. Въздействието на метиловата група активира бензеновото ядро по отношение на електрофилни

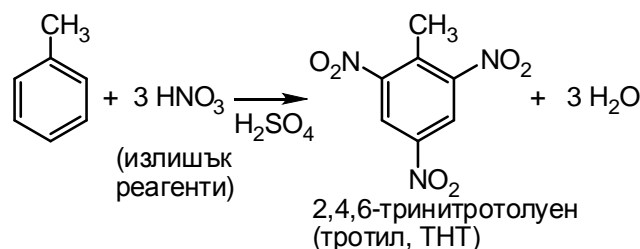
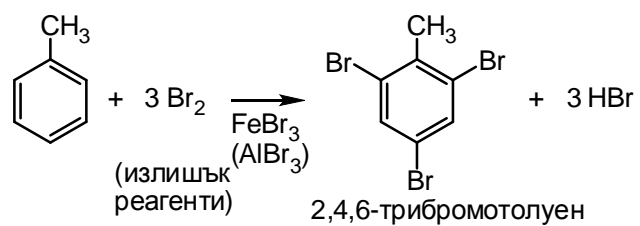
заместителни реакции, които протичат по-лесно в толуена, отколкото в бензена. Повишението на електронната плътност е по-голямо на *орто*- (*o*-) и *пара*- (*p*-) място спрямо метиловата група и поради това CH<sub>3</sub> групата ориентира заместителите на *o*- и *p*- място.

От друга страна бензеновото ядро поляризира връзките C–H в метиловата група, като ги прави по-полярни, отколкото в алканите. Това обяснява лесното окисление на толуена в сравнение с бензена.

Бензенът и толуенът си приличат по участието им в заместителни реакции в бензеновото ядро, които протичат по електрофилен механизъм. Такива са реакциите на халогениране, сулфониране, нитриране и алкилиране по Фридел-Крафтс. При тези реакции един или повече водородни атоми от бензеновото ядро се замества с атом или атомна група от електрофилен реагент.

Уравнения на някои електрофилни заместителни реакции са показани в схемата:

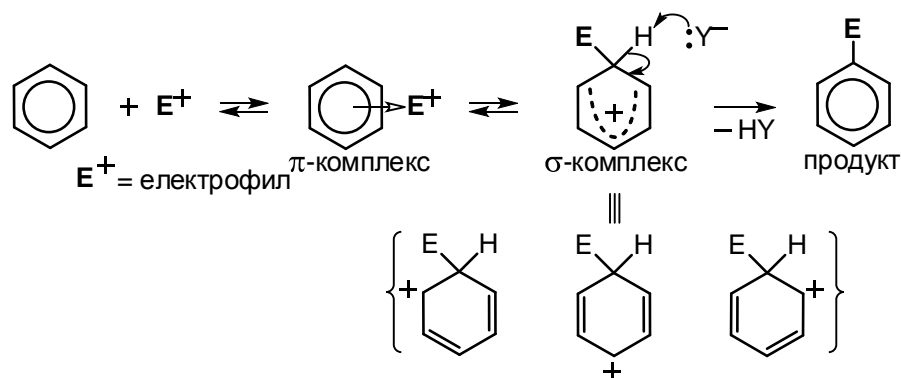


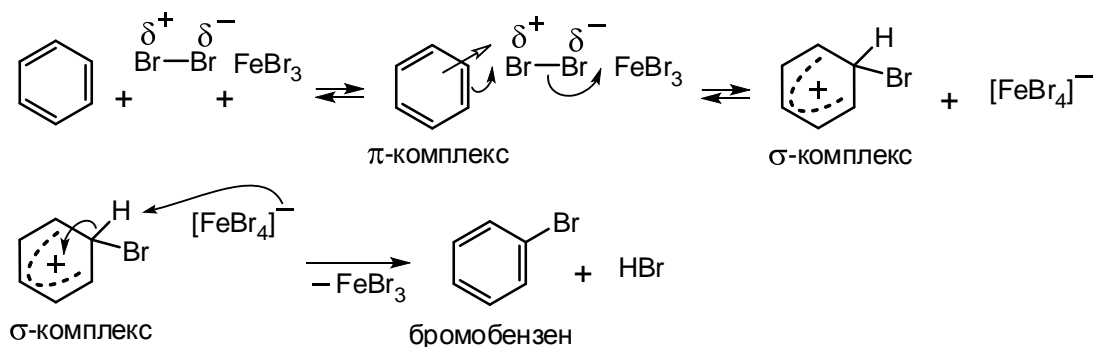


Механизмът на електрофилното заместване в бензеновото ядро включва следните етапи:

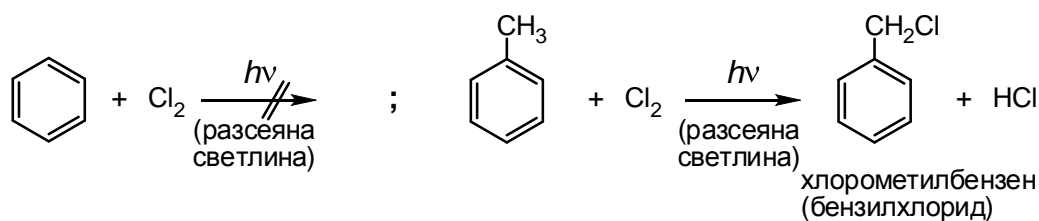
- Електрофилът  $E^+$  (катион, полярна молекула) атакува  $\pi$  електронната система на бензеновото ядро като образува  $\pi$ -комплекс. В него  $E^+$  не е свързан с конкретен въглероден атом, а с  $\pi$  системата като цяло;
- $\pi$ -комплексът се преобразува в  $\sigma$ -комплекс, в който има създадена  $\sigma$  връзка между електрофила и въглероден атом от ядрото. Тази връзка се осъществява за сметка на два  $\pi$  електрона от електронния секстет и той се разрушава. В  $\sigma$ -комплекса един въглероден атом е преминал в  $sp^3$  хибридно състояние, а останалите пет С атома споделят един положителен заряд. Такава електронна конфигурация е нестабилна, с по-висока енергия от възможната ароматна система;
- $\sigma$ -комплексът е нестабилен и лесно елиминира водороден катион с помощта на налична Люисова база ( $Y^-$ ). В резултат  $\pi$  електронната ароматна система се възстановява и се получава продуктът на реакцията.

Схема на механизма в общ вид и конкретно с бромране в присъствие на железен катализатор са представени по долу:

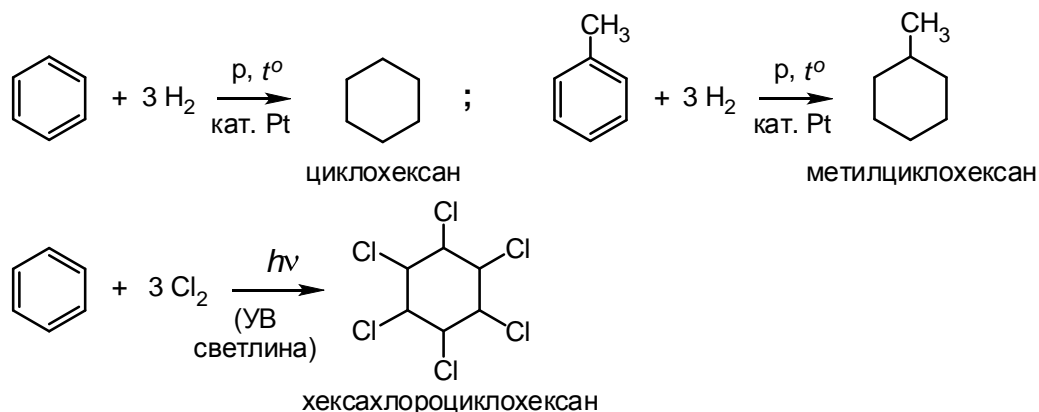




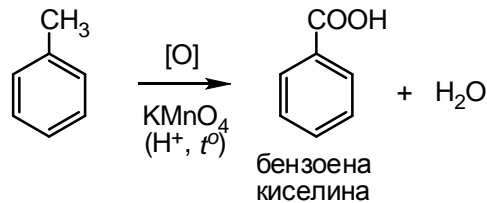
Толуенът се отличава от бензена по това, че може да участва в заместителни реакции в метиловата група (например халогениране). Тези реакции протичат при облъчване с разсеяна слънчева светлина по радикалов механизъм.



Макар и много трудно двата арена участват в присъединителни реакции. Това са реакции, при които две изходни вещества образуват само един продукт. Толуенът участва по-трудно в присъединителни реакции, отколкото бензена. Приликата е в присъединяването на водород, което става при твърди условия – висока температура, налягане и катализатор никел, платина или паладий. Получават се съответните циклоалкани. Разликата между двата въглеводорода в това взаимодействие е, че бензенът при облъчване с УВ светлина може да присъедини и хлор, като се получава хексахлороциклохексан.



Разлика в свойствата на бензен и толуен е участието им в реакцията на окисление. Бензенът е устойчив на окисление, докато толуенът се окислява до бензоена киселина от горещ сярнокисел разтвор на калиев перманганат, като при това разтворът на  $\text{KMnO}_4$  се обезцветява.



Бензенът и толуенът си приличат по горенето си. Когато кислородът не е в достатъчно количество, двата въглеводорода горят със силно пушлив пламък поради голямото съдържание на въглерод в молекулата. Продукти на пълното горене са въглероден диоксид, вода и топлина.

