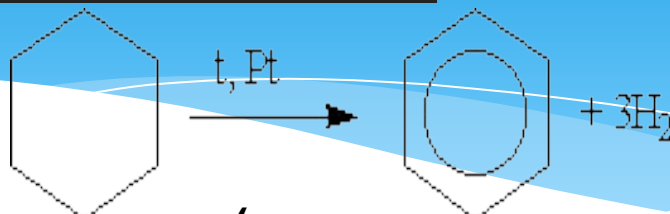


Химические свойства бензола. Получение, применение.

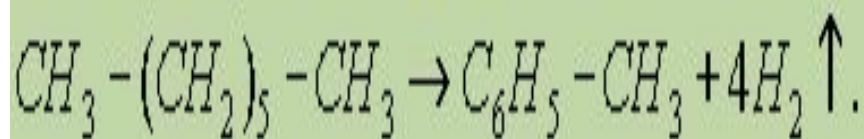
Учитель биологии-химии
МОУ «СОШ р.п. Озинки»
Хорова Людмила Владимировна

Способы получения.

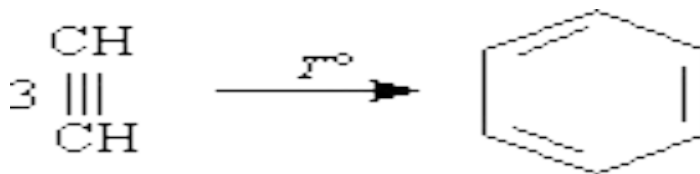
1. Дегидрирование циклоалканов.



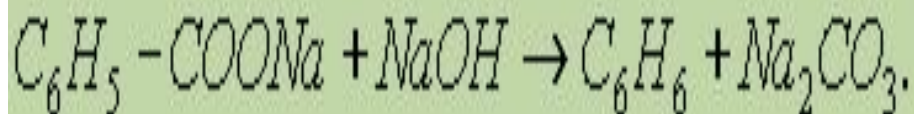
2. Дегидроциклизация (ароматизация алканов):



3. Получение бензола тримеризацией ацетилена.



4. Сплавление солей ароматических кислот со щелочью:



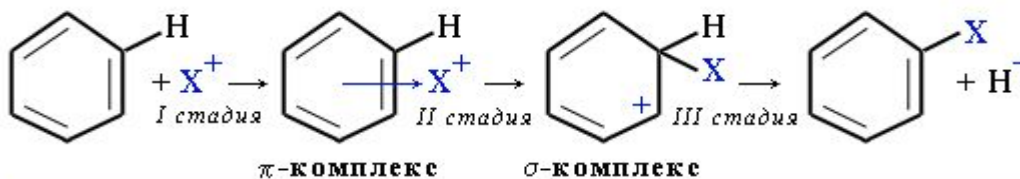
Химические свойства

Обладая подвижной шестеркой p -электронов, ароматическое ядро является удобным объектом для атаки электрофильными реагентами. Этому способствует также пространственное расположение p -электронного облака с двух сторон плоского s -скелета молекулы.

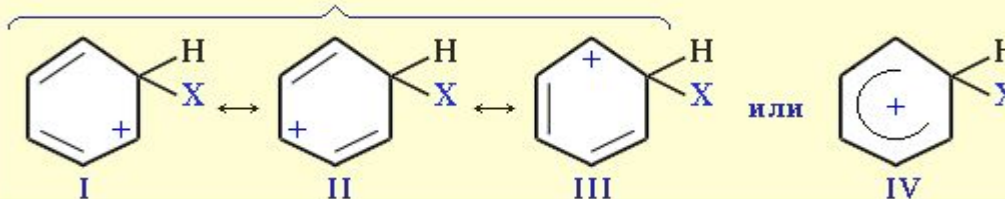
Электрофильное замещение (S_E) – механизм реакции взаимодействия ароматических углеводородов с молекулами, содержащими электрофильные частицы.

Примеры электрофильных частиц: Cl^+ , NO_2^+ , CH_3^+ .

Механизм электрофильного замещения



В σ -комплексе на 5 атомов углерода приходится 4 π -электрона. Распределение положительного заряда отражается набором из 3-х структурных формул с цепочесленными связями (I, II, III) или одной – с делокализованными связями (IV).

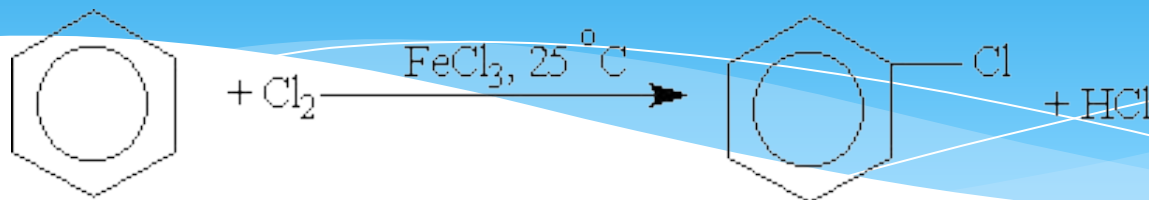


I стадия: образование π -комплекса, в котором электрофильная частица X^+ притягивается к π -электронному облаку бензольного кольца.

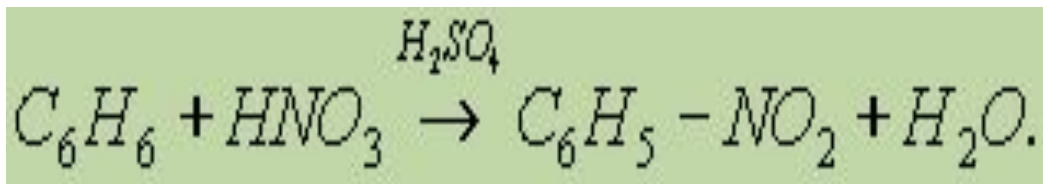
II стадия (лимитирующая): образование σ -комплекса. Два электрона из p -системы идут на образование σ -связи $\text{C}-\text{X}$. При этом ароматичность кольца нарушается. Атом углерода, соединившись с электрофилом X , переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридизованное состояние и выходит из системы сопряжения. В системе сопряжения остаются 4 p -электрона, которые делокализованы на 5-ти углеродных атомах кольца (заряд +1).

III стадия: отщепления протона H^+ , и восстановление ароматичности кольца, поскольку два электрона связи $\text{C}-\text{H}$ переходят в π -систему кольца.

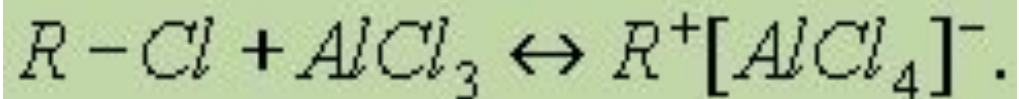
1. Галогенирование. Бензол не взаимодействует с хлором или бромом в обычных условиях. Реакция может протекать только в присутствии катализаторов — безводных AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 . В результате реакции образуются галогенозамещенные арены:



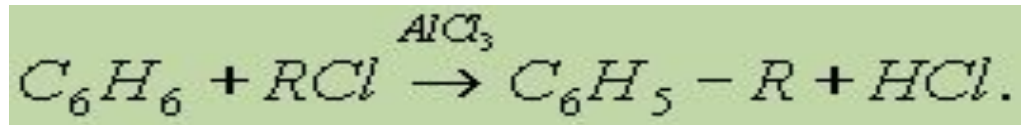
2. Нитрование. Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии так называемой **нитрующей смеси (смесь концентрированных азотной и серной кислот)** реакция нитрования проходит достаточно легко:



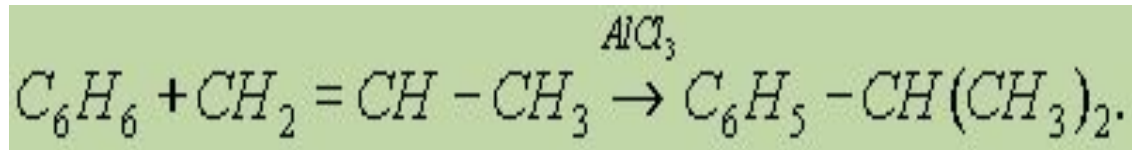
3. Алкилирование по Фриделю—Крафтсу. В результате реакции происходит введение в бензольное ядро алкильной группы с получением гомологов бензола. Реакция протекает при действии на бензол галогеналканов RCl в присутствии катализаторов — галогенидов алюминия. Роль катализатора сводится к поляризации молекулы RCl с образованием электрофильной частицы:



В зависимости от строения радикала в галогеналкане можно получить разные гомологи бензола:



4.Алкилирование алкенами. Эти реакции широко используются в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумола). Алкилирование проводят в присутствии катализатора $AlCl_3$. Механизм реакции сходен с механизмом предыдущей реакции:



Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце.

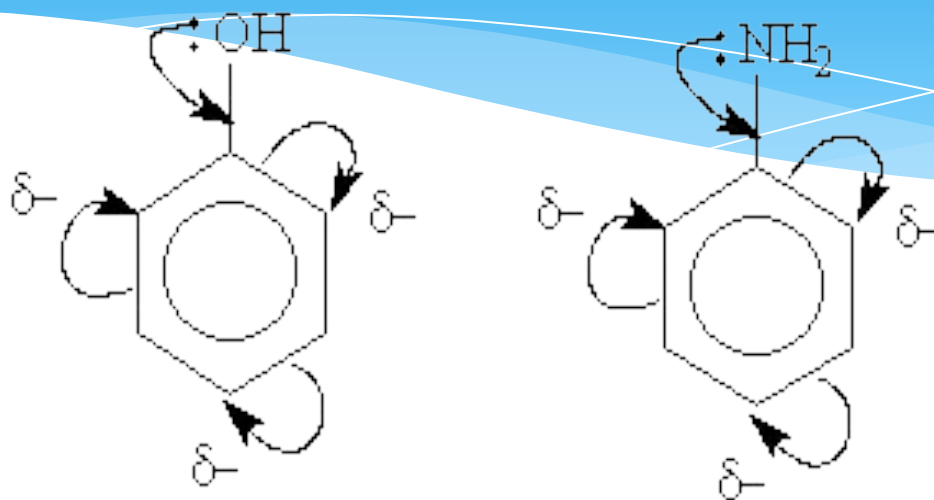
- Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов.
- В молекулах, имеющих только σ -связи, взаимное влияние атомов осуществляется через *индуктивный эффект*. В молекулах, представляющих собой сопряженные системы, проявляется действие *мезомерного эффекта*.
- *Влияние заместителей, передающееся по сопряженной системе p-связей, называется мезомерным (M) эффектом.*
- В молекуле бензола π -электронное облако распределено равномерно по всем атомам углерода за счет сопряжения. Если же в бензольное кольцо ввести какой-нибудь заместитель, это равномерное распределение нарушается и происходит перераспределение электронной плотности в кольце. Место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

Заместители подразделяют на две группы в зависимости от проявляемого ими эффекта (мезомерного или индуктивного):

1. электронодонорные

2. электроноакцепторные.

Электронодонорные заместители проявляют +M- и +I- эффект и *повышают электронную плотность в сопряженной системе*. К ним относятся гидроксильная группа —ОН и аминогруппа —NH₂. Неподеленная пара электронов в этих группах вступает в общее сопряжение с π -электронной системой бензольного кольца и увеличивает длину сопряженной системы. В результате электронная плотность *сосредоточивается в орто- и пара-положениях*:

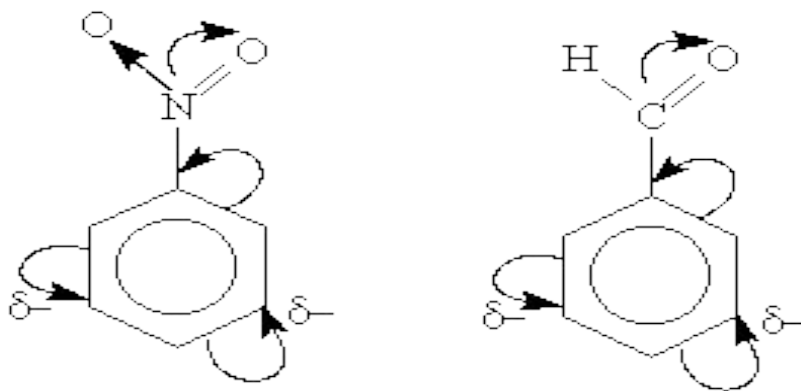


Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют +I-эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение π -электронной плотности.

Электроноакцепторные заместители проявляют *-M*-эффект и **снижают электронную плотность в сопряженной системе.**

К ним относятся нитрогруппа —NO_2 , сульфогруппа $\text{—SO}_3\text{H}$, альдегидная —CHO и карбоксильная —COOH группы.

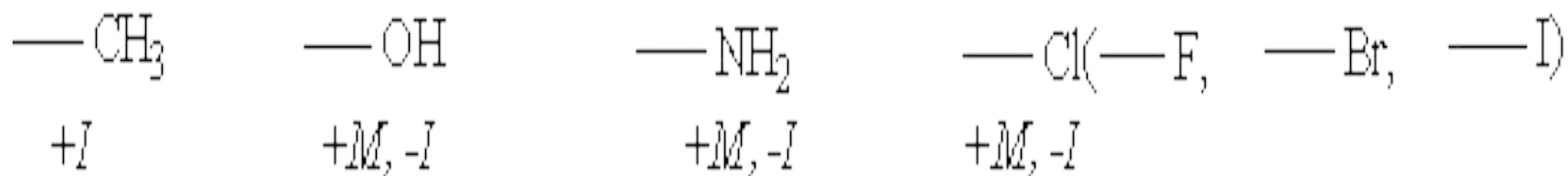
Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но общее электронное облако смещается в сторону этих групп. Таким образом, *общая электронная плотность в кольце уменьшается, причем меньше всего она уменьшается в мета-положениях:*



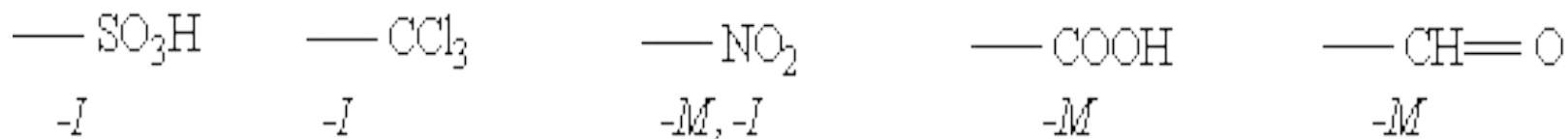
Полностью галогенизированные алкильные радикалы (например, —CCl_3) проявляют *-I*-эффект и также **способствуют понижению электронной плотности кольца.**

Закономерности преимущественного направления замещения в бензольном кольце называют **правилами ориентации.**

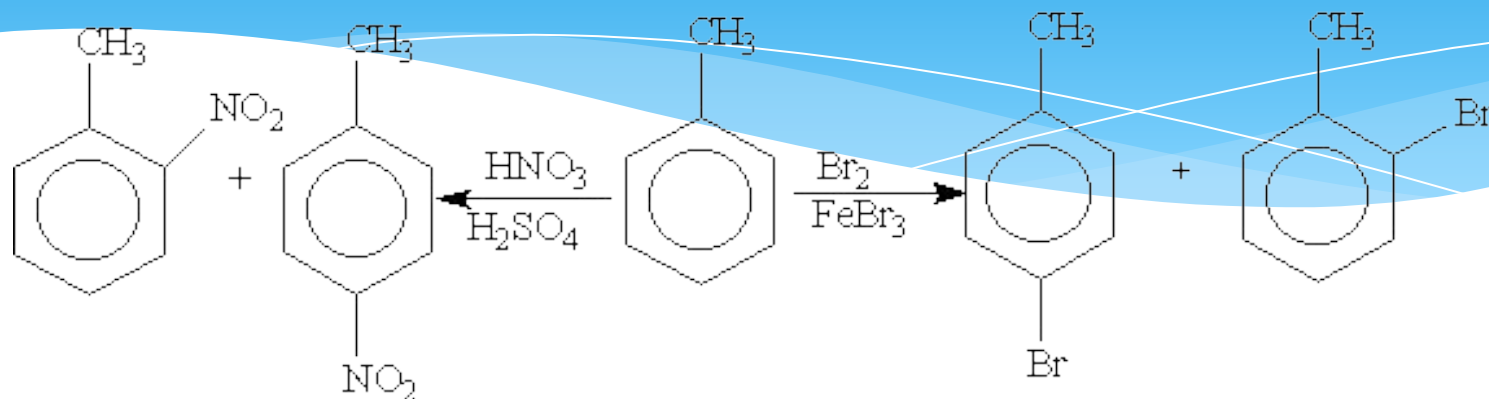
Заместители, обладающие **+I**-эффектом или **+M**-эффектом, способствуют электрофильному замещению в **орто**- и **пара**-положениях бензольного кольца и называются **заместителями (ориентантами) первого рода**:



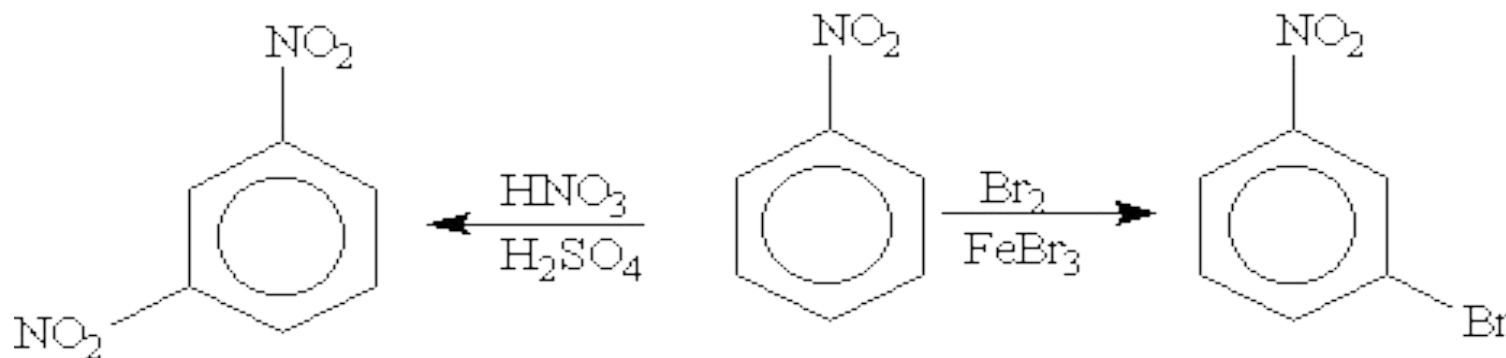
Заместители, обладающие **-I**-эффектом или **-M**-эффектом, направляют электрофильное замещение в **мета**-положения бензольного кольца и называются **заместителями (ориентантами) второго рода**:



Толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромируется в *пара*- и *орто*-положения:



Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется и бромируется в *мета*-положение:

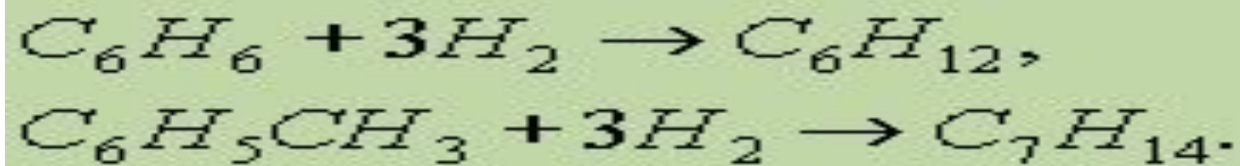


Т а б л и ц а 4. Влияние заместителей на ароматическое кольцо

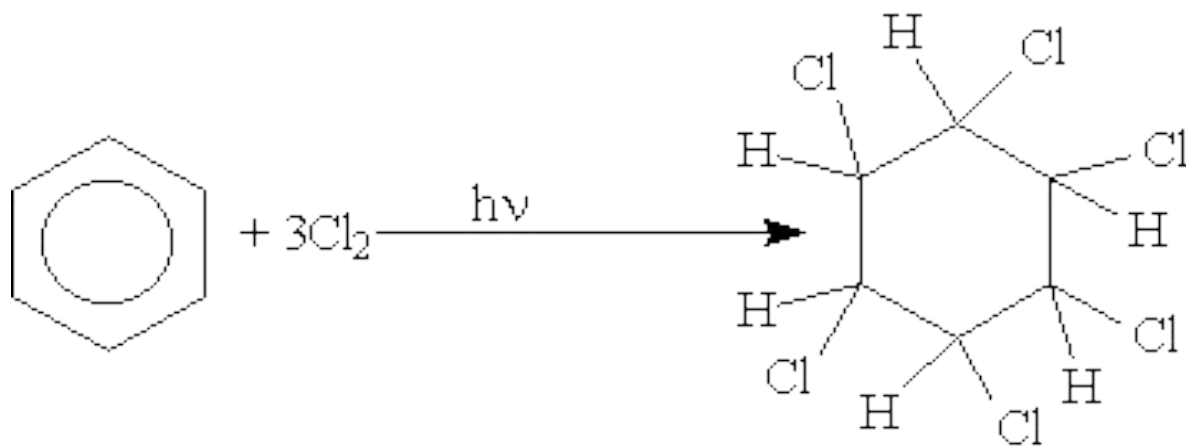
Соединение	Заместитель	Электронный эффект	Род заместителя	Направление реакции замещения
Толуол	—CH ₃ , метил	+I	I	2-, 4-, 6-
Фенол	—OH, гидроксил	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Анилин	—NH ₂ , аминогруппа	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Хлорбензол	—Cl, хлор	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Трифтор-метилбензол	—CF ₃ , трифторметил	-I	II	3-, 5-
Бензойная кислота	—COOH, карбоксил	-I, -M	II	3-, 5-
Нитробензол	—NO ₂ , нитро-группа	-I, -M	II	3-, 5-
Бензальдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagup \text{H} \end{array}$ карбо- нильная группа	-I, -M	II	3-, 5-

Реакции присоединения к аренам приводят к разрушению ароматической системы и требуют больших затрат энергии, поэтому протекают только в жестких условиях.

1. Гидрирование. Реакция присоединения водорода к аренам идет при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd). Бензол превращается в циклогексан, а гомологи бензола — в производные циклогексана:

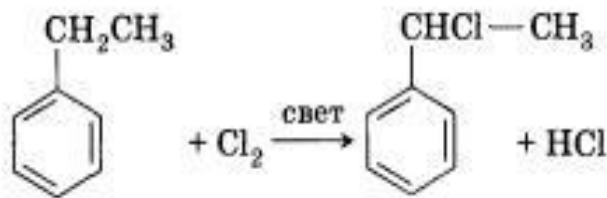


2.Радикальное галогенирование. Взаимодействие паров бензола с хлором протекает по радикальному механизму *только под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения*. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует *твердый продукт* — гексахлорциклогексан (*гексахлоран*) $C_6H_6Cl_6$:

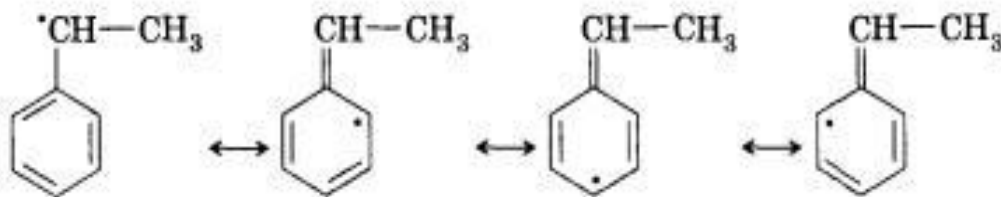


Реакции по алкильному заместителю

Метильная группа проявляет положительный индуктивный эффект по отношению к бензольному кольцу. Соответственно 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. Ал-кильные производные бензола гораздо охотнее и при более мягких условиях вступают в реакции свободнорадикального замещения (например, хлорирования) на свету, причем замещается водород в основном при атоме, который непосредственно присоединен к бензольному кольцу:



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



Применение бензола

