



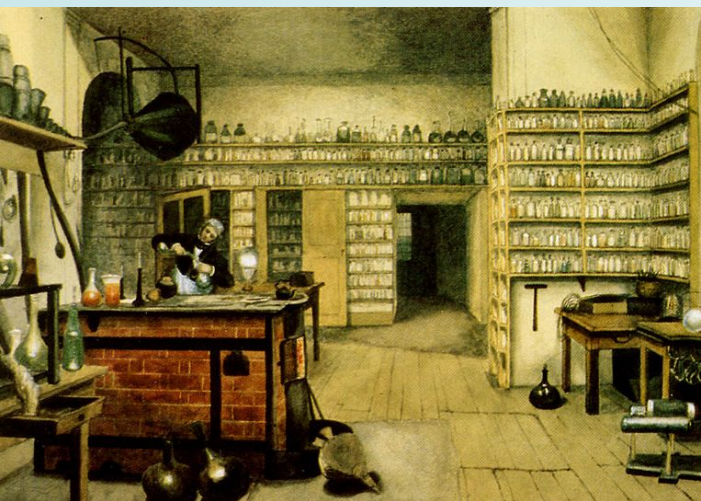
Загадка бензола

профессор СПбГУ,
доктор химических наук
Карцова Анна Алексеевна

Санкт-Петербург
2010



1825 г. Майкл Фарадей
из светильного газа C_6H_6
«карбюрированный водород»





Майкл Фарадей
(1791 - 1867)

- ❖ Английский физик и химик,
- ❖ член Лондонского королевского общества.
- ❖ Один из основателей количественной электрохимии.

1823 г. впервые получил

*жидкие хлор,
сероводород,
оксид углерода(IV),
аммиак,
оксид азота(IV).*

1825 г.- открыл бензол,
изучил его физические и
химические свойства.

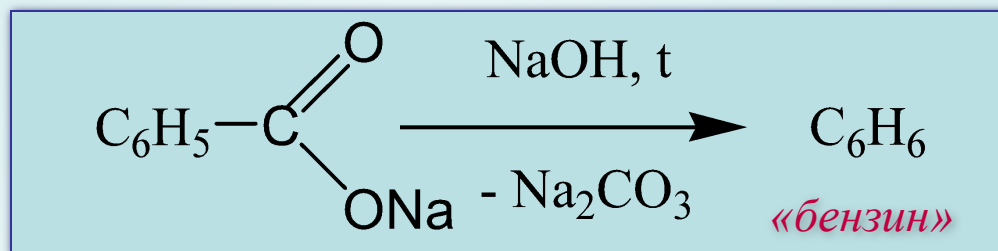
- ❖ Положил начало исследованиям каучука.
- 1833 - 1836 гг.** - установил количественные законы электролиза.



1825 г. Майкл Фарадей
из светильного газа C_6H_6
«карбюрированный водород»



Митчерлих



О. Лоран *«фенол»*
(греч. *«файно»* - «освещать»)
 C_6H_5 - *«фенил»*

Либих - *«бензол»*

Бензол. Физические свойства

Бесцветная, летучая жидкость

Температура кипения $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Плотность $0,86\text{ г/см}^3$

$T_{\text{пл}} = +5,5^{\circ}\text{C}$ C_6H_6

$T_{\text{пл}}$ (толуола) = -95°C $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$

Горит коптящим пламенем

«С»=93%

Характерный запах!



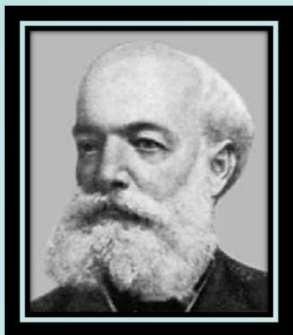
«...Я сидел и писал учебник, но работа продвигалась плохо. Я подвинул мое кресло к камину и задремал. Снова атомы запрыгали перед моими глазами... Длинные цепи иногда тесно группировались и поворачивались подобно змеям.

Но что это? Одна из змей ухватила свой собственный хвост. И эта фигура завертелась перед моими глазами, как бы насмехаясь надо мной. Как от вспышки молнии, я пробудился.

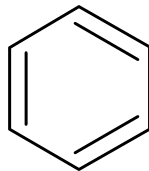
Остаток ночи я провел, обдумывая следствие из гипотезы ...»

А. Кекуле

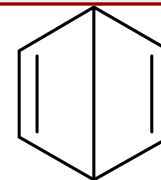
1845 г. Структурные формулы бензола



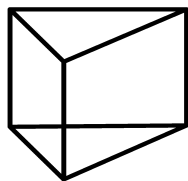
1865 г.
Кекуле



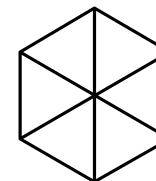
Бензол
Дьюара



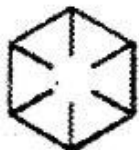
Август Кекуле
(1829-1896)
Немецкий химик
органик. Предложил
в 1865 г. структурную
формулу бензола



«призман»
Ладенбурга

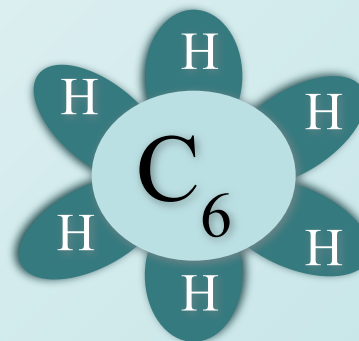


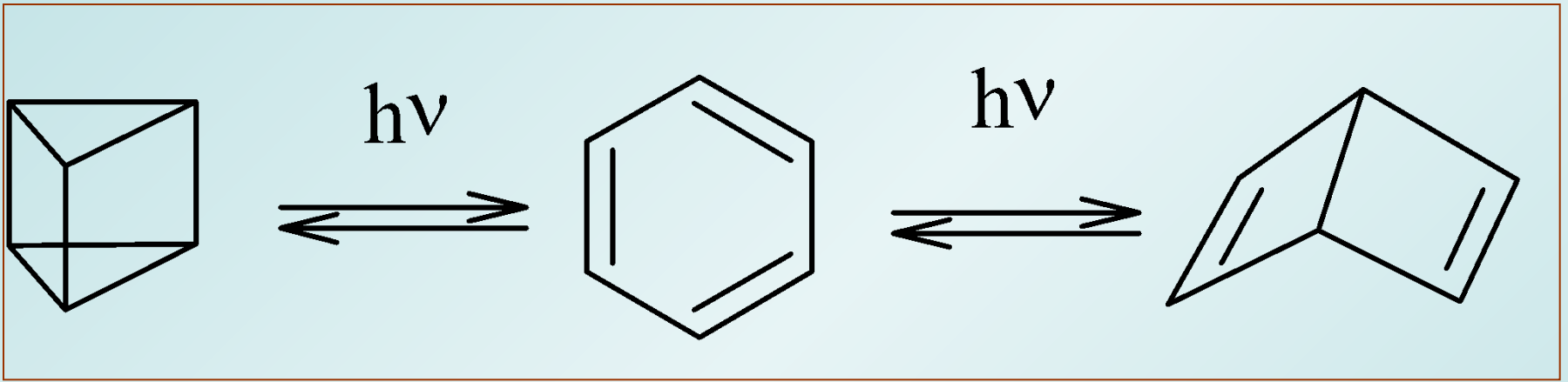
Клаус

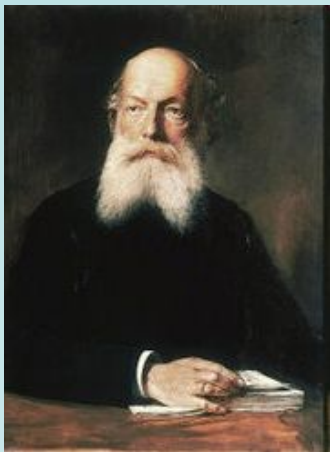


Армстронг

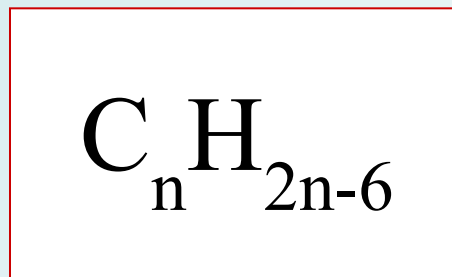
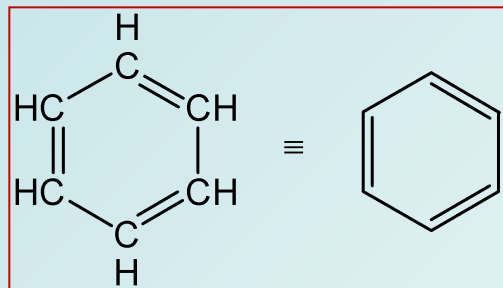
1861 г. Лошмидт





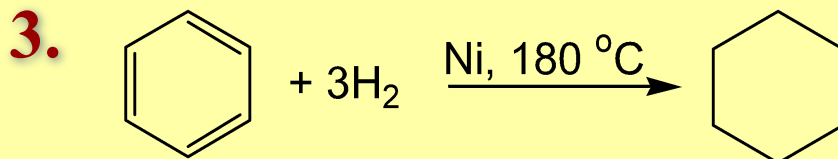
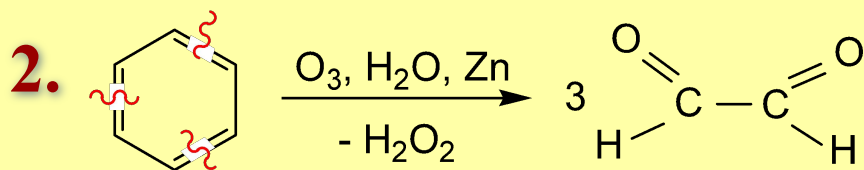
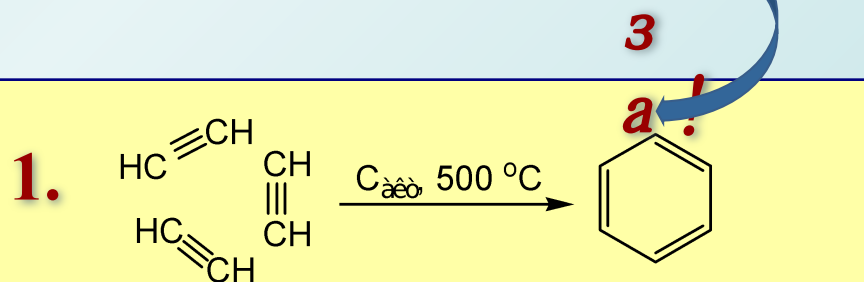
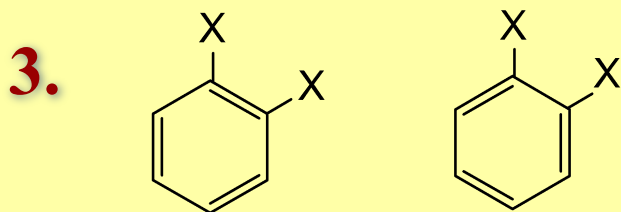
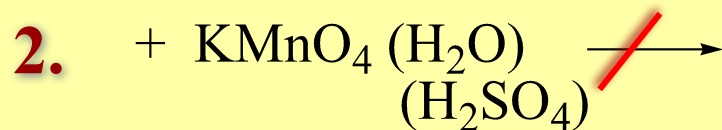
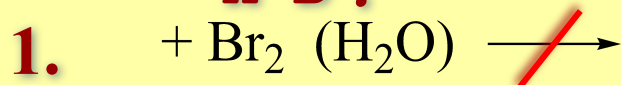


1865 г. А. Кекуле



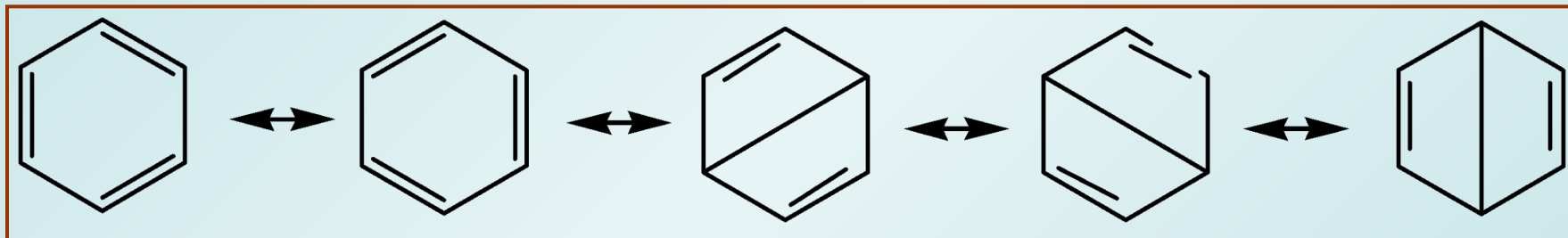
Формула Кекуле и ее противоречивость

**ПРОТ
ИВ!**



Электронное и пространственное строение бензола

Л. Полинг. Теория резонанса



Строение молекулы бензола

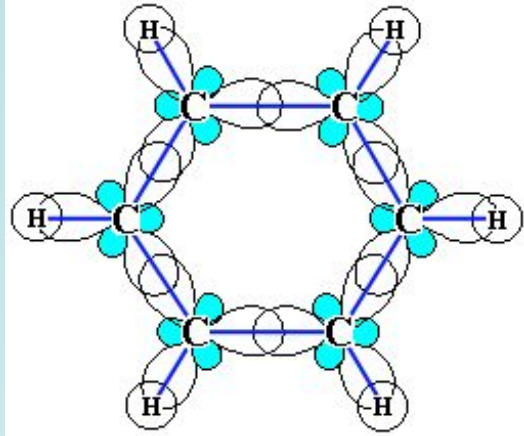


Схема образования **σ -связей** в молекуле бензола с участием sp^2 – гибридных орбиталей атомов углерода

Длина C-C связи
0,140 нм

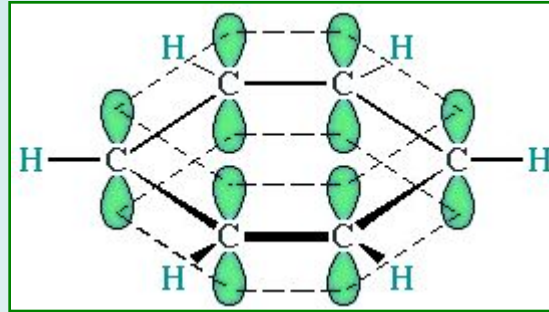
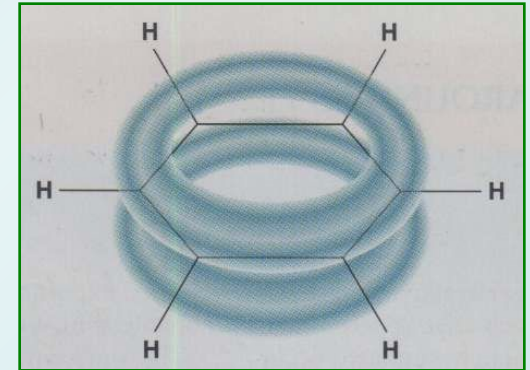
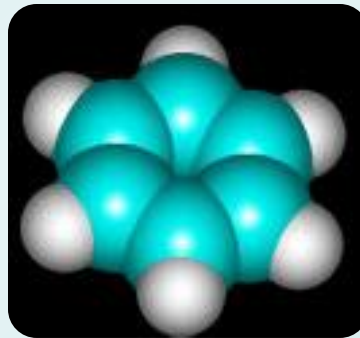
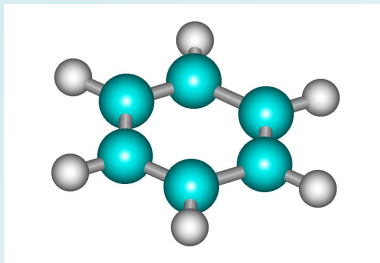


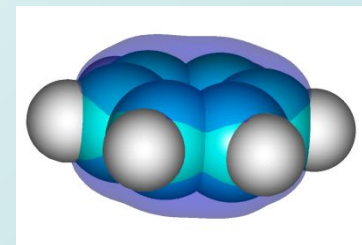
Схема образования **π -связей** в молекуле бензола



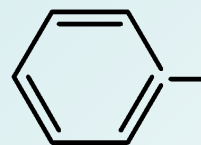
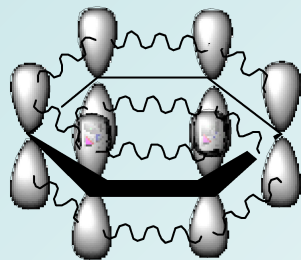
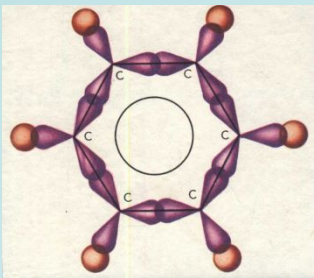
Делокализация электронной плотности в молекуле бензола



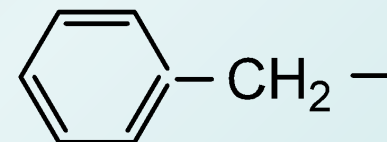
Модели молекул бензола:
шаростержневая (слева) и масштабная
(справа)



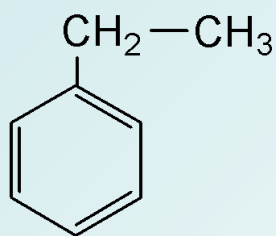
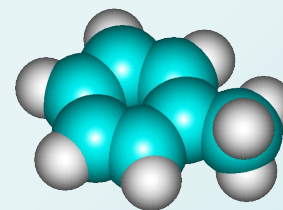
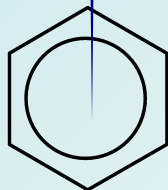
Масштабная модель молекулы бензола с обозначением делокализованного π -электронного облака



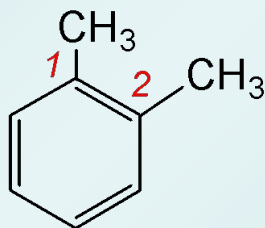
ôâí èë-



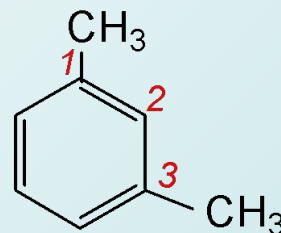
áâí çèë-



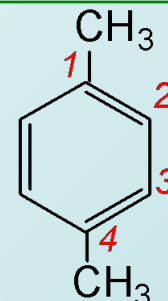
yòèèááí çî ë



1,2-äèì àòèèááí çî ë
î-êñèèî ë

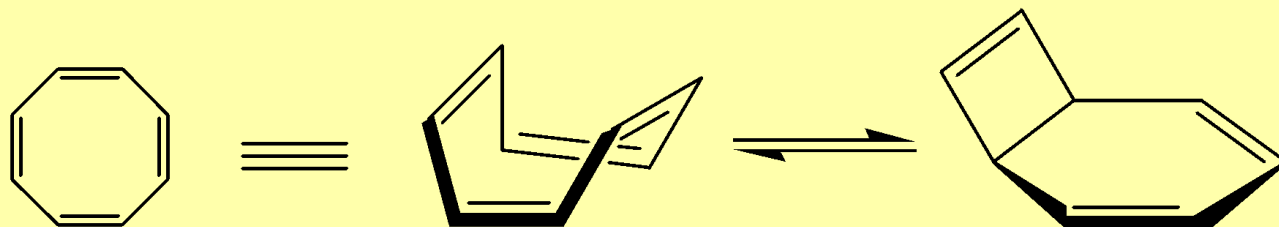
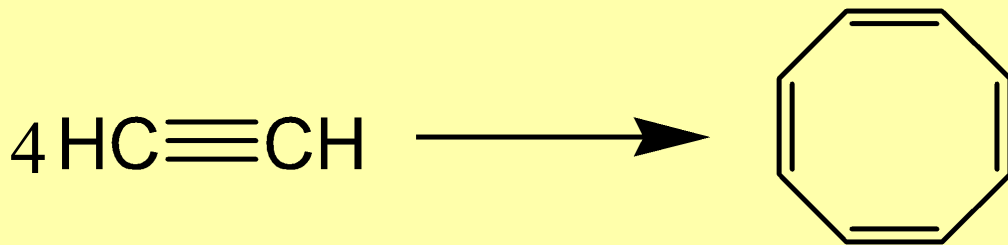
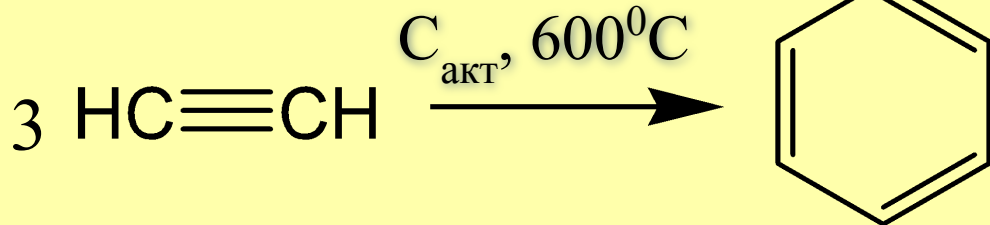


1,3-äèì àòèèááí çî ë
ì-êñèèî ë



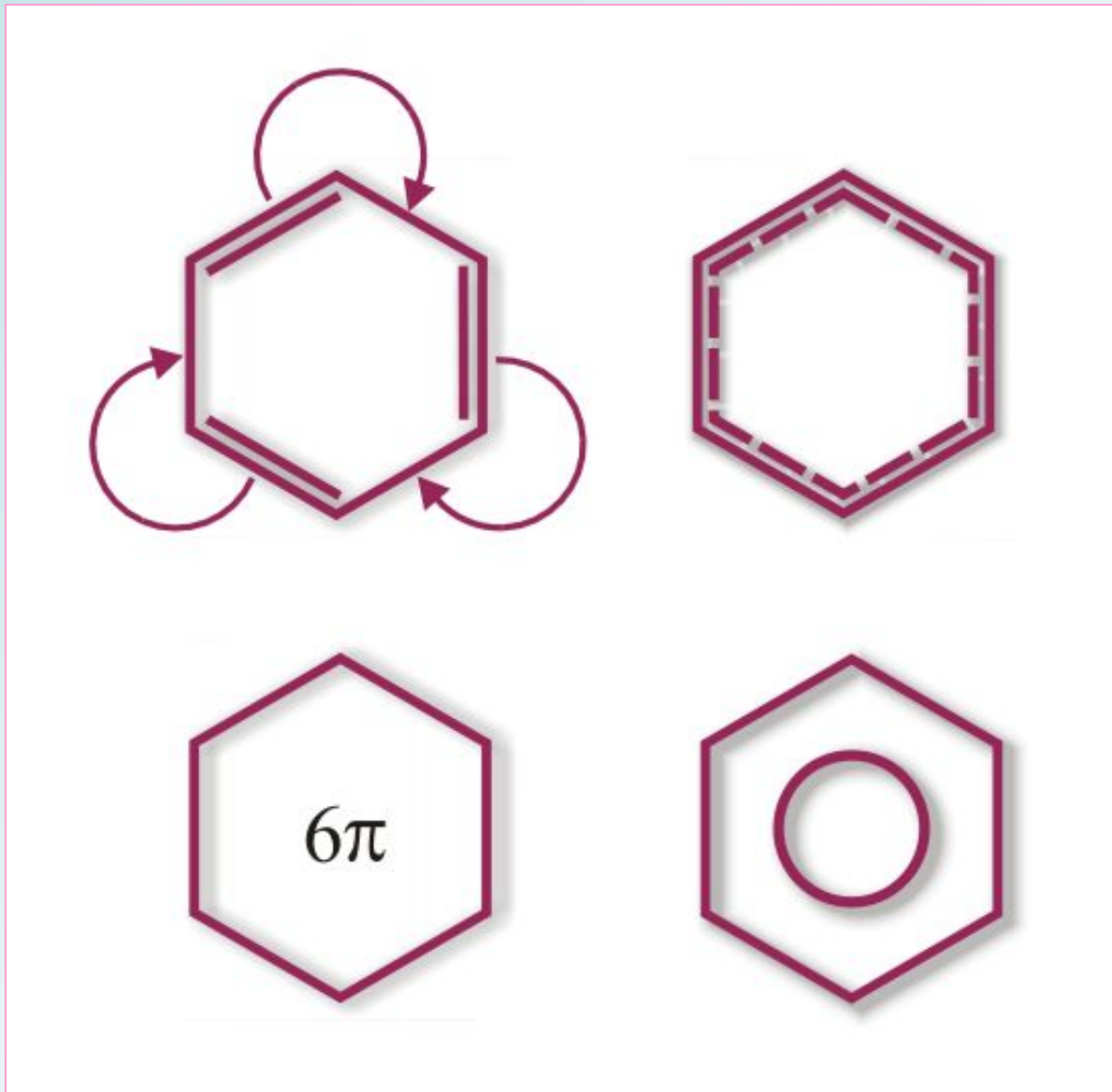
1,4-äèì àòèèááí çî ë
î-êñèèî ë

Новая проблема?



циклооктатетраен

Строение молекулы бензола



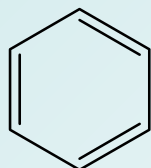
Ароматичность

Правило Хюккеля

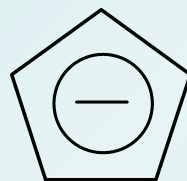
Циклические плоские сопряженные полиеновые системы, содержащие $(4n+2)$ делокализованных π -электронов, где $n=0,1,2,3$ и т.д.



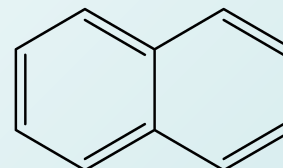
$n=0$



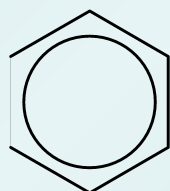
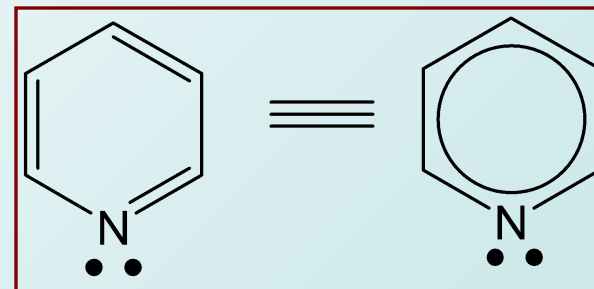
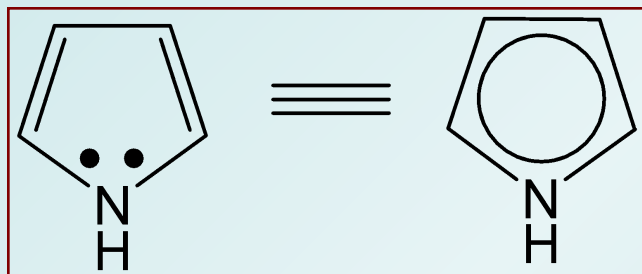
$n=1$



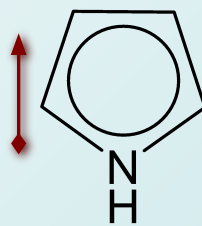
$n=1$



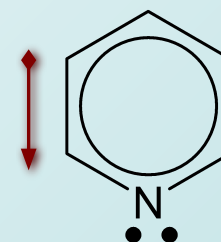
$n=2$



$\mu=0$

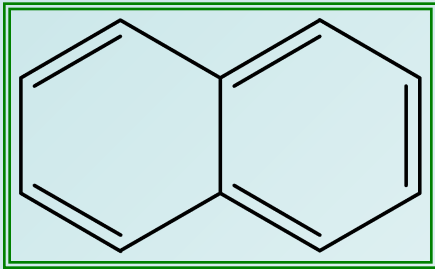


$\mu>0$

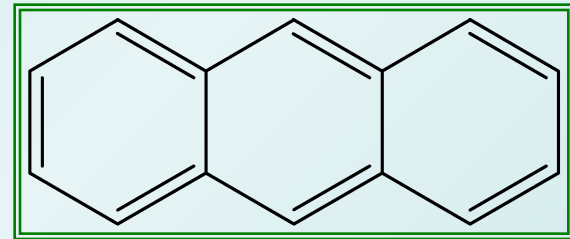


$\mu>0$

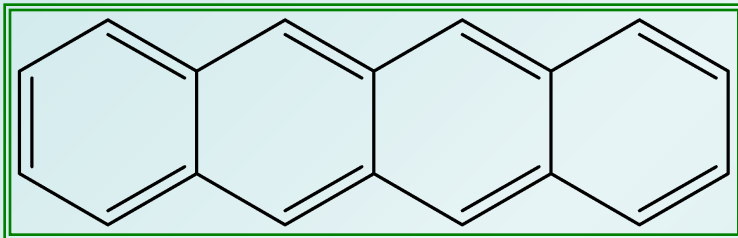
Конденсированные ароматические структуры



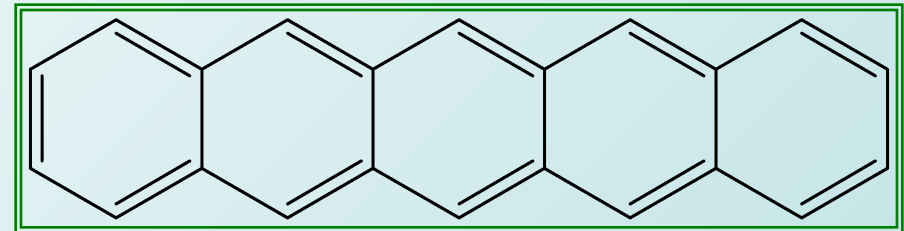
Нафталин



Антрацен

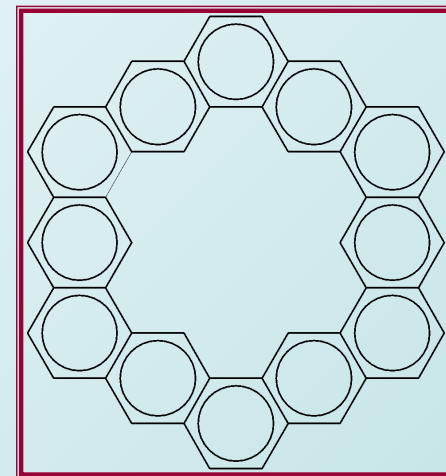
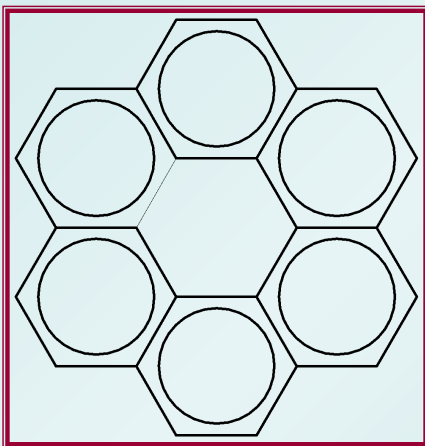
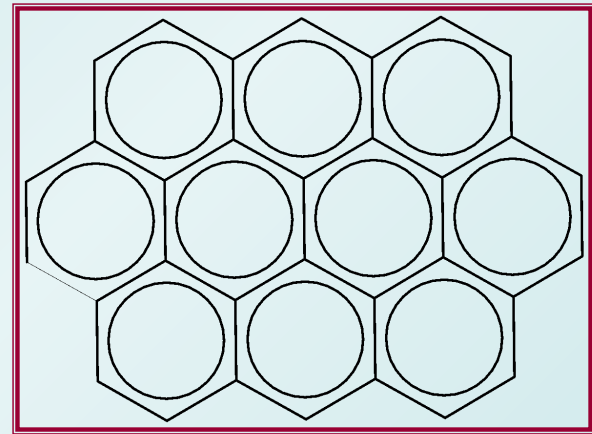
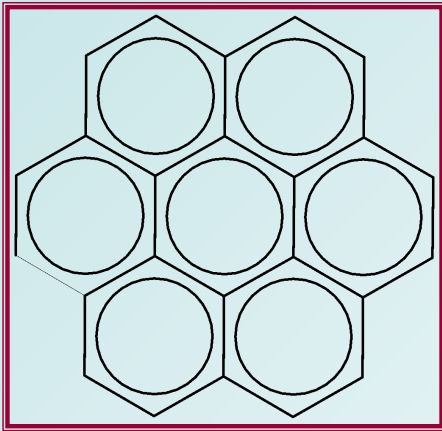


Тетрацен



Пентацен

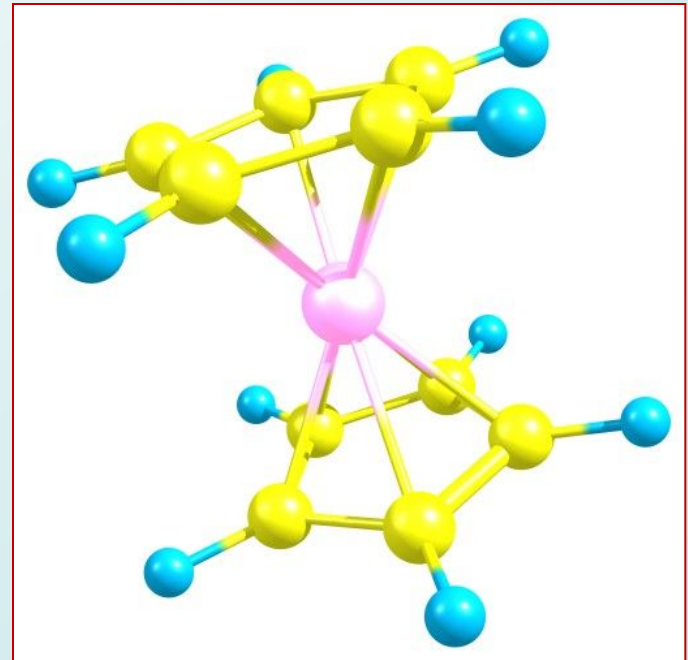
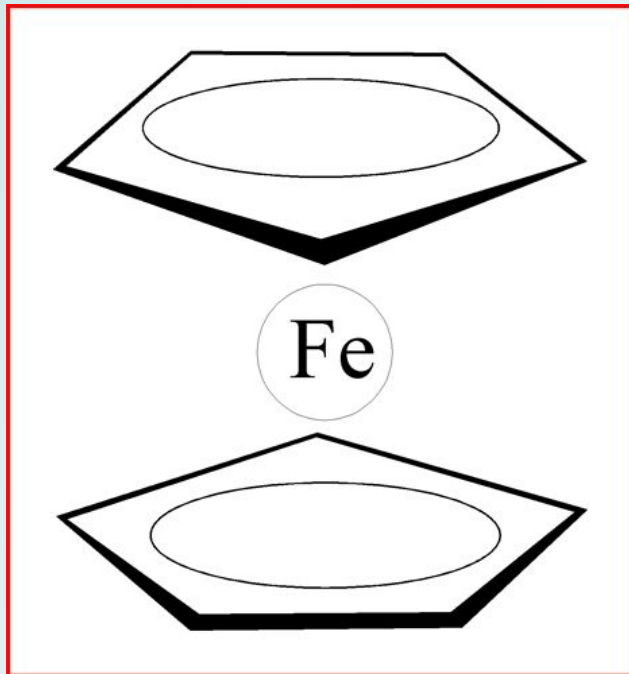
Циркуллены



Кекулен

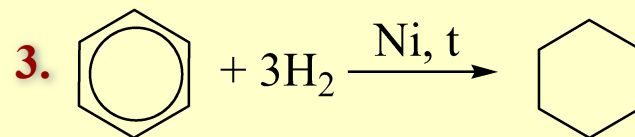
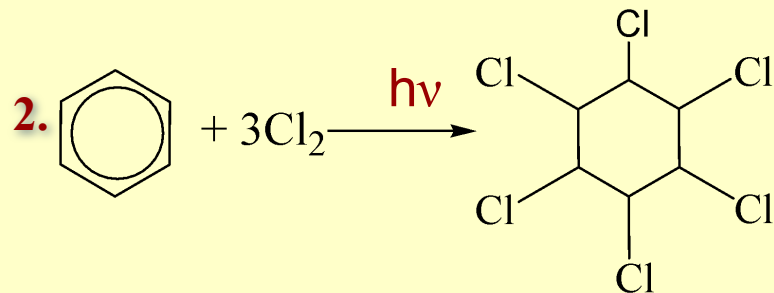
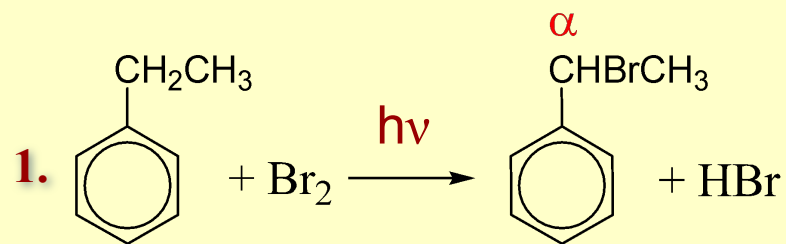
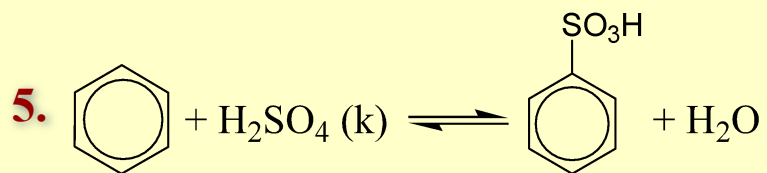
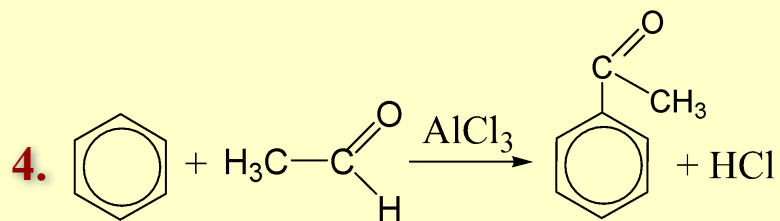
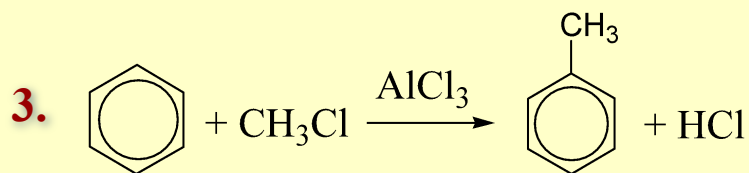
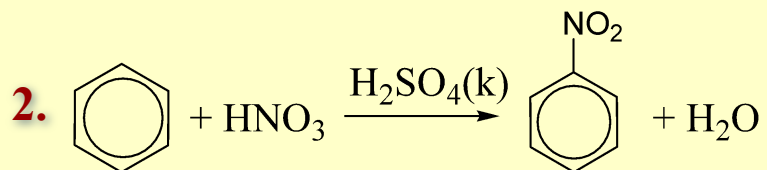
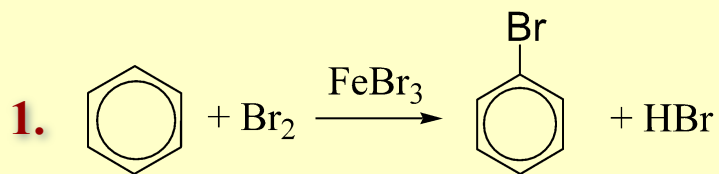
Молекула «бутерброд»

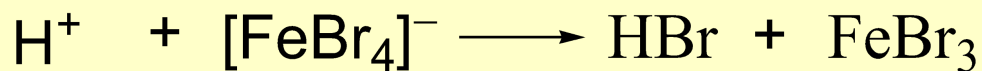
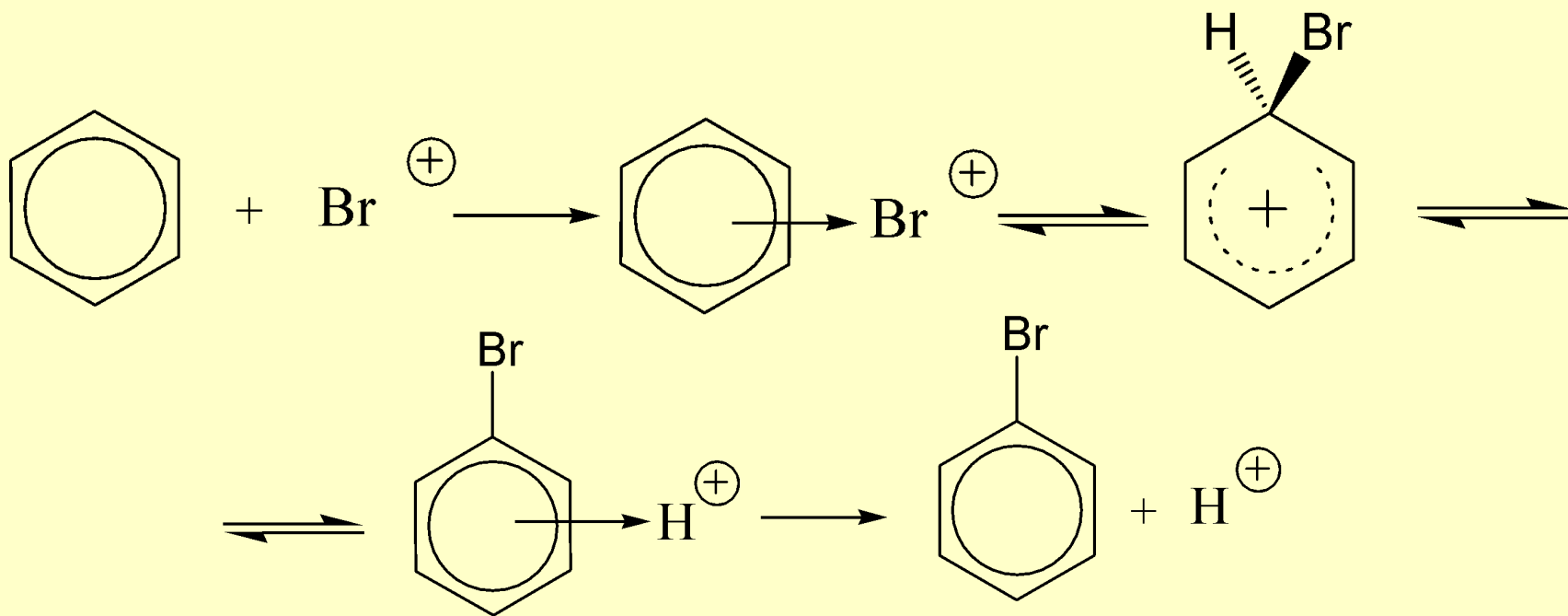
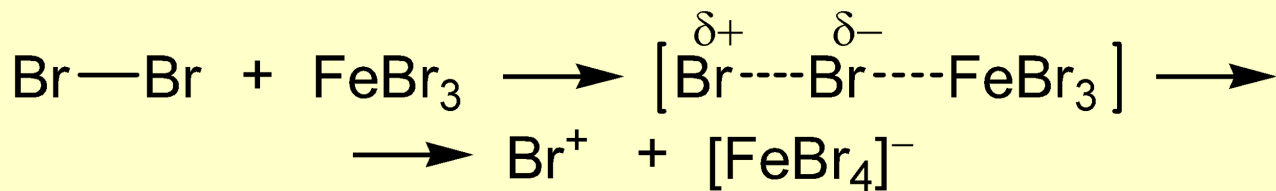
Ферроцен используют для получения ферроцерона – лекарственный препарат при лечении заболеваний, вызванных дефицитом железа в организме.



Дициклопентадиенилжелезо

Химические свойства бензола

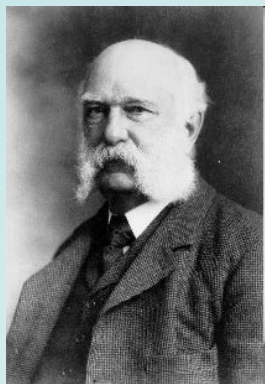




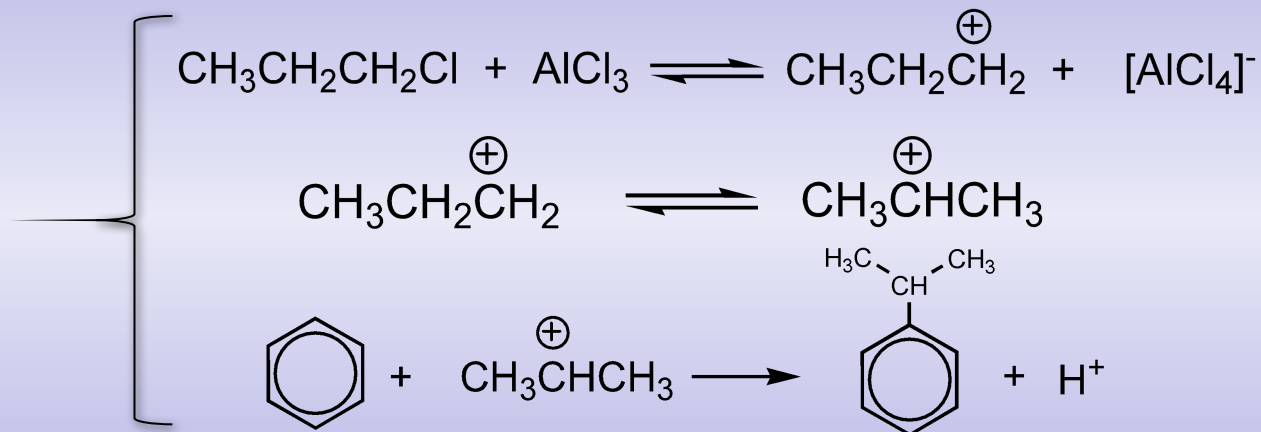
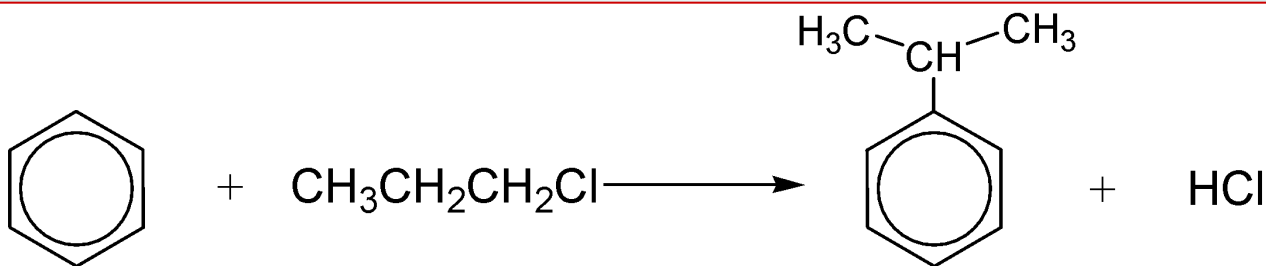
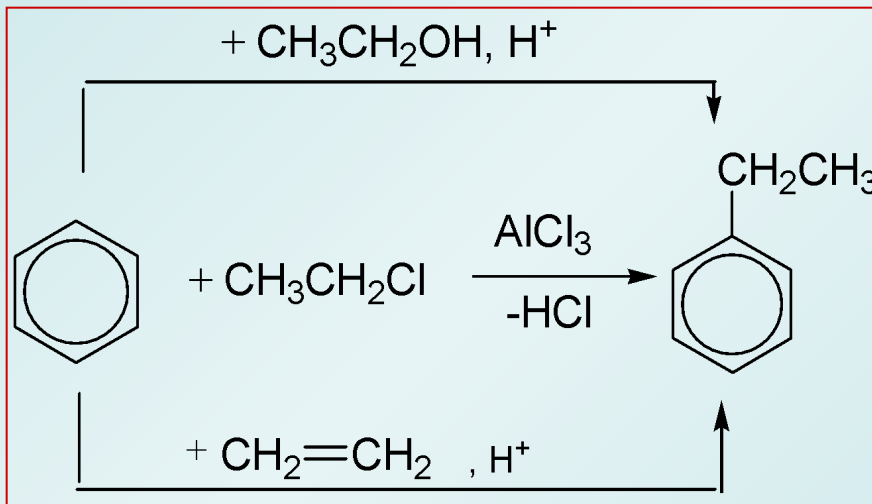
Реакция алкилирования (Реакция Фриделя — Крафтса)

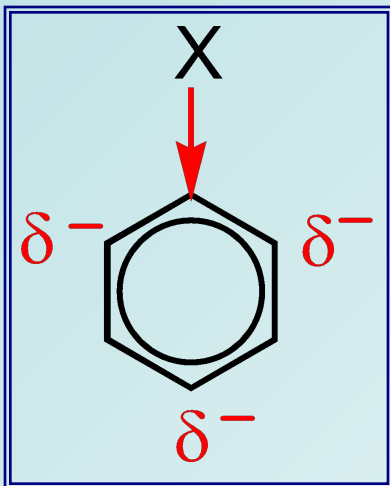


Шарль Фридель
(1832-1899)



Джеймс Мейсон
Крафтс (1839-1917)

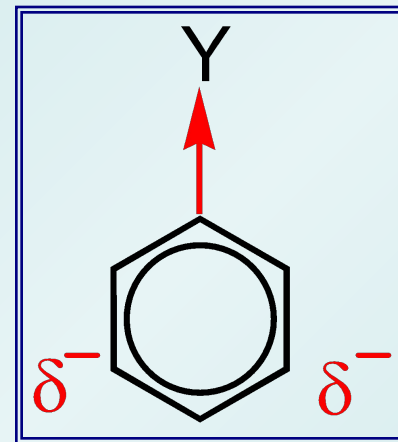
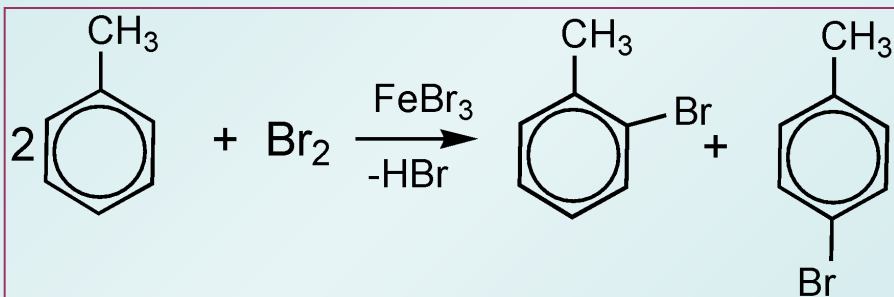


**X:**

a) R-, -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -OR

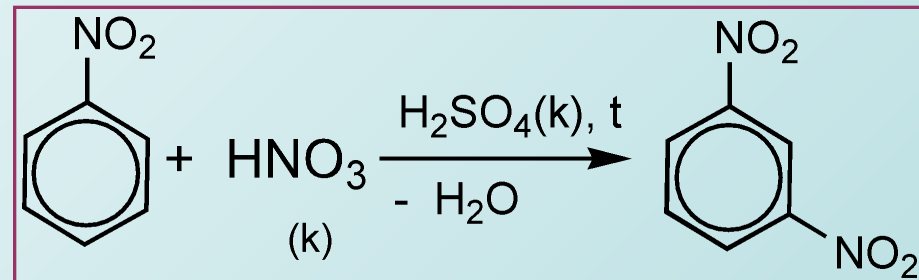
б) F-, Cl-, Br-, I-

орто-, пара- ориентанты

**Y:**

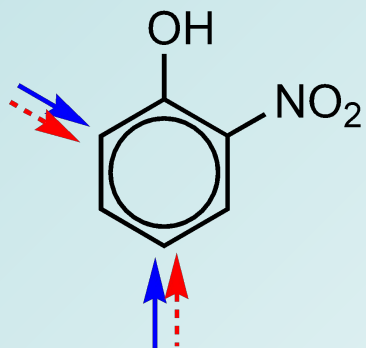
R- - NO₂, -COOH, -C=O, -SO₃H
H

мета- ориентанты

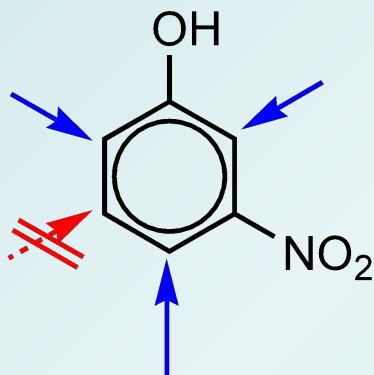


Согласованная и несогласованная ориентация

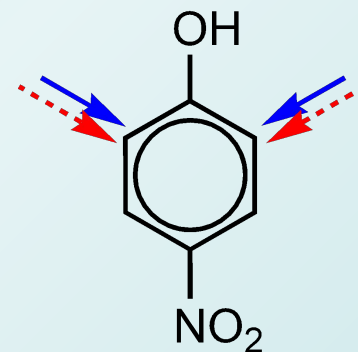
1



согл.

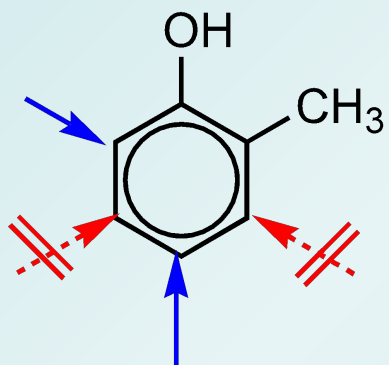


несогл.

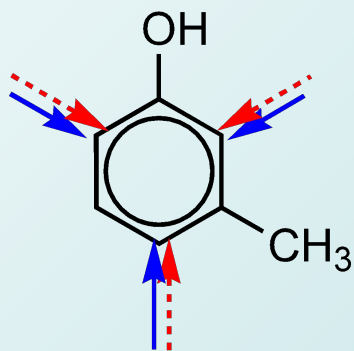


согл.

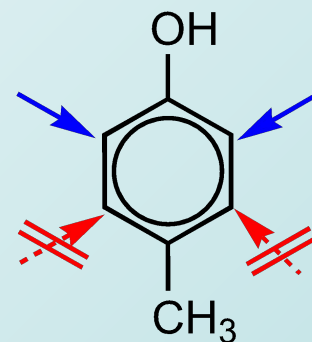
2



несогл.



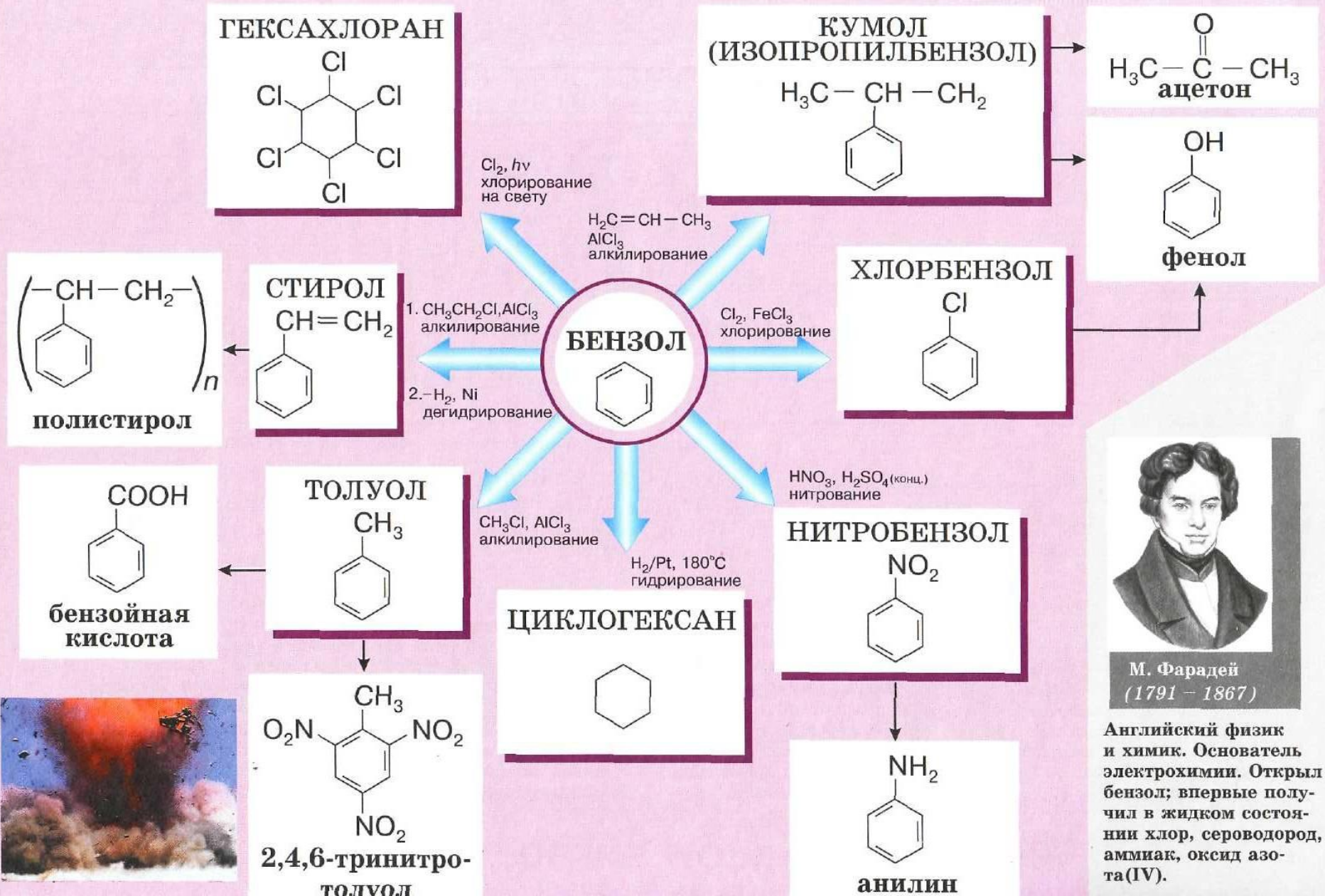
согл.



несогл.

2

3

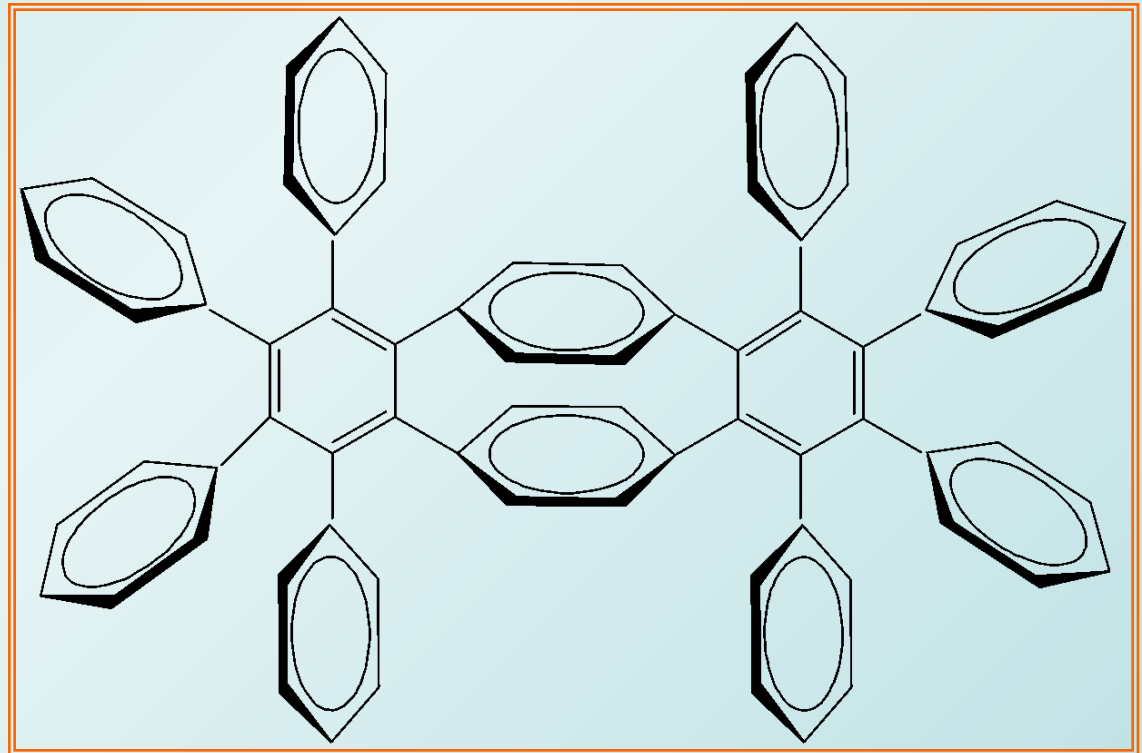
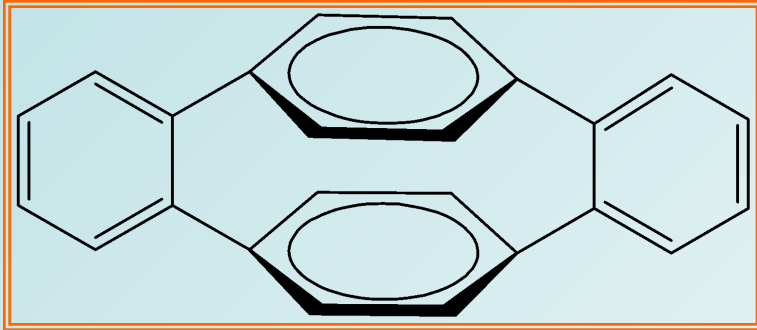


М. Фарадей
(1791 – 1867)

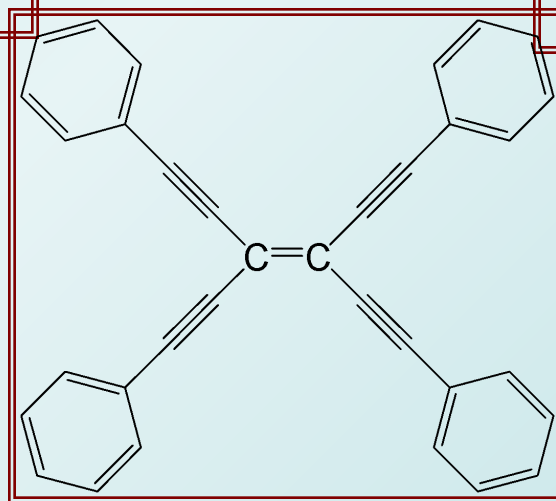
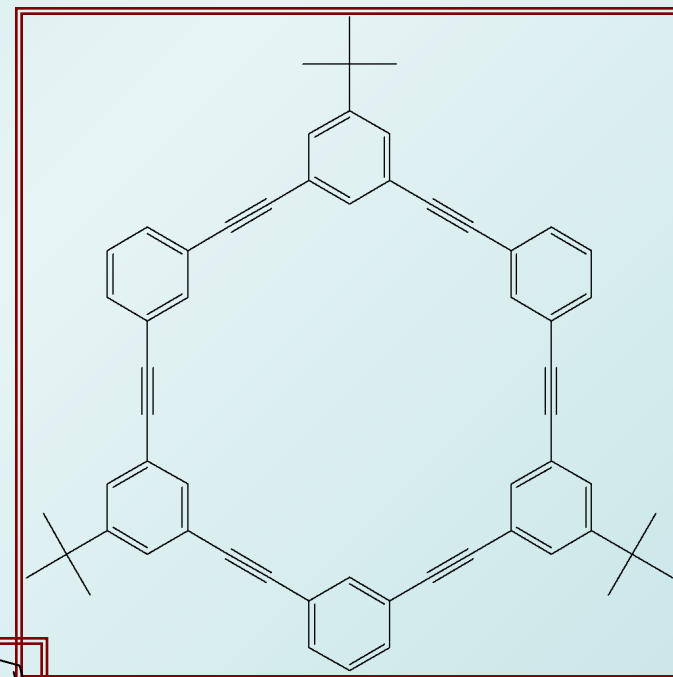
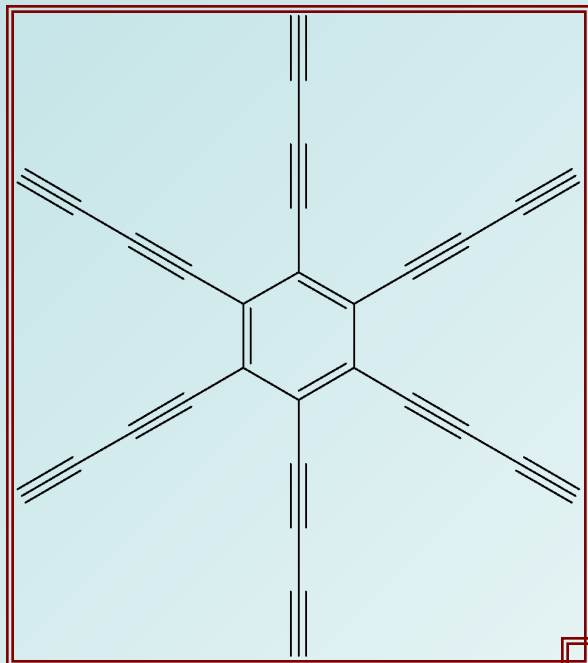
Английский физик и химик. Основатель электрохимии. Открыл бензол; впервые получил в жидком состоянии хлор, сероводород, аммиак, оксид азота(IV).



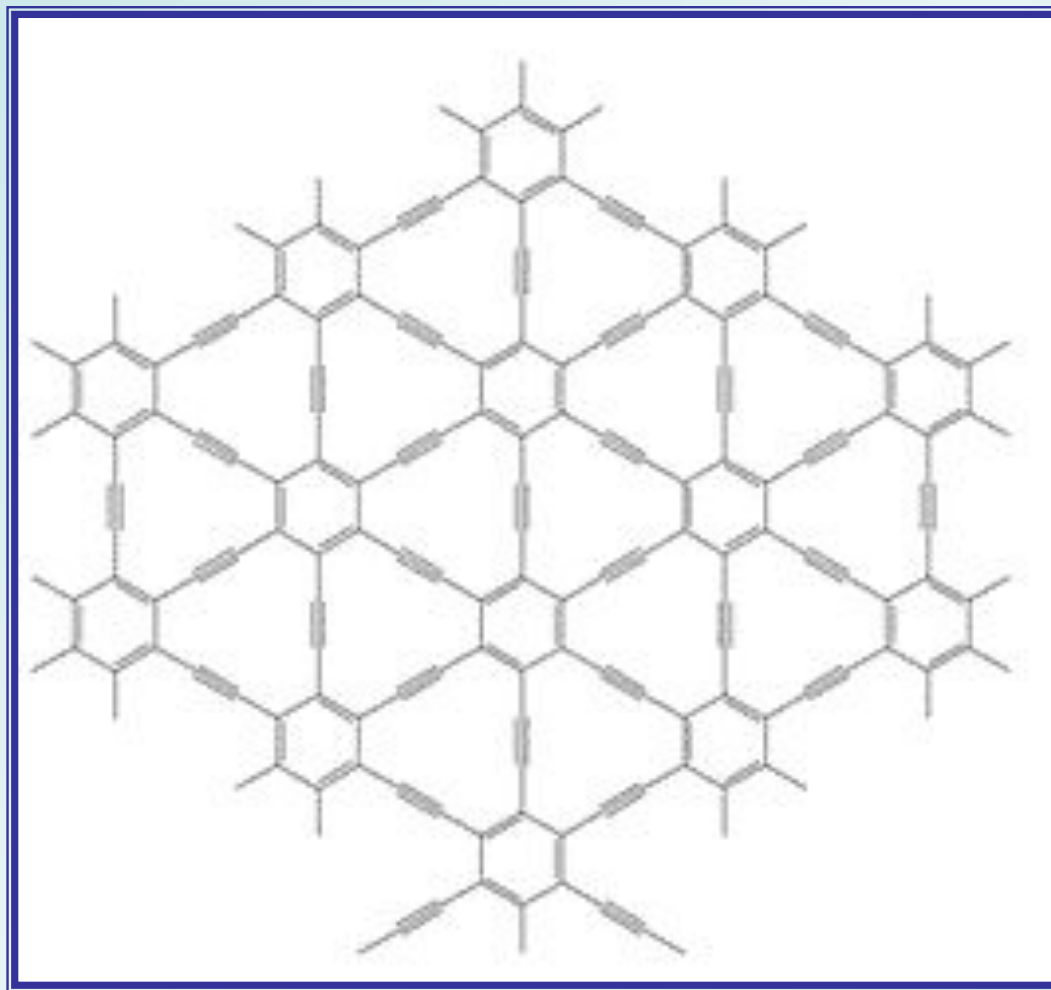
Циклофаны



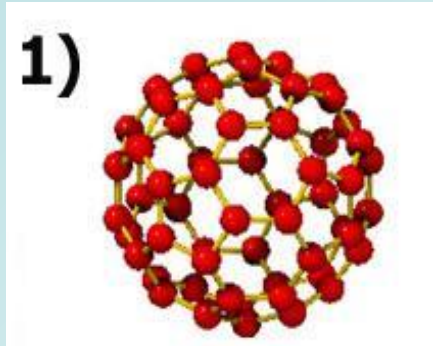
Высокосопряженные системы



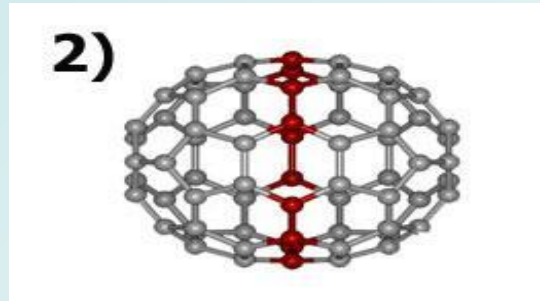
Графин



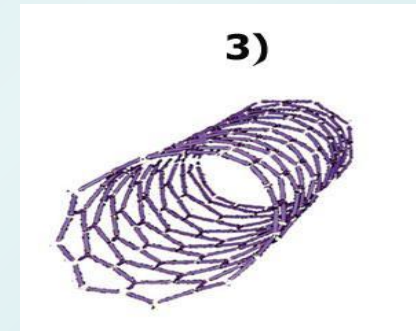
Основные типы фуллероидных наночастиц



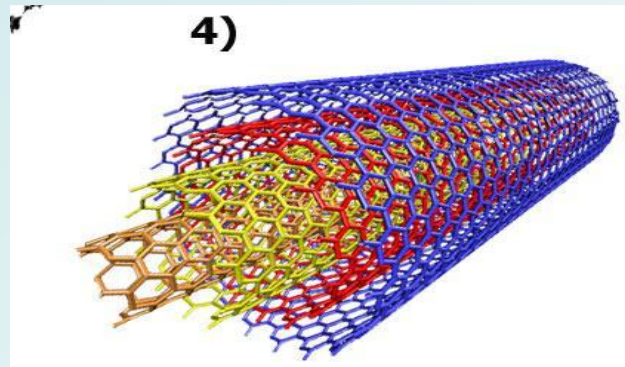
Фуллерен C-60
(0,67 nm)



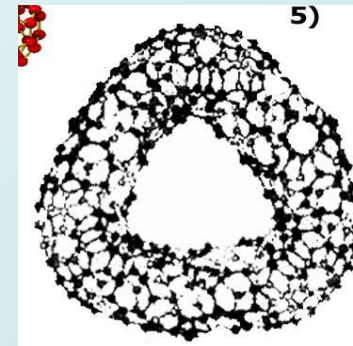
Фуллерен C-70
(0,69 nm)



Однослойные углеродные нанотрубки (диаметр 1 nm)



Многослойные углеродные нанотрубки (диаметр 6-60 nm)

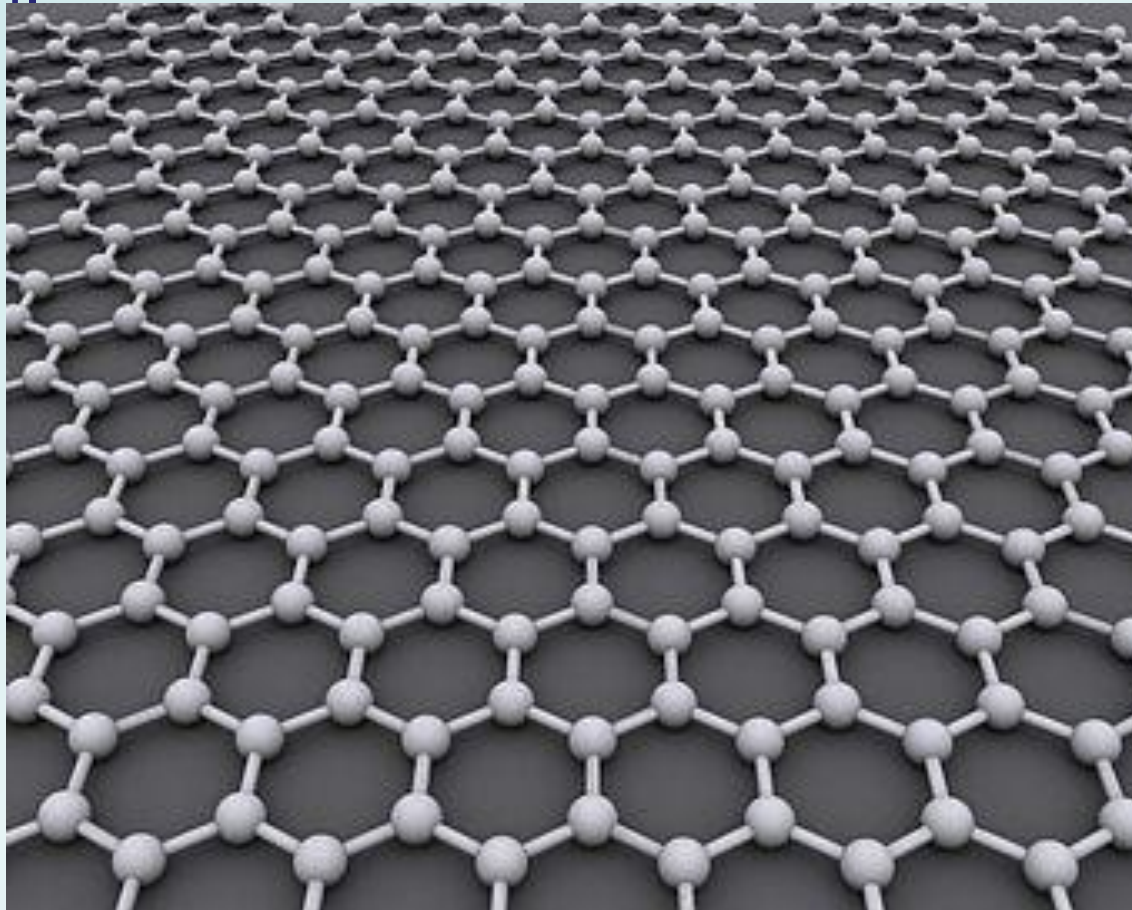


Астралены
(средний размер – 45 nm)

Графен

Нобелевская премия по физике, 2010

Г.



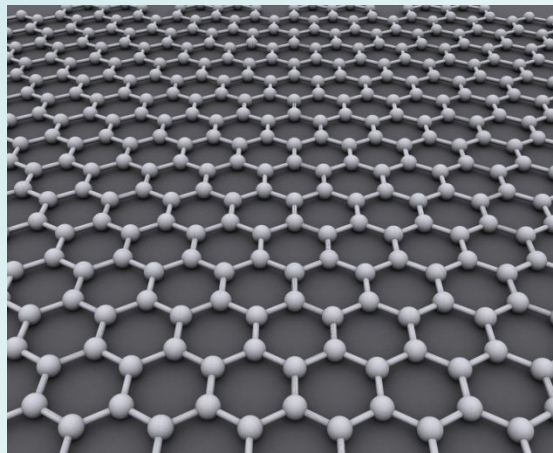
2010 г. – Нобелевская премия по физике за открытие и исследование **графена** - двумерной формы углерода.



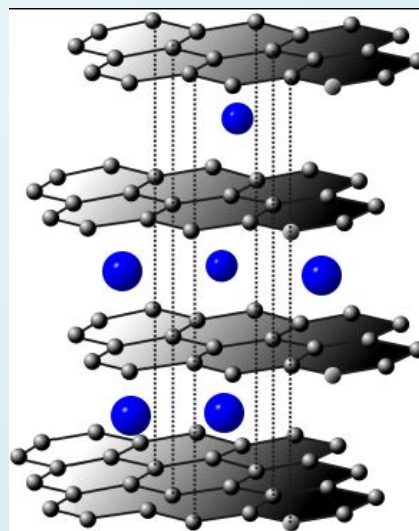
**Константин Сергеевич
Новосёлов**



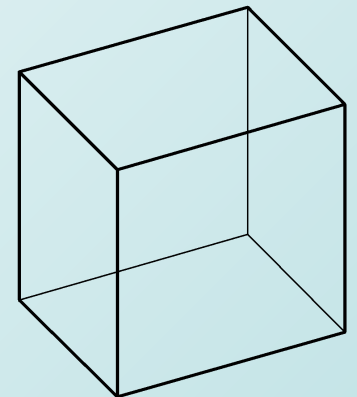
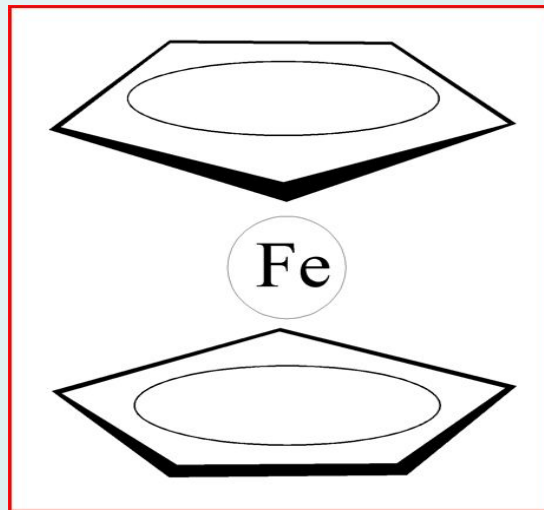
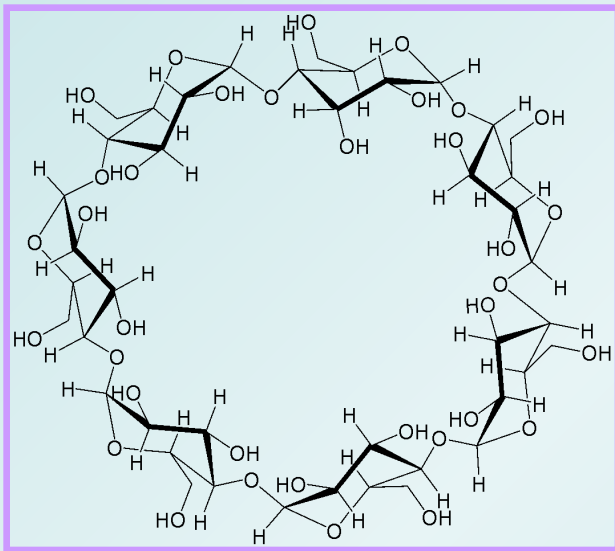
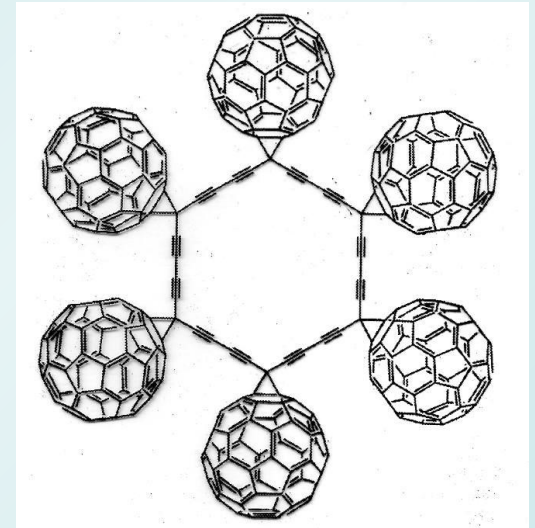
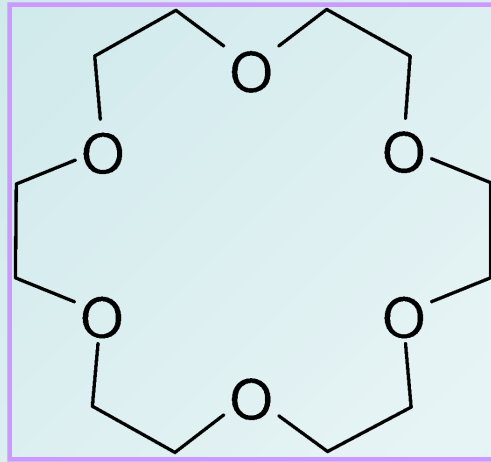
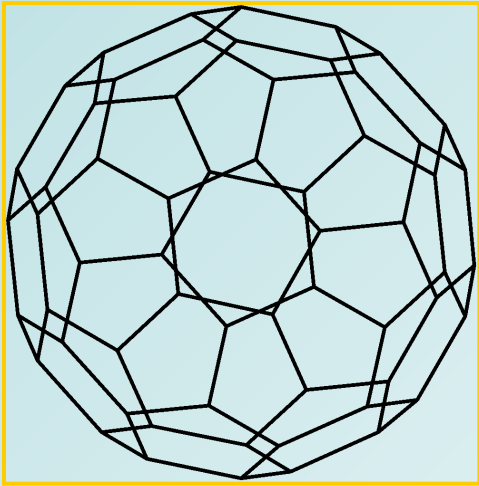
Андрей Гейм



Идеальная кристаллическая структура графена представляет собой гексагональную кристаллическую решётку.



Слои интеркалированного графита можно легко отделить друг от друга.





**Спасибо за
внимание!**