

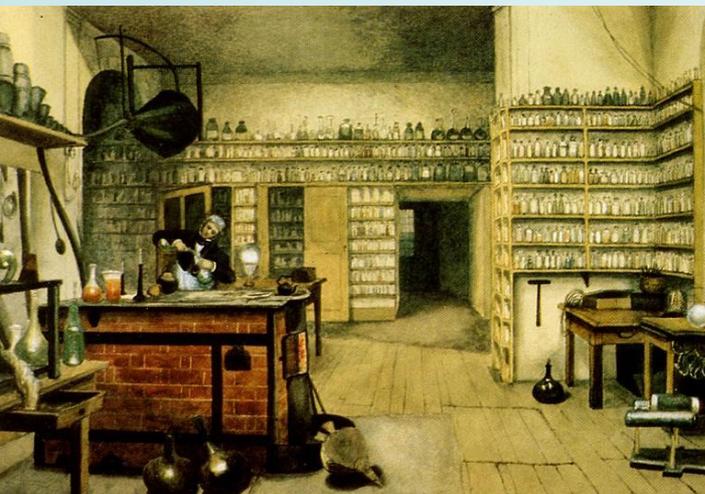
Загадка бензола

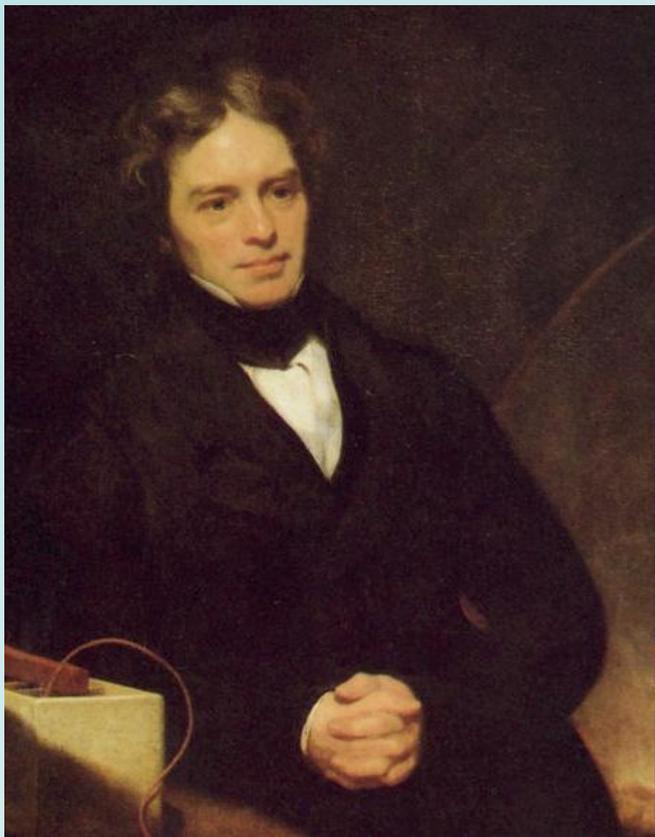
профессор СПбГУ,
доктор химических наук
Карцова Анна Алексеевна

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.

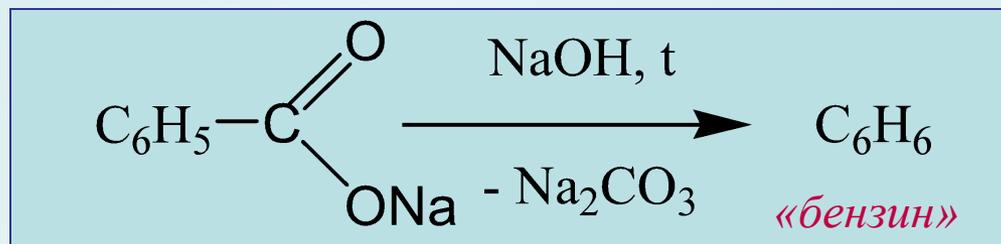
- ❖ Положил начало исследованиям каучука.
- 1833 - 1836 гг.** - установил количественные законы электролиза.



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!



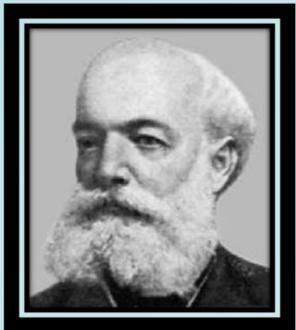
«...Я сидел и писал учебник, но работа продвигалась плохо. Я подвинул мое кресло к камину и задремал. Снова атомы запрыгали перед моими глазами... Длинные цепи иногда тесно группировались и поворачивались подобно змеям.

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 ...»

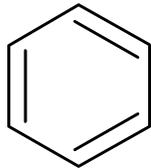
А. Кекуле

1845 г. Структурные формулы бензола

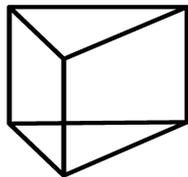
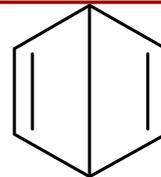


Август Кекуле
(1829-1896)
Немецкий химик
органик. Предложил
в **1865 г.** структурную
формулу бензола

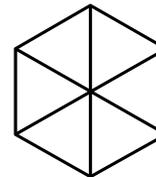
1865 г.
Кекуле



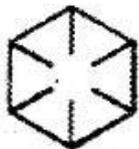
Бензол
Дьюара



«призман»
Ладенбурга

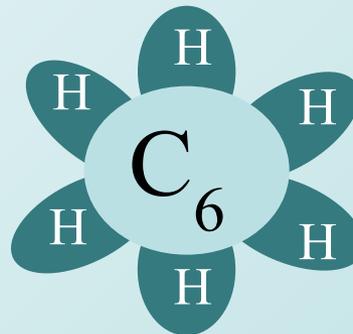


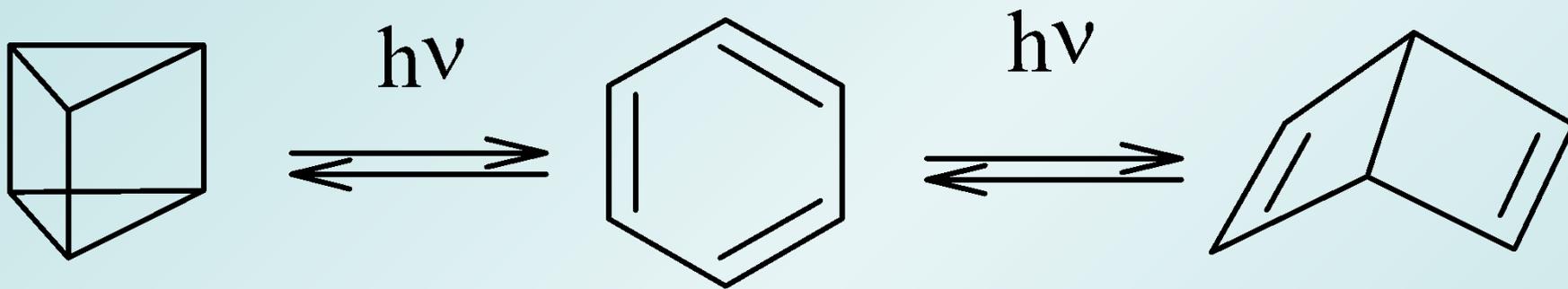
Клаус



Армстронг

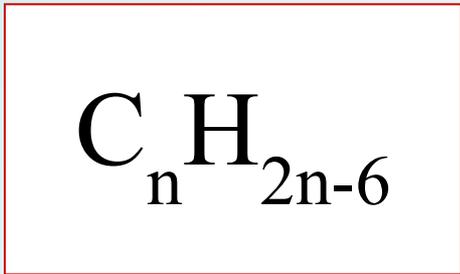
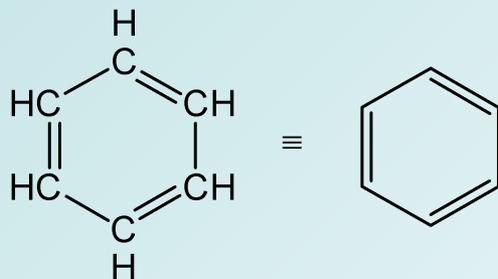
1861 г. Лошмидт







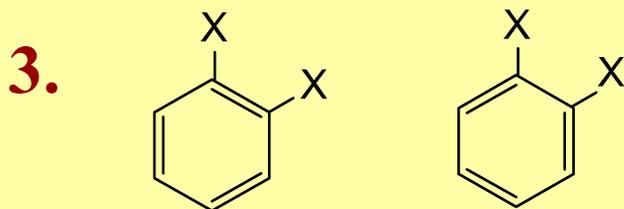
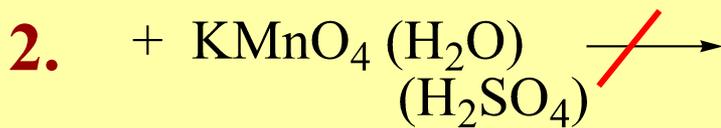
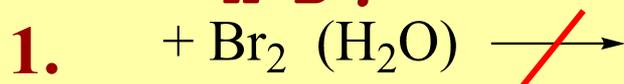
1865 г. А. Кекуле



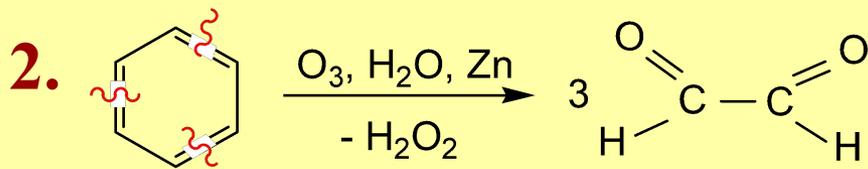
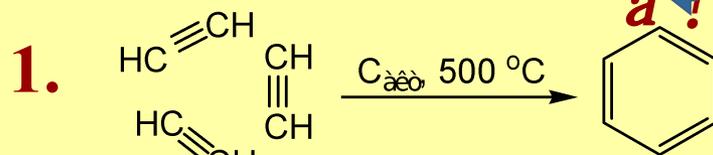
Формула Кекуле и ее противоречивость



**ПРОТ
ИВ!**

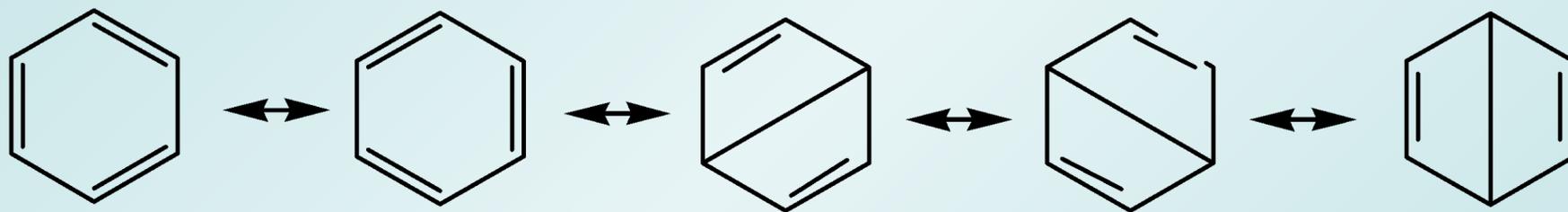


**3
а!**



Электронное и пространственное строение бензола

Л. Полинг. Теория резонанса



Строение молекулы бензола

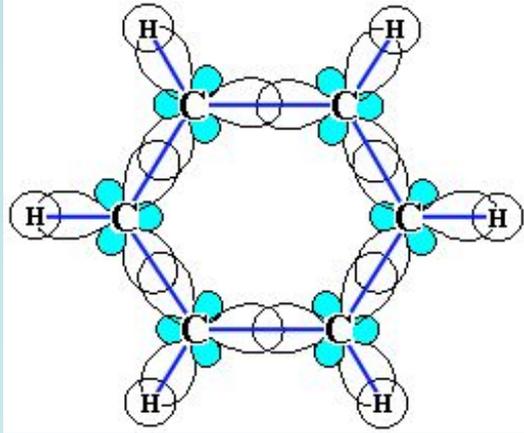


Схема образования **σ -связей** в молекуле бензола с участием sp^2 – гибридных орбиталей атомов углерода

Длина C-C связи
0,140 нм

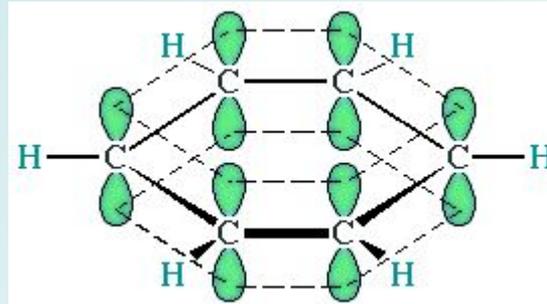
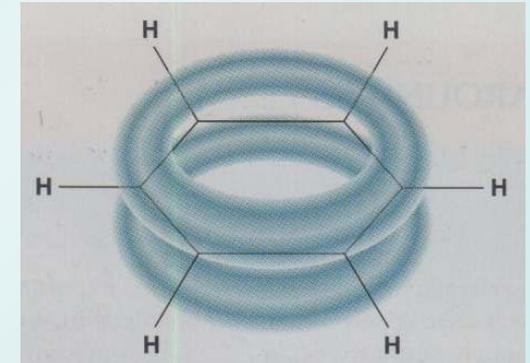
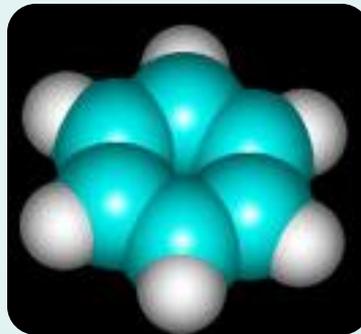
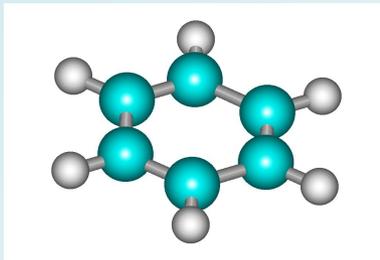


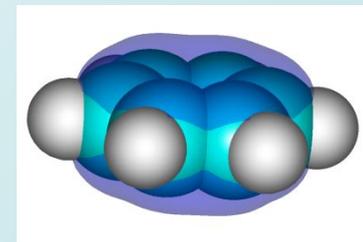
Схема образования **π -связей** в молекуле бензола



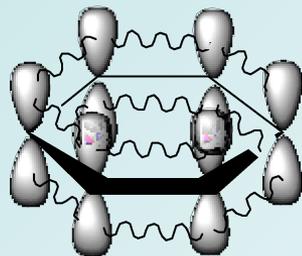
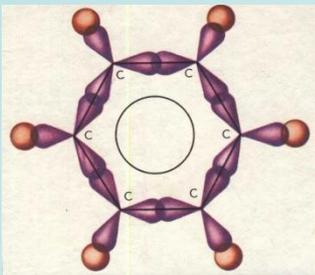
Делокализация электронной плотности в молекуле бензола



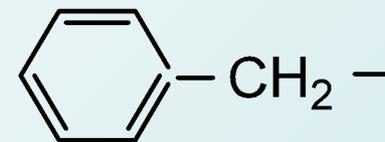
Модели молекул бензола:
шаростержневая (слева) и масштабная
(справа)



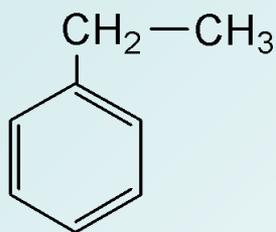
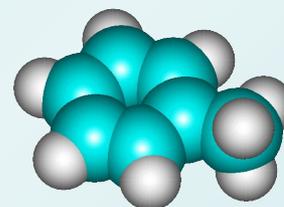
Масштабная модель молекулы бензола с обозначением делокализованного π -электронного облака



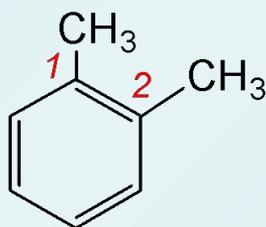
ôáí èë-



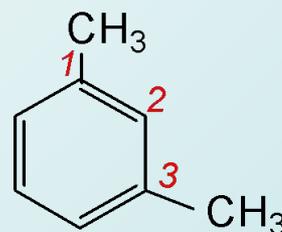
ááí çèë-



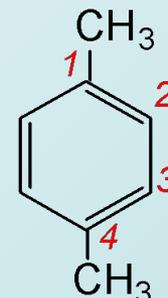
yòèèááí çî ë



1,2-äèì àòèèááí çî ë
î-êñèèî ë

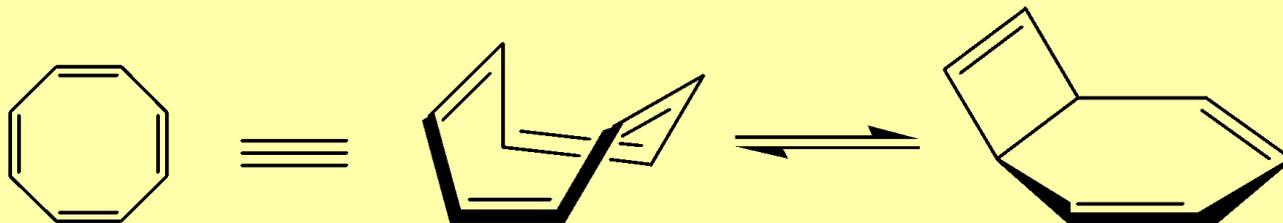
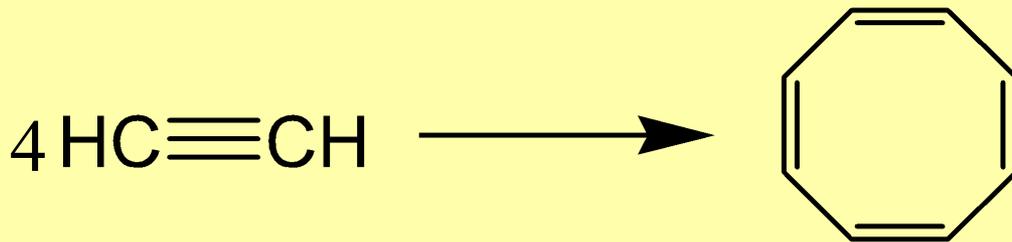
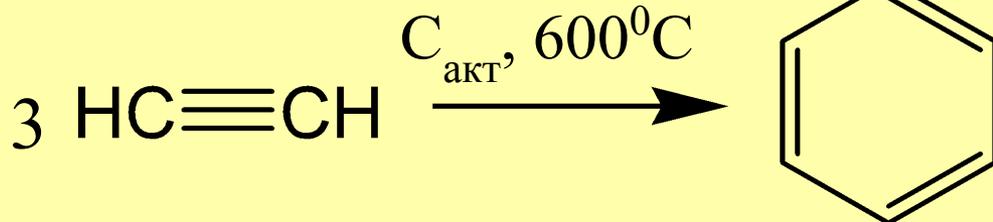


1,3-äèì àòèèááí çî ë
ì-êñèèî ë



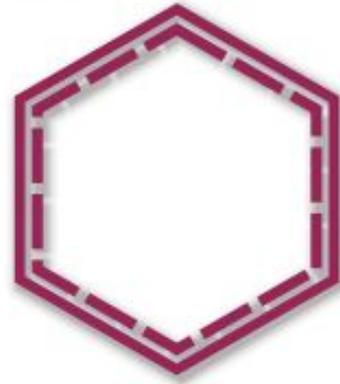
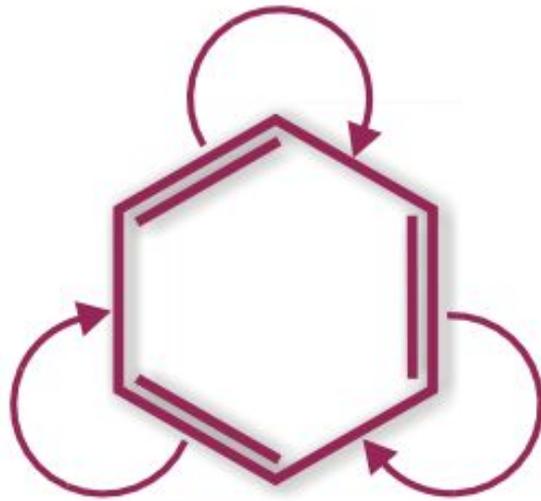
1,4-äèì àòèèááí çî ë
î-êñèèî ë

Новая проблема?



циклооктатетраен

Строение молекулы бензола



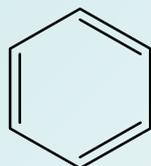
Ароматичность

Правило Хюккеля

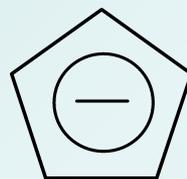
Циклические плоские сопряженные полиеновые системы, содержащие $(4n+2)$ делокализованных π -электронов, где $n=0,1,2,3$ и т.д.



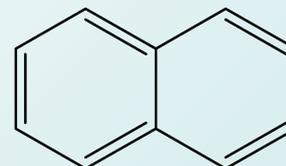
$n=0$



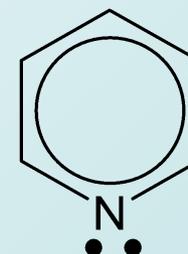
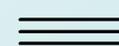
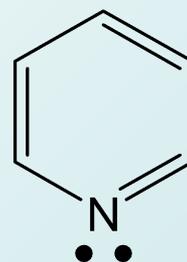
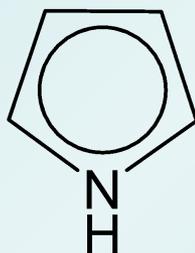
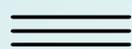
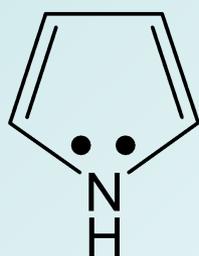
$n=1$



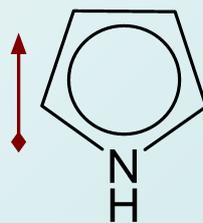
$n=1$



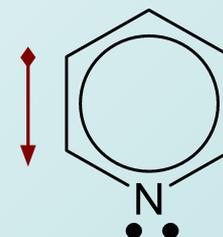
$n=2$



$\mu=0$

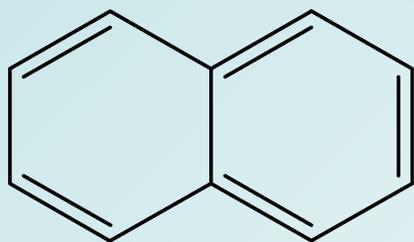


$\mu>0$

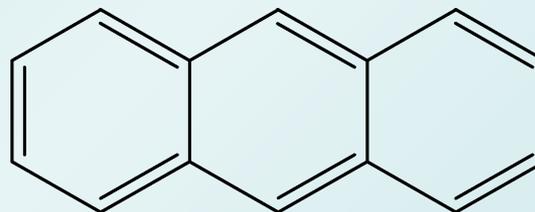


$\mu>0$

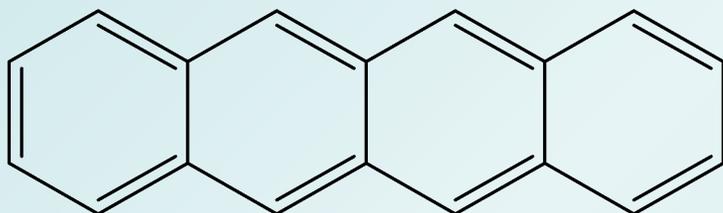
Конденсированные ароматические структуры



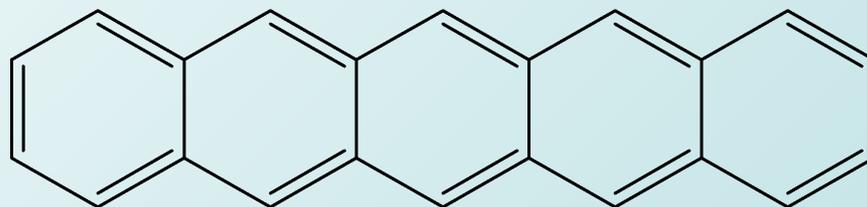
Нафталин



Антрацен

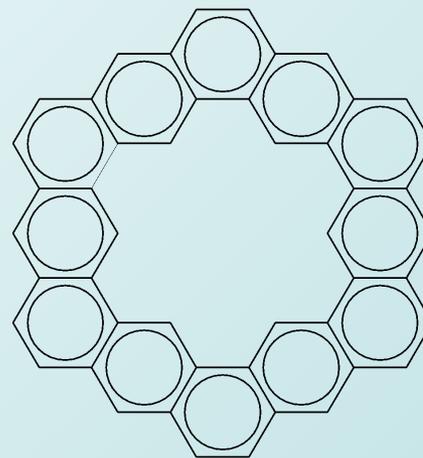
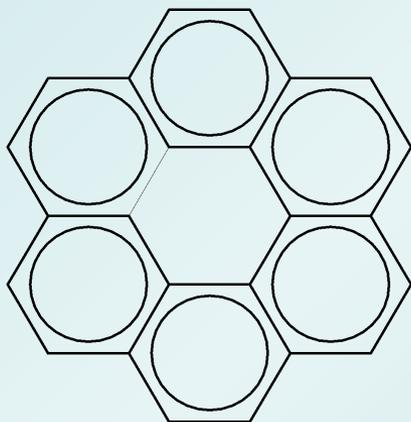
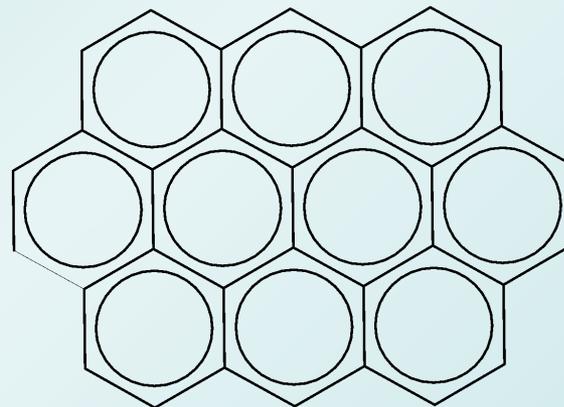
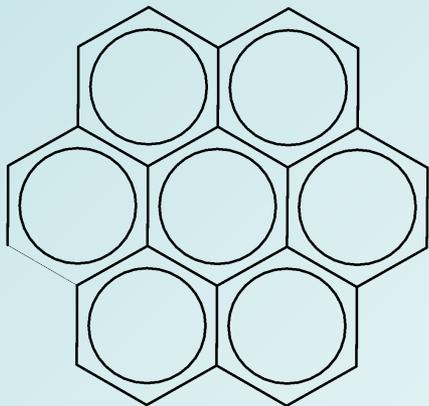


Тетрацен



Пентацен

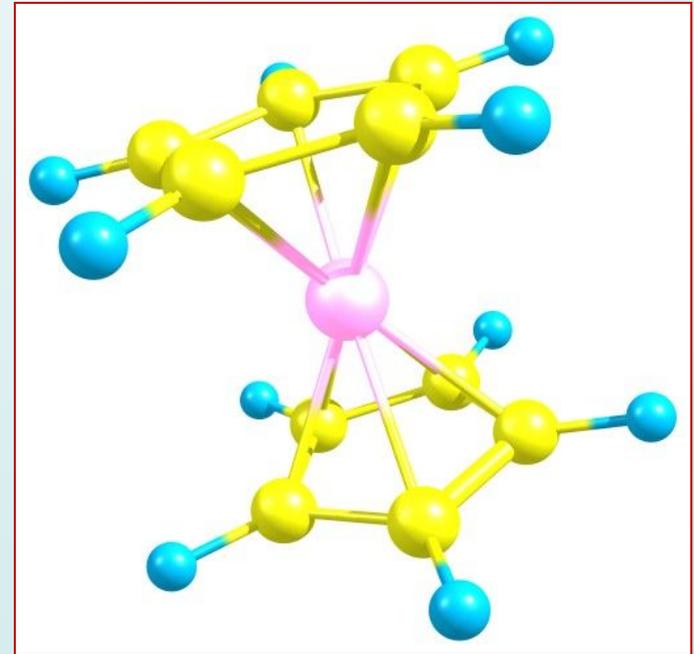
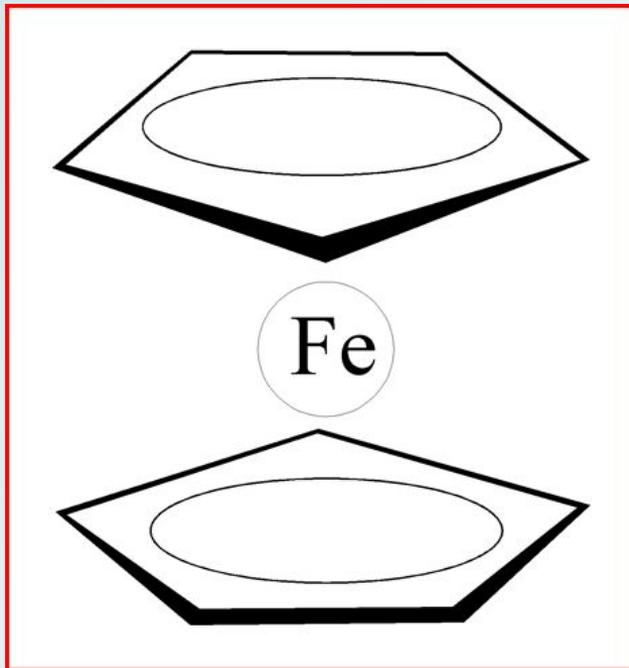
Циркуллены



Кекулен

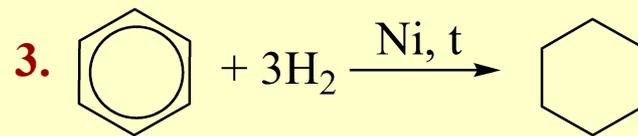
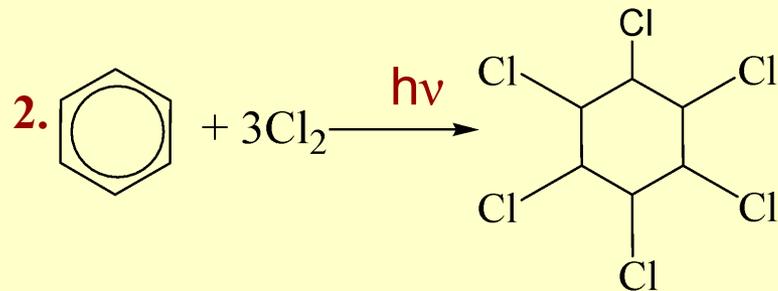
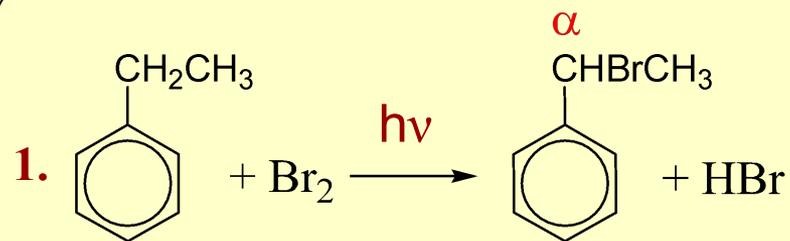
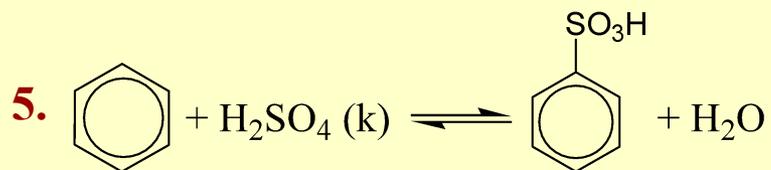
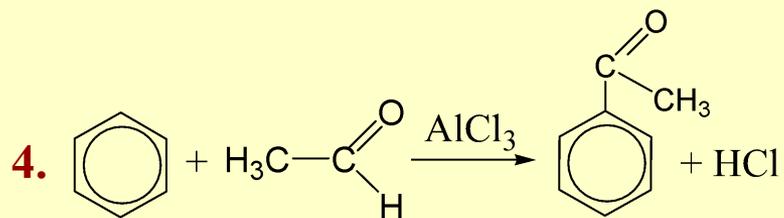
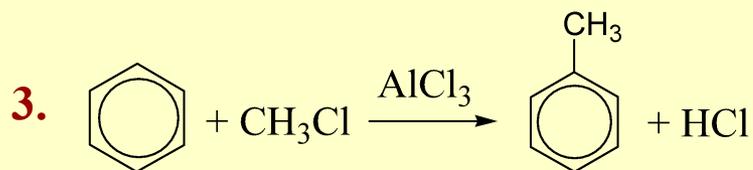
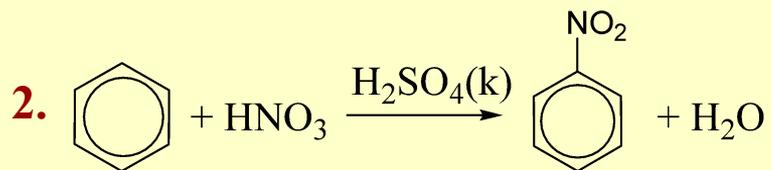
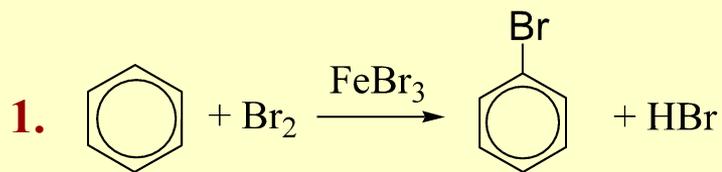
Молекула «бутерброд»

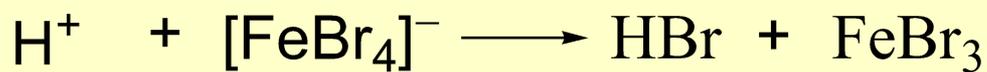
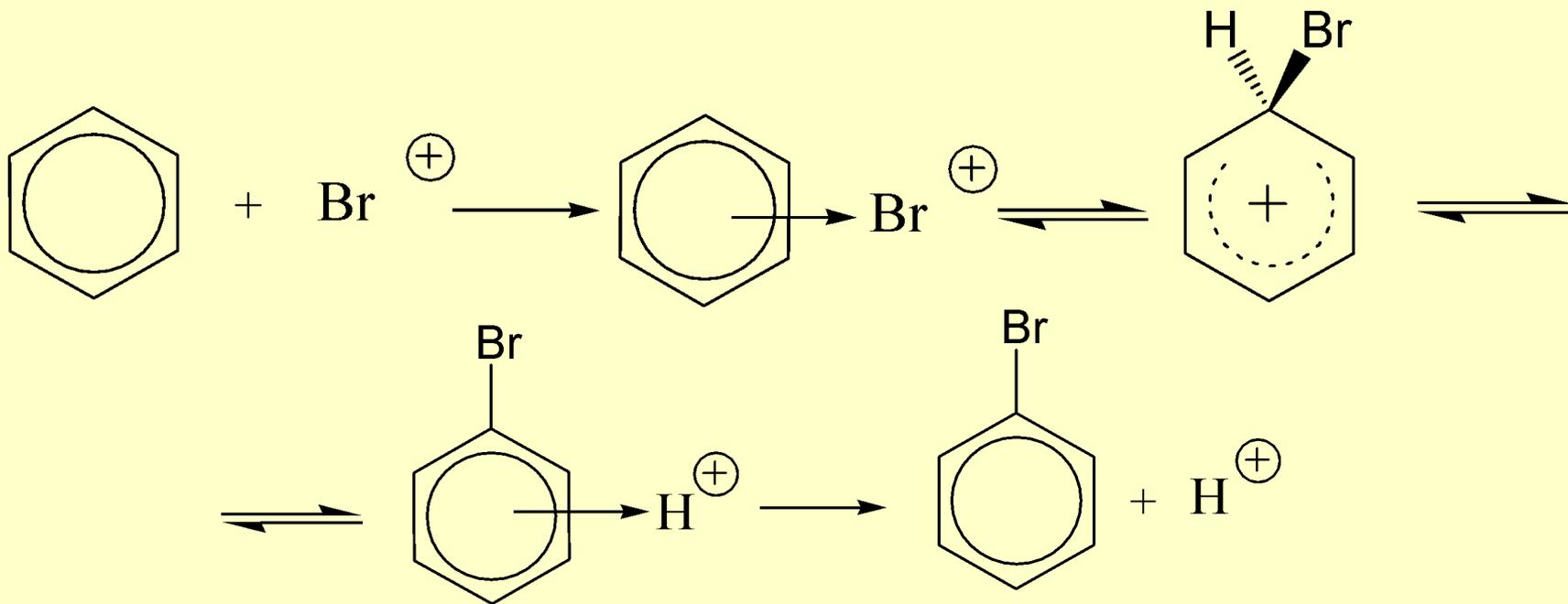
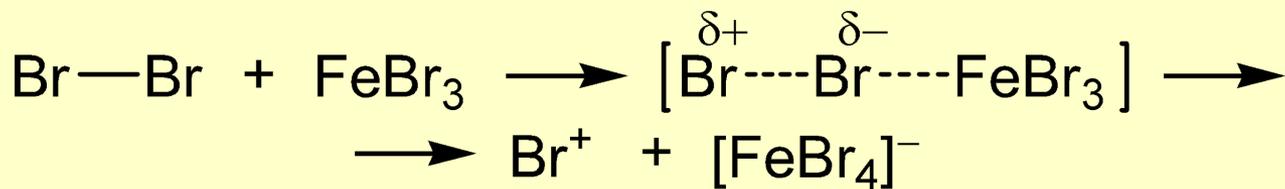
Ферроцен используют для получения ферроцерона – лекарственный препарат при лечении заболеваний, вызванных дефицитом железа в организме.



Дициклопентадиенилжелезо

Химические свойства бензола





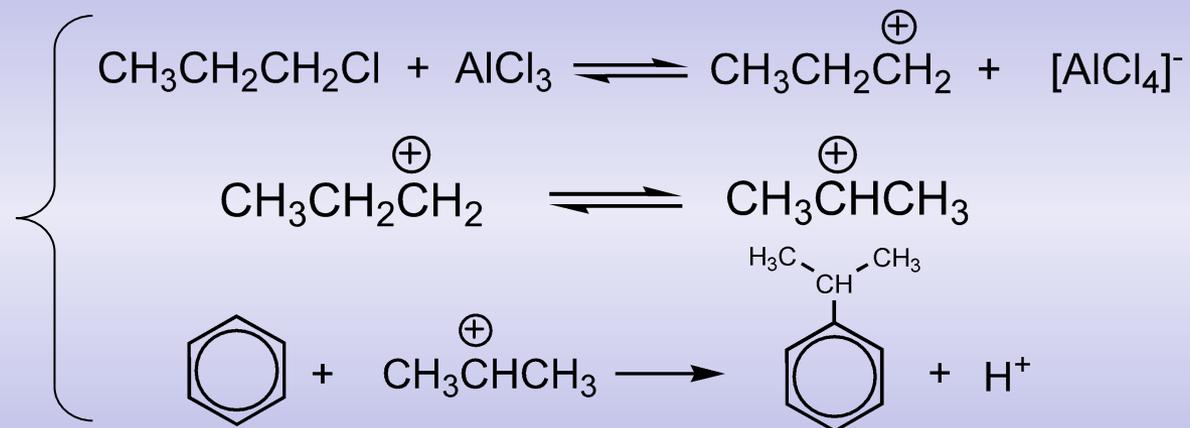
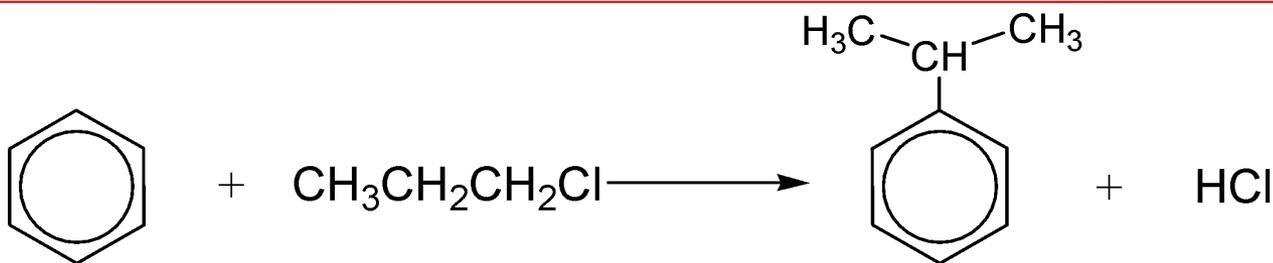
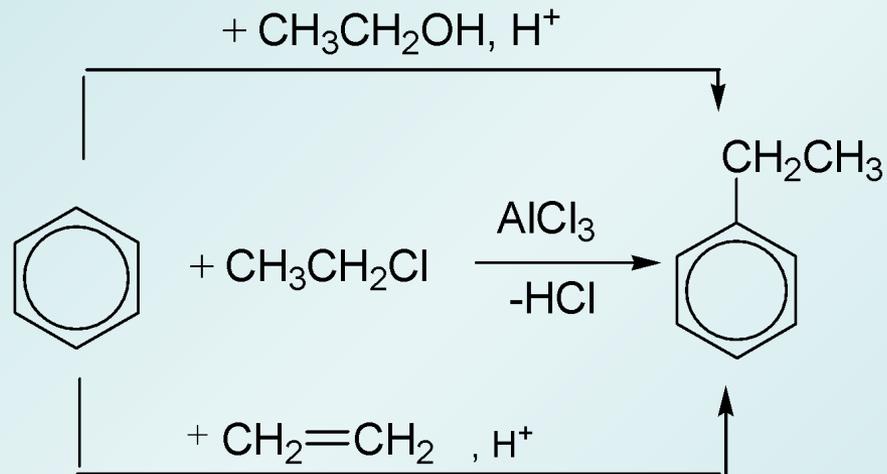
Реакция алкилирования (Реакция Фриделя — Крафтса)

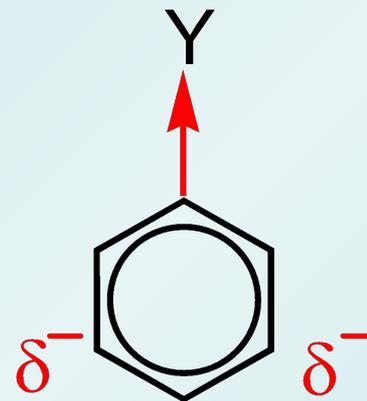
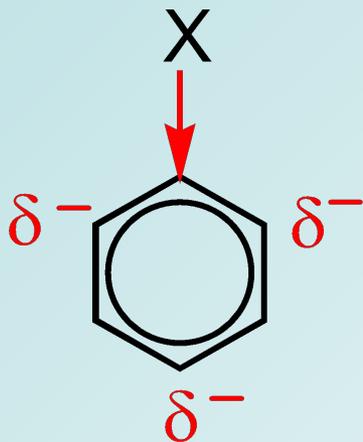


Шарль Фридель
(1832-1899)



Джеймс Мейсон
Крафтс (1839-1917)



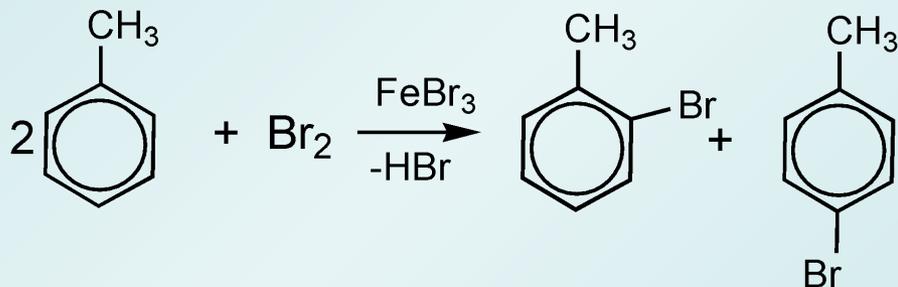


X:

a) R-, -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -OR

б) F-, Cl-, Br-, I-

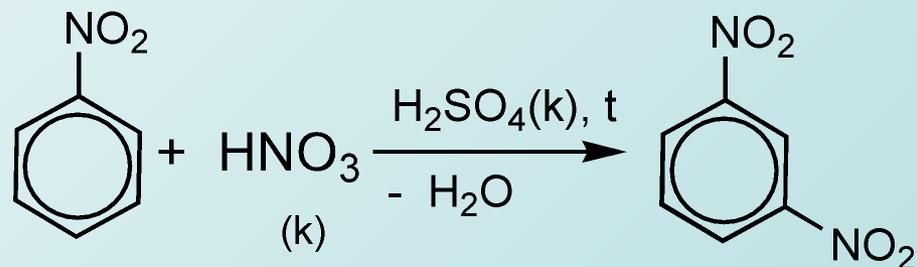
орто-, пара- ориентанты



Y:

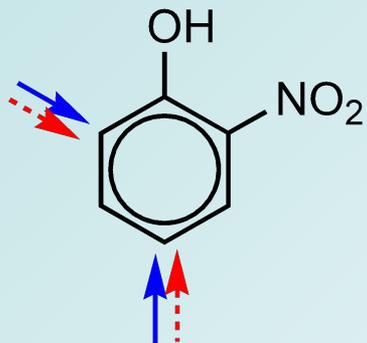
R- - NO₂, -COOH, -C=O, -SO₃H
H

мета- ориентанты

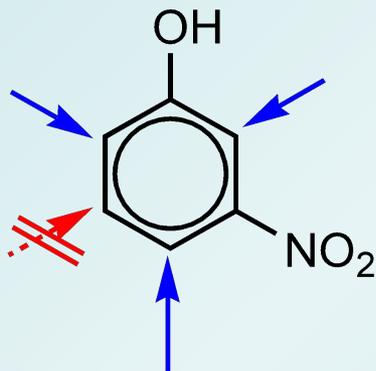


Согласованная и несогласованная ориентация

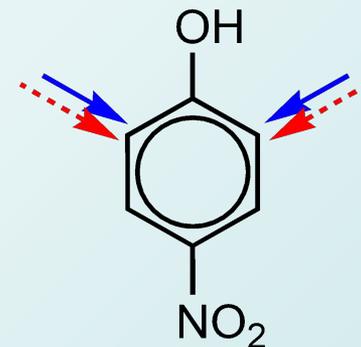
1



согл.

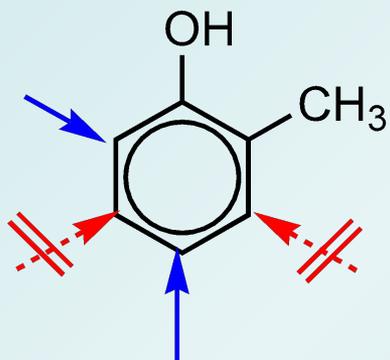


несогл.

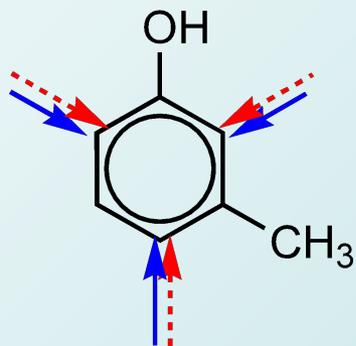


согл.

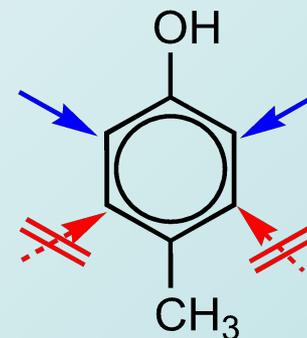
2



несогл.



согл.

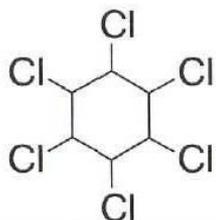


несогл.

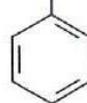
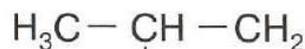
2

3

ГЕКСАХЛОРАН

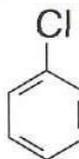


$\text{Cl}_2, h\nu$
хлорирование
на свету

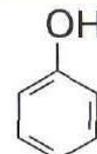
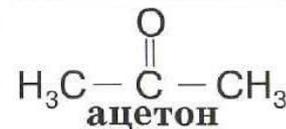
КУМОЛ
(ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ)

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 AlCl_3
алкилирование

ХЛОРБЕНЗОЛ

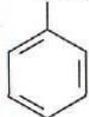
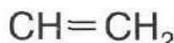


$\text{Cl}_2, \text{FeCl}_3$
хлорирование



фенол

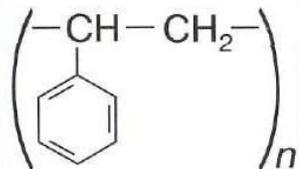
СТИРОЛ



1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}, \text{AlCl}_3$
алкилирование

2. H_2, Ni
дегидрирование

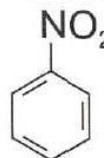
БЕНЗОЛ



полистирол

$\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)
нитрование

НИТРОБЕНЗОЛ

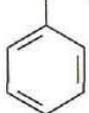


$\text{H}_2/\text{Pt}, 180^\circ\text{C}$
гидрирование

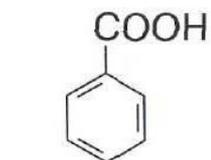
ЦИКЛОГЕКСАН



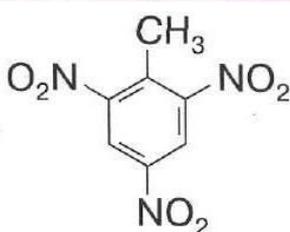
ТОЛУОЛ



$\text{CH}_3\text{Cl}, \text{AlCl}_3$
алкилирование



бензойная
кислота



2,4,6-тринитро-
толуол

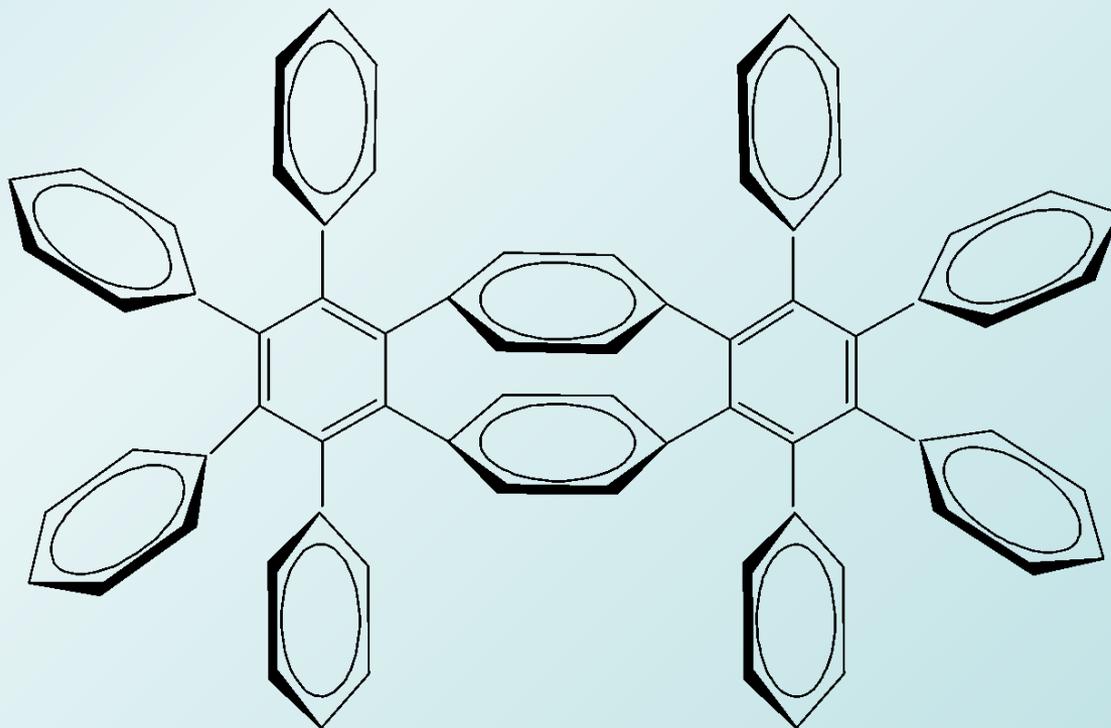
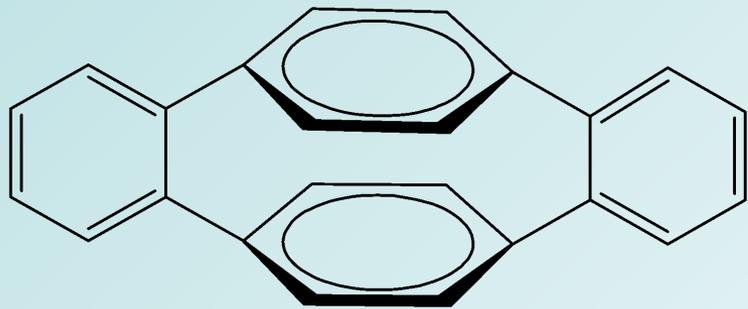


М. Фарадей
(1791 – 1867)

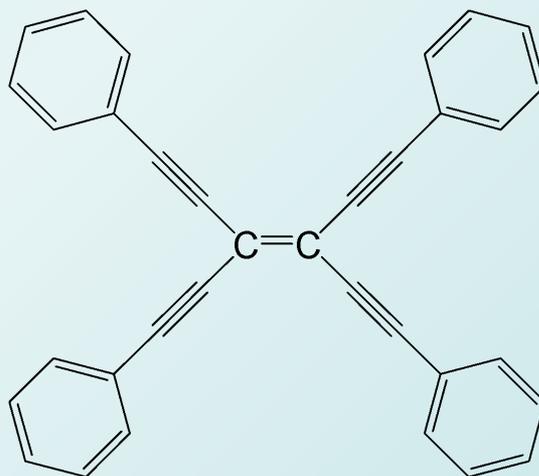
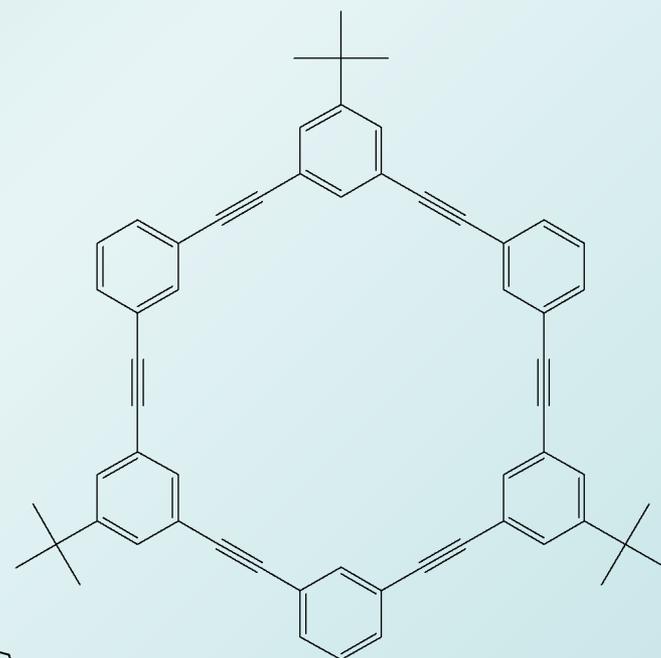
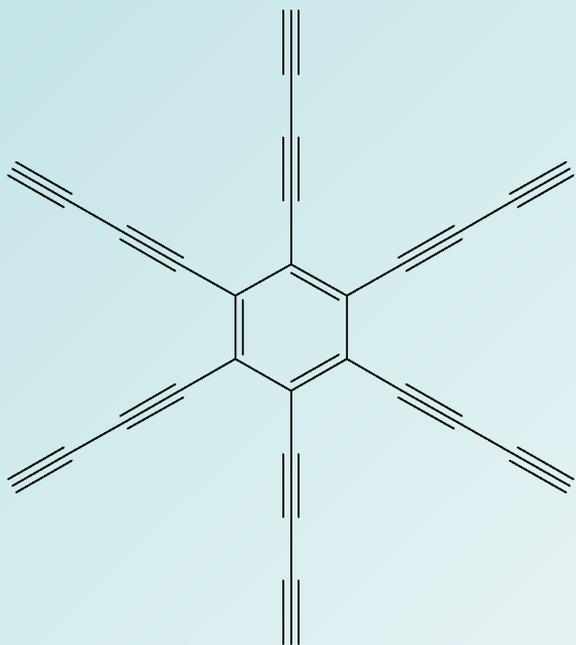
Английский физик и химик. Основатель электрохимии. Открыл бензол; впервые получил в жидком состоянии хлор, сероводород, аммиак, оксид азота(IV).



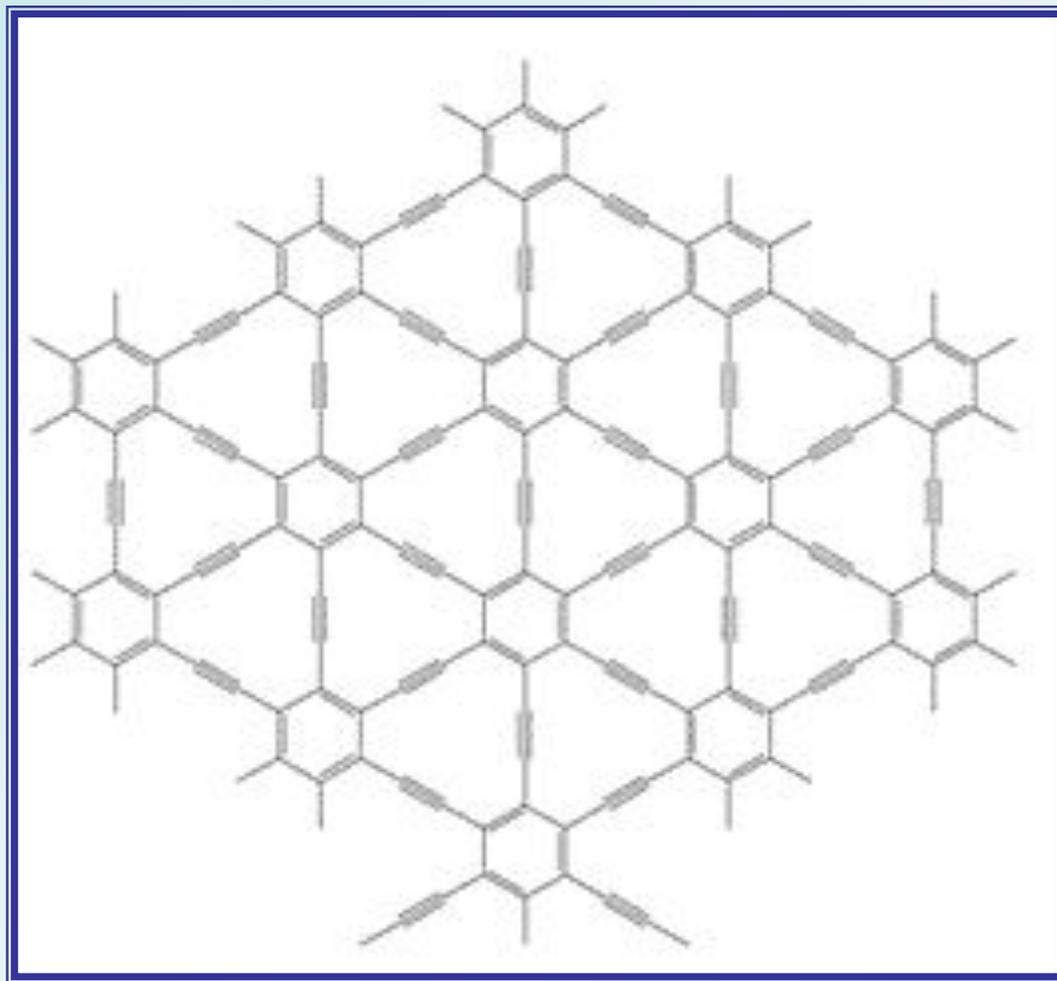
Циклофаны



Высокосопряженные системы

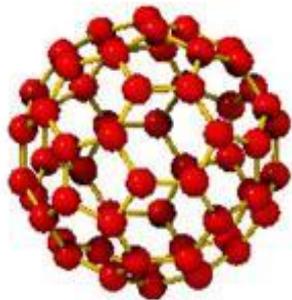


Графин



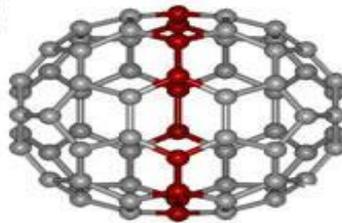
Основные типы фуллероидных наночастиц

1)



Фуллерен C-60
(0,67 nm)

2)



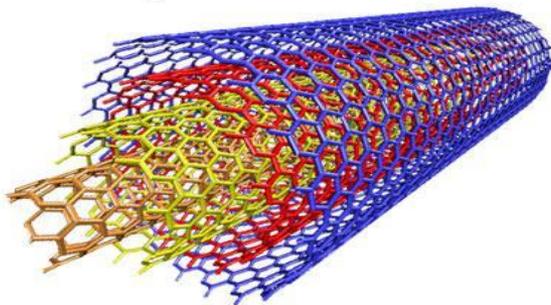
Фуллерен C-70
(0,69 nm)

3)



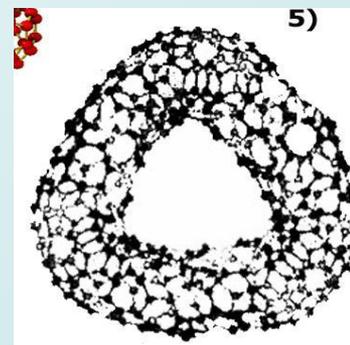
Однослойные углеродные нанотрубки (диаметр 1 nm)

4)



Многослойные углеродные нанотрубки (диаметр 6-60 nm)

5)

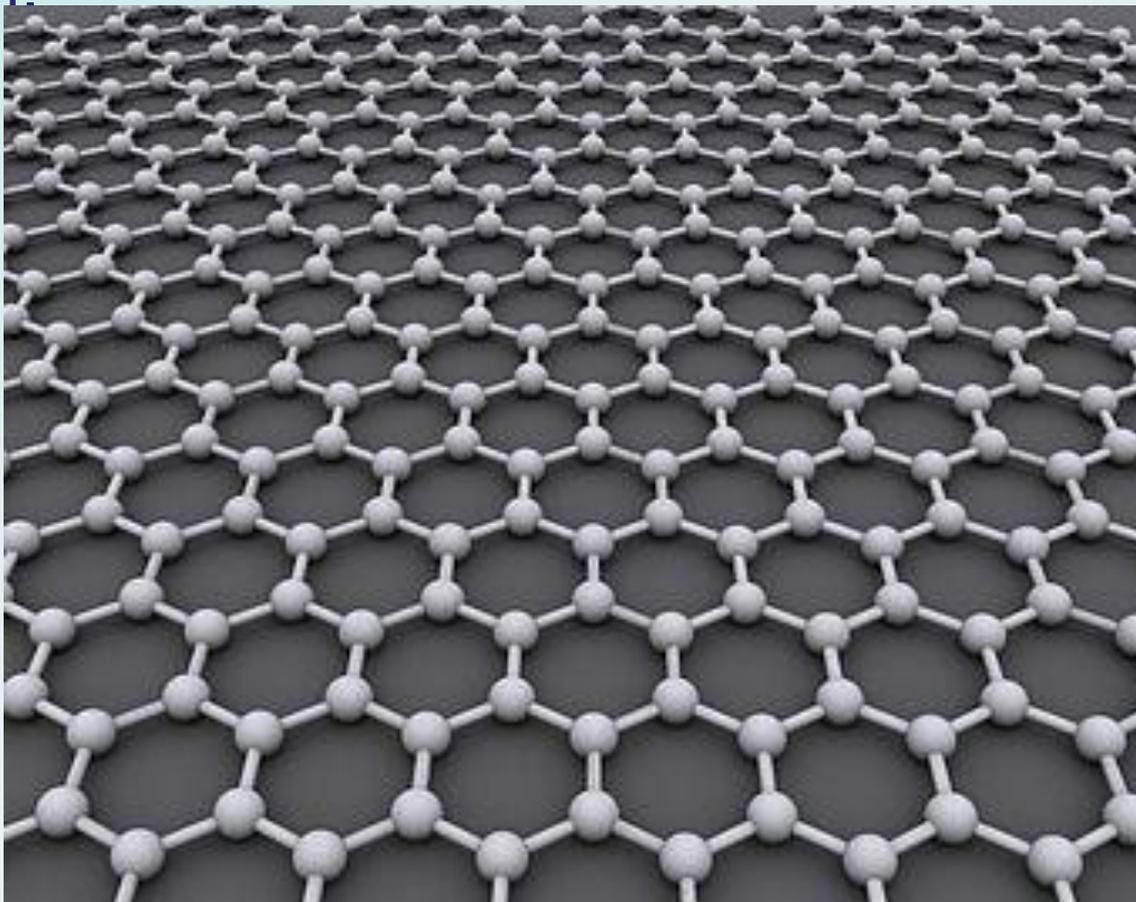


Астралены
(средний размер – 45 nm)

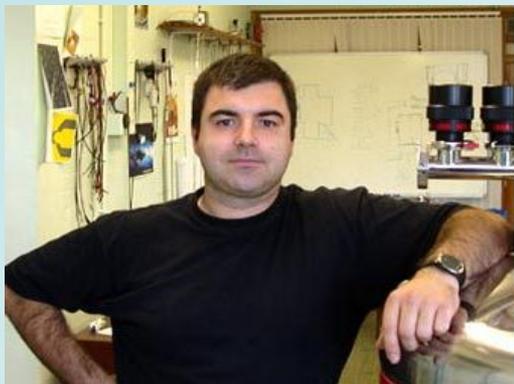
Графен

Нобелевская премия по физике, 2010

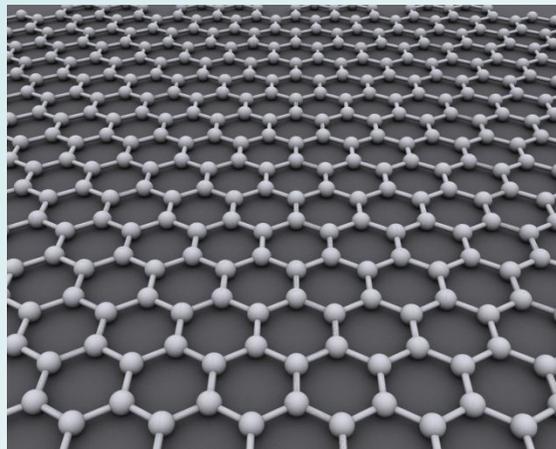
Г.



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



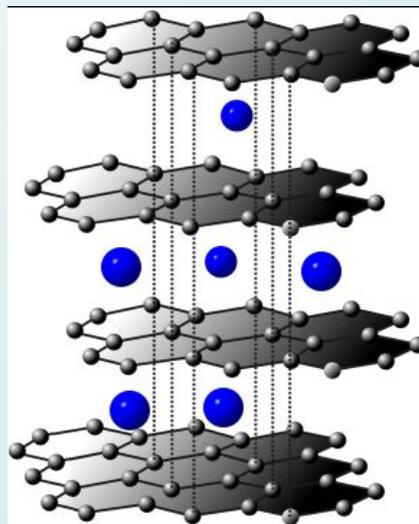
**Константин Сергеевич
Новосёлов**



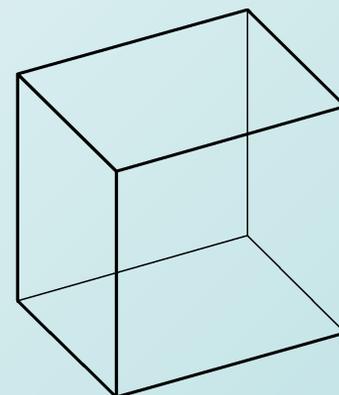
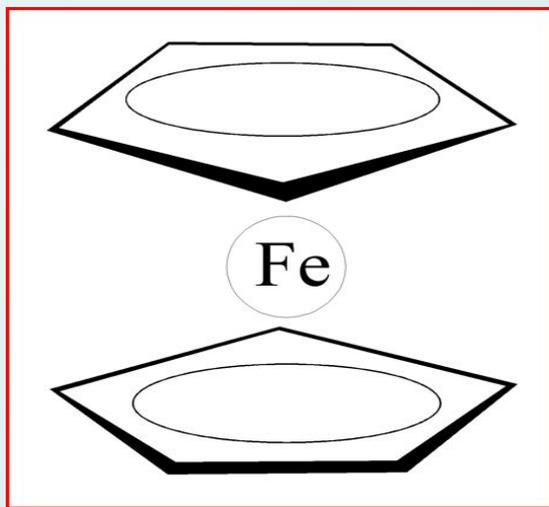
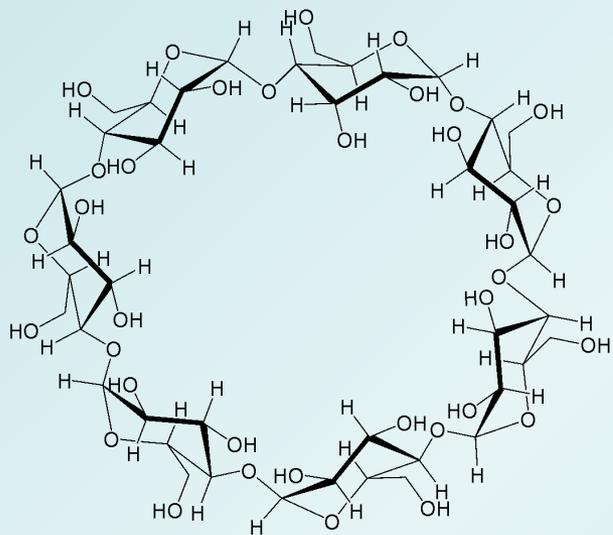
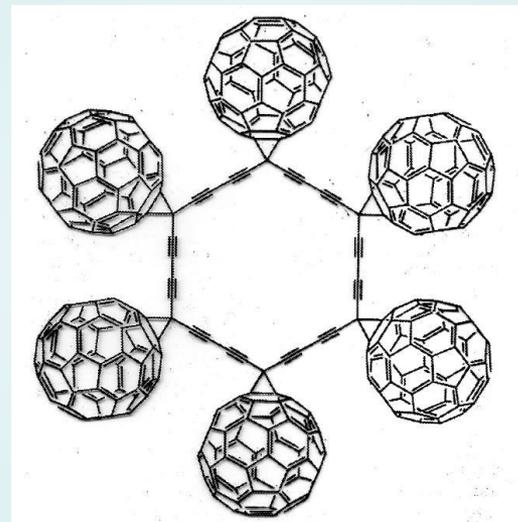
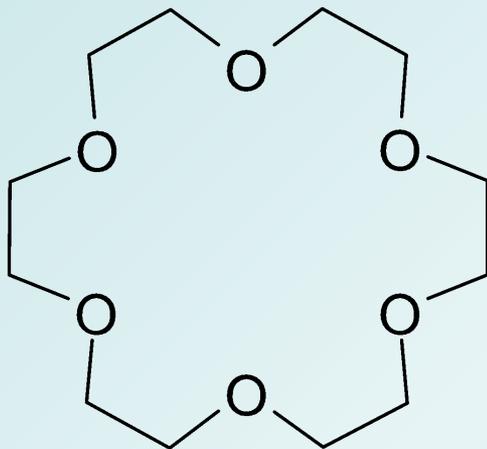
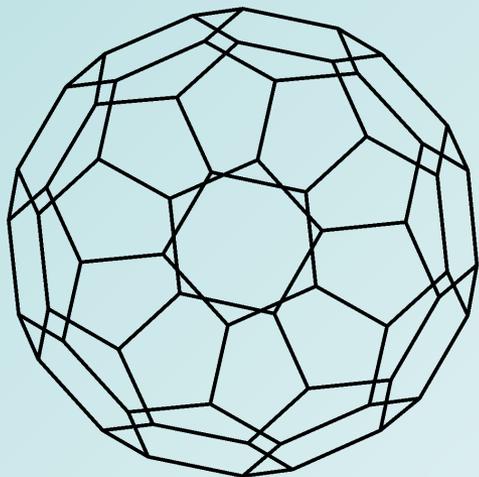
Идеальная кристаллическая структура графена представляет собой гексагональную кристаллическую решётку.



Андрей Гейм



Слои интеркалированного графита можно легко отделить друг от друга.





**Спасибо за
внимание!**