

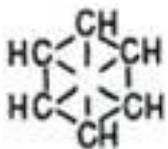
Бензол и его алкилзамещённые

Выполнил студент группы ХМб-45 Чикишев Сергей

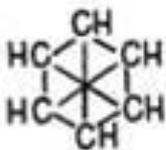
Бензол

Бензол(C_6H_6) - простейший ароматический углеводород

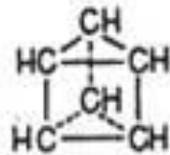
На протяжении истории среди учёных существовало много точек зрения относительно строения бензола. На данный момент наиболее верными считаются формула Кекуле и, особенно, формула Тиле. Далее более подробно о каждой из формул строения бензола



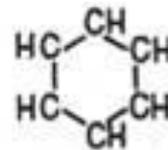
Амстронг
Байер



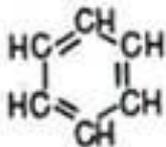
Клаус



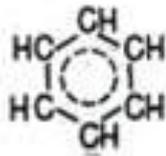
Ладенбург



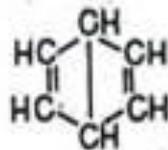
Чичибабин



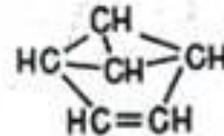
Кекуле



Тиле



Дьюар

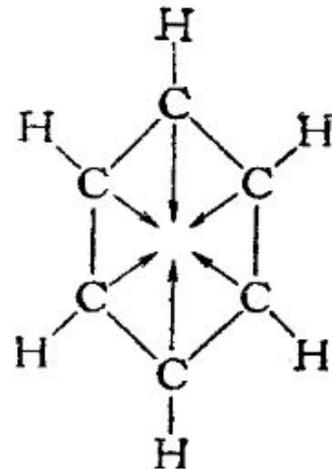


Хюккель

“Центрическая” формула Армстронга - Байера

Армстронг и Байер высказали предположение о том, что в молекуле бензола четвертые валентности атомов углерода направлены к центру молекулы и все 6 вместе насыщают друг друга

Достоинство этой формулы в том, что она показывает равноценность как всех атомов углерода, образующих бензольное кольцо, так и соединяющих их связей. Однако в представлениях Армстронга - Байера есть неопределённость относительно причин и характера одновременного взаимного насыщения четвертых валентностей всех шести атомов углерода

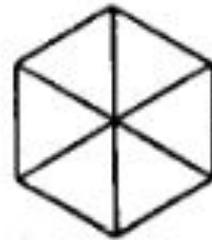


Диагональная формула Клауса

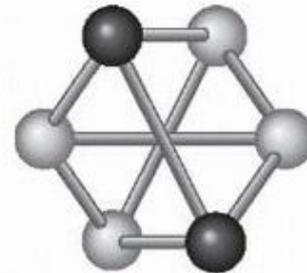
Была отвергнута и почти забыта, так как считалась плоской и предусматривала физически невозможное сечение связей С - С

Однако теперь её можно вернуть для обозначения, поставив в один ряд с формулами других валентных изомеров бензола как одну из проекций трехмерных структур (6а) и (6б)

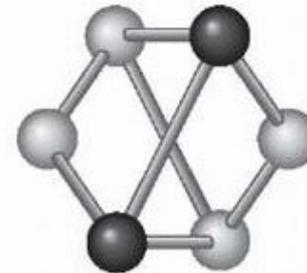
Не даёт возможности верно предсказать число двух- и трёхзамещённых бензола



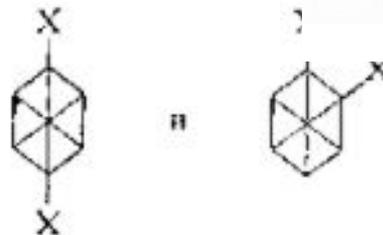
Клаус



6а



6б

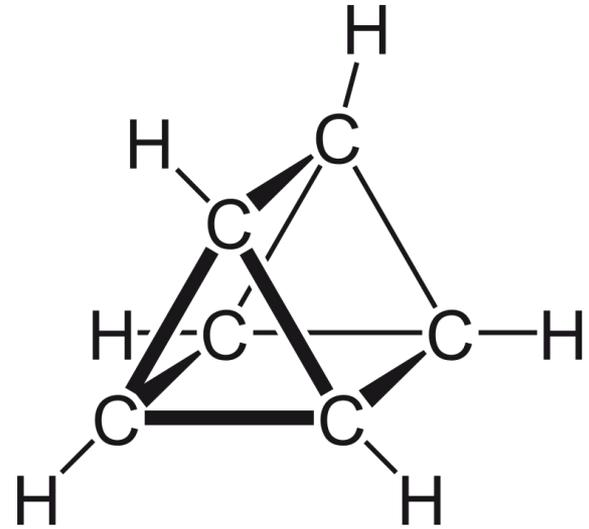


Призматическая формула Ладенбурга

Химик А. Ладенбург предложил структуру бензола в виде треугольной призмы

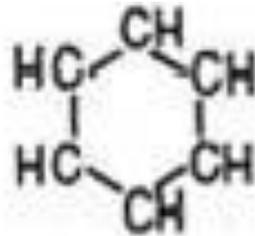
В 1973 году в США было синтезировано полициклическое соединение с подобной структурой, носит название “призман” или бензол Ладенбурга

Эта формула формально верно передаёт число изомеров замещённых производных бензола, но была отвергнута, так как она несовместима с надёжно установленным плоским расположением углеродных атомов в бензоле



Формула Чичибабина

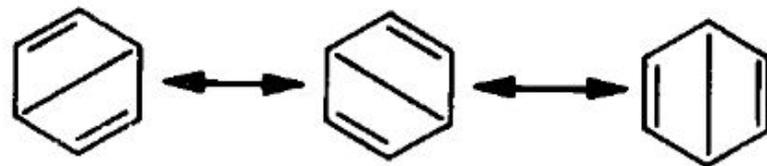
Чичибабин полагал, что в бензоле атомы углерода трёхвалентны, поэтому структура бензола выглядит так:



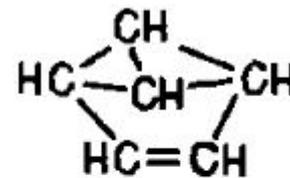
Чичибабин

Формулы Дьюара и Хюккеля

Дьюар и Хюккель предлагали формулы с малыми циклами и двойными связями:



структуры Дьюара



Хюккель

Формулы Кекуле и Тиле

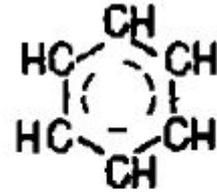
Недостатки формулы Кекуле: не объясняет, почему бензол обладает более насыщ. характером, чем олефины и полиолефины и некоторые особенности изомерии

Тиле, усовершенствовав формулу Кекуле, утверждал, что двойные связи в последнем не фиксированы, а перемещаются - "осцилируют", образуя p - π электронное облако

В целом, формула Кекуле считается верной, поэтому она широко используется как и формула Тиле



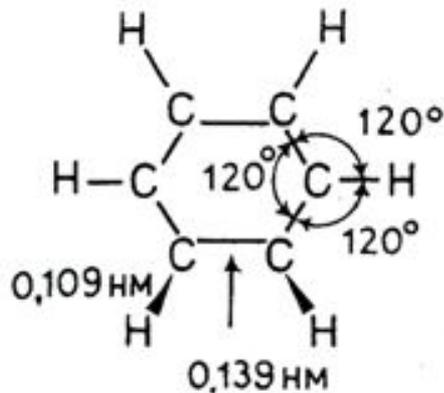
структуры Кекуле



Тиле

Реальное строение молекулы бензола

1. Наиболее верной считается структурная формула Киле;
2. Поэтому формулу бензола логично изображать в виде правильного шестиугольника с кольцом внутри, подчёркивая тем самым полную делокализованность p -электронов в бензольном кольце и равноценность углерод-углеродных связей в нём



Электронное строение бензола

Каждый атом С в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Он связан с двумя соседними атомами С и атомом Н тремя σ -связями. В результате образуется плоский шестиугольник, где все шесть атомов С и все σ -связи С–С и С–Н лежат в одной плоскости (угол между связями С–С равен 120°)

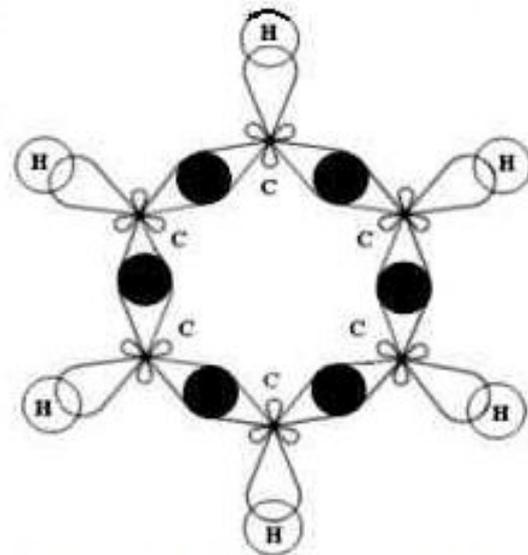


Рис. Схема образования σ -связей в молекуле бензола.

Электронное строение бензола

Третья p -орбиталь атома углерода не участвует в гибридизации. Она имеет форму гантели и ориентирована перпендикулярно плоскости бензольного кольца. Такие p -орбитали соседних атомов C перекрываются над и под плоскостью кольца

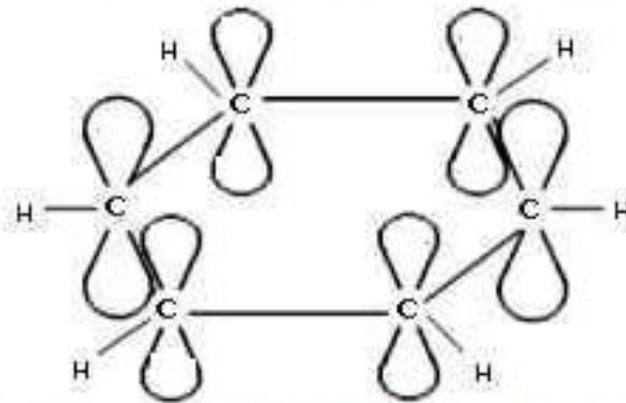


Рис. Негибридные $2p$ -орбитали углерода в молекуле бензола

Электронное строение бензола

В результате шесть р-электронов (всех шести атомов С) образуют общее р-π - электронное облако и единую химическую связь для всех атомов С

р-π - электронное облако обуславливает сокращение расстояния между атомами С

В молекуле бензола они одинаковы и равны 0,139 нм. В случае простой и двойной связи эти расстояния составили бы соответственно 0,154 и 0,134 нм. Значит, в молекуле бензола нет чередования простых и двойных связей, а существует особая связь – “полуторная” – промежуточная между простой и двойной, так называемая ароматическая связь. Чтобы показать равномерное распределение р-π электронного облака в молекуле бензола, корректнее изображать ее в виде правильного шестиугольника с окружностью внутри (окружность символизирует равноценность связей между атомами С):

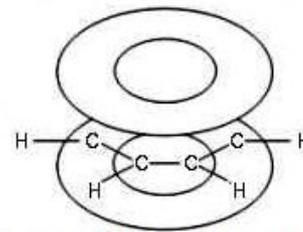


Рис. Молекула бензола. Расположение π-электронного облака



Образование единой π – электронной системы с участием негибридных р-облаков атомов углерода

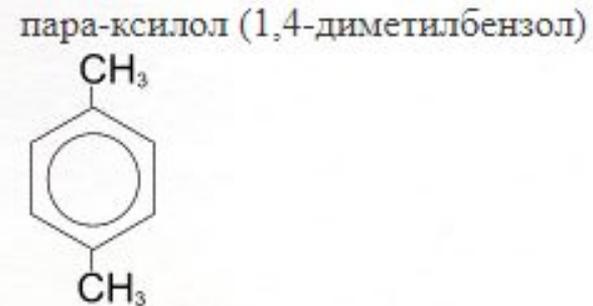
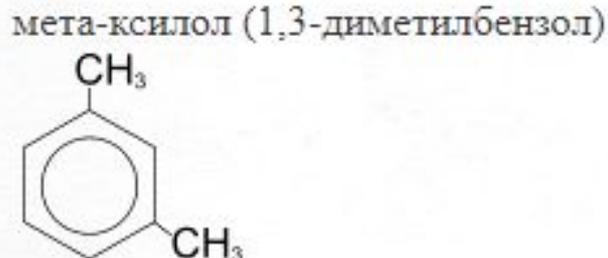
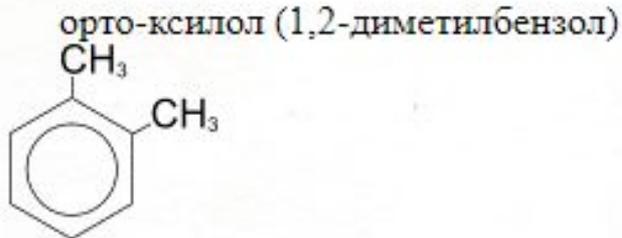
Номенклатура. Изомерия

Изомерия обусловлена изомерией углеродного скелета имеющих радикалов и их взаимным положением в бензольном кольце. Положение двух заместителей указывают с помощью приставок: **орто-** (о-), если они находятся у соседних углеродных атомов (положение 1, 2-), **мета-** (м-) для разделенных одним атомом углерода (1, 3-) и **пара-** (п-) для находящихся напротив друг друга (1, 4-)

Радикалы ароматических углеводородов называют **арильными радикалами**.

Радикал C_6H_5 — называется *фенил*

Например, для диметилбензола (ксилола):

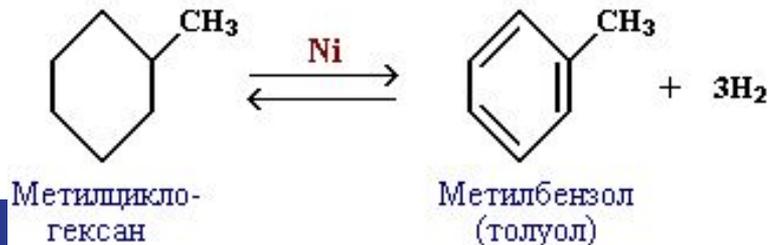
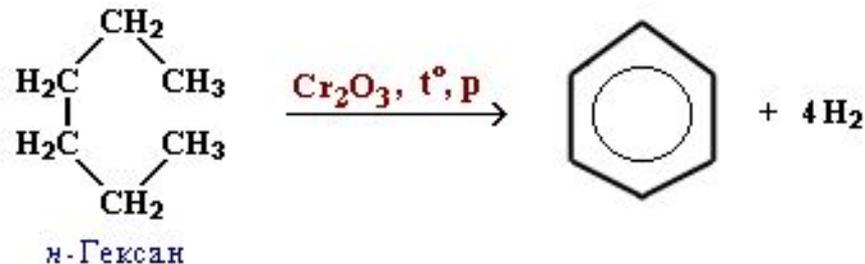
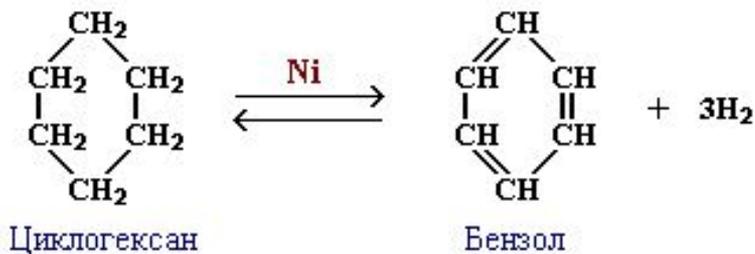


Получение ароматических углеводородов в промышленности:

1. Синтетические способы получения:

а) дегидрирование циклоалканов и циклоалкенов и дегидроциклизация (дегидрирование + циклизация) алканов:

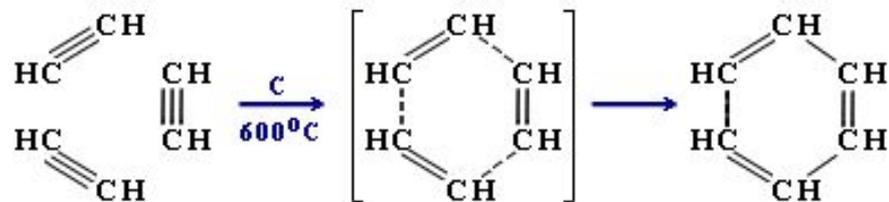
Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных



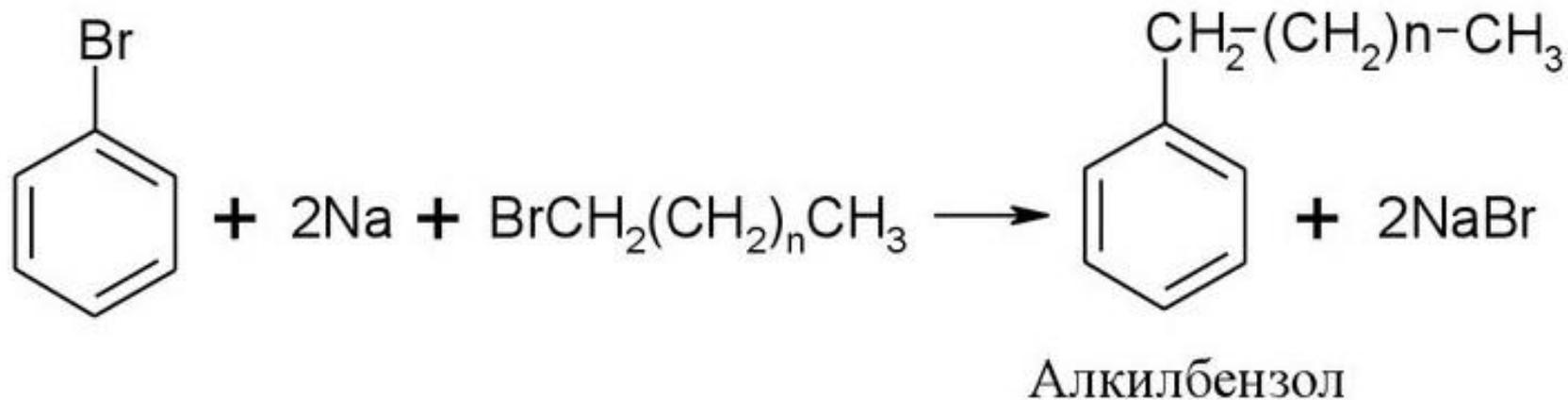
Получение ароматических углеводородов в промышленности:

б)

Тримеризация алкинов над активированным углем (реакция [Зелинского](#)):

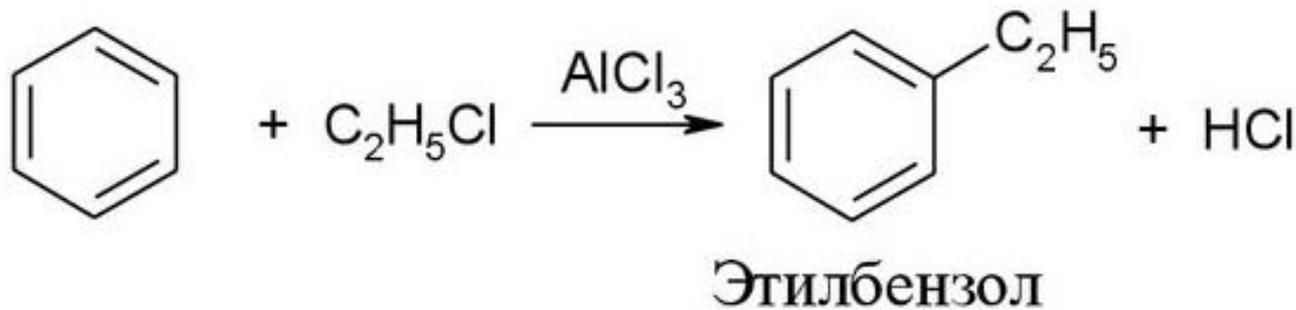


в) **Реакция Вюрца-Фиттига.**



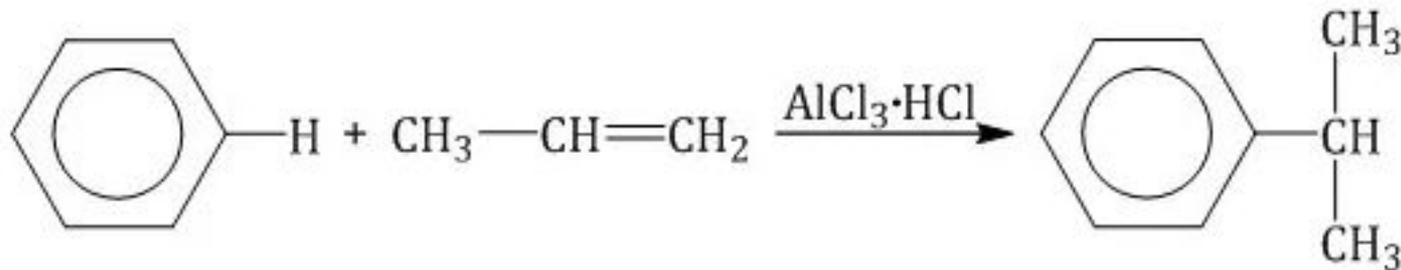
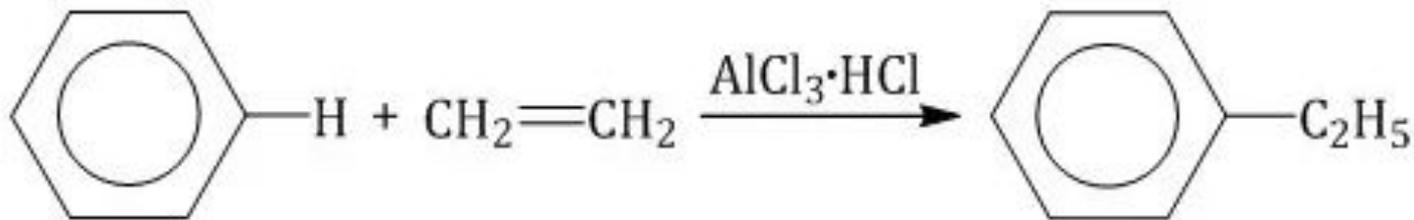
г)

Алкилирование по Фриделю-Крафтсу



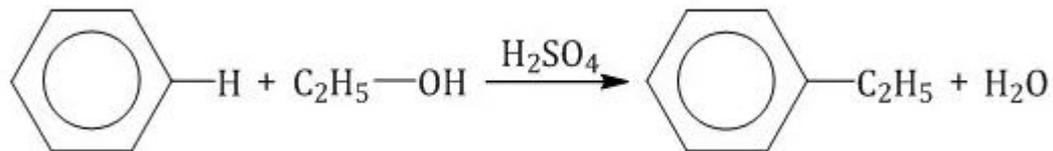
Получение ароматических углеводородов в промышленности:

д) Бензол реагирует с этиленом (образуется этилбензол), с пропиленом с образованием изопропилбензола:



Получение ароматических углеводородов в промышленности:

е) Алкилирование спиртом в присутствии конц. серной кислоты:



Физические свойства бензола

Бензол – бесцветная, летучая, огнеопасная жидкость с неприятным запахом. Он легче воды ($\rho = 0,88 \text{ г/см}^3$) и с ней не смешивается, но растворим в органических растворителях, и сам хорошо растворяет многие вещества. Бензол кипит при $80,1 \text{ C}$, при охлаждении легко застывает в белую кристаллическую массу. *Бензол и его пары ядовиты. Систематическое вдыхание его паров вызывает анемию и лейкемию*

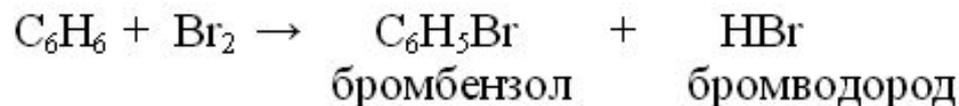
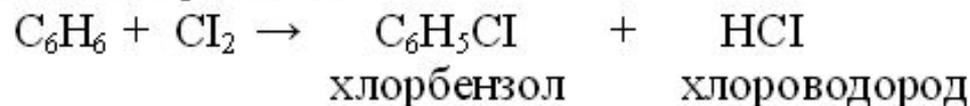
Химические свойства бензола

- 1) Химические свойства бензола определяются строением его молекулы
- 2) Ароматическая система обладает повышенной устойчивостью
- 3) Поэтому хотя бензол является непредельным углеводородом, он проявляет свойства, характерные для предельных (склонность к реакциям замещения, устойчивость к действию окислителей)

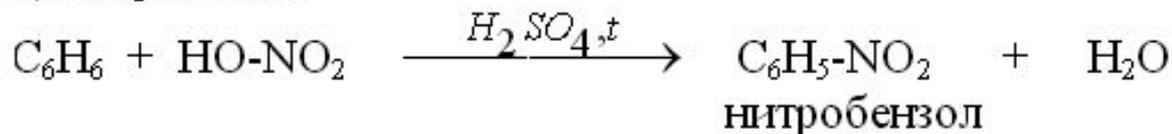


Реакции замещения.

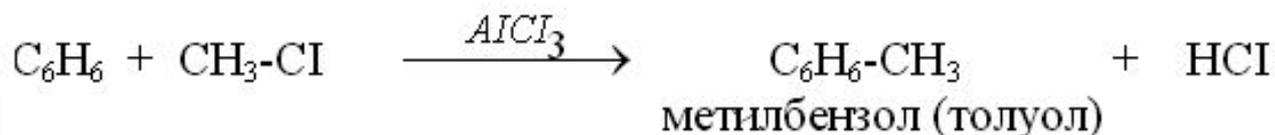
а) галогенирование



б) нитрование:



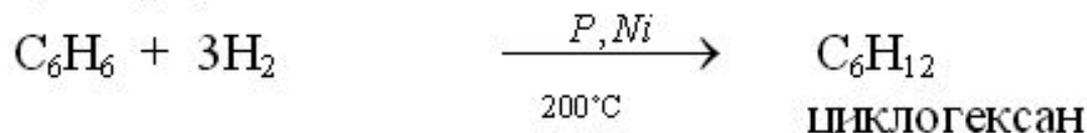
в) алкилирование – замещение атома водорода в бензольном колье углеводородный радикал



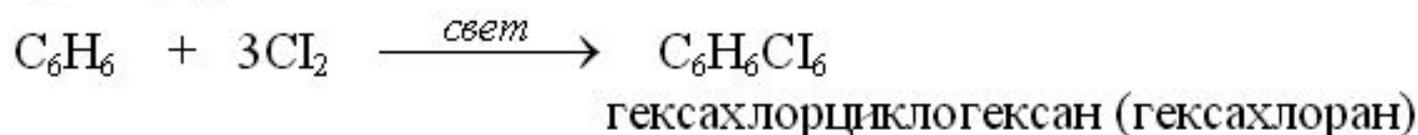
Реакции присоединения

При определенных условиях бензол может вступать и в реакции присоединения. В этих реакциях разрушается ароматическая система, поэтому для их протекания требуется жесткие условия.

а) гидрирование



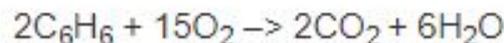
б) хлорирование



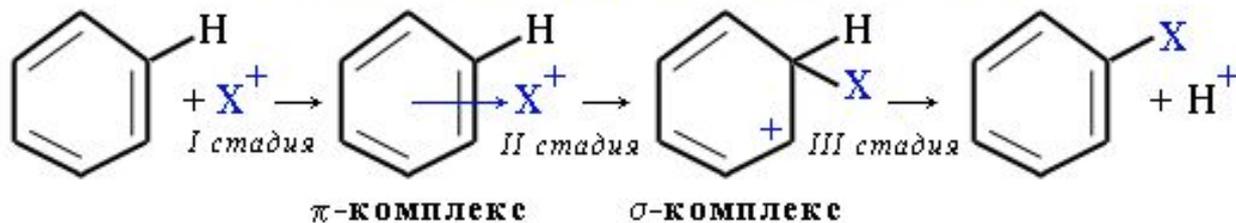
Реакции окисления.

а) отношение бензола к бромной воде и к перманганату калия - не реагирует

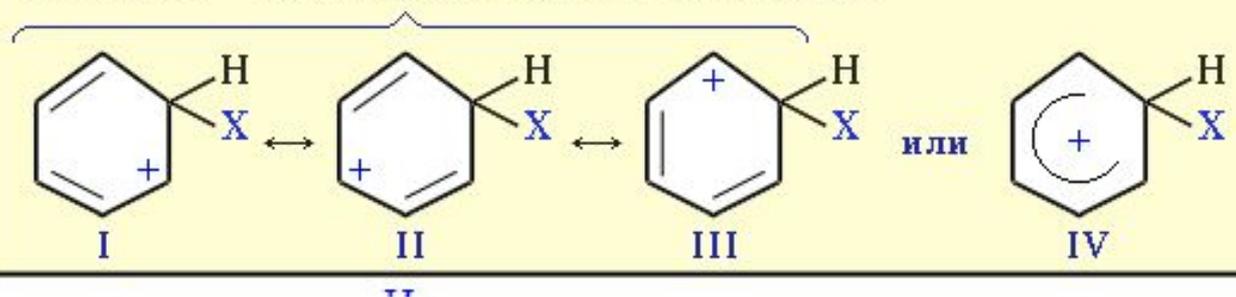
б) горение бензола



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 цепочесными связями (I, II, III) или одной - с делокализованными связями (IV).



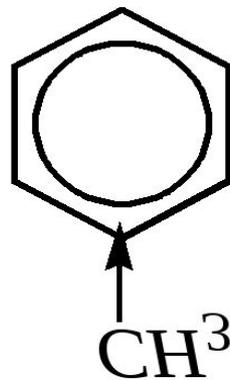
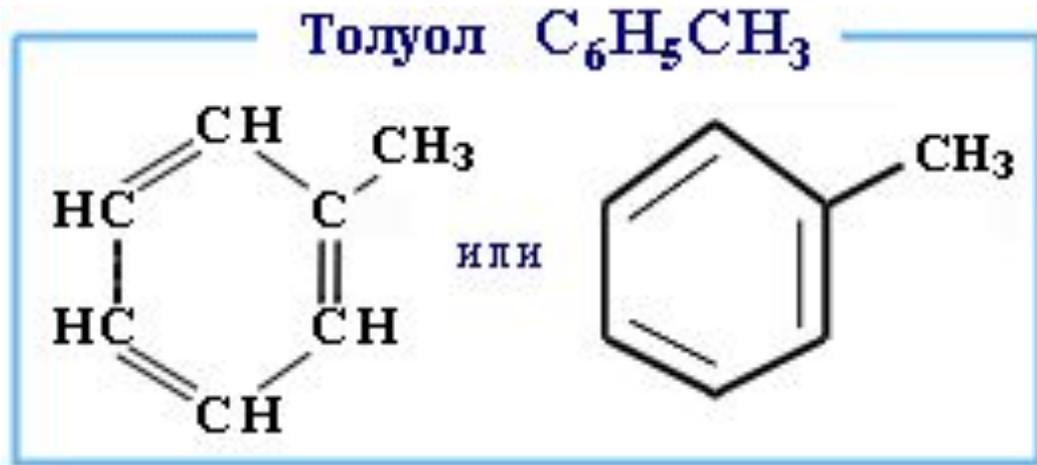
I стадия: образование π -комплекса, в котором электрофильная частица X^+ притягивается к π -электронному облаку бензольного кольца.

II стадия (лимитирующая): образование σ -комплекса. Два электрона из π -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 π -электрона, которые делокализованы на 5-ти углеродных атомах кольца (заряд +1).

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

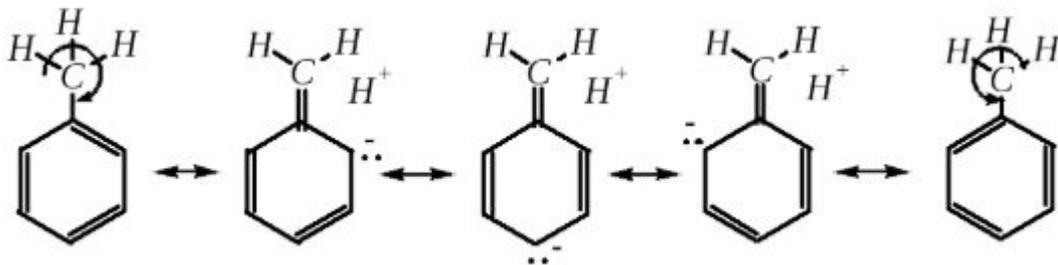
Толуол

В молекуле толуола электронная плотность-связей смещена от атома углерода метильной группы в сторону бензольного кольца из-за большей электроотрицательности sp^2 -гибридизованного атома углерода по сравнению с sp^3 -гибридизованным. Поэтому индуктивный эффект CH_3 -группы как заместителя направлен в сторону ароматического кольца и является донорным (+I-эффект).



Толуол

Однако повышение электронной плотности на бензольном кольце вследствие влияния метильной группы происходит не только за счёт индуктивного, но и мезомерного эффекта, так как σ -связи $C-H$ метильной группы могут участвовать в сверхсопряжении с π -электронной системой бензольного кольца (p - π -сопряжение). При этом распределение электронов можно представить как промежуточное между пятью граничными структурами:



Толуол

В результате взаимодействия CH_3 -группы с бензольным кольцом электронная плотность на нём повышается, причём главным образом в *орто*- и *пара*-положениях

Однако необходимо иметь в виду, что оба донорных эффекта (индуктивный и мезомерный) достаточно слабые, повышение электронной плотности на ароматическом кольце невелико и не столь ярко выражено, как могло быть при наличии других функциональных групп, обладающих значительным донорным эффектом

При обсуждении геометрического строения толуола необходимо иметь в виду, что атом углерода метильной группы боковой цепи имеет тетраэдрическое строение в отличие от углеродных атомов бензольного кольца

Эффект Натана-Бейкера, скорость реакции

Поскольку по мере замещения водородов метильной группы алкильными радикалами возможность σ - π -сопряжения уменьшается, то становится понятным эффект Натана — Бейкера. Сверхсопряжение объясняет ориентирующее влияние метильной группы в молекуле толуола, который по электрофильному механизму замещается в орто- и пара-положения.

R	H	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>t</i> -C ₄ H ₉
Относительная скорость	1	29,6	22,2	16,3	12,7



Спасибо за внимание!