

Полициклические арены

Полициклическими ароматическими УВ – называют вещества, содержащие в молекуле два или несколько бензольных колец, связанных между собой углерод-углеродной связью

Классификация:

а) соединения с

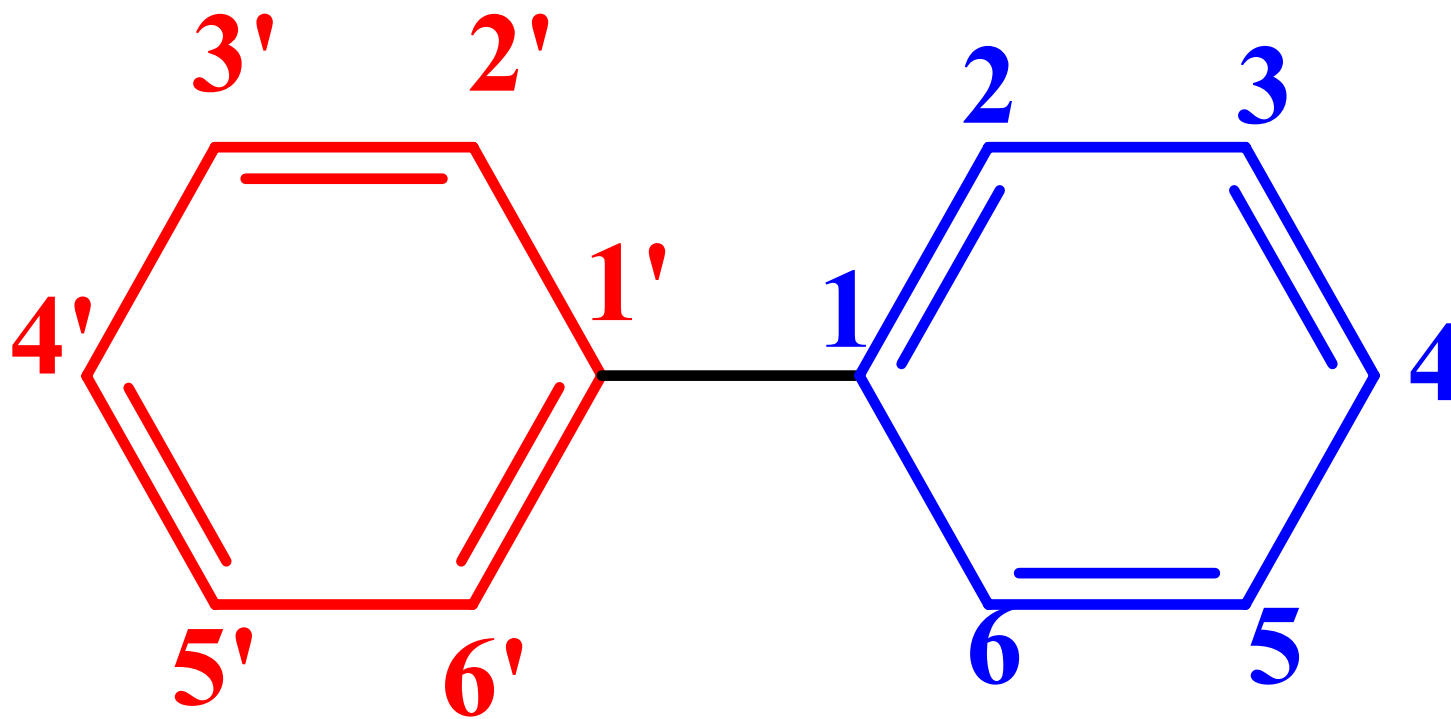
изолированными кольцами, – у которых бензольные кольца соединены непосредственно или разделены алифатической цепью.

б) соединения с

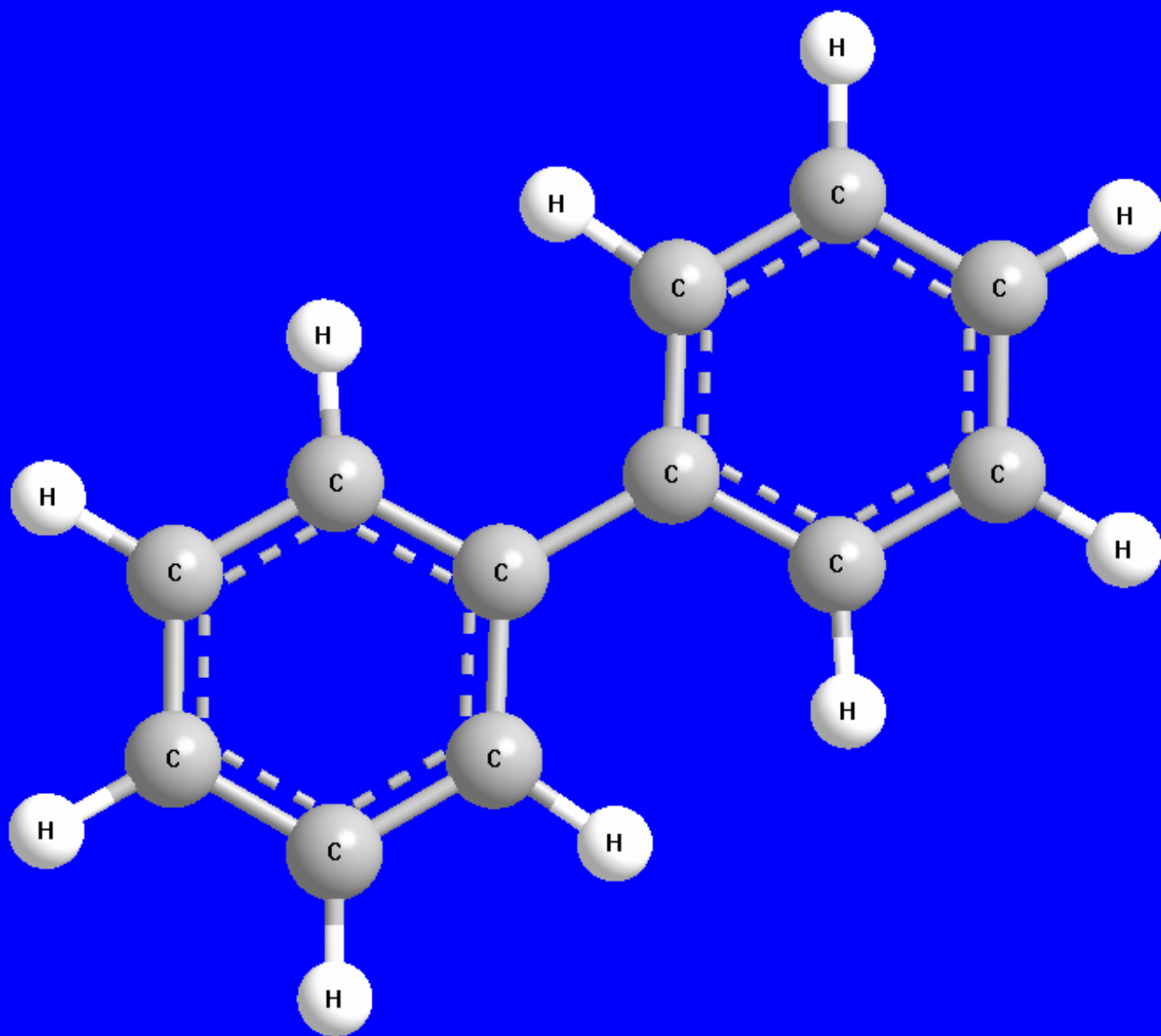
конденсированными

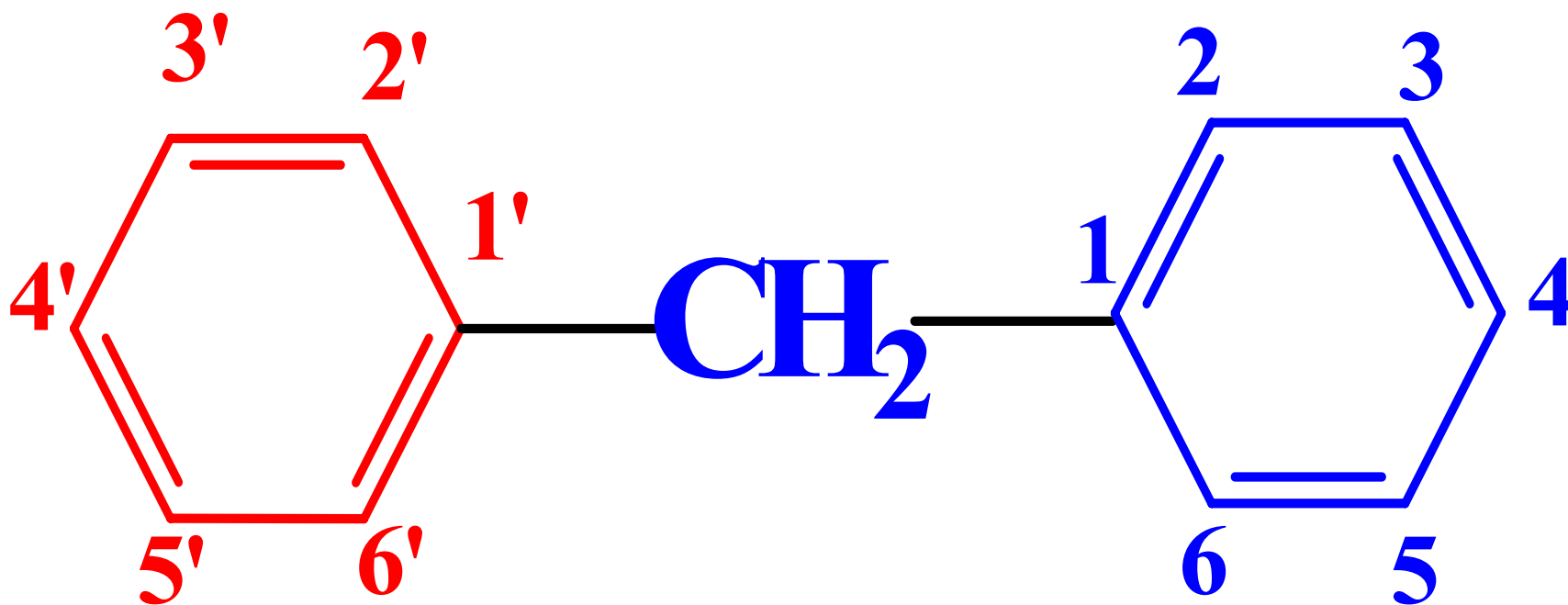
бензольными кольцами, – у которых кольца имеют общие **орто** – углеродные атомы.

Соединения с изолированными циклами

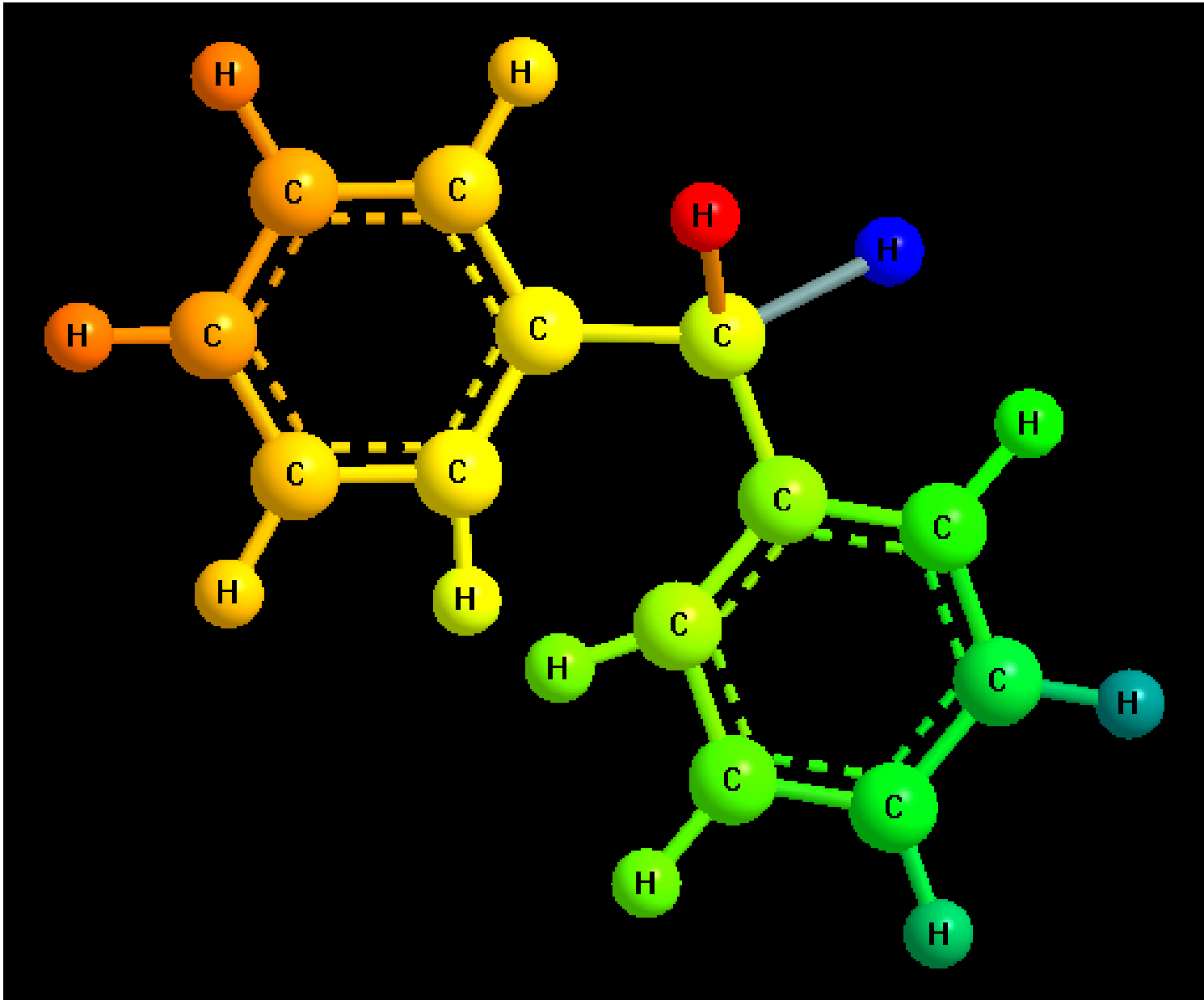


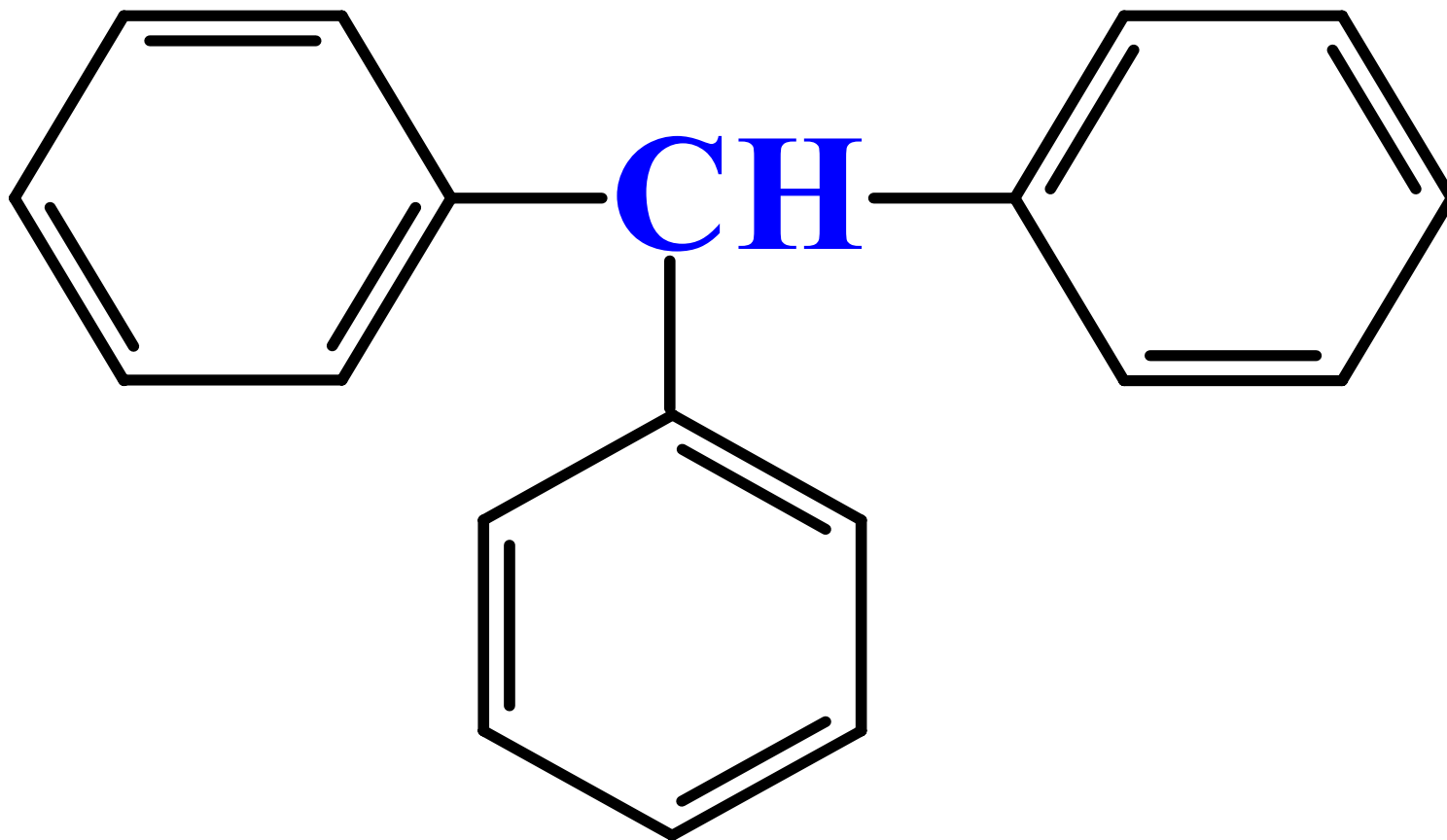
бифенил



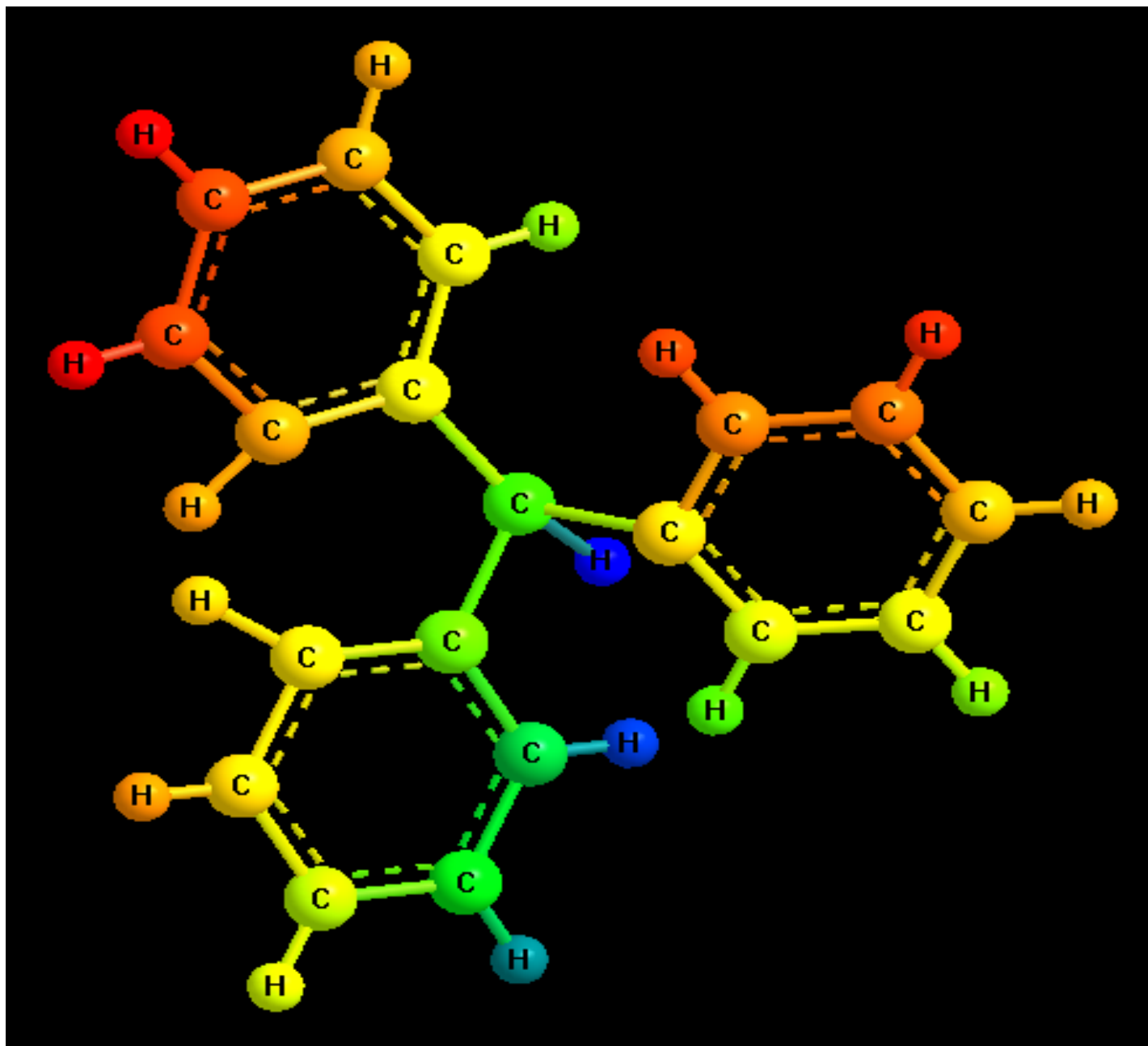


дифенилметан



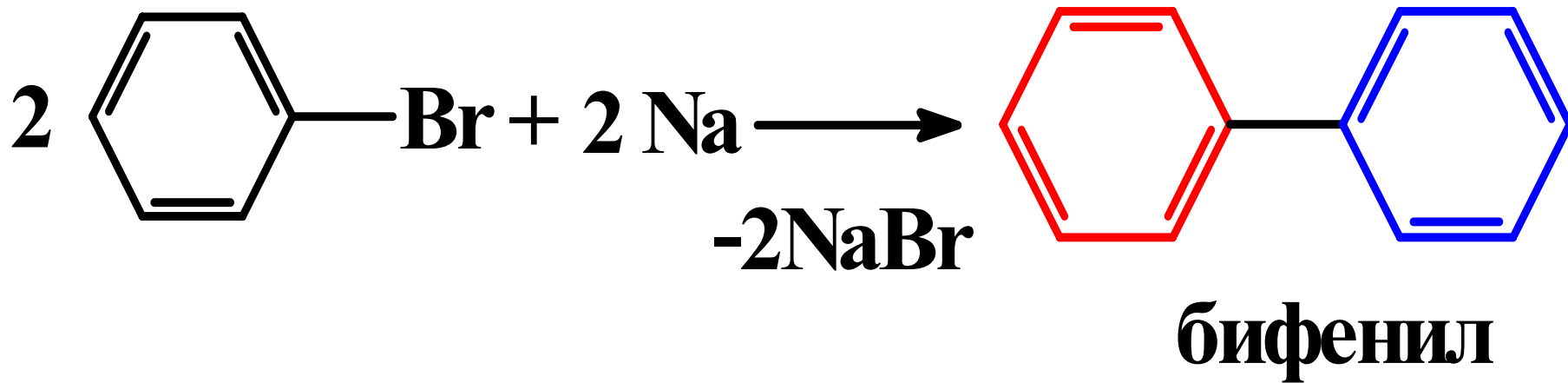


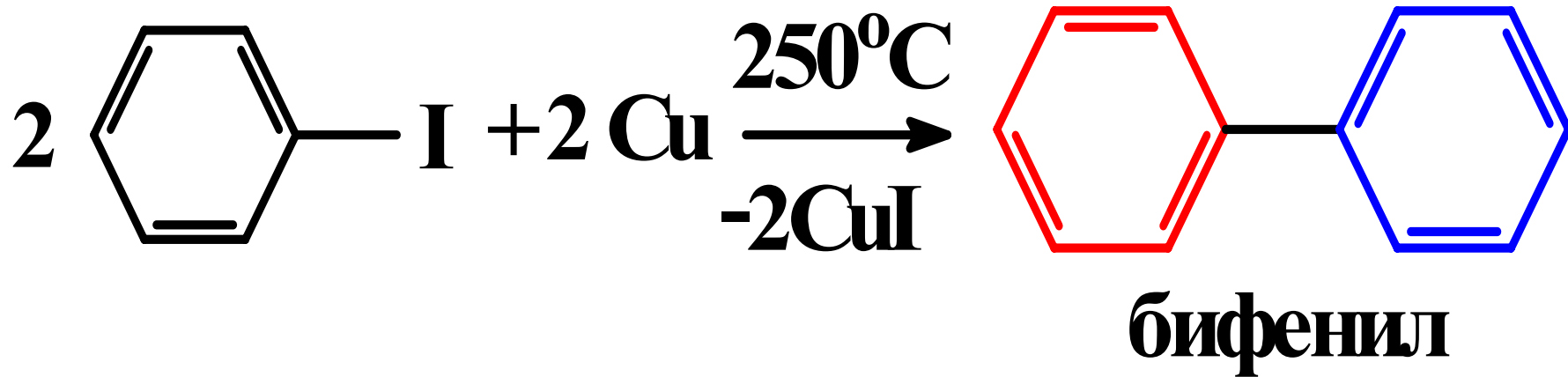
трифенилметан



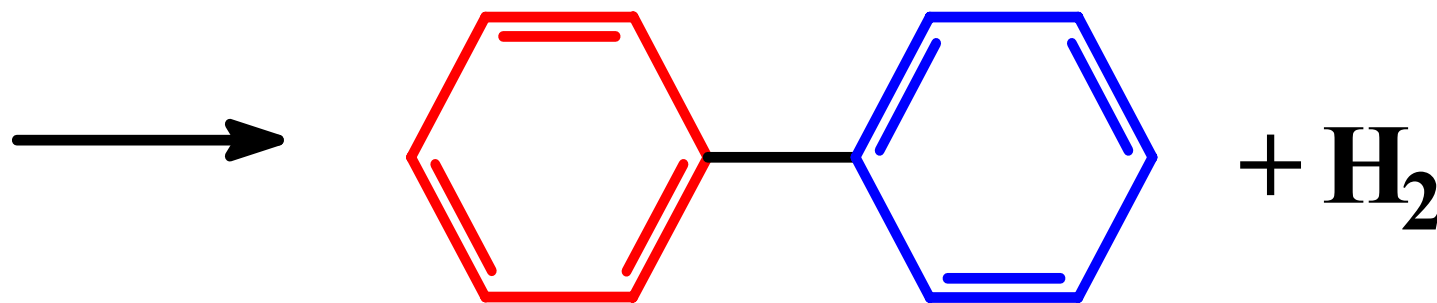
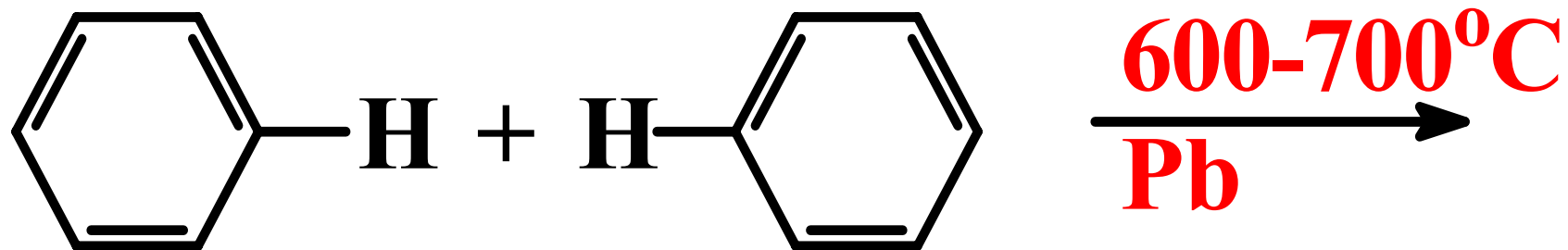
Получение бифенила:

а) реакция Вюрца-Фиттига



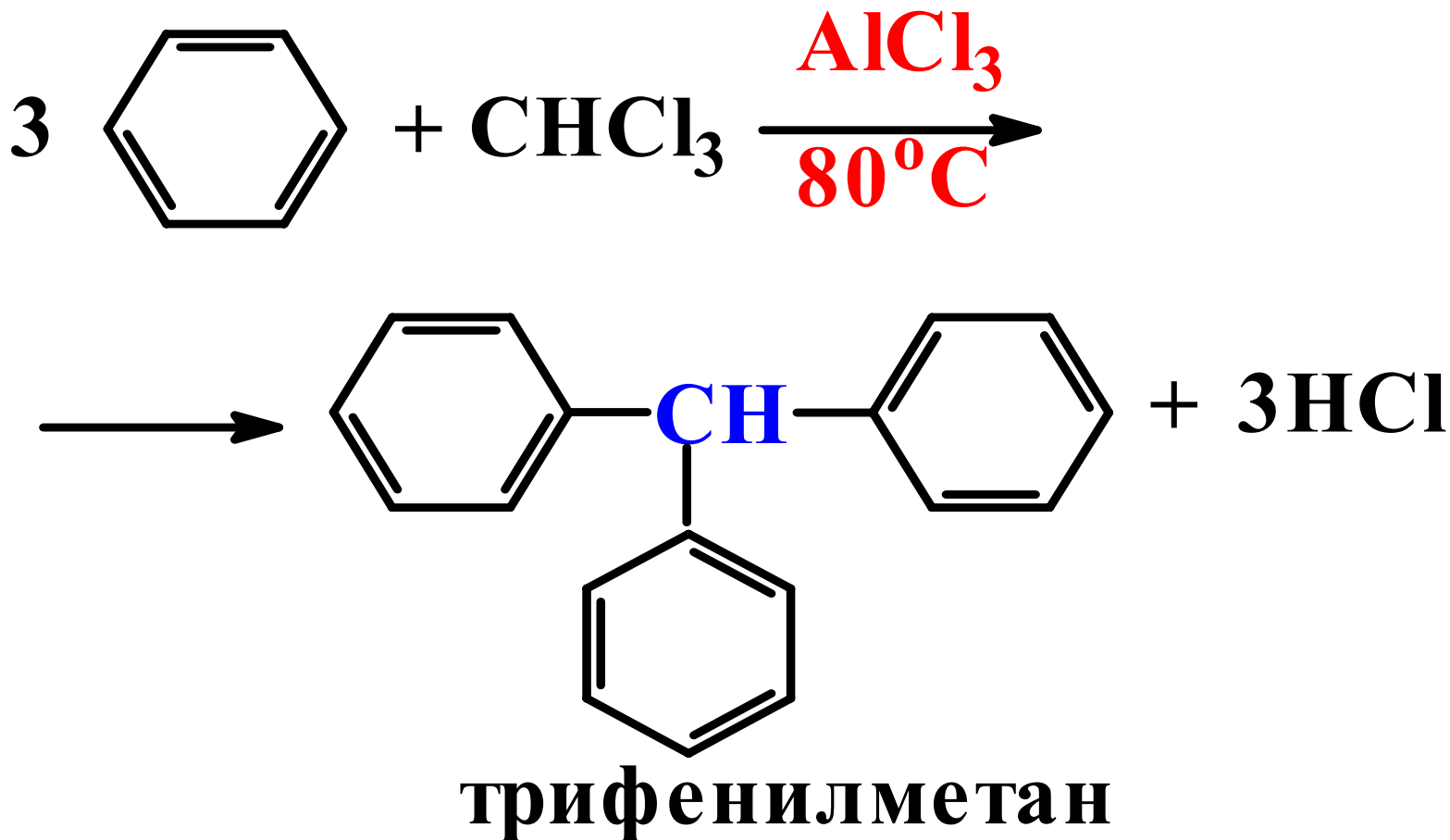


б) пропускание паров бензола через расплавленный свинец

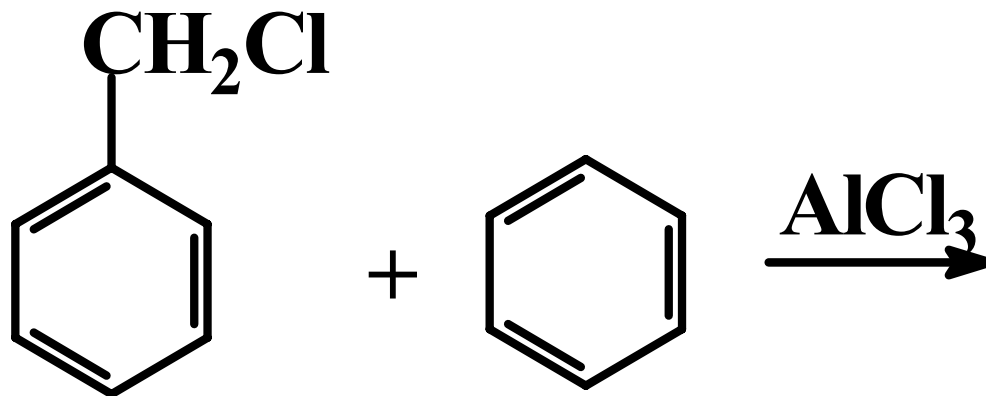


бифенил

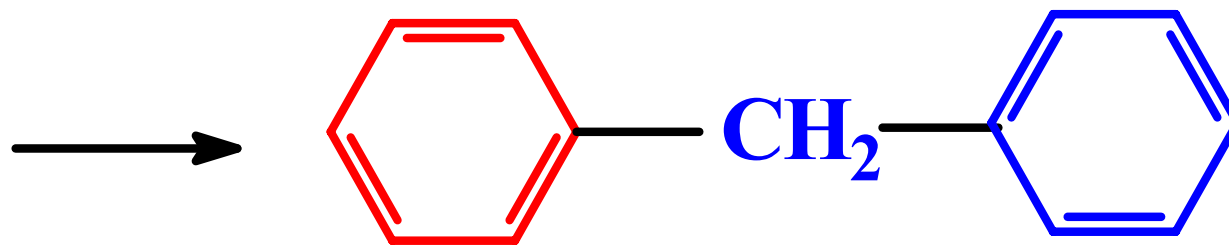
Получение трифенилметана (реакция алкилирования):



Получение дифенилметана (реакция алкилирования):



бензилхлорид

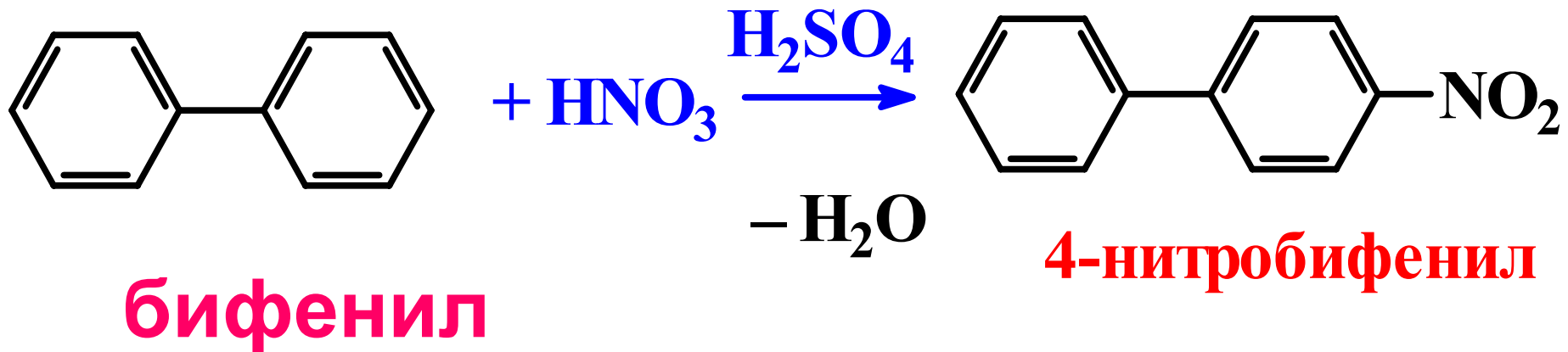


дифенилметан

Химические свойства:

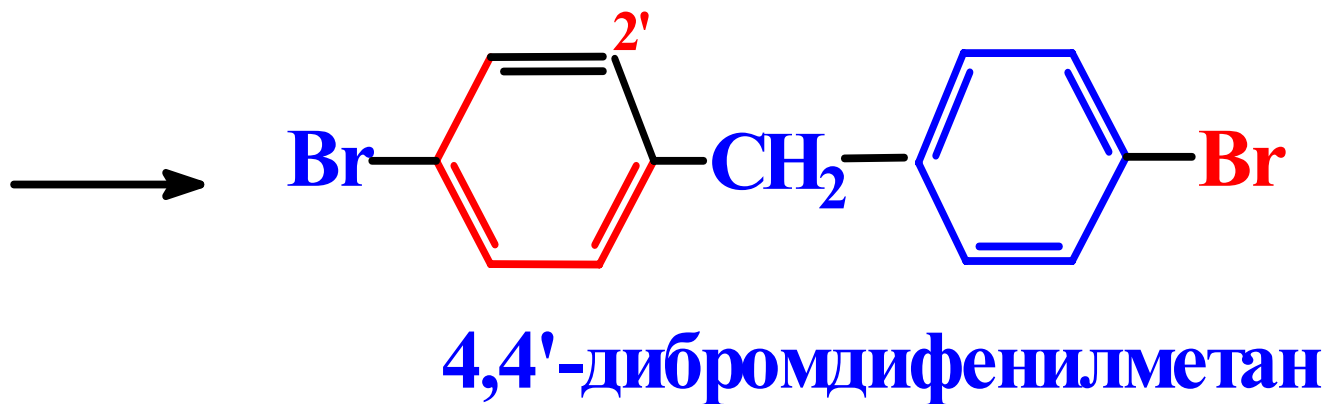
Бифенил — по сравнению с бензолом более длинная сопряженная система → легче вступает в S_E -реакции: нитрования, галогенирования, сульфирования. Замещение идет в пара-положение, т.к. фенильный радикал является донором (ЭД)

1. S_E-реакции

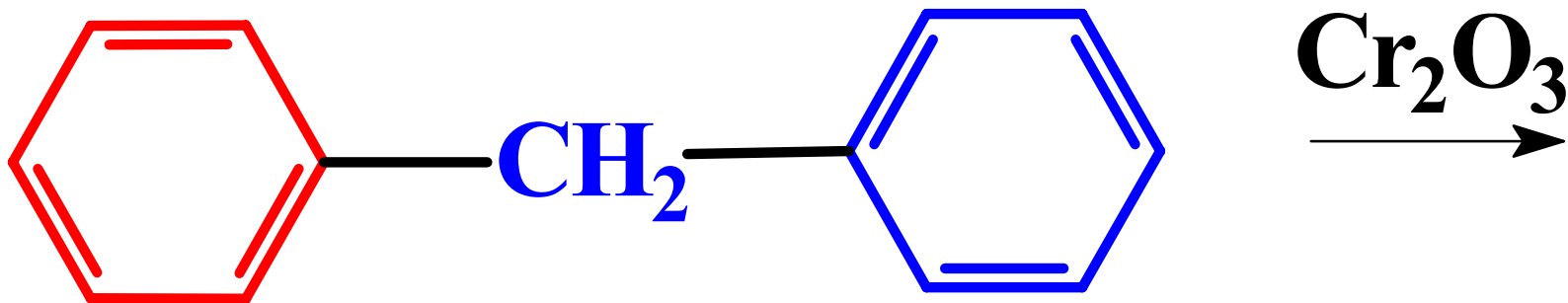


Дифенил и трифенилметан – по химическим свойствам напоминают гомологи бензола:

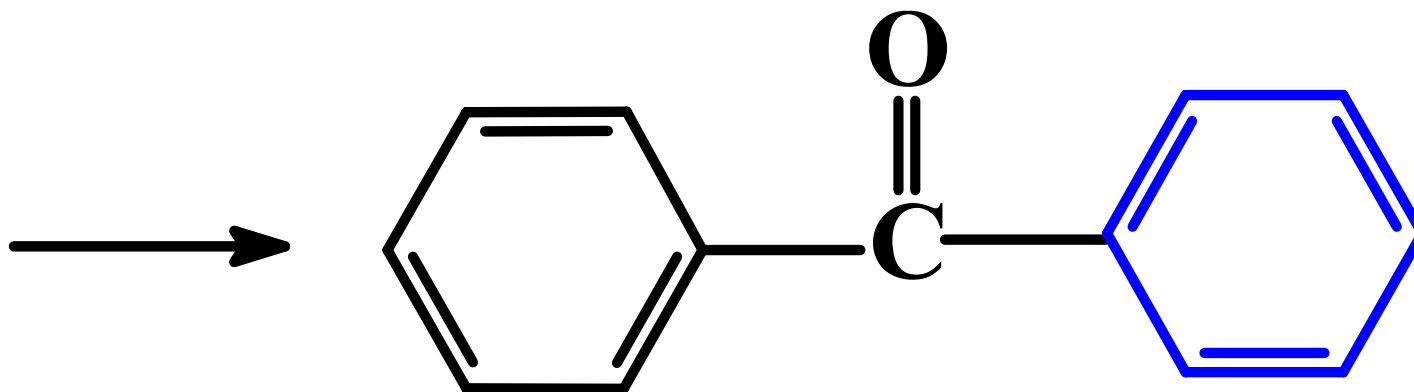
в S_E -реакциях образуются орто- и пара-изомеры:



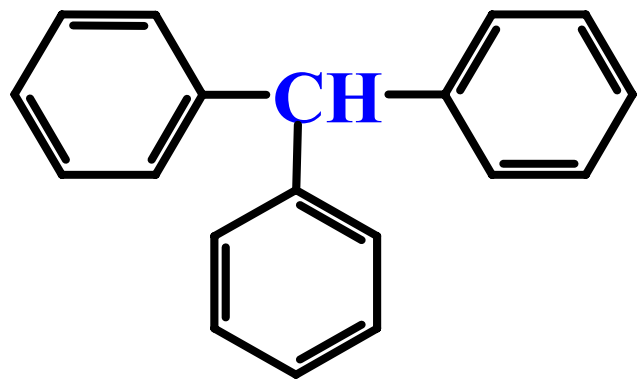
2. реакция окисления метиленовой группы



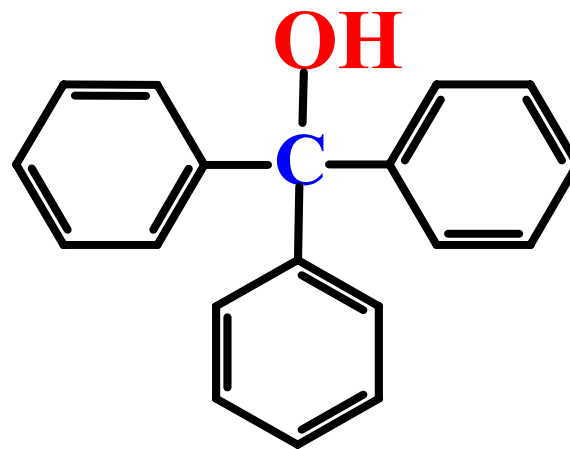
дифенилметан



дифенилкетон

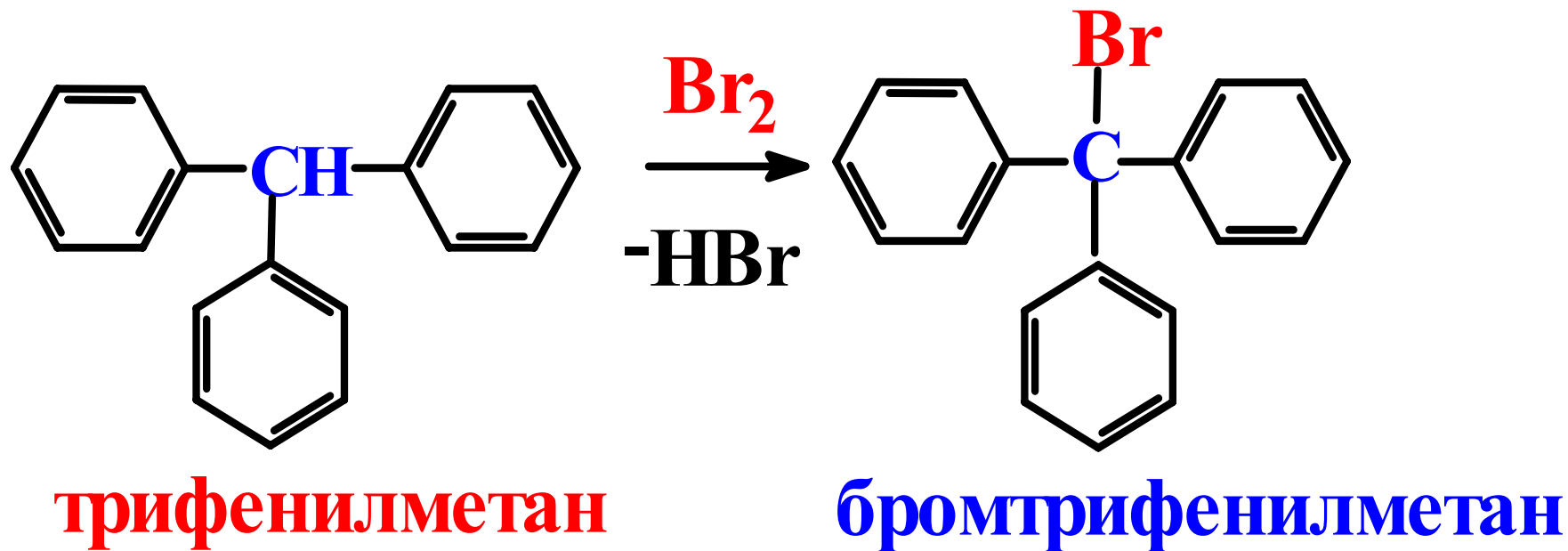


трифенилметан



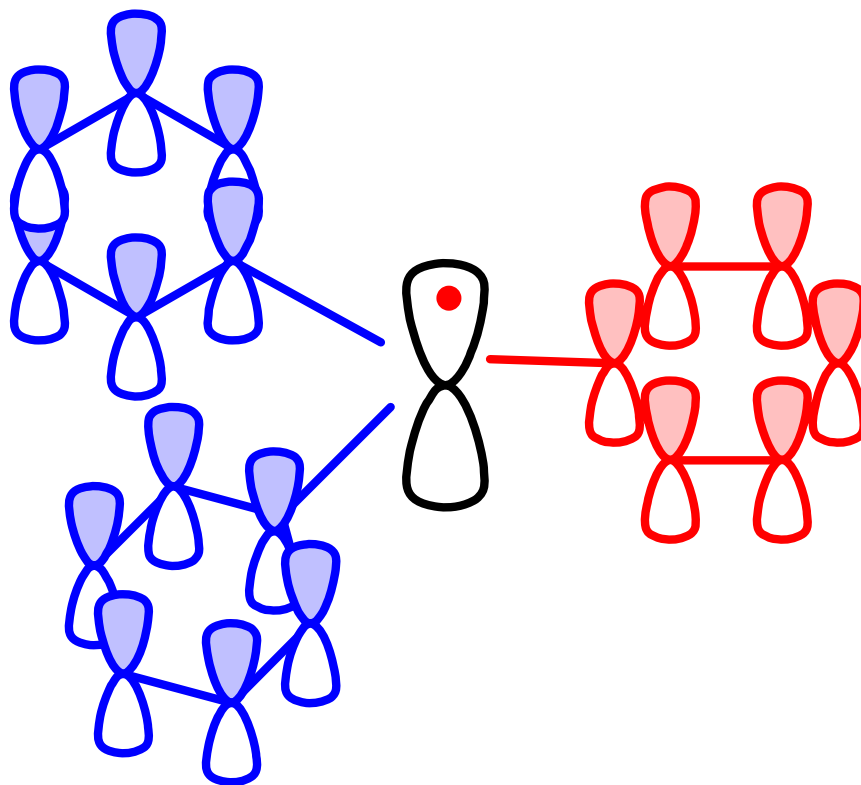
трифенилметанол

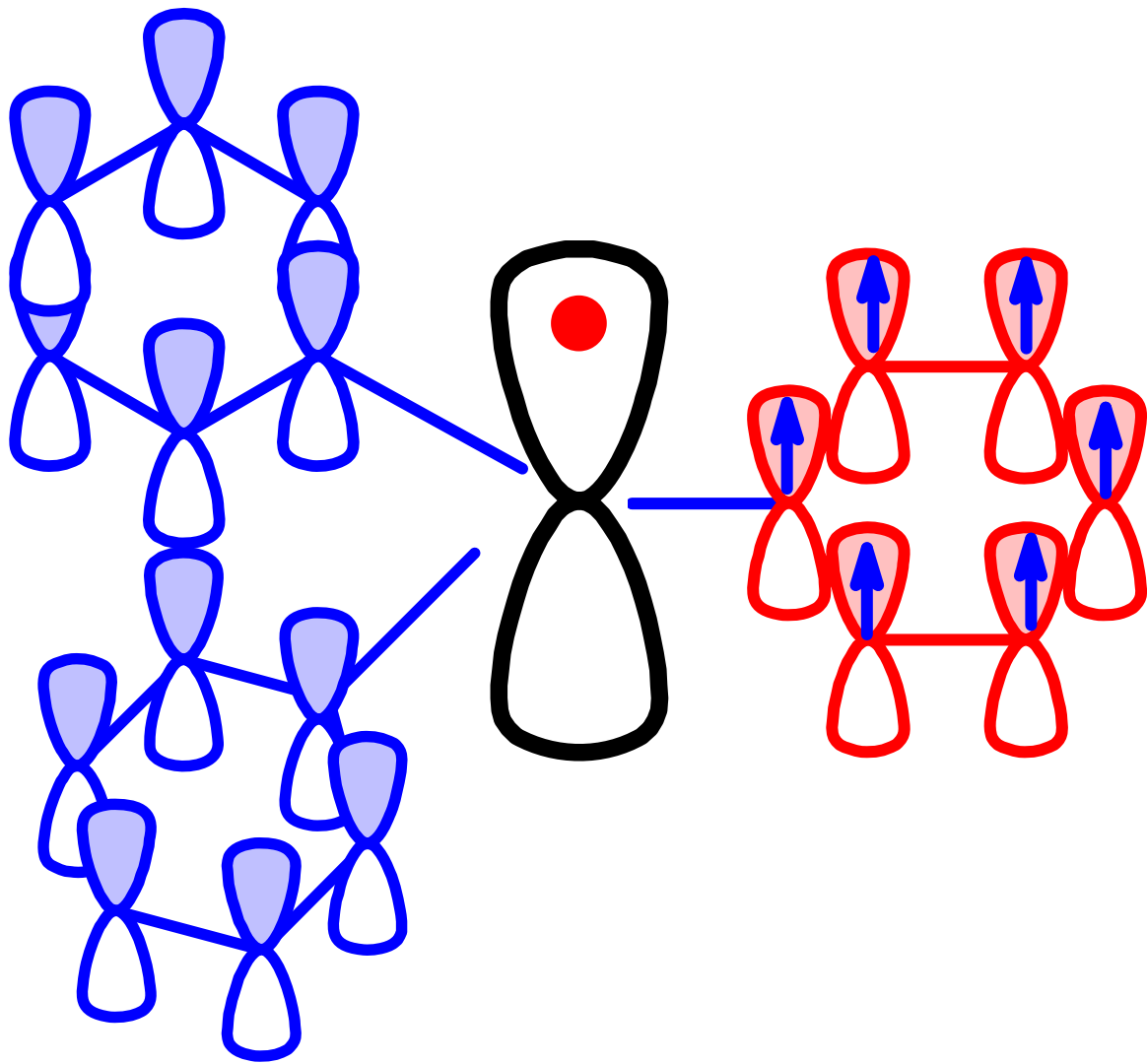
3. Реакция радикального замещения S_R



Реакция замещения водорода на галоген **возможна** в случае образования **стабильного трифенилметильного радикала**, **стабильность** которого обусловлена: - делокализацией неспаренного электрона между центральным атомом углерода и атомами углерода трех бензольных колец (**электронный фактор**);

- в молекуле субстрата затруднен доступ реагента к углероду с неспаренным электроном (**пространственный фактор**).



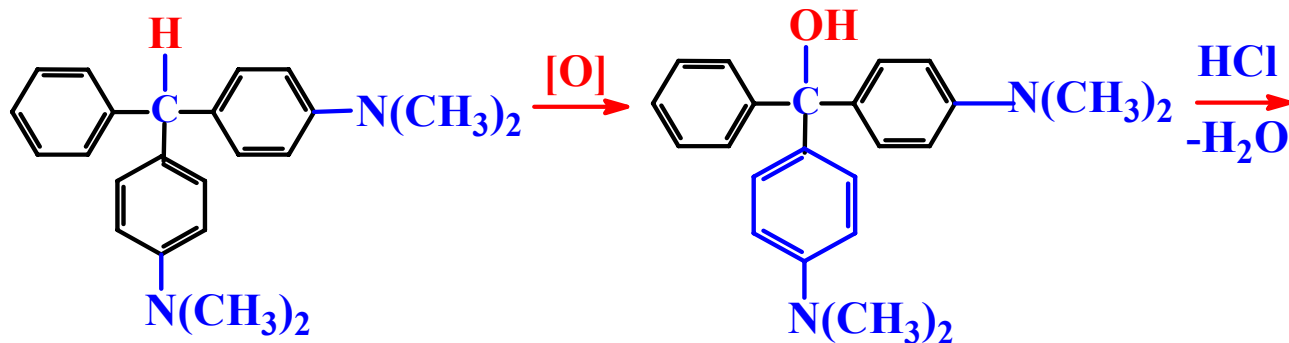


Применение: **бифенил** – крист. вещество, $T_{пл.} 70^{\circ}C$, $T_{кип.} 254^{\circ}C$, термостоек, применяется в качестве теплоносителя для обогрева различных аппаратов.

трифенилметан: применяется в производстве красителей.

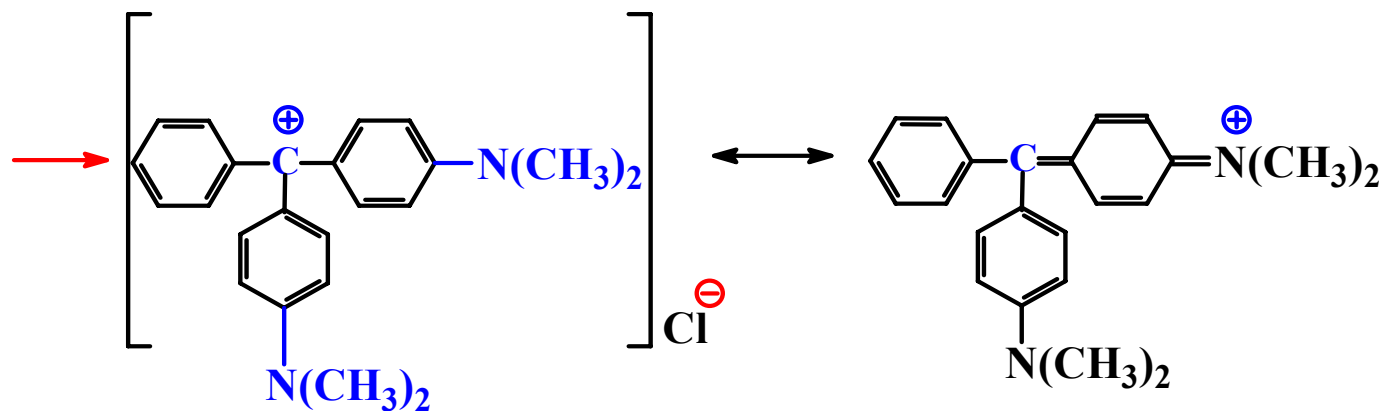
Появление цвета обусловлено наличием большой сопряженной системы.

Малахитовый зеленый



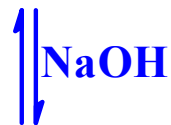
бесцветный

карбинольное основание
малахитового зеленого



зеленый

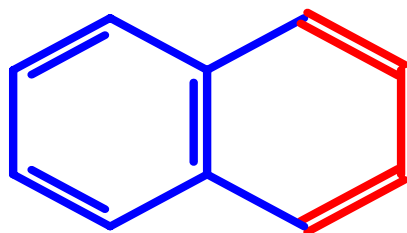
хиноидная структура
малахитового зеленого



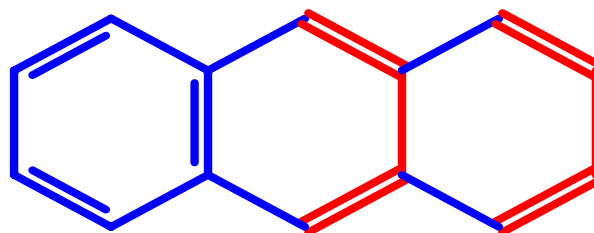
темно-красный

Красители
трифенилметанового ряда,
содержащие
гидроксильные группы в
качестве ауксохромов в
кислой среде – **зеленые**, в
щелочной – **темно-**
красные.

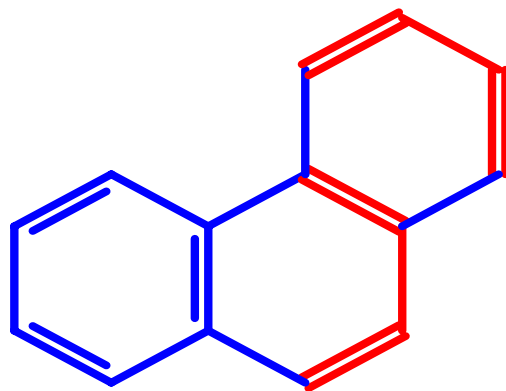
Ароматические соединения с конденсированными ядрами



нафталин



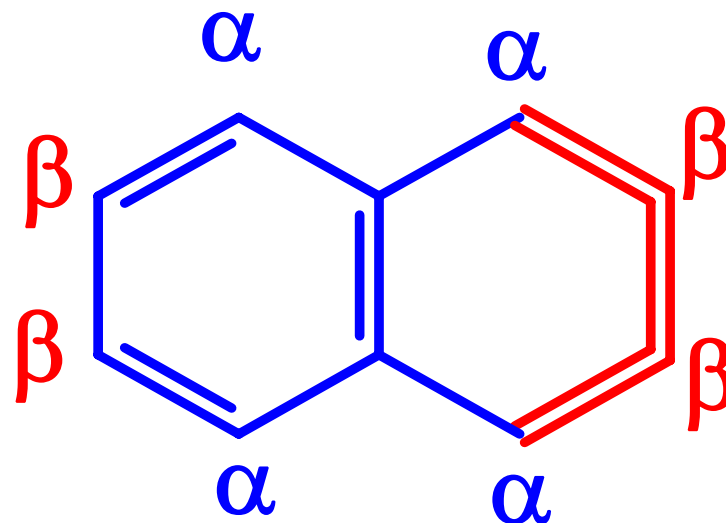
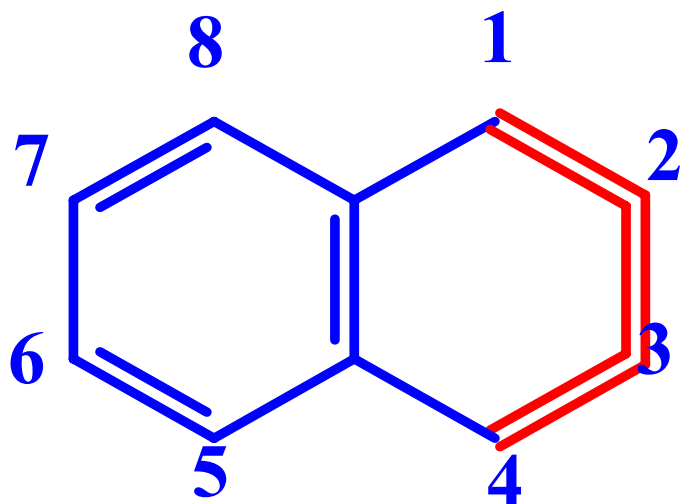
антрацен



фенантрен

Нафталин

Номенклатура



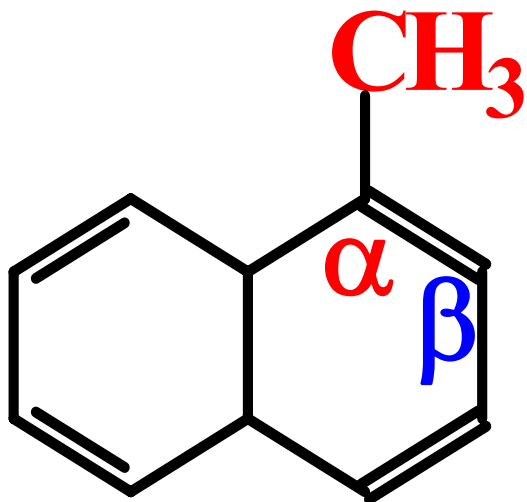
1,4,5,8 – одинаковые α -положения

2,3,6,7 – одинаковые β -положения

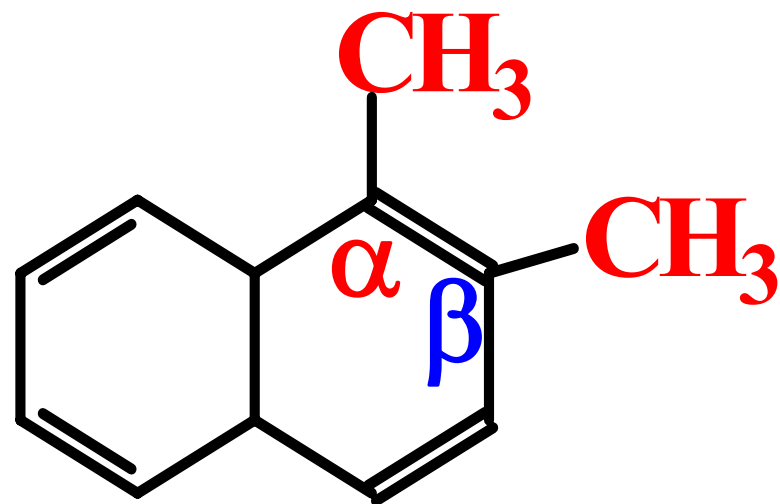
Изомерия – обусловлена различным расположением одинаковых или разных заместителей в циклах.

-**монозамещенные** – два изомера - α или β

-**дизамещенные** – 10 изомеров, **тризамещенные** – 14.

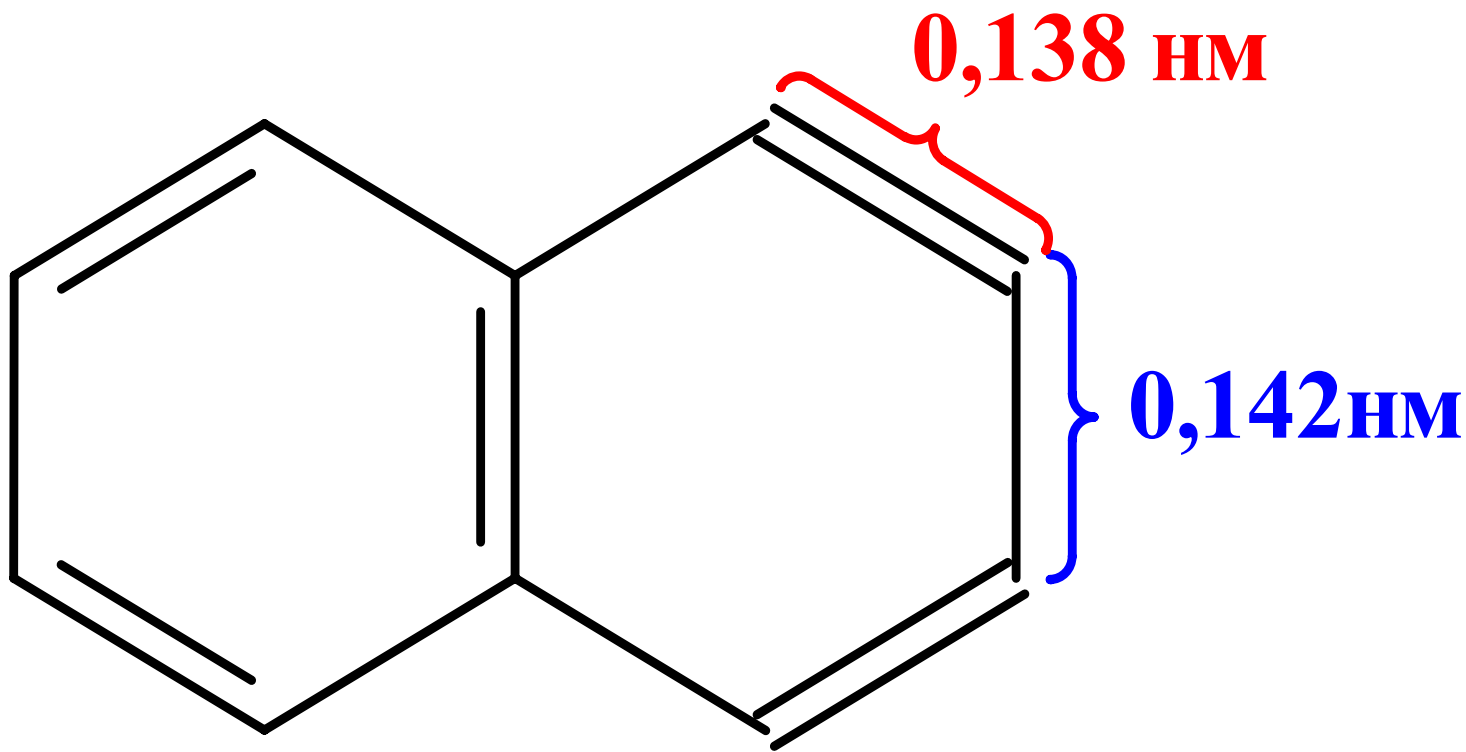


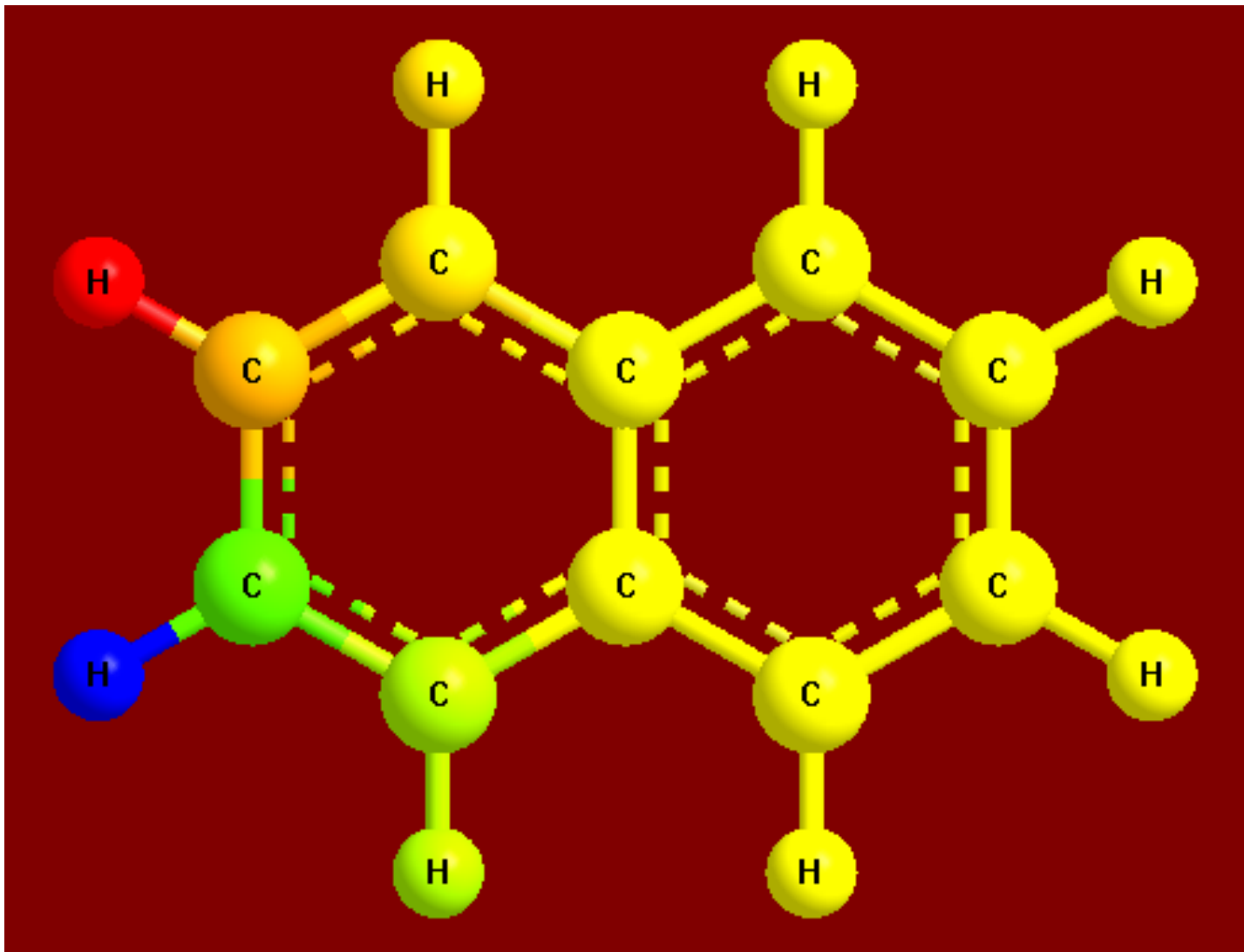
**α -метил-
нафталин**



**α,β -диметил-
нафталин**

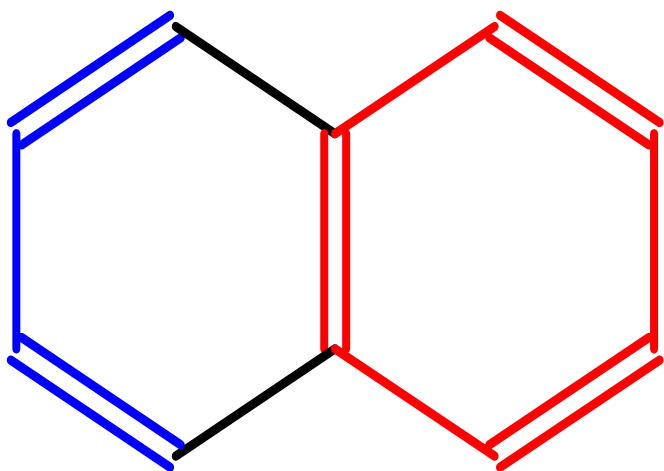
Молекула нафталина является **плоской**, все атомы углерода в **sp^2 -гибридном** состоянии, длина всех углерод-углеродных связей является **промежуточной** между длиной простой и одинарной связей.



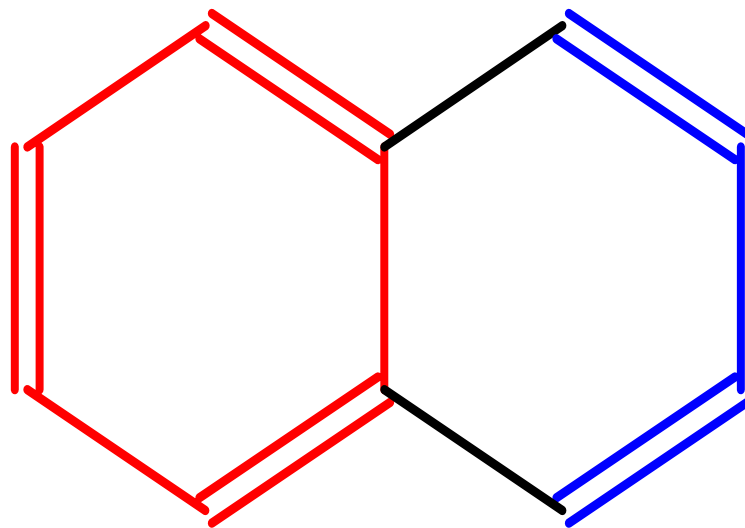


Молекула представляет собой сопряженную систему: **10 π-электронов** распределены по обоим циклам. Молекула **ароматична**, т.к. соответствует правилу Хюккеля: $4n + 2 = 10$; **$n = 2$** . Энергия сопряжения равна **46 кДж/моль**.

Изображение в виде формулы **Кекуле:**



-оба цикла
ароматические



аромати-
ческий

диен

Физические свойства нафталина:

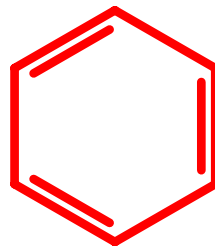
**Бесцветное вещество, с
характерным запахом.**

$T_{пл} 80^{\circ}C$, $T_{кип} 218^{\circ}C$.

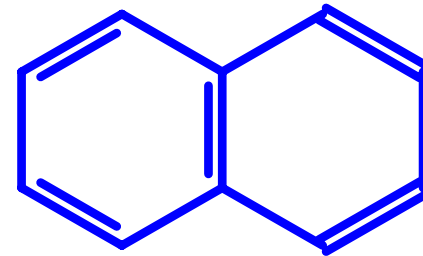
**Легко возгоняется при комнатной
температуре, о чем
свидетельствует запах. Не
растворим в воде, но растворим
в органических растворителях.**

Методы получения

1. Фракционная перегонка каменноугольной смолы, где содержится **10%** нафталина.
2. Циклизация ацетилен (дорогой способ)



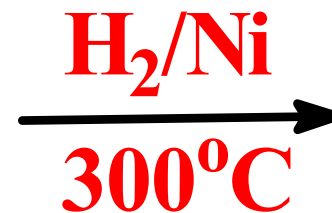
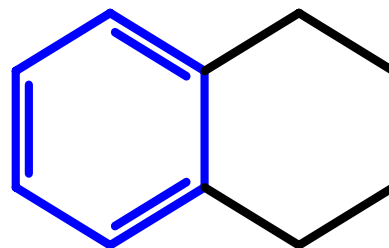
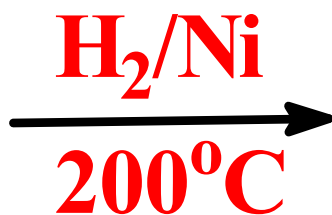
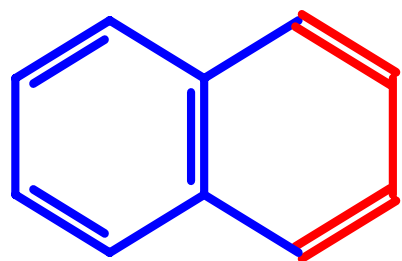
+



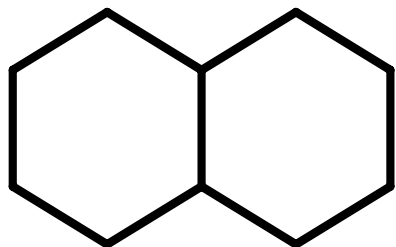
Химические свойства

По химическим свойствам напоминает **бензол**. Но отличие в том, что нафталин проявляет более **ненасыщенный** характер → легче вступает в реакции **присоединения**: хлорирования, бромирования, присоединения водорода (гидрирование).

1. Реакция присоединения водорода

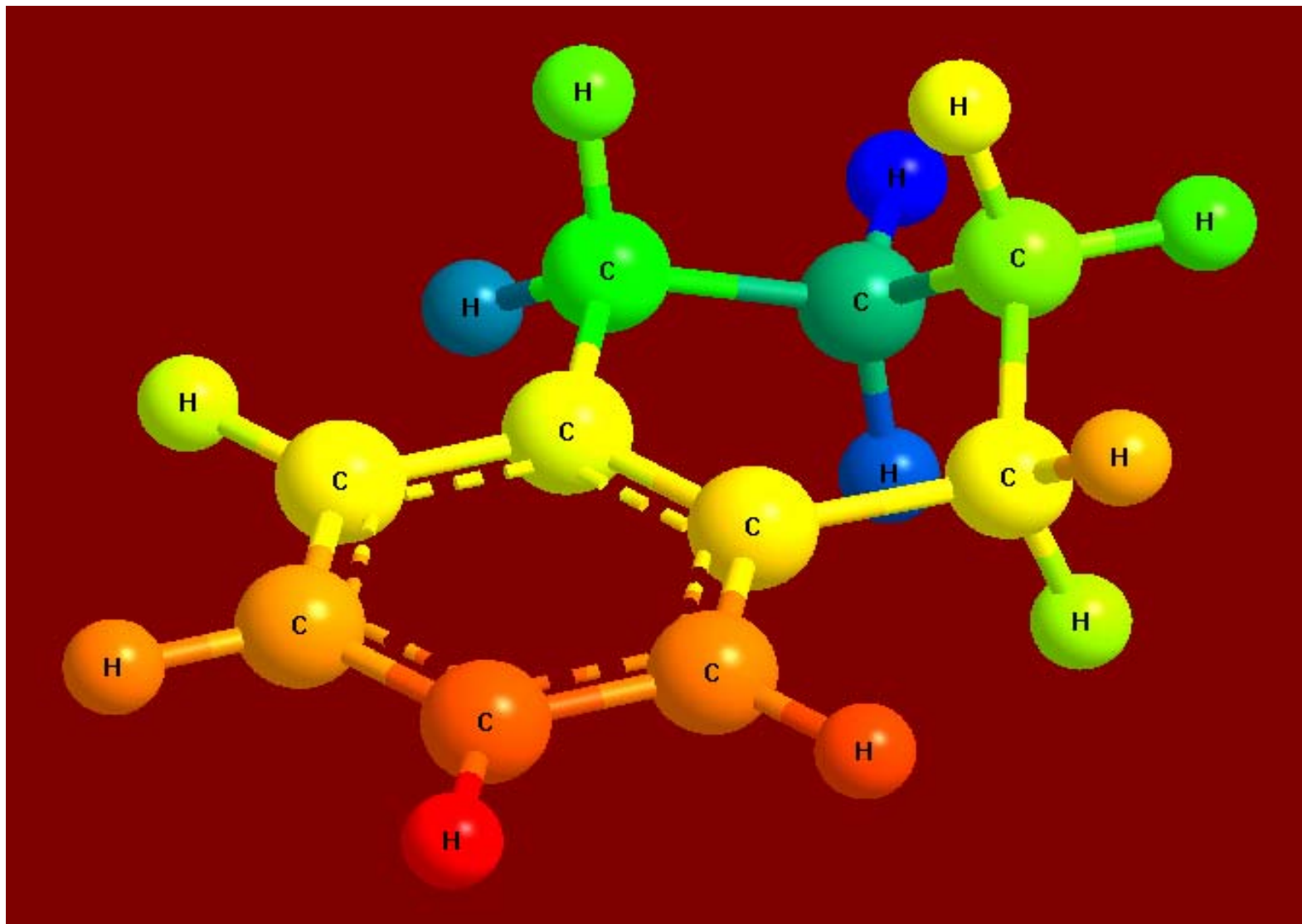


**тетрагидро-
нафталин**

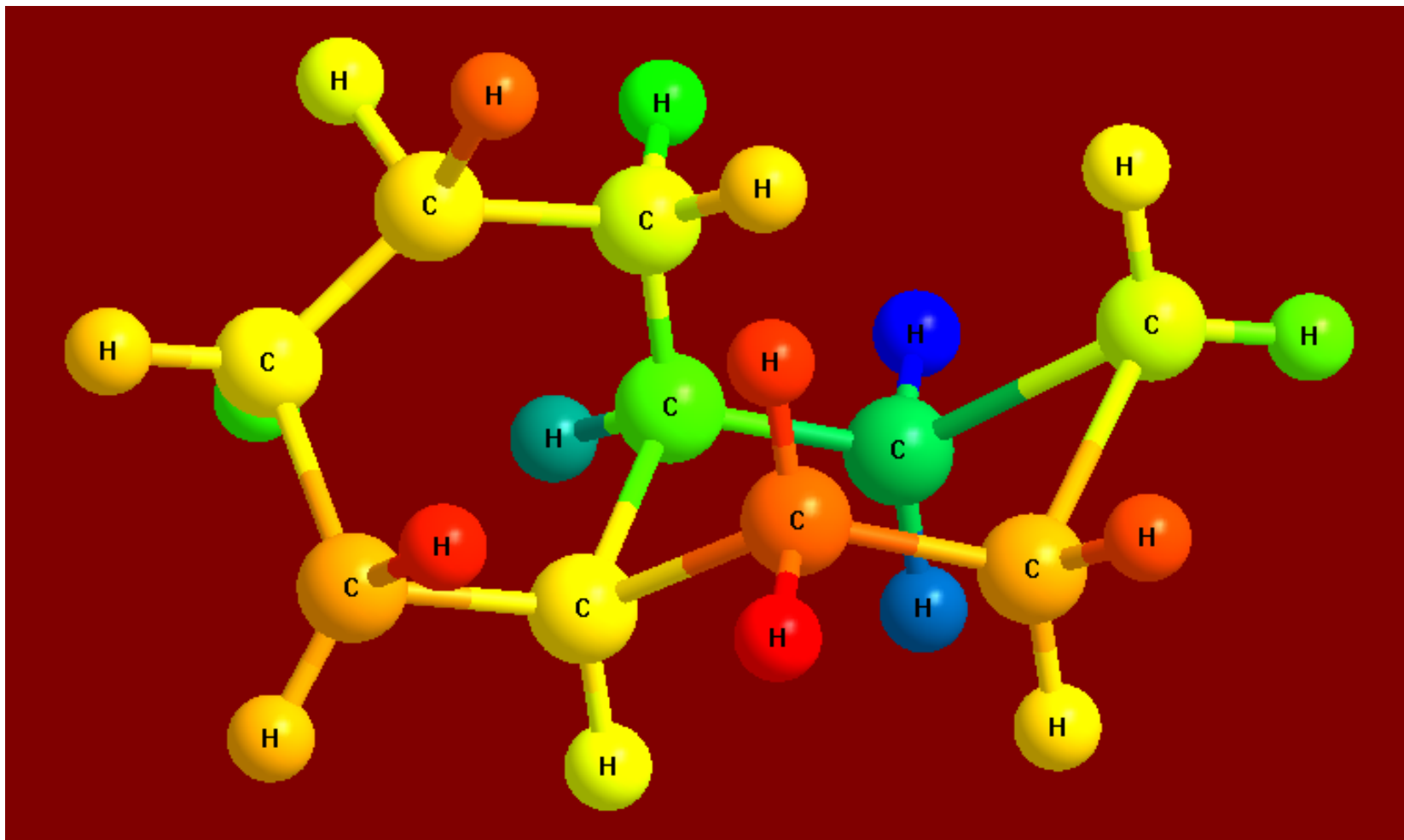


декалин

ТЕТРАГИДРОНАФТАЛИН

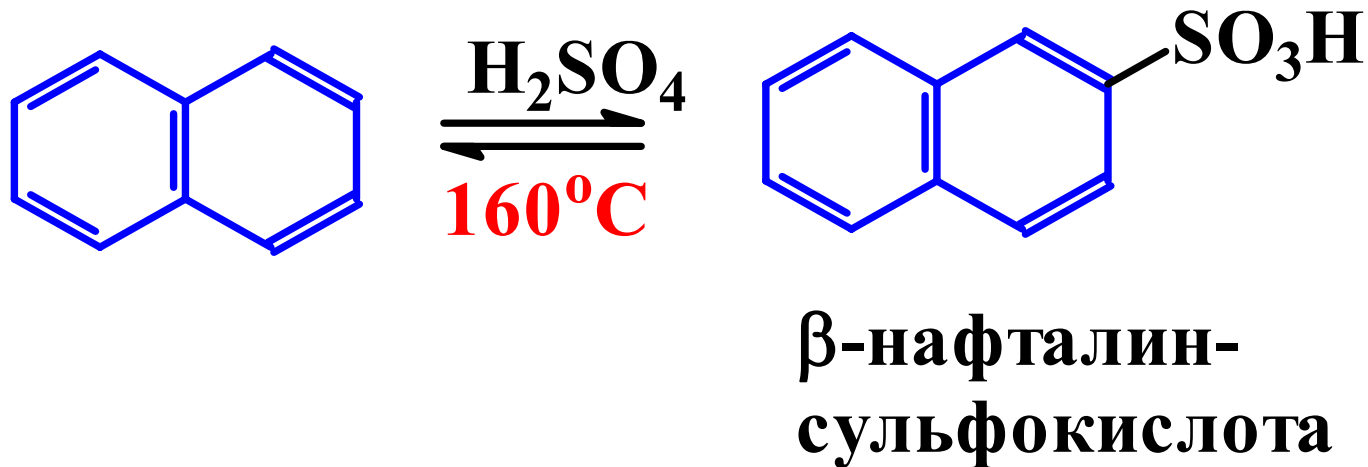
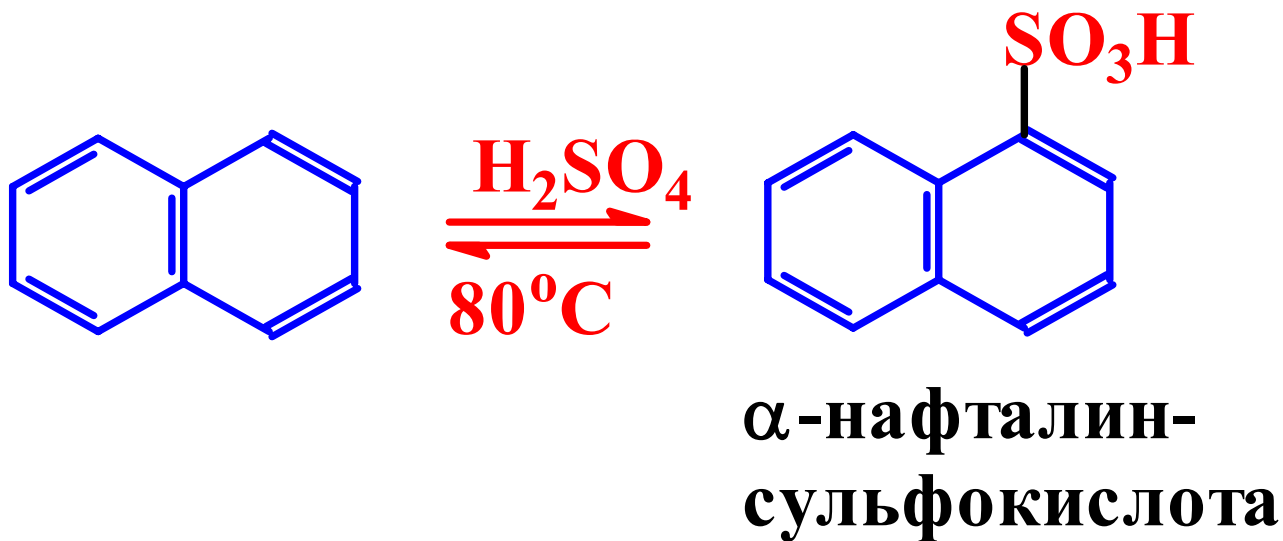


ПЕРГИДРОНАФТАЛИН

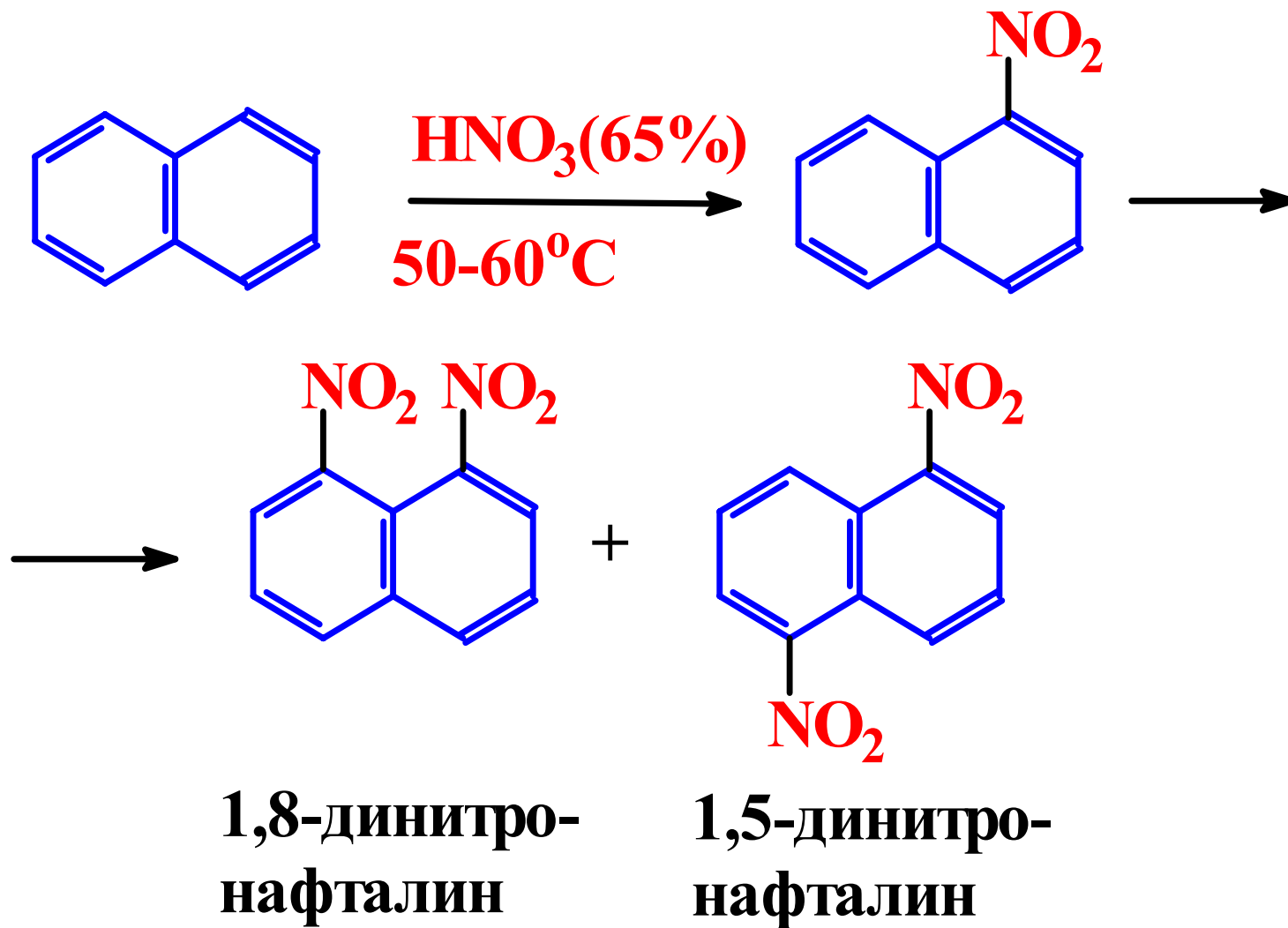


2. Реакции электрофильного замещения S_E –
легче идут в **α -положение**,
чем в **β -положение**, но в
некоторых случаях тип
ориентации определяют
условия реакции.

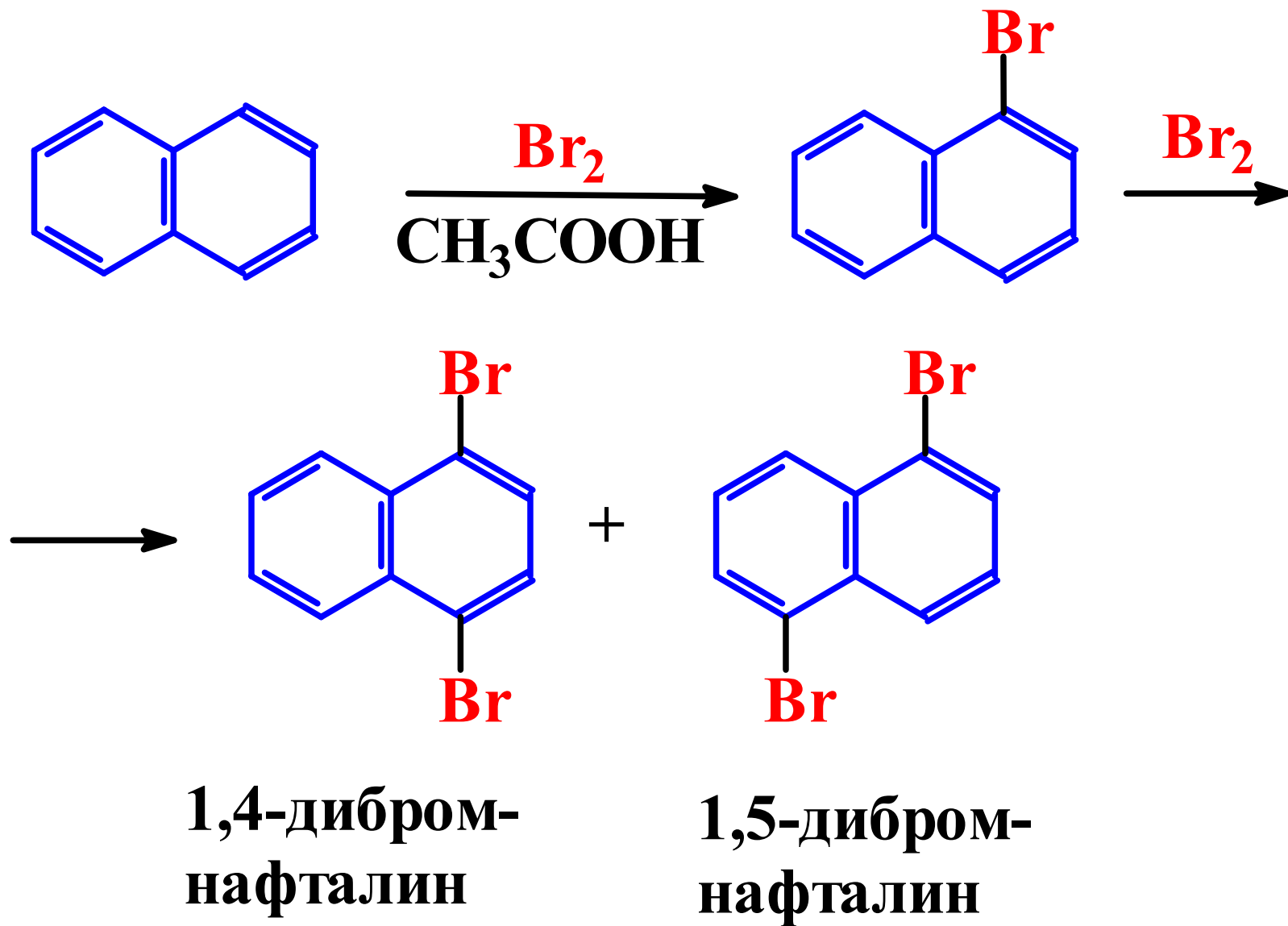
1) Реакции сульфирования



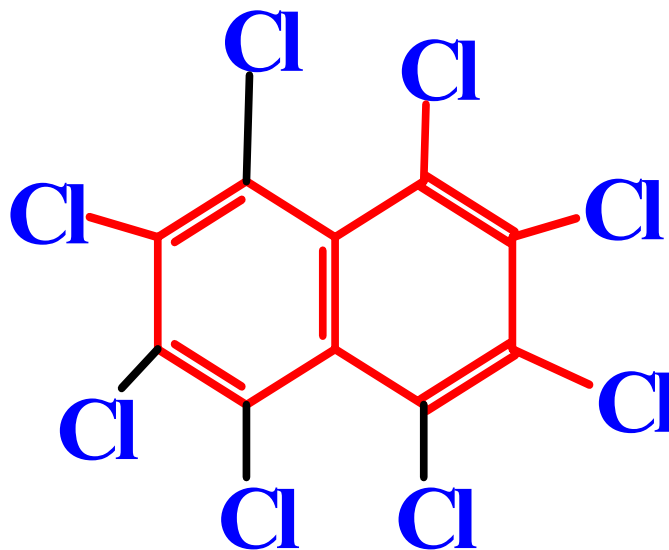
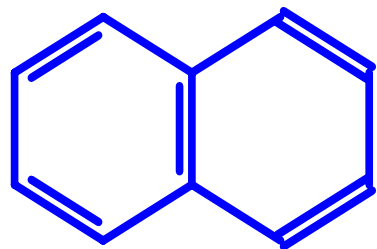
2) Реакции нитрования



3) Реакции бромирования

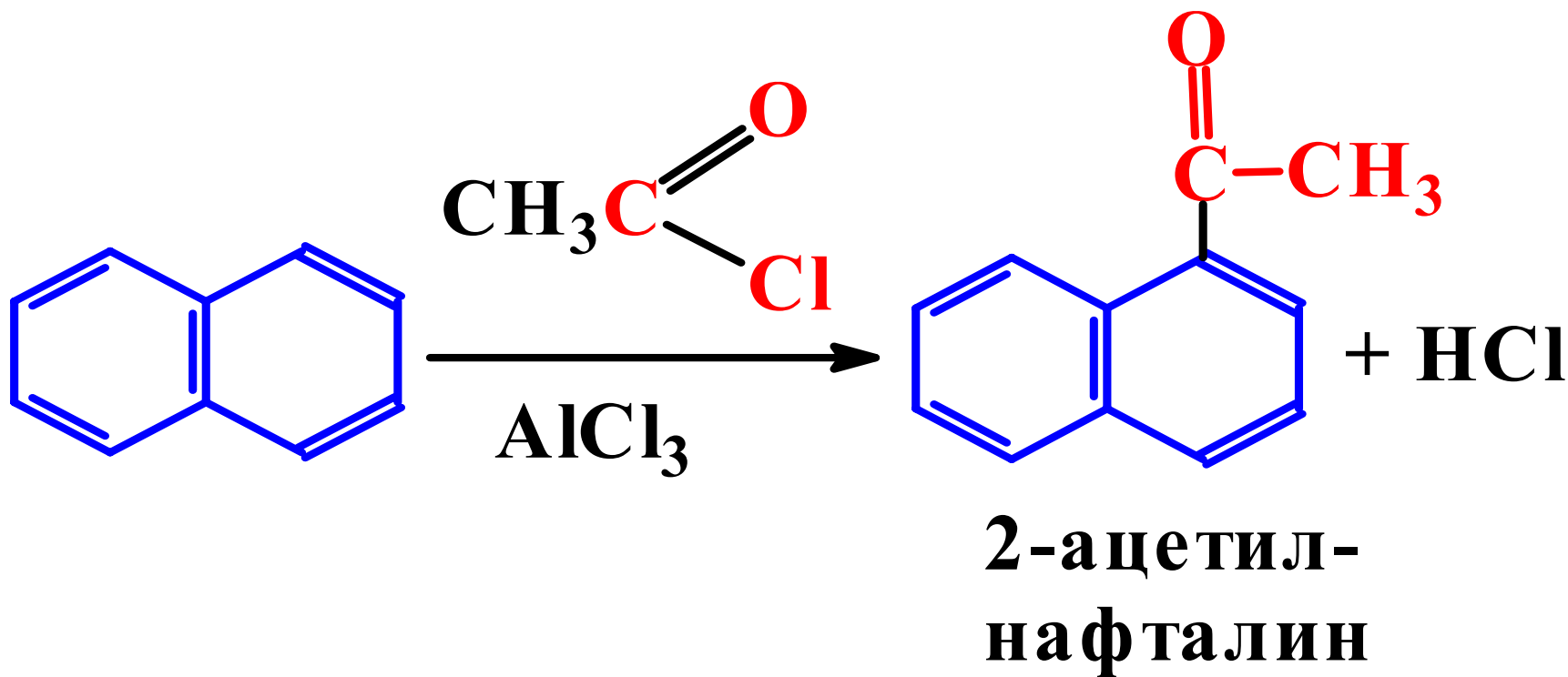


4) Реакции хлорирования



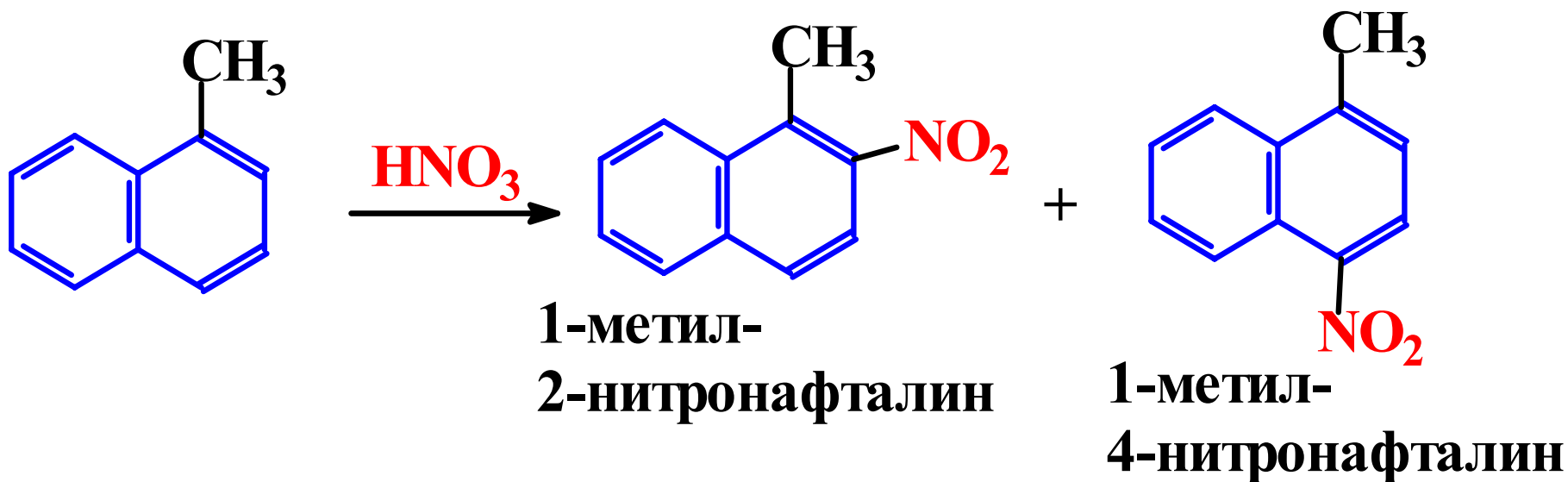
перхлор-
нафталин (галовакс)
диэлектрик

5) Реакции ацилирования

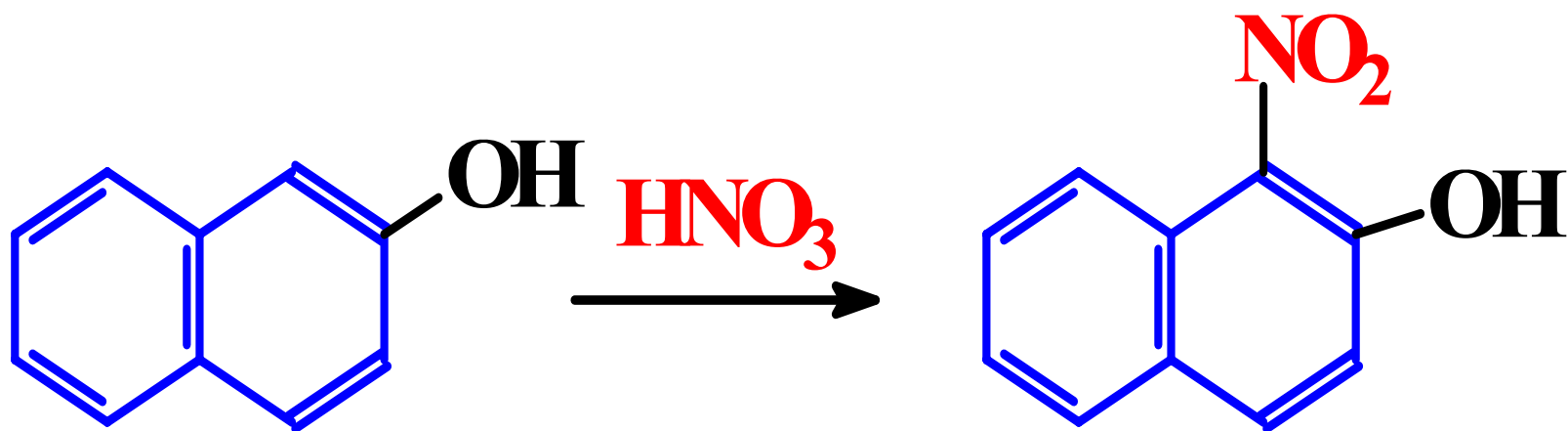


Для гомологов нафталина существуют **условные правила ориентации:**

-если в **α -положении** находится **ЭД-заместитель**, то замещение идет в положение **2 или 4**.

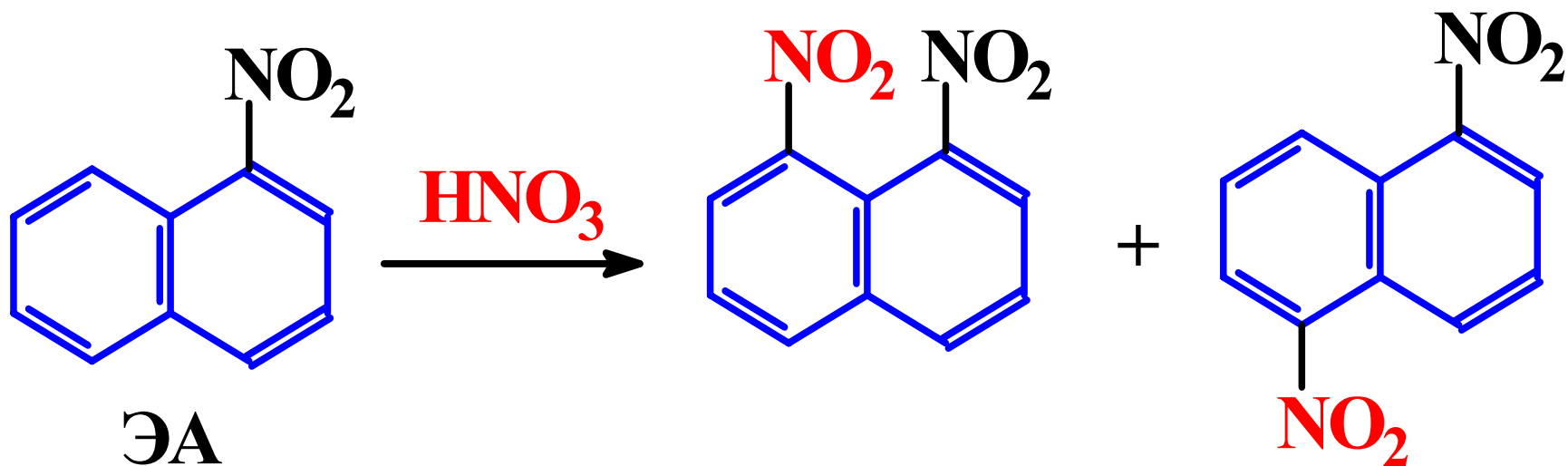


-если **ЭД-заместитель в β -положении**, то замещение идет **в α -положение**

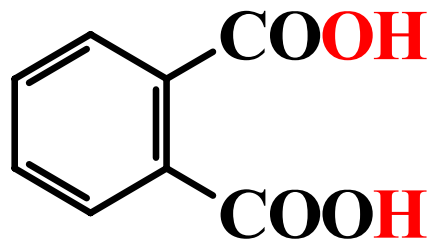
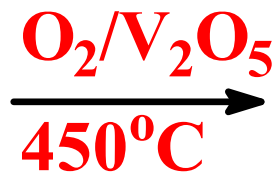
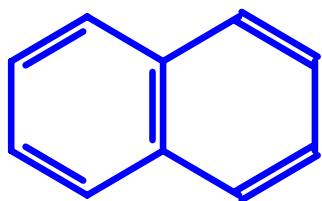


**2-гидрокси-1-нитро-
нафталин**

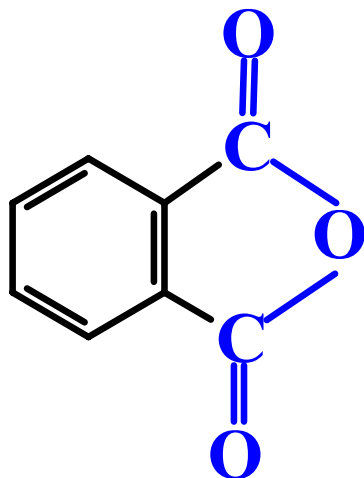
-если в α - или β -положении ЭА-заместитель, то замещение идет в другое кольцо в α -положение



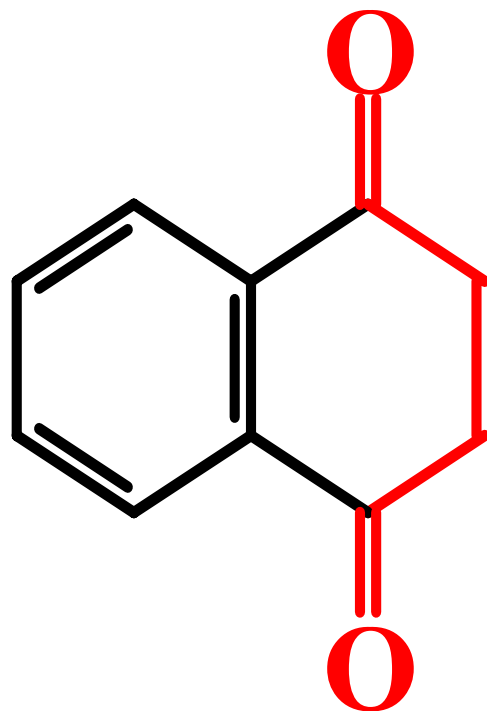
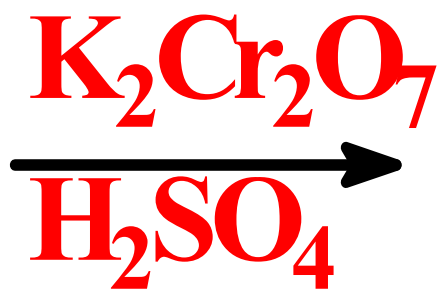
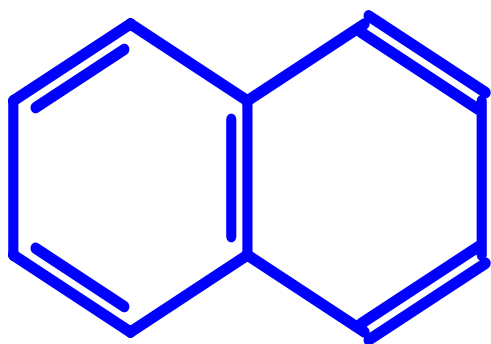
3. Реакции окисления



фталевая
кислота

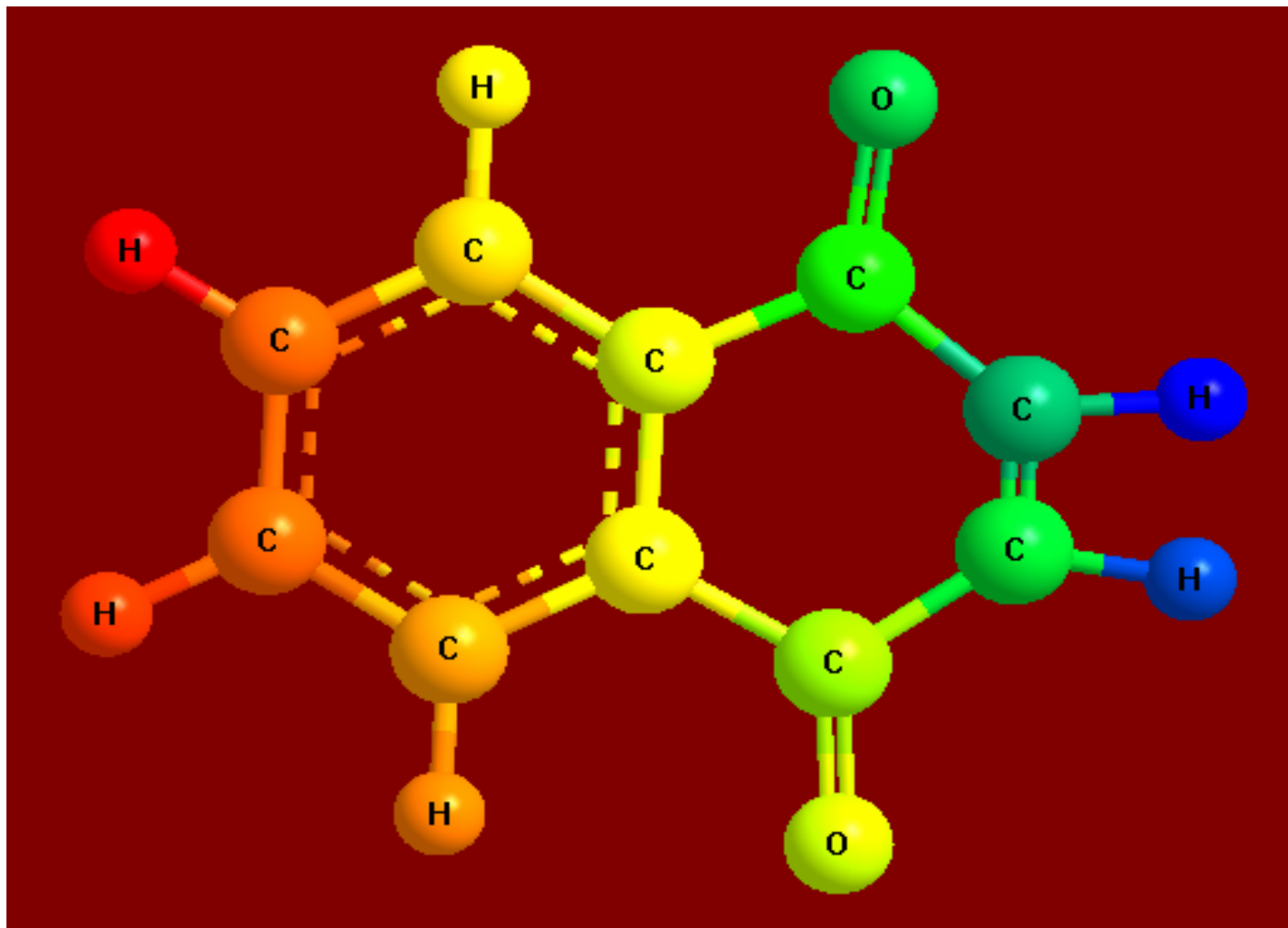


фталевый
ангидрид



п-нафтахинон

НАФТАХИНОН



Применение нафталина-

-средство от моли,

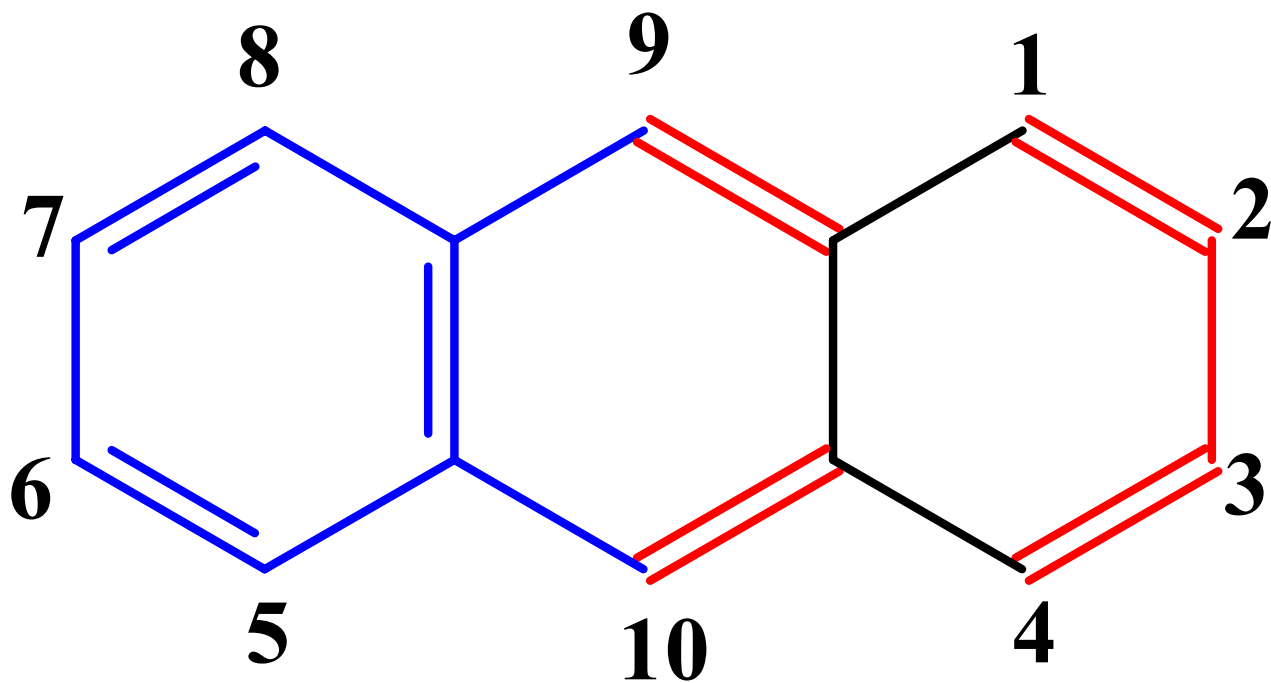
-для изготовления

красителей,

-лекарств

- взрывчатых веществ.

Антрацен



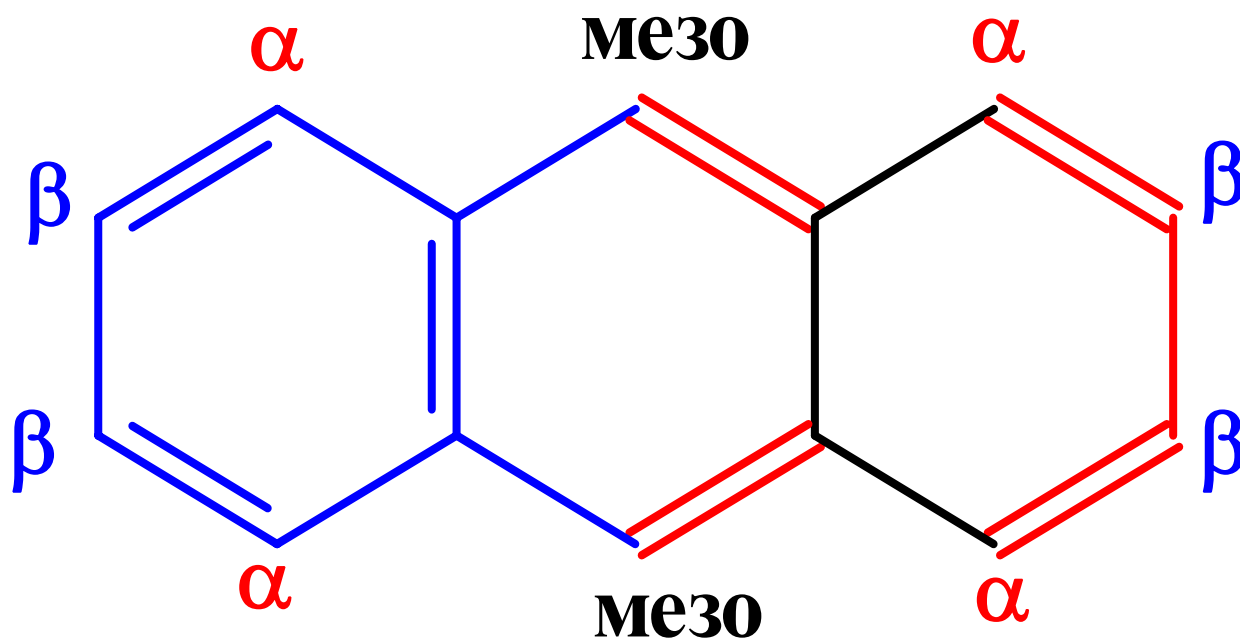
Из каменноугольной смолы путем кристаллизации получают **антраценовое масло**, которое затем очищают возгонкой.

Антрацен - бесцветное кристаллическое вещество, с голубоватым оттенком, $T_{пл} 217^{\circ}C$, $T_{кип} 354^{\circ}C$, не растворим в воде, хорошо растворим в бензоле.

Молекула **ароматична**,
соответствует правилу
Хюккеля: $4n + 2 = 14$; **$n = 3$**

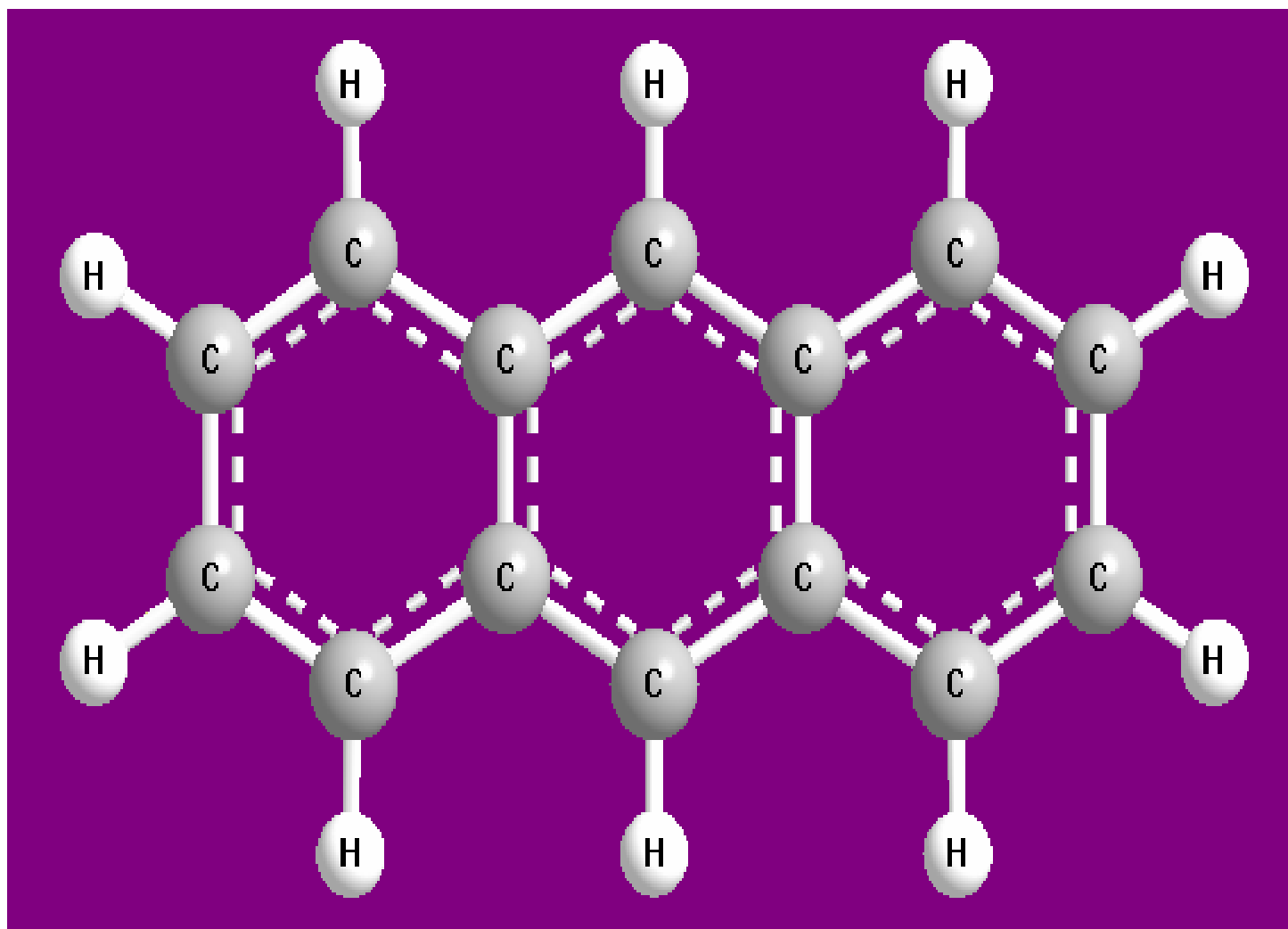
Три бензольных кольца
лежат в одной плоскости, все
атомы углерода находятся в
 sp^2 -гибридизации.

В молекуле антрацена различают три положения: однозамещенные антрацены имеют три изомера: α , β , **МЕЗО**



Длины связей в молекуле неодинаковые, связи α - β наиболее короткие.

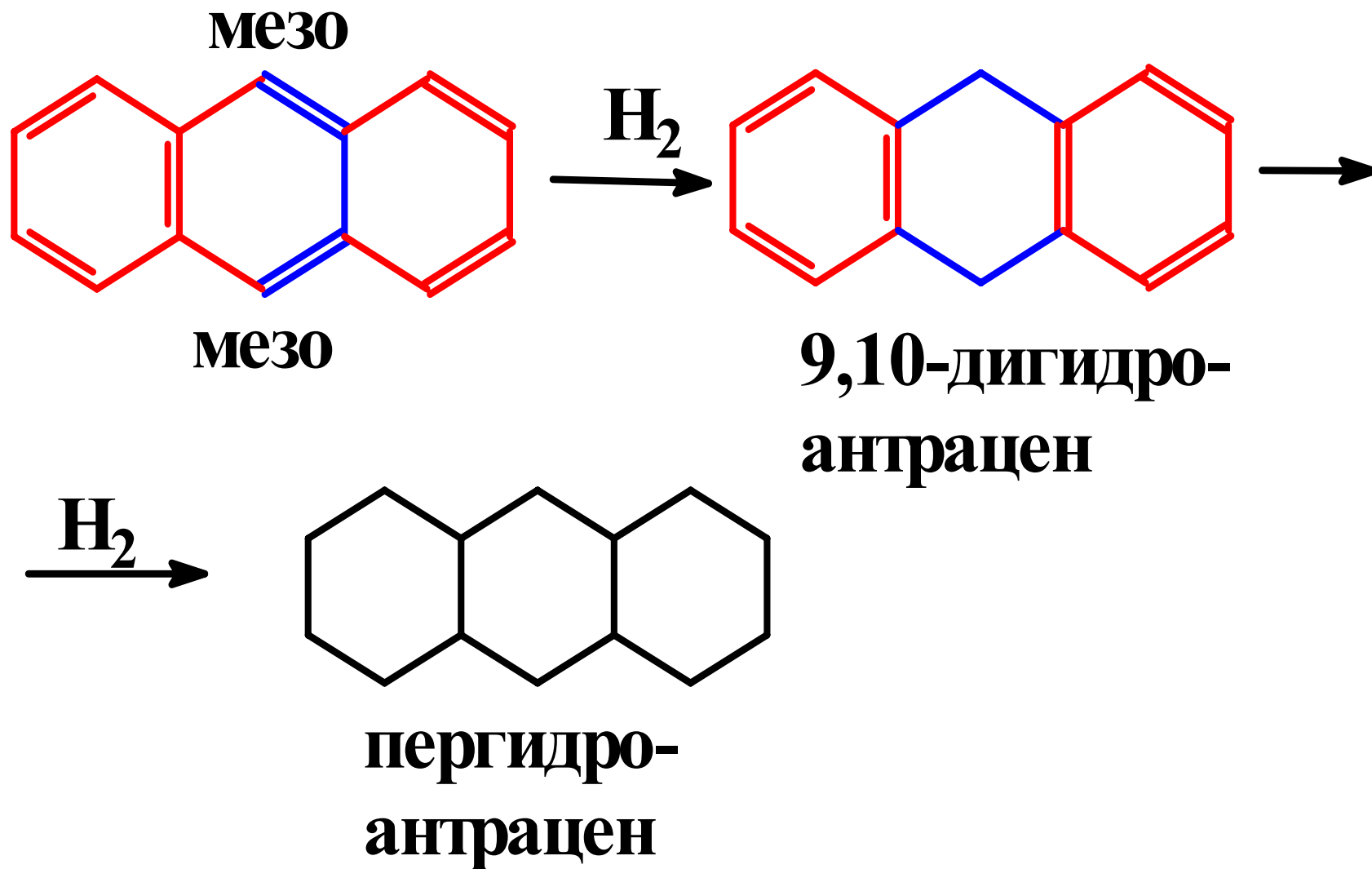
АНТРАЦЕН



Химические свойства

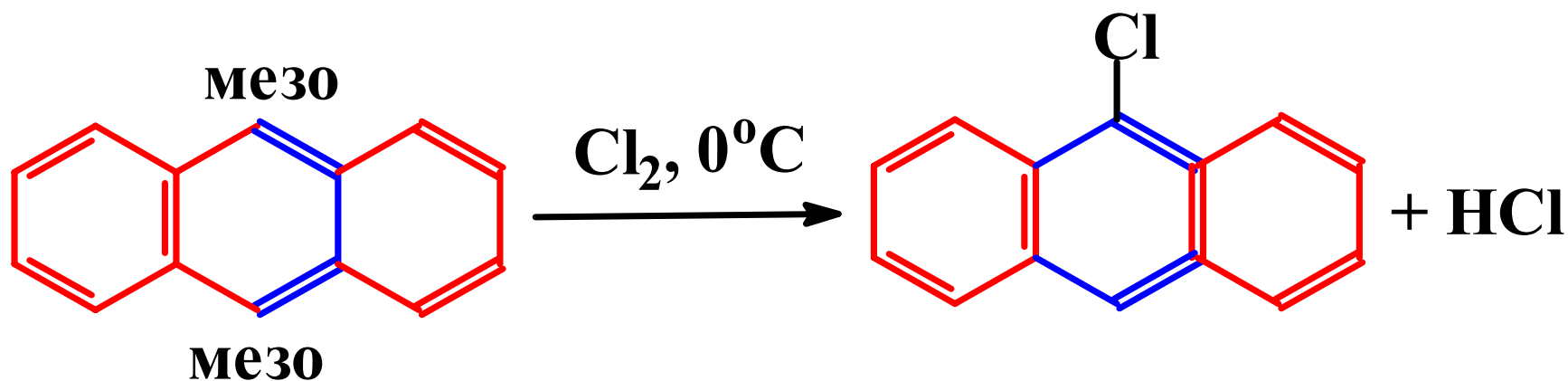
Химические свойства сходны со свойствами нафталина и бензола, но антрацен более активен в реакциях присоединения. Реакции идут активнее по среднему кольцу, т.е. по мезо-положениям, а крайние циклы стремятся сохранить свою ароматичность.

1. Реакции присоединения- гидрирование

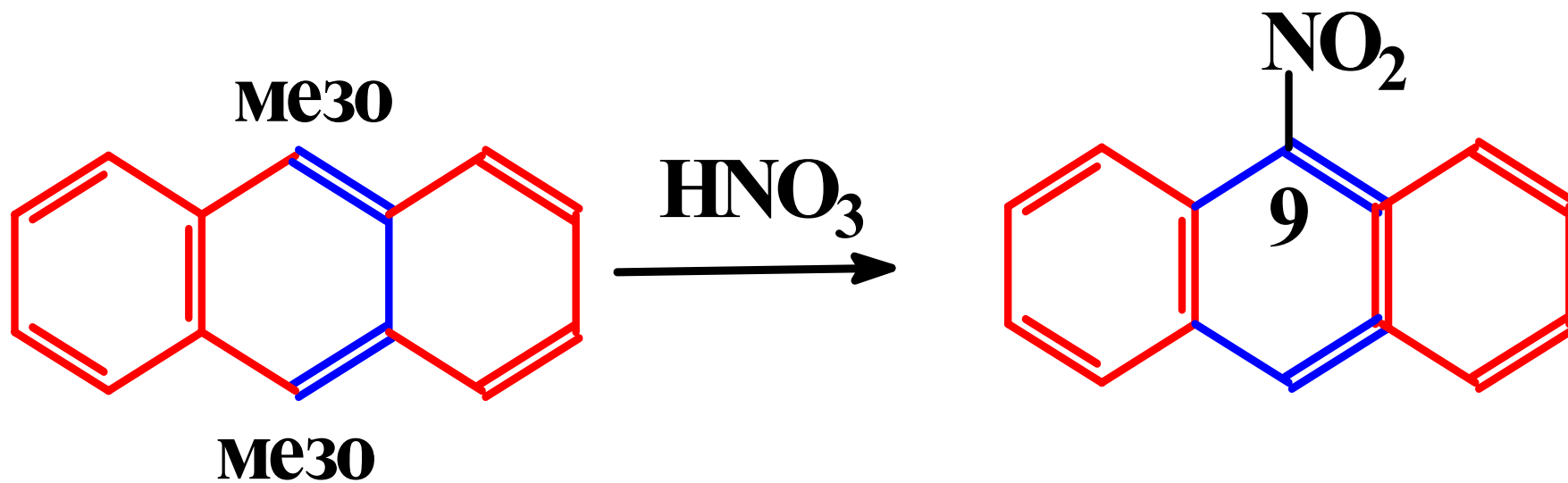


2. Реакции замещения

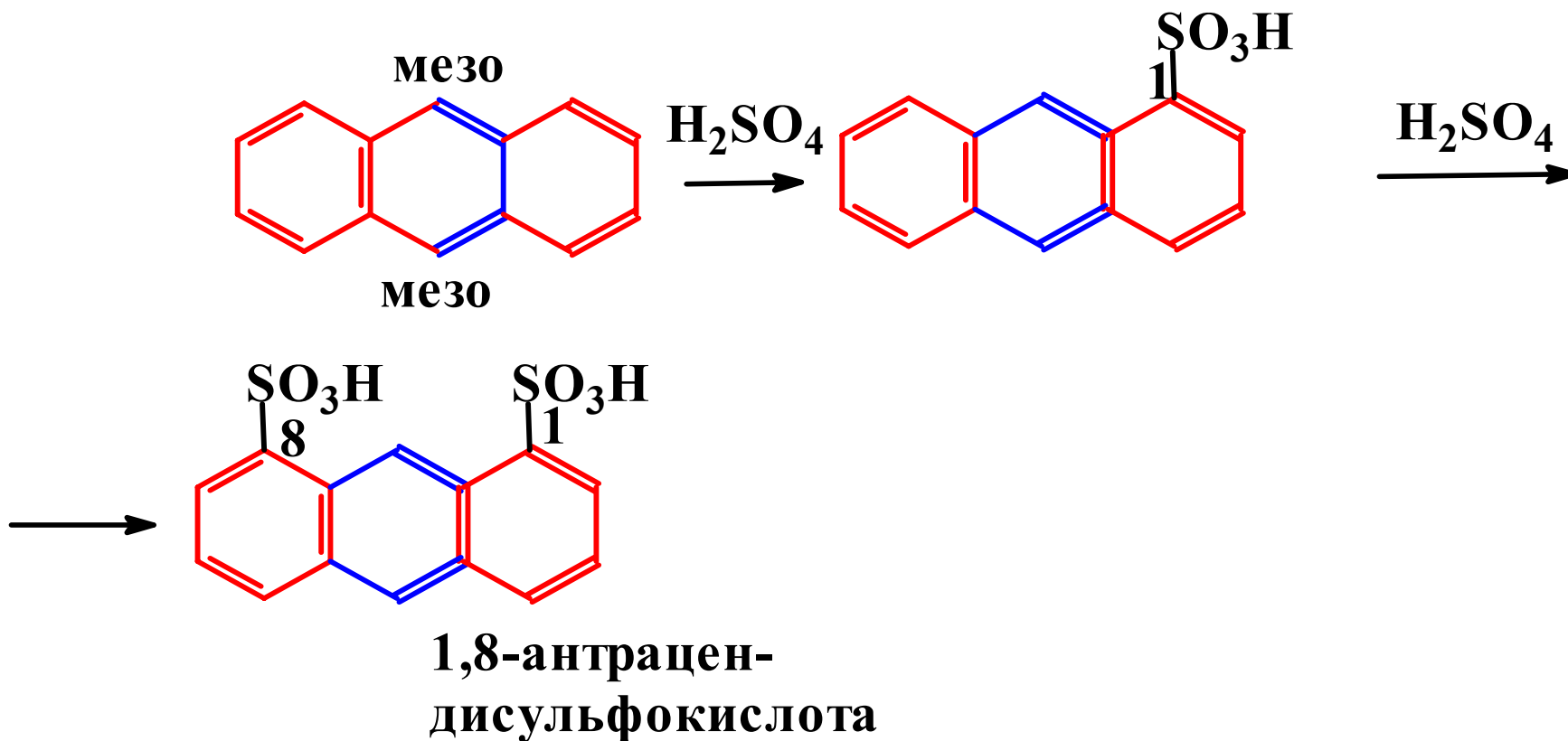
1). Реакция хлорирования



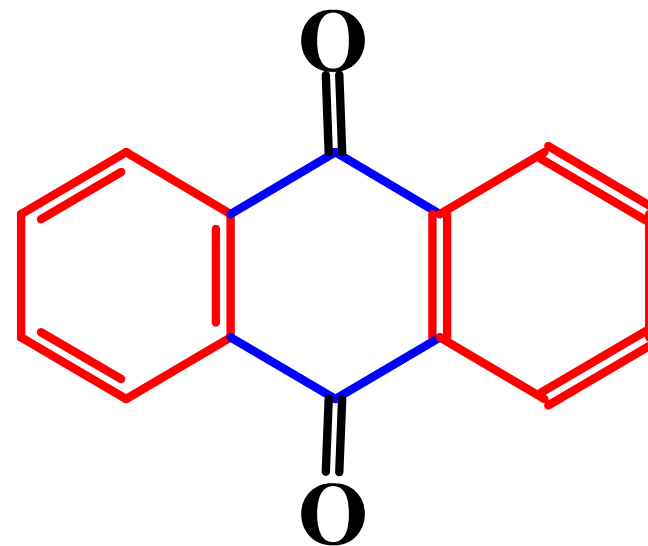
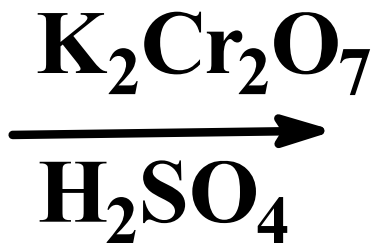
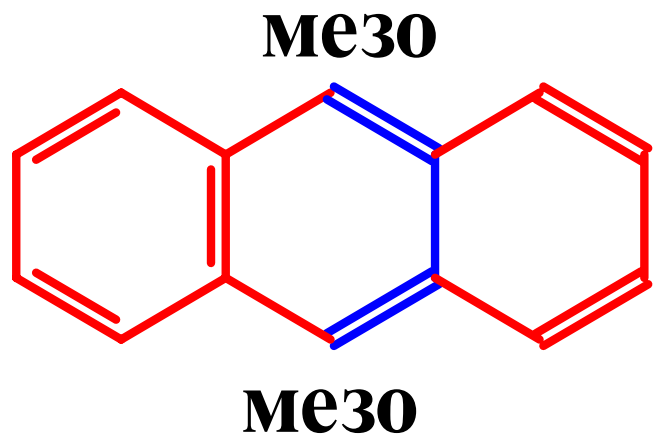
2) Реакции нитрования



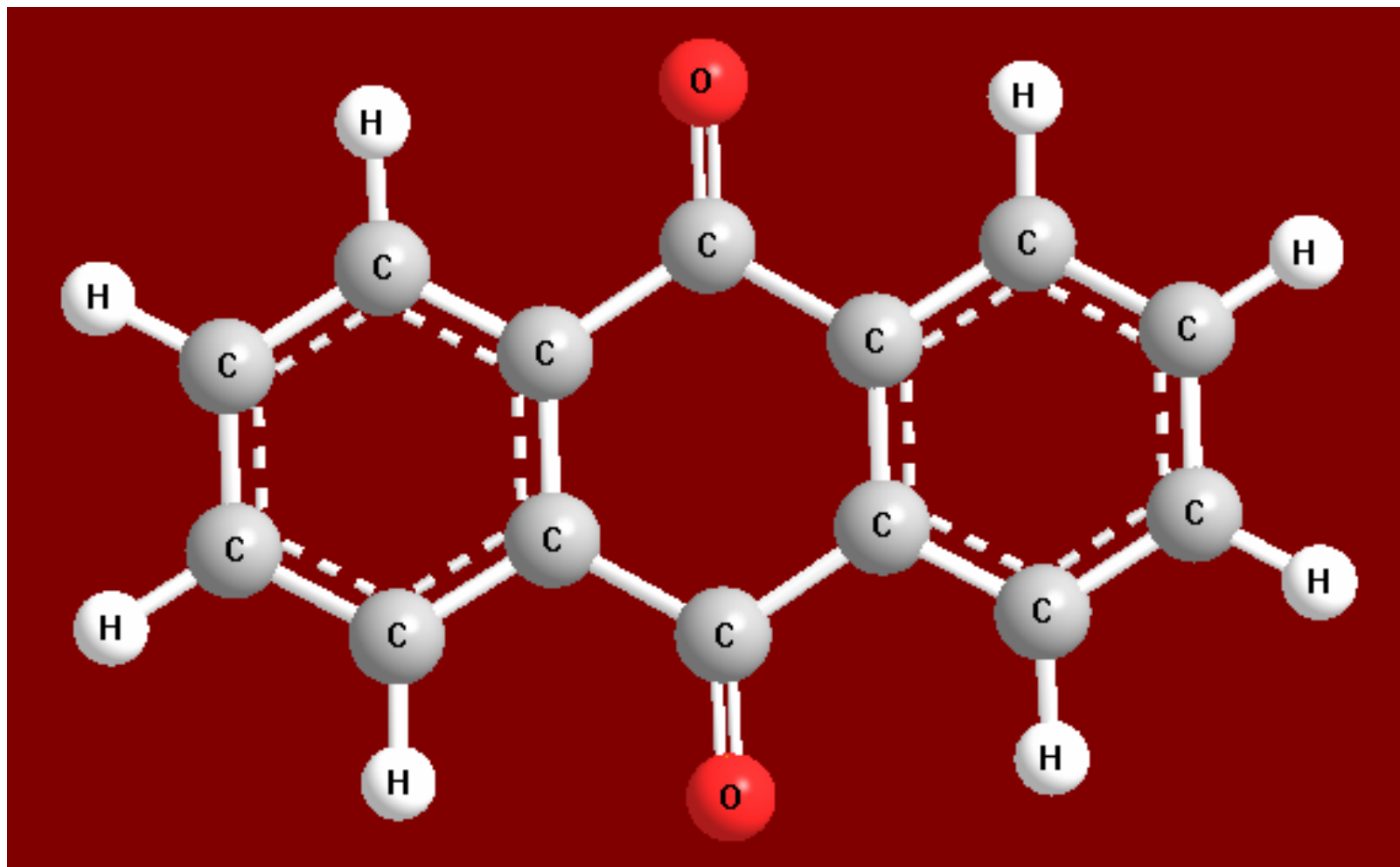
3) Реакции сульфирования



3. Реакции окисления

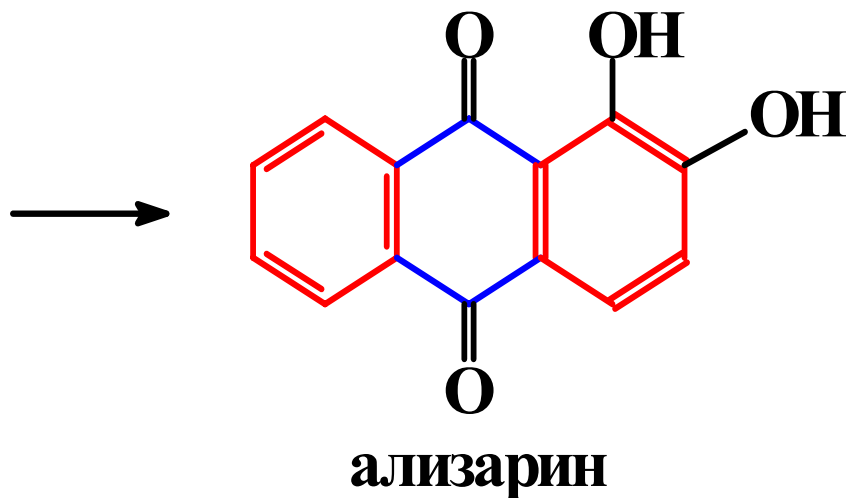
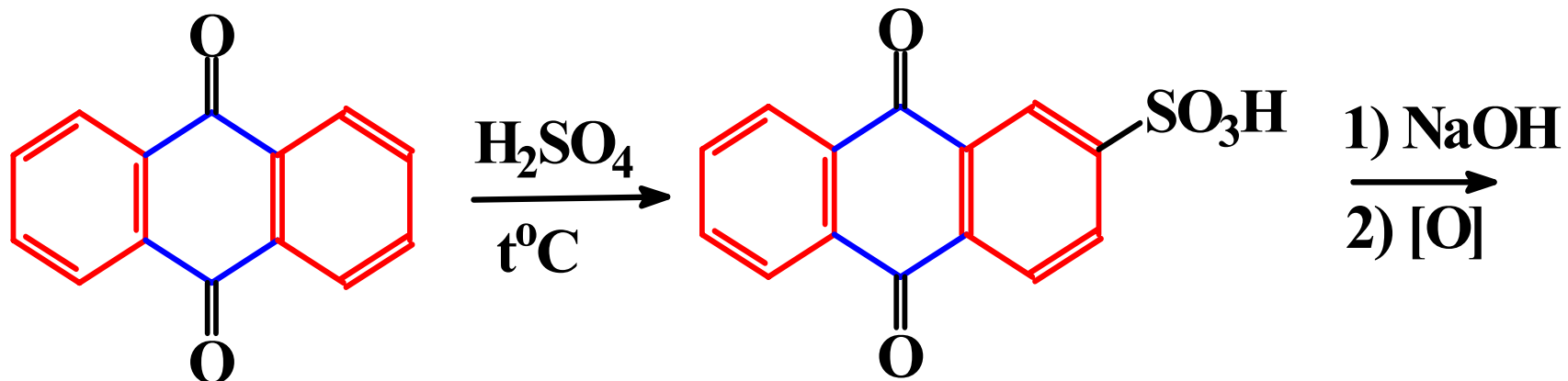


АНТРАХИНОН

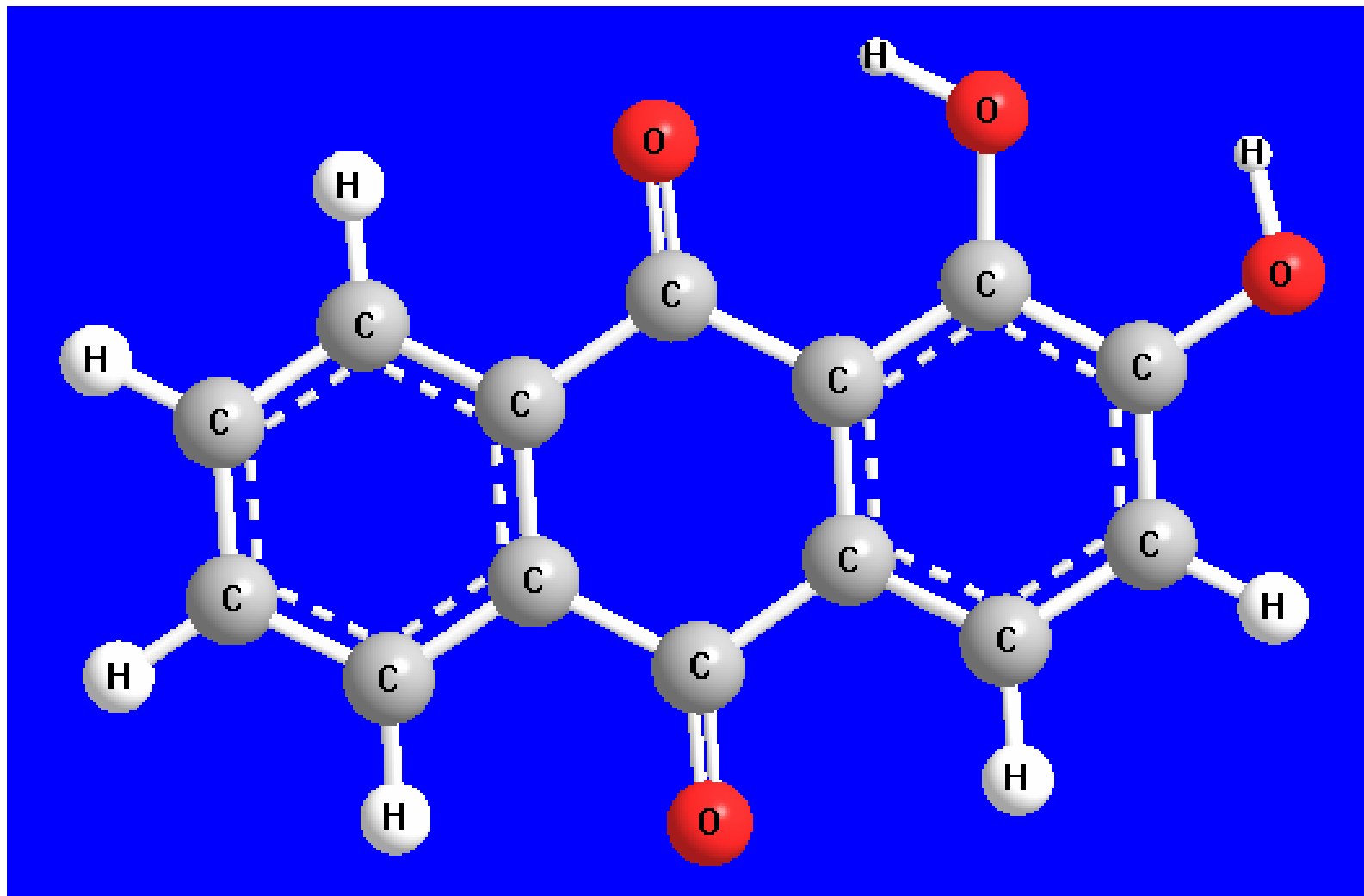


**Антрахинон – светло-желтые
кристаллы, $T_{пл}$ 286°C.
Применяют в синтезе
ализаринового красителя,
который раньше добывали
из корней растения – марена.
Синтезирован впервые в
1868г Гребе и Либерманом.**

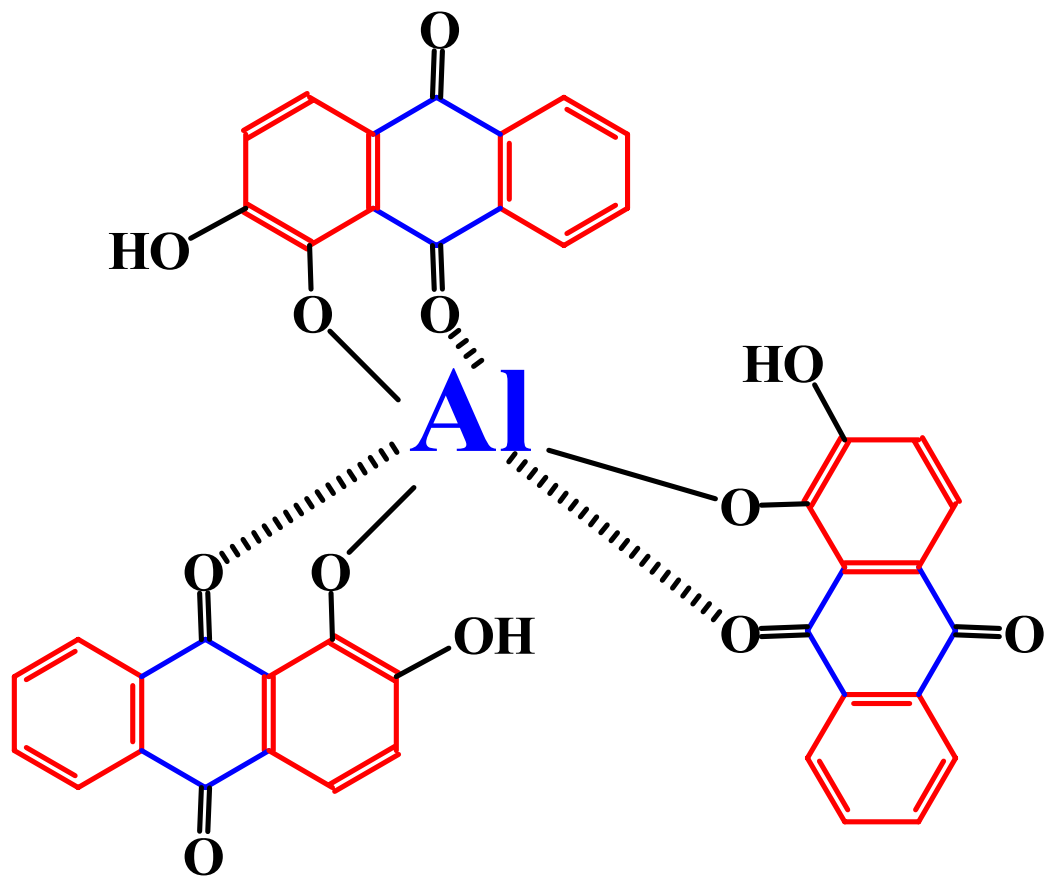
Синтез ализарина:



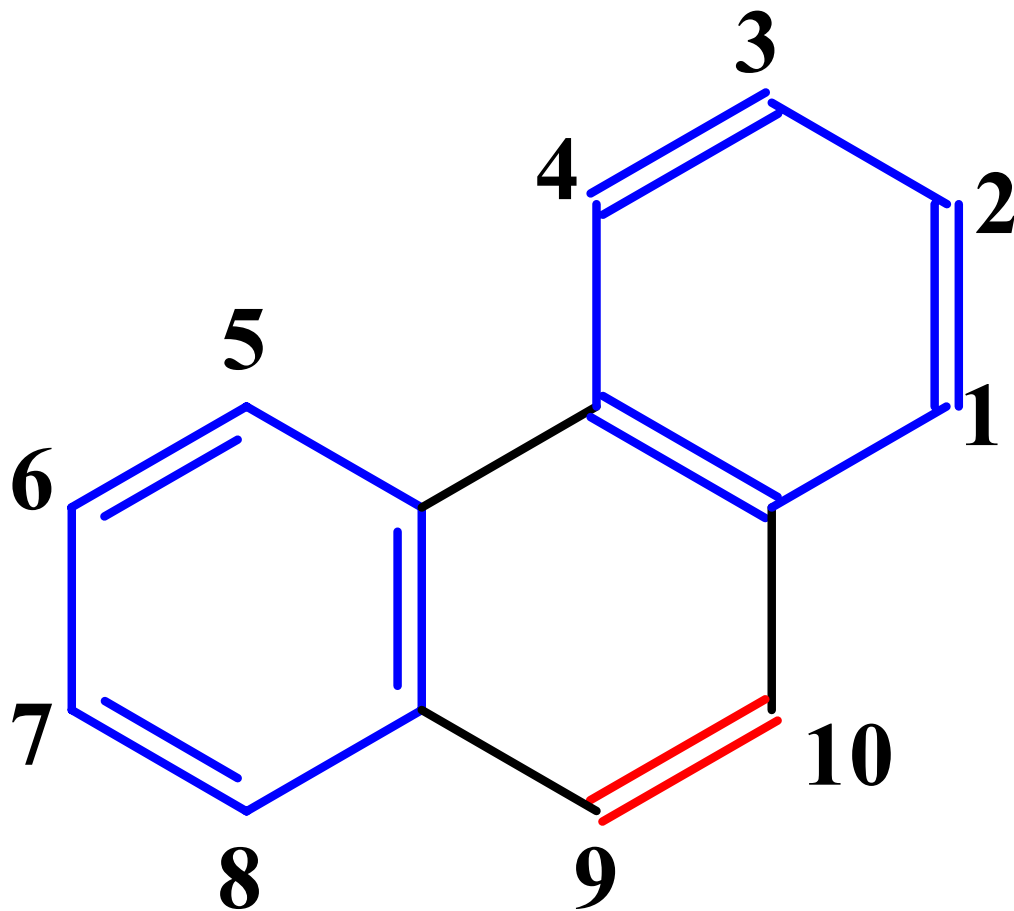
АЛИЗАРИН

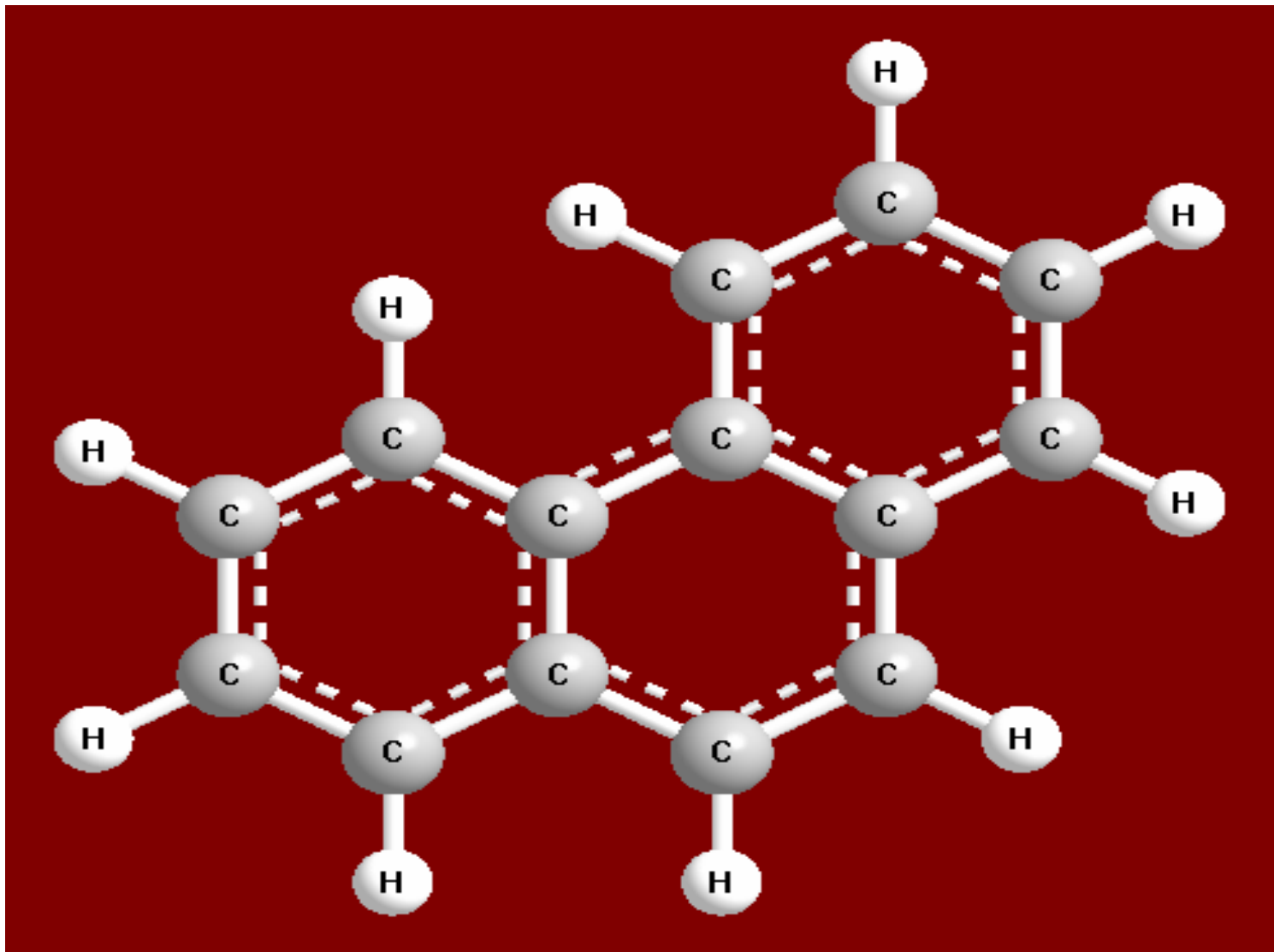


Ализарин – твердое вещество **красного** цвета, растворяется в щелочи, образуя растворы **синего** цвета. С гидроксидами Al, Mg, Fe (III), Cu (II) ализарин образует окрашенные комплексные соединения – лаки. На свойстве образования лаков основан способ крашения ализарина.



ФЕНАНТРЕН



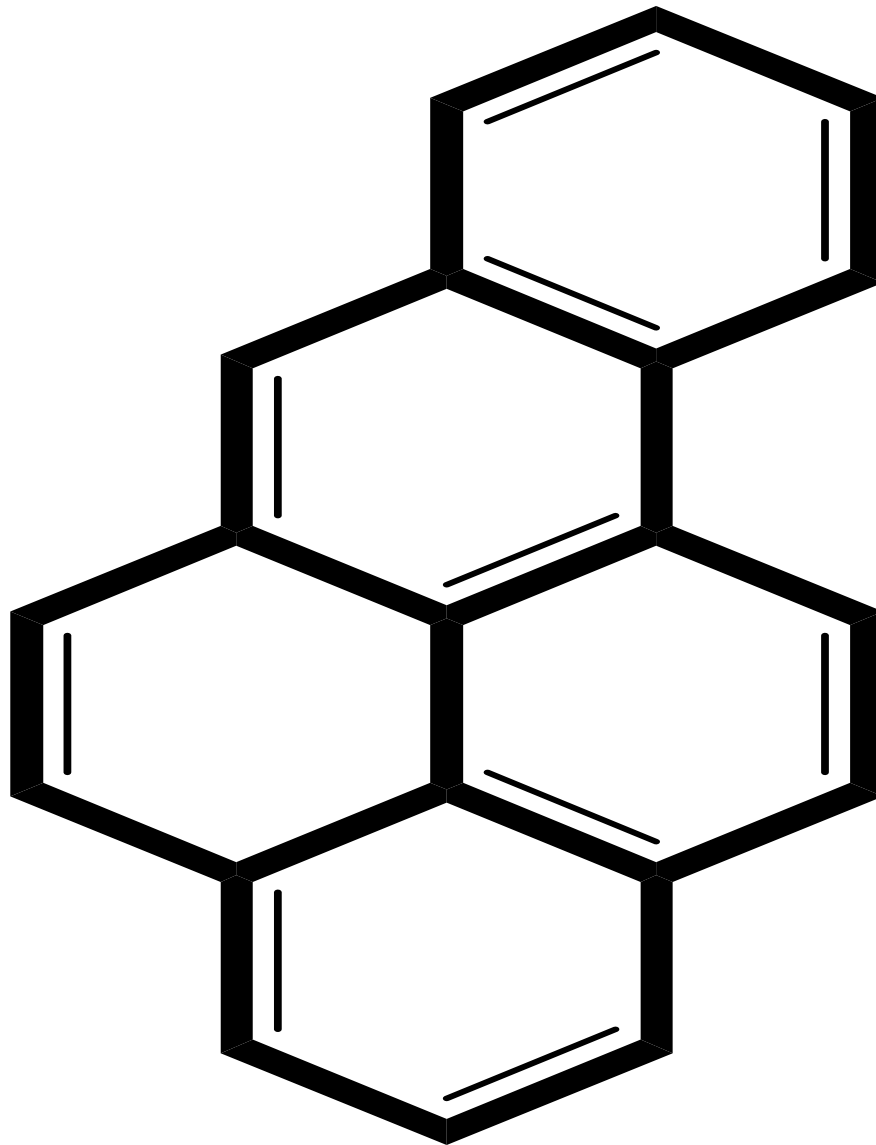


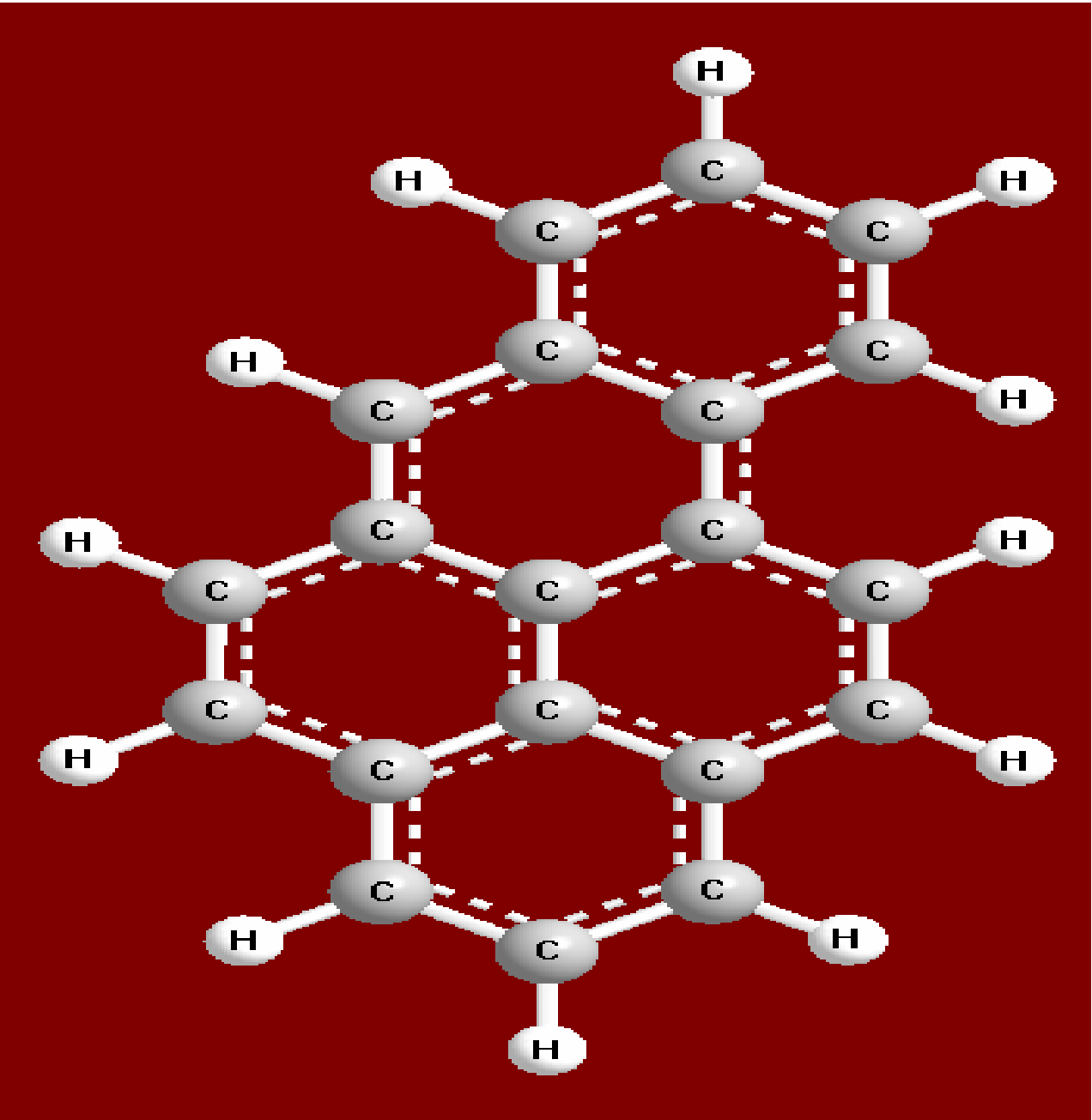
Фенантрен – изомер антрацена, бесцветное кристаллическое вещество, $T_{пл} 100^{\circ}C$, $T_{кип} 340^{\circ}C$. Фенантреновое

кольцо содержат природные соединения с физиологическим действием: стероиды, половые гормоны, витамин D, алкалоиды.

По химическим свойствам напоминает нафталин. Наиболее реакционными являются положения 9 и 10. Эта связь напоминает обычную двойную связь.

БЕНЗПИРЕН





Бензпирен – обладает **канцерогенными** свойствами, вызывает экзему.

Канцерогены содержатся в табачном дыме, выхлопных газах автотранспорта, в продуктах коксования каменного угля.

ТЕТРАЦИКЛИН

