

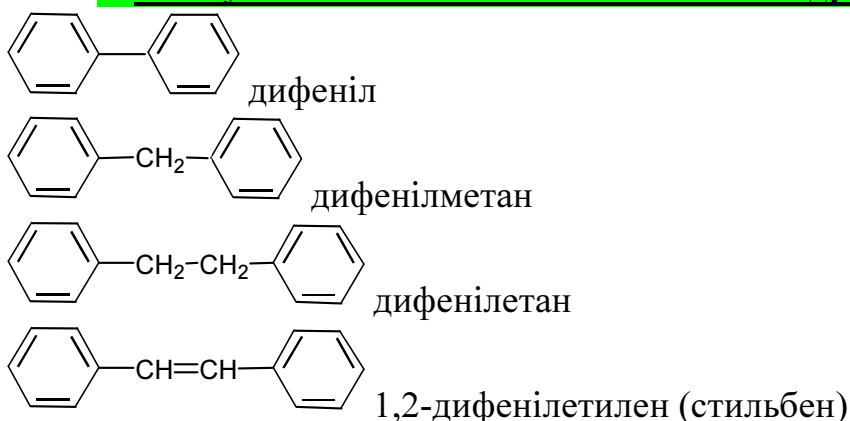
## Лекція №11

### Тема: Багатоядерні ароматичні сполуки.

#### План

1. Сполуки з ізольованими бензольними ядрами.
2. Конденсовані ароматичні системи.

#### 1. Сполуки з ізольованими бензольними ядрами:

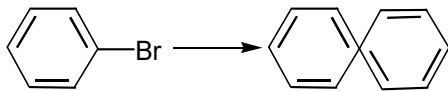


Органічні сполуки з двома або більшою кількістю бензольних ядер, сполучених між собою простим зв'язком, називають багатоядерними ароматичними сполуками з ізольованими бензольними ядрами. Їх можна розглядати як похідні алканів, алкенів і алкінів.

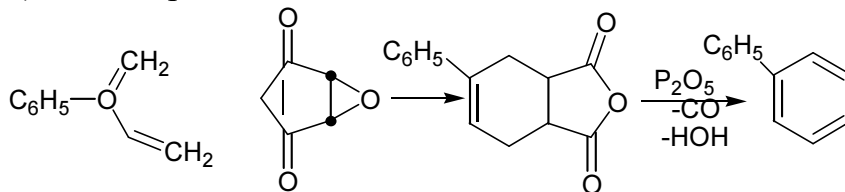
#### Дифеніл (біфеніл)

Методи добування:

- 1) синтез за реакцією Вюрца-Фіттіга:



- 2) циклоприєднання:



- 3) при нагріванні йодбензолу з мідним порошком (реакція Ульмана):

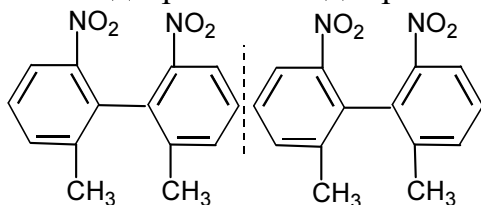
Дифеніл – безбарвна кристалічна речовина ( $t^0_{\text{пл}} = 70^0\text{C}$ ), має високу термічну стійкість.

Положення замісників у молекулі дифенілу позначають цифрами або префіксами орто-, мета-, пара-.

Бензольні ядра в молекулі дифенілу сполучені між собою  $\sigma$ -зв'язком, довжина якого (0,148 нм) менша, ніж довжина аналогічного зв'язку, наприклад, у молекулі етану.

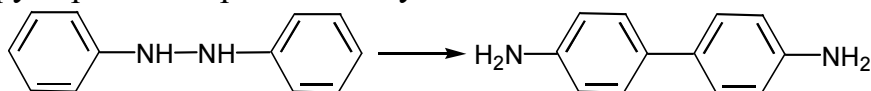
Причиною зменшення довжини цього зв'язку є спряження між  $\pi$ -електронами бензольних ядер, яке в молекулі дифенілу відбувається як раз за місцем  $\sigma$ -зв'язку.

Біля  $\sigma$ -зв'язку можливе перевертання ядер. При великих об'ємах замісників в ортоположеннях обертання не можливе. В цих умовах молекула втрачає площину симетрії і може існувати у вигляді двох стереоізомерів, які мають дзеркальне відображення – антропізомери, антропінантиомери:



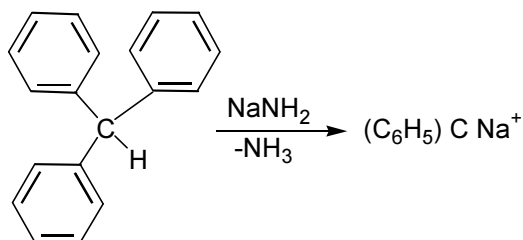
Дзеркальне відображення.

В хімічному відношенні дифеніл має всі властивості аренів. При нітруванні:  $\text{NO}_2$  вступає в пара-положення, це ядро пасивується, друга  $\text{NO}_2$  йде в інше ядро. Таким чином одне ядро феніл виконує роль орієнтата першого роду (ароматична  $\pi$ -система виконує позитивний мезомерний ефект); важливим похідним є бензидин, який утворюється в результаті перегрупировки нітробензолу:

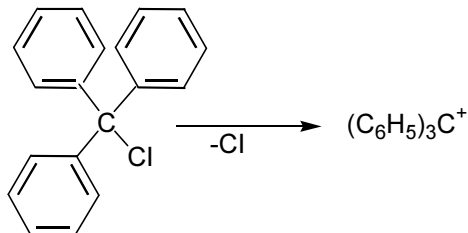


Назва і формула вуглеводню	$t^{\circ}\text{пл.}, ^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}\text{кип.}, ^{\circ}\text{C}$
толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3$	-95	111
дифенілметан $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	27	263
трифенілметан $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	93	360
тетрафенілметан $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	285	-

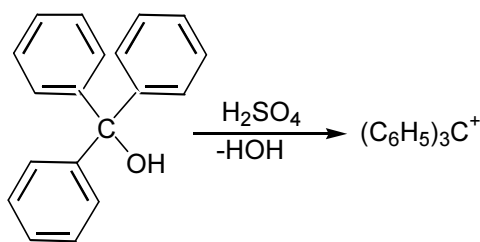
Накопичення у метані ( $\text{CH}_4$ ) фенольних ядер підвищує рухливість атомів гідрогену та їх замісників. Це зв'язано з властивістю  $\pi$ -електронів, вступаючими в спряження з виникаючою в  $\alpha$ -положенні вакантною орбіталою:



З похідних трифенілметану найголовніші:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_x$ , де  $X = \text{H}_2, \text{Na}, \text{OH}, \dots$ , такі групи які можуть генерувати катіони, аніони або радикали.



йде в середовищі  $\text{SO}_2$



Стабільність радикала  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$  обумовлена не тільки де локалізацією неспарених електронів по фенільним ядрам, але й усуненням стеричного напруження при переході від тетраедричної структури центрального атому карбону до плоскостної. Подібну структуру має катіон.

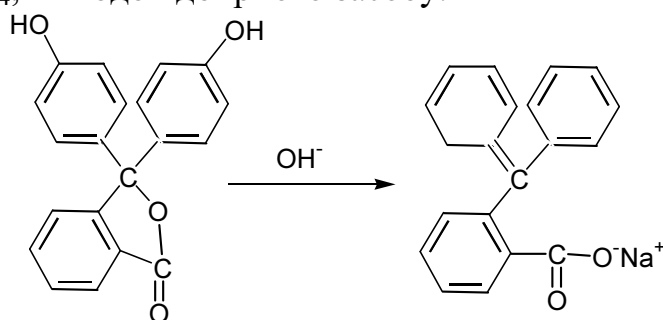
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C-R}$  та катіони стабілізуються електронно-акцепторними.

З похідних трифенілметанових вуглеводнів найбільше значення мають їх аміно- і оксопохідні, які є барвниками.

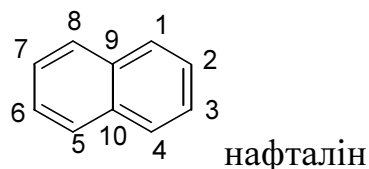
Представником амінопохідних барвників трифенілметанового ряду є кристалічний фіолетовий, який є родоначальником цілого класу барвників. Він фарбує матеріали у яскраво-фіолетовий колір.

Замість дим етил аміну вступає група:  $-\text{NH}_2$ .

Інший індикатор – малахітовий зелений – лейкооснова. Типовим представником оксипохідних трифенілметанового ряду є фенолфталеїн, який добувають конденсацією фенолу з фталевим ангідридом при наявності  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , як водовідбирного засобу.



Фенолфталеїн в хімії використовується як індикатор, в медицині – як пурген.



## 2. Ароматичні сполуки з конденсованими ядрами.

Ароматичні вуглеводні, в молекулах яких два або кілька бензольних ядер мають спільні атоми вуглецю, називають вуглеводними з конденсованими бензольними ядрами. До найважливіших з них належать: нафталін, антрацен, фенантрен.

На відміну від бензолу ( $C_6H_6$ ) довжина зв'язків нерівноцінна. Так вуглеводні, які мають склад:  $C_1-C_2$ ,  $C_3-C_4$ ,  $C_5-C_6$ ,  $C_7-C_8$  мають довжину зв'язку – 0,136 нм;  $C_2-C_3$ ,  $C_{10}-C_5$ ,  $C_6-C_7$  – 0,142 нм.

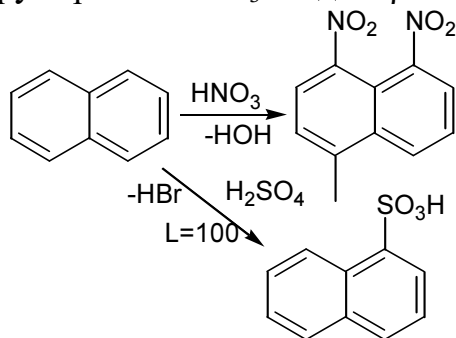
Нафталін – ароматична сполука, яка за Правилем Хюккеля:  $4n+2$ , де  $n = 2$ , має 10 делокалізованих  $\pi$ -електронів; зв'язки нерівноцінні; енергія резонансу двох ядер складає 255 кДж/моль.

### Характерні реакції:

- 1) електрофільного заміщення ( $S_E$ ).
- 2) нуклеофільного заміщення ( $S_N$ ).
- 3) перегрупировки.
- 4) електрофільного приєднання (( $A_E$ ), Дільса-Альдера)).

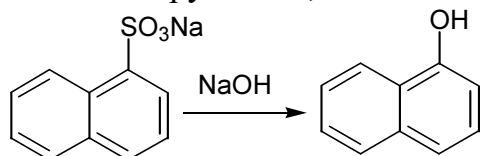
1. Для  $S_E$  характерні реакції: галогенування, нітрування, сульфонування. Майже завжди при цих реакціях йде орієнтація в  $\alpha$ -положення.

Якщо температура більше  $150^\circ C$ , відбувається внутрішньо молекулярна перегрупировка й  $SO_3H$  йде в  $\beta$ -положення.

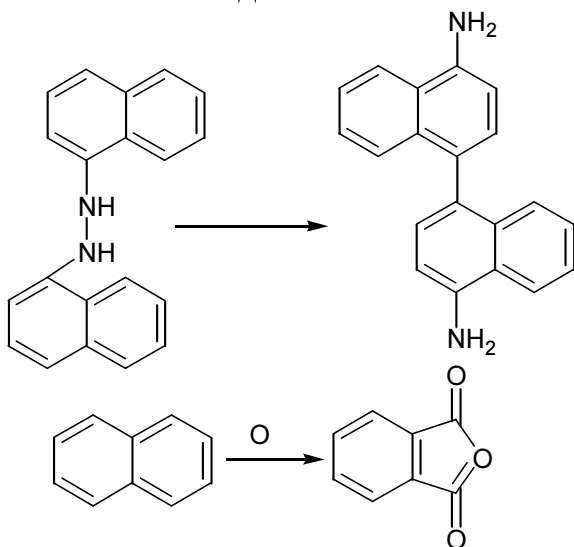


2. Для  $S_N$ :

$NaI$  є малорухомиий, як і в бензолі.



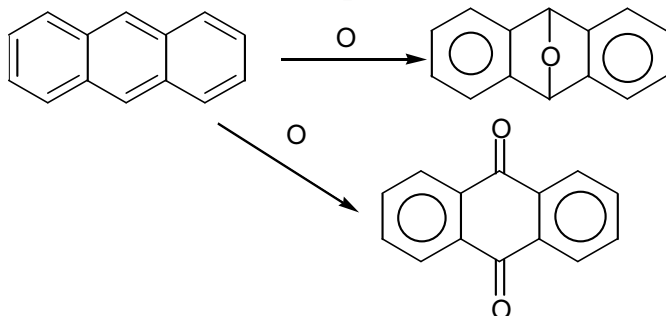
3. Прикладом перегрупировки є перегупировка  $\alpha$ -галогенпохідних в  $\beta$ -галогенпохідні.



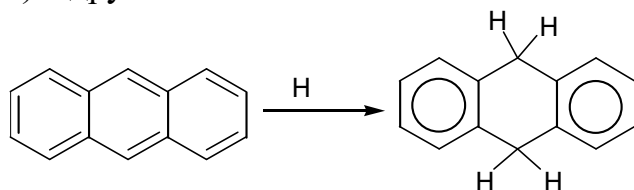
Антрацен підпорядкований правилу Хюккеля:  $4n+2$ ,  $n = 3$ , 14  $\pi$ -електронів,  $t^{\circ}_{пл} = 217^{\circ}C$ .  $t^{\circ}_{кип} = 354^{\circ}C$ .

Для нього характерні наступні реакції:

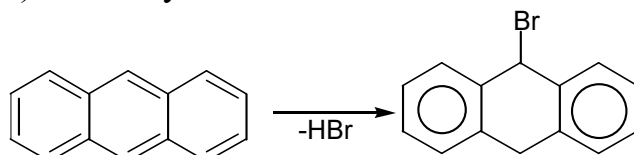
а) окислення на повітрі:



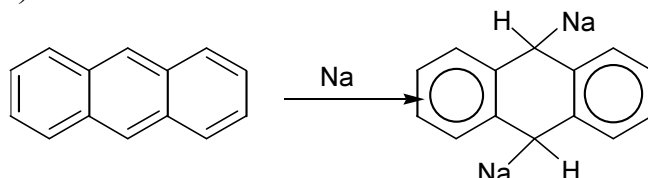
б) гідрювання:



в) галогенування:



г) окислення окислювачами:



д) нітрування (якщо  $HNO_3$ -конц, то утворюються антрахінони)

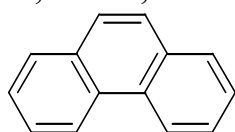
е) сульфування ( $H_2SO_4$ -конц, то заміщення відбувається в  $\alpha$ -положення, якщо розведена – в  $\beta$ -положення, якщо надлишок, то утворюється суміш дисульфокислот.

Приєднання до антрацену різних реагентів відбувається переважно до 9 і 10 атомів вуглецю реакцій. В реакціях електрофільного заміщення ( $S_N$ ) заміщення атома водню відбувається переважно в 9-положенні.

Окислення нафталіну:

Антрахіон використовується для синтезу.

Фенатрен – ізомер антрацену. В молекулі фенатрену одне з трьох бензольних ядер конденсоване ангулярно (під кутом). Це ароматична сполука,  $n=14$ ;  $t^{\circ}_{пл} = 100^{\circ}C$ ,  $t^{\circ}_{кип} = 340^{\circ}C$ .



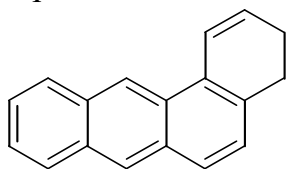
На відміну від антрацену, ядра розташовані лінійно. Фенатрен має велику енергію резонансу:  $E = 415$  кДж/моль в порівнянні з антраценом:  $E =$

360 кДж/моль. Ароматичний характер виражений дещо сильніше, ніж в антрацену, він менш реакційноздібний.

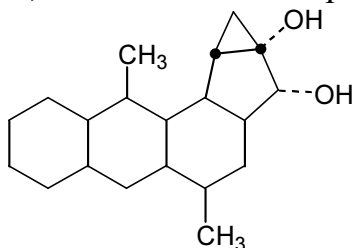
Для нього можливі реакції електрофільного заміщення ( $S_N$ ), які відбуваються переважно біля вуглецевих атомів 9 і 10 менш активні, ніж відповідні положення антрацена.

Властивості багатоядерних ароматичних вуглеводнів (БАВ) стосуються їх металних похідних. В багатьох випадках заміна –СН БАВ на –NH<sub>2</sub> або азот призводить до збільшення канцерогенних речовин, які здатні викликати ракові пухлини. Ці речовини попадають в атмосферу з вихлопів автомобілів; вони також містяться в кам'яновугільній смолі, сажі, продуктах піролізу органічних речовин; у тютюновому димі. Канцерогенна дія проявляється більше в продуктах метаболізму БАВ.

Одним з найсильніших канцерогенних ароматичних сполук є 1,2-Бензантрацен:



7,12-диметилбезантрацен:



викликає карціон молочної залози; його використовують в якості лабораторного стандарту; він в 1000 раз активніше бензантрацену.

#### Література

1. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. (в 2-х частях), ч. 2. Карбоциклические и гетероциклические соединения. Учеб. для вузов. 6-е перер. и доп. М.: Высшая школа. 1981.
2. Тейлор Г. Основы органической химии для студентов нехимических специальностей./ пер. с англ. Е.Д./ М.: Мир. 1989.
3. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. В 3-х томах. Харьков: Основа. 1993, 1995, 1998.
4. Домбровський А.В. Органічна хімія. Навч. посіб. – К.: Вища школа. 1991